

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET: UTILISATION DES
BENTONITES ALGERIENNES COMME
CATALYSEURS DE CRACKING

Promoteurs Mrs
S.E. Chitour
D. Douchanov
T.S. Obretenov

Etudiantes Mes
N. Kanoun
O. Oukali

ANNEE JUIN 1981

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET :

UTILISATION DES BENTONITES ALGÉRIENNES

COMME CATALYSEUR DE CRACKING.

Promoteur^s

T.S. OBRETENOV

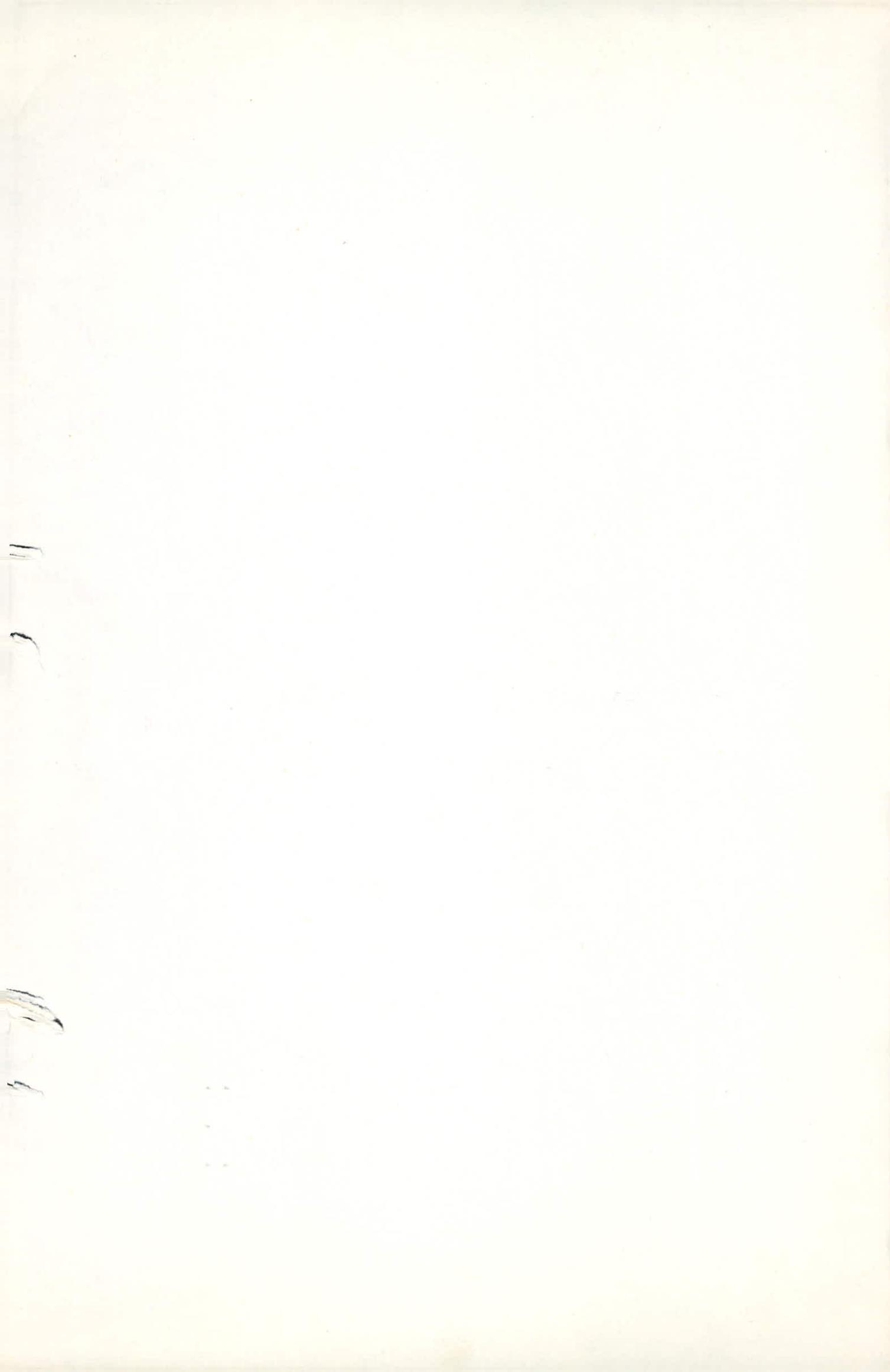
D. DOUCHANOV

S.E. CHITOUR

Etudiant

N. KANDUN

D. OUKALI



MEMBRE)/) E M B R E S D U COMITE U R Y

President

Monsieur S.E. CHITOUR Professeur à l' E. N. P. A.

Examineurs

Monsieur T.S. OBRETENOV - Professeur à l' E. N. P. A.

Monsieur D. DOUCHANOV - Chargé de Cours à l' E. N. P. A.

Monsieur R. BELABBES - Professeur à l' E. N. P. A.

Monsieur N. SANDLE - Professeur à l' E. N. P. A.

-- R E M E R C I E M E N T S --
-----oOo-----

Qu'il nous soit permis de remercier nos promoteurs :

MM. S.E CHITOUR
TS OBRETENOV
D. DOUCHANOV

pour leur grande aide et leurs précieux conseils témoignés tout au long de cette étude.

Nous tenons aussi à remercier tous les membres du Jury et particulièrement, Monsieur CHITOUR pour l'honneur qu'il nous fait en président ce Jury.

Nous exprimons aussi notre profonde reconnaissance à tous ceux qui nous ont aidées en particuliers :

MM. DECHAMPS
SANDLE
BENNIKOUS B.
KANOUN Y.
BOUTEMEUR R.
BOUDEBOUDA M.
MME BAITICHE D. Secrétaire à l'U.P.A. (SNIC)
MLES HARIK D. et ZOUGALI B.

Nos plus vifs remerciements s'adressent également à toute l'équipe de tirage et d'imprimerie de l'E.P.A.U, ainsi qu'au secrétaire BERICHI D. du Département de Génie- chimique.

Enfin que tous ceux qui nous ont encouragées à réaliser eet ouvrage trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude.

A tous ceux qui me sont chers

~ Affectueusement ~

ouzna

A mes parents

A mes grand-parents

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

Et à tous ceux qui me sont chers

Avec toute mon affection

~Nassima~

5. Considerations thermodynamiques et cinétiques.
6. Influence des différents facteurs.
7. Réalisation industrielle.

IV Méthodes physiques et empiriques d'analyse.

1. Évaluation des propriétés des catalyseurs.
2. Évaluation des propriétés de la charge et des produits.
 - a. Méthodes empiriques
 - b. Méthode physique.

Partie expérimentale.

I Préparation des catalyseurs.

1. Nature de la bentonite.
2. Modes d'activation.
3. Caractéristiques des catalyseurs.

II Cracking catalytique.

1. Appareillage
2. Conditions opératoires
3. Charges utilisées
 - A. Charges légères
 1. n-Heptane
 - 1.1. Résultats et interprétations
 2. Cyclohexane
 - 2.1. Résultats et interprétations
 - B. Charge simulée
 - C. Charge lourde G. O.

Conclusion Générale

INTRODUCTION

Les procédés catalytiques prenant de plus en plus d'ampleur dans l'industrie moderne, il serait intéressant de pouvoir remplacer les catalyseurs à base de métaux nobles par des catalyseurs obtenus à partir de matières premières moins onéreuses telles que les argiles.

La bentonite, disponible en grande quantité, constitue une base de recherche dans le domaine des catalyseurs de cracking.

Le but de notre travail sera donc une tentative d'obtention de catalyseurs à partir de bentonite de Maghnia en effectuant deux activations :

- Une activation thermique, à une température de 500°C
- Une activation acide, à l'acide sulfurique 10 % en poids.

Les catalyseurs ainsi préparés sont testés par un cracking de différentes charges :

- Deux charges simples : n heptane et cyclohexane.
- Une charge simulée ayant les propriétés d'un gas-oil.
- Une charge lourde : Gas Oil.

Les produits obtenus sont analysés par des méthodes empiriques et physico chimiques.

Pour approcher la composition en différentes familles hydrocarbonées, nous appliquons dans un premier temps deux méthodes dont l'une est classique, et l'autre récente.

Ces méthodes sont :

- Méthodes ndPA (classique)
- Méthode R_{iZ_i} - Danbert (récente)

Pour compléter cette étude on procède à une analyse chromatographique qui nous permettra de connaître la nature et la quantité des produits contenus dans les fractions et de comparer par la suite l'efficacité des catalyseurs.

B I B L I O G R A P H I E

Il y'a certainement beaucoup plus de cinquante siècle que le petrole est connu dans le Monde.

Les peuples bibliques et les Chinois l'utilisaient il y'a 5 ou 6000 ans aussi bien pour l'eclairage et la cuisson des aliments que pour la chauffe des fours à briques. Il faut arriver à 1859 date du premier sondage entrepris par Drake aux Etats Unis pour que les quantités obtenues puissent faire l'objet d'une veritable industrie (1).

Actuellement l'industrie du petrole occupe une ^{place} considerable dans le Monde.

Le petrole n'etant pas directement utilisable on le soumet à des transformations diverses selon ce que l'on desire obtenir.

L'une des plus importantes de ces transformation est le cracking.

Le cracking des hydrocarbures est connu depuis le milieu du 19^{eme} Siecle mais son réel essor ne date que du debut du 20^{eme} Siecle, epoque du developpement de l'industrie automobile.

En 1912 Burton et R.E. Humphries mettent au point pour le Standart Oil le premier procédé industriel digne de ce nom. Le procede est efficace mais non sans danger à cause des temperatures et pressions hautes.

En 1914, la première guerre Mondiale oriente les recherches vers la production de benzène et toluène pour les explosifs. Un procédé est mis au point où le Gas-oil est craqué et recraqué; mais fort couteux il est abandonné après la guerre.

En 1922 le procédé Gross et Dubbs marque le debut des methodes modernes de cracking : l'alimentation est pompée de façon continue.

Mais vers la fin des années 30, le cracking thermique s'essouffle dans la course au NO. Un nouveau venu, le cracking catalytique gagne du terrain et s'impose à l'industrie du petrole.

C'est en 1923 que l'ingénieur Français E. Hondry a entrepris des etudes devant aboutir au procédé de cracking catalytique dont la première unité industrielle fût construite en 1936 au U.S.A. par "Hondry Process corporation".

Le catalyseur peut être une argile naturelle ou plus fréquemment improduit synthétique comme un silico - aluminate, dont les propriétés physiques et chimiques peuvent être améliorées et controlées.

L'evolution du procédé depuis 1936 a été caractérisé par les tendances suivantes :

- Amélioration des propriétés du catalyseur pour obtenir des rendements et qualités accrus ainsi qu'une durée de vie plus longue.

- Amélioration des techniques de mises en œuvre qui ont conduits au procédé à lit mobile FCC et aux procédés à lit fluidisé (2)

Les premiers catalyseurs utilisés dès 1940 furent les oxydes des métaux de transition tels que le chrome, le molybdène, le cobalt ou cobalt-molybdène mais ils furent vite remplacés à cause de leur faible activité, leur manque de sélectivité et leur désactivation rapide par formation de coke.

Le catalyseur le plus couramment utilisé est le catalyseur à la silice alumine. Cependant le bon prix de la terre naturelle et la bonne répartition des produits obtenus avec ce catalyseur font que de nombreux raffineurs l'ont adopté.

Les bentonites ont été l'objet de diverses études dont on donnera un bref aperçu.

L'obtention de catalyseurs à partir des aluminosilicates naturels a été l'un des problèmes principaux de l'industrie moderne.

C'est ainsi que de vastes recherches physico-chimiques dans le domaine des aluminosilicates ont été réalisées (3), (4).

Les spectres IR et RX ont montré que la montmorillonite est l'élément prédominant des bentonites (5).

Une étude effectuée au début de notre siècle a permis la détermination de l'activité catalytique des aluminosilicates par rapport aux substances organiques (6).

Des études prouvant qu'à partir des bentonites on pouvait obtenir des catalyseurs pour cracking dont l'activité et la sélectivité sont équivalentes à celle des catalyseurs synthétiques (6), (7).

Les adsorbants présentent des propriétés fondamentales et des possibilités d'utilisation comme catalyseurs et autres applications (8).

Après les années 50 des recherches précises ont débuté dans le domaine des adsorbants naturels comme catalyseurs. On a étudié plus particulièrement les compositions chimiques et minéralogiques, l'influence des diverses méthodes d'activations, la chimie de surface des adsorbants, le mécanisme des processus d'activation de ces derniers et son influence sur les propriétés catalytiques, la structure des argiles et les changements qui ont lieu après l'activation. Surface spécifique, porosité, dureté....

Les propriétés des différentes bentonites et Kaolines sont très convenables pour le processus de cracking (9).

Il n'existe pas de différence importante du point de vue activité catalytique si on compare les catalyseurs obtenus à partir des argiles et les catalyseurs synthétiques les conditions optimales de préparation des catalyseurs pour cracking ont été déterminées pour les bentonites soviétiques (10).

Un brevet a été obtenu pour la fabrication de catalyseurs à base de bentonites géorgiennes (11).

Des catalyseurs ont été également préparés avec succès à base de bentonites d'Askan (Georgie) et testés sur un cracking de fractions lourdes dans une installation pilote à lit fluidisé (12).

Le prix de revient d'une tonne de catalyseur à base de bentonite pour cracking est trente deux -32- fois plus faible que celui d'un catalyseur synthétique (13). La technologie suivante a été proposée pour la fabrication d'un catalyseur (14).

Il faut sécher à 105°C la bentonite préalablement activée à l'acide sulfurique et ajouter une certaine quantité d'alumine de façon à corriger le rapport Al_2O_3/SiO_2 pour obtenir 25 à 28 % d'alumine.

Des bentonites des presqu'iles Mangouch laik ont été analysées et un autre schéma de fabrication a été proposé (15).

On active la bentonite à l'acide (20 % H_2SO_4) pendant 6^h à une température de 97 - 98°C. On peut ainsi obtenir un catalyseur équivalent au catalyseur industriel. Un tel catalyseur a pu travailler 3912 h dans une installation pilote de l'usine pétrochimique de Gouriev. Un brevet Américain décrit une méthode d'obtention de catalyseur de cracking à partir des argiles Kaoliniques après une activation acide H_2SO_4 (16).

La pâte obtenue après activation est chauffée à haute température. Il se produit alors un changement dans la structure de l'argile (les carbonates sont partiellement éliminés) ce qui donne des catalyseurs convenables pour le cracking des fractions lourdes. Les caractéristiques du comportement des montmorillonites durant leur activation acide ont fait l'objet d'étude de plusieurs chercheurs et ont permis d'affirmer que l'activation par les acides minéraux entraîne l'échange de cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , et Al^{3+} dans le cristal (17).

Les bentonites sont traitées avec un acide à 15 % pendant moins de 480 mn. L'activation est accompagnée par un remplacement dans l'octaédre de "Si" occupant les sites. La capacité d'échange de 86 - 60 à 9,08 mequiv. Pour 100g de produit après 60 minutes de traitement l'étude de l'activité catalytique des aluminosilicates naturels permet de déterminer la distribution de la force des acides et l'activité des bentonites ainsi que la concentration optimale de ces acides.

Cette acidité est mesurée à 300 - 400°C pour le cracking du cumène. (18)

Un certain nombre d'auteurs ont observé une augmentation de l'activité de ces argiles par additions d'alumine, mais en ce qui concerne le pourcentage optimal il existe diverses opinions. Les proportions proposées sont :

22 % (19)

20 - 40 % (20)

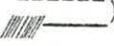
30 - 50 % (21)

Des études ont porté sur la possibilité de préparer des catalyseurs de cracking de gas-oil à partir des bentonites Bulgares avec ou sans activations acide. Le meilleur catalyseur est obtenu à partir des bentonites de Kerdjali à une température de 500°C, on obtient alors 23,8 % d'essence (22).

Les bentonites du gisement de Demitrograde (Bulgarie) ont été soumises à une activation à l'acide chloridrique. Une concentration optimale de 7,5 % a été retenue (23).

L'activation thermique peut également améliorer les propriétés des catalyseurs obtenus à partir des sorbants naturels.

Il existe dans la littérature beaucoup d'autres publications qui montrent la possibilité de préparer des catalyseurs pour cracking à partir de bentonites.

-oo- ) A R T I E  H E O R I Q U E -oo-
_____oo\$oo_____

B -

CATALYSE

A - CATALYSE HOMOGÈNE

A- 1. Généralités

Un grand nombre de systèmes cinétiquement homogènes sont dès maintenant justiciables de la catalyse homogène.

Tout récemment, il a été constaté que certains complexes métalliques fixent la molécule d'azote sous forme de groupe imine, cela dès la pression et la température ordinaire.

Il est souvent avantageux de recourir à la catalyse hétérogène plutôt qu'à la catalyse de contact. L'accès au mécanisme réactionnel se heurte généralement à moins de difficultés et sa connaissance assure une meilleure maîtrise du procédé correspondant. De plus, la catalyse homogène est très peu ou pas du tout sensible aux impuretés redoutables contrairement à la catalyse de contact qui nécessite de coûteux traitements d'épuration.

Ces avantages et la découverte de plus en plus fréquente depuis une douzaine d'années de l'activité catalytique d'ions métalliques et de complexes ont donné un regain d'intérêt à la catalyse homogène dont le principal domaine d'applications était longtemps resté limité à la catalyse acido-basique.

Dans l'étude comme dans l'exploitation d'une catalyse hétérogène, il importe de ne pas perdre de vue que ce ne sont pas les concentrations des espèces cinétiquement actives qui, en solution régissent l'équilibre et influent sur la vitesse, mais leurs activités. Ces dernières sont modifiées par l'introduction dans le milieu d'espèces qui ne sont ni catalyseurs ni catalysées. On observe très souvent en effet des solvants dus par exemple à la solvatation d'espèces dissoutes ou à leur caractères polaires. Lorsque la réaction implique la participation d'ions on observe des interactions électrostatiques. La théorie de Debye et Hückel a démontré que l'activité de tout ion est fonction de la force ionique du milieu, laquelle dépend de l'électrovalence et de la concentration de chacun des ions présents, même si certains de ces derniers ne prennent aucune part à l'évolution. De telles influences sont désignées par le terme d'effet de sel.

Beaucoup de réactions sont accélérées par ces effets de sels et l'on considère encore trop souvent ces sels comme des catalyseurs.

A - 2. Catalyse acido-basique

Un très grand nombre de catalyses hétérogènes en solution relève d'un mécanisme commun ayant reçu le nom de catalyse par les acides et les bases ou catalyse acido-basique. Il y a déjà longtemps qu'est connu l'effet accélérateur de molécules ionisables dans de très nombreuses réactions et bientôt nombre de ces interventions furent logiquement attribuées aux ions les plus souvent caractéristiques de l'acidité (H^+) et de la basicité (OH^-). Mais bientôt d'autres ions ont des effets catalytiques analogues et l'explication de tous ces effets n'est devenue possible que lorsque des conceptions plus étendues de la notion d'acide et de base eurent permis de ramener tous ces phénomènes cinétiques à deux mécanismes fondamentaux: La catalyse par les acides et les bases protoniques et la catalyse par les acides structuraux et les bases correspondantes (acides et bases de Lewis).

D'après certains résultats, il a été admis que toute action de catalyse acido-basique protonique implique des transferts de proton et des échanges de charges électriques.

L'importance pratique des catalyses acido basiques protoniques est considérable, surtout en chimie organique, et les développements récents de la petrochimie sont en partie fondés sur des opérations catalytiques de ce type.

Exemple:

1) Réaction d'addition

En présence d'une solution aqueuse d'un acide fort tel que l'acide sulfurique une oléfine peut, selon les conditions opératoires, subir diverses réactions d'addition ou s'isomériser.

2) Réactions de dégradations:

Acides et bases protoniques catalysent également hydrolyses, deshydratations, décompositions;

L'électrolyse des esters est particulièrement importante en raison de son application aux corps gras.

3) Catalyse par les acides et les bases de Lewis

Un grand nombre de réactions, en particulier des hydrogénations et des oxydations, peuvent être catalysées en phase liquide par des ions métalliques simples ou plus souvent complexes. Ces ions sont généralement dus aux éléments de transition.

B - CATALYSE HÉTÉROGÈNE (24)

B - 1) Introduction:

Sur le plan fondamental, on considère un catalyseur comme un composé chimique capable d'exercer sur l'évolution d'une transformation thermodynamiquement possible, un effet accélérateur et un effet d'orientation, il doit de surcroît se retrouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne par conséquent, modifier l'équilibre thermodynamique.

La catalyse traduit une interaction chimique intermédiaire entre les réactifs et le catalyseur et fournit ainsi un nouveau chemin réactionnel par lequel les réactifs finissent par se transformer en produits de la réaction.

Pour qu'une réaction puisse être déclenchée, il faut que le système réactionnel mis en jeu soit activé, c'est-à-dire amené à un niveau énergétique suffisamment élevé pour lui permettre de franchir une barrière de potentiel plus ou moins élevée selon la nature des réactifs et de la réaction.

Le complexe activé résulte d'une réaction chimique entre le catalyseur et les réactifs initiaux. En catalyse hétérogène, le catalyseur est généralement solide et constitue une phase distincte de la phase réactionnelle. C'est par contact avec ce solide que se transforment les réactifs gazeux ou liquides d'où l'expression "catalyse par contact" que l'on utilise encore pour désigner la catalyse hétérogène.

B - 2) Description qualitative de l'acte catalytique

En catalyse de contact, la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte deux étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation, ces étapes étant les suivantes:

- 1°) Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- 2°) Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3°) Interaction en surface des réactifs adsorbés.
- 4°) Desorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5°) Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux (voir schéma)

Les étapes 2 et 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite. (voir fig. B-1)

B - 2; 1) Diffusion des réactifs et des produits:

Ce qui compte dans un catalyseur solide est sa surface et non sa masse. L'activité spécifique, c'est-à-dire l'activité par gramme d'un catalyseur est fonction directe de son activité intrinsèque et de sa surface spécifique, l'activité intrinsèque est l'activité par mètre carré de catalyseur (en phase active) Mais une activité intrinsèque et une surface élevées ne suffisent cependant pas il faut encore que les réactifs puissent atteindre rapidement la surface active et que les produits puissent également s'en éloigner rapidement pour que cette surface soit constamment alimentée pour être utilisée au maximum. Le déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de diffusion (Loi de FICK)

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Comme c'est à la surface du catalyseur que les molécules de réactif disparaissent le plus vite, c'est à cet endroit que leur concentration sera la plus faible; il s'établit donc un "courant de diffusion" vers la surface du catalyseur et la loi de Fick permet de calculer le flux des molécules de réactifs.

En pratique les grains de catalyseur possèdent une porosité interne accessible aux réactifs et la diffusion des réactifs s'opère en deux étapes:

- Diffusion externe P_E :

Cette diffusion a lieu dans le milieu entourant le grain de catalyseur. En régime, le grain de catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile plus ou moins épaisse de molécules (réactifs, produits, diluants) que le réactif doit franchir pour accéder à la surface externe S du grain de catalyseur.

Ce film laminaire ou "film limite" oppose donc une résistance au passage des molécules de réactifs et provoque une diminution de concentration, qui est la force motrice de la diffusion. Selon la loi de Fick; le flux de réactif au travers de cette couche limite est proportionnel à cette différence qui est:

$$(C_h - C_s) \quad \text{ou } C_h = \text{concentration du réactif en phase fluide homogène.}$$

$$C_s = \text{concentration à la surface externe du catalyseur.}$$

- Diffusion interne D_I :

Cette diffusion a lieu dans les pores du catalyseur. Elle permet au réactif l'accès à la surface interne du solide (S). Elle est plus importante que la première. Ce type de diffusion est plus complexe que la diffusion précédente en

phase fluide et peut se dérouler suivant plusieurs mécanismes selon la dimension des pores du catalyseurs.

- Diffusion moléculaire
- Diffusion de KNUDSEN lorsque le diamètre moyen des pores est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des molécules,
- Diffusion en phase adsorbée pour certains réactifs mis en oeuvre au voisinage de leur point de liquéfaction.

Entre la surface du grain (C_s) et un point quelconque à l'intérieur du solide poreux (C), il se crée donc une différence de concentration ($C_s - C$) due à la résistance qui oppose le milieu poreux au transfert du réactif mais surtout au fait que le réactif se consomme par réaction chimique sur la surface active des pores ; le flux de réactif, au sein du grain sera encore proportionnel à cette différence de concentration ($C_s - C$).

Lorsque la vitesse de réaction observée est inférieure à celle qui serait atteinte si le flux de réactif vers la surface active était suffisant on dit qu'il y a "limitation diffusionnelle" soit intragranulaire ou interne, soit extragranulaire ou externe.

Dans le cas d'une limitation intragranulaire, on définit un "facteur d'efficacité" (η) qui est le rapport de la vitesse observée à la vitesse attendue en absence de limitations diffusionnelles.

$$\eta = \frac{\text{Vitesse apparente}}{\text{Vitesse théorique}}$$

757

Ce facteur égal ou inférieur à l'unité sera d'autant plus petit que l'activité intrinsèque du catalyseur sera plus élevée, la diffusion plus lente et le diamètre du grain de catalyseur plus grand.

Si la vitesse de réaction en phase adsorbée est limitative du processus global c'est qu'entre la phase fluide homogène et le centre du grain (de catalyseur) le gradient de concentration en réactif est très faible:

$$C_h \approx C_s \approx C$$

S'il y a limitation diffusionnelle intragranulaire, la vitesse de réaction est égale à la vitesse de diffusion au travers de la surface extérieure du grain (S) S'il y a limitation diffusionnelle extragranulaire, la vitesse est égale au flux de réactif traversant la couche limite.

Aux transferts de matière, se superposent pour les réactions endothermiques et exothermiques des transferts de chaleur; c'est en effet sur la surface même du catalyseur que la chaleur est dégagée ou absorbée selon que la réaction est exothermique ou endothermique.

Le flux global de chaleur est proportionnel à la vitesse de réaction; il est également proportionnel aux différences de températures entre la surface active et la surface extérieure du grain d'une part et entre la surface extérieure et le sein de la phase homogène d'autre part.

En régime stable, il s'établit donc automatiquement entre la surface et le fluide environnant, le gradient de température nécessaire pour assurer l'évacuation des calories produites par la réaction; ce gradient de température sera d'ailleurs d'autant plus grand que l'activité du catalyseur sera plus élevée, la chaleur de réaction plus importante et la conductivité du milieu plus faible.

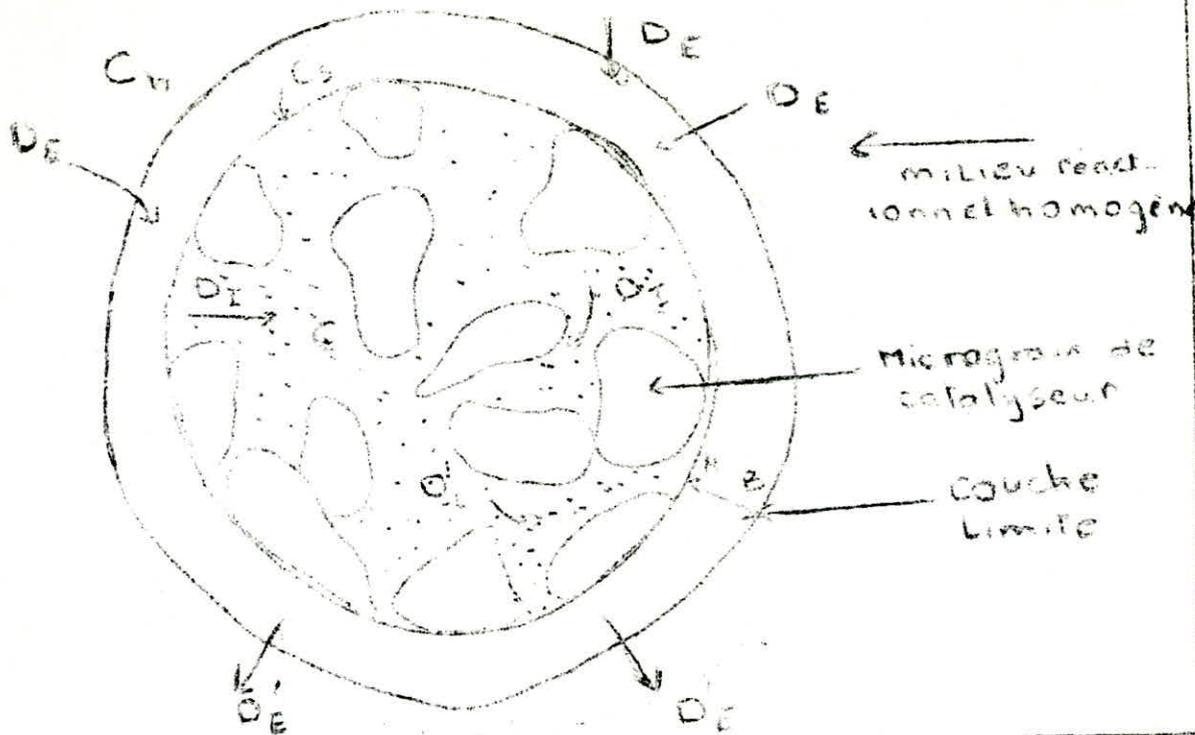


Figure B.1. Processus de diffusion en catalyse hétérogène

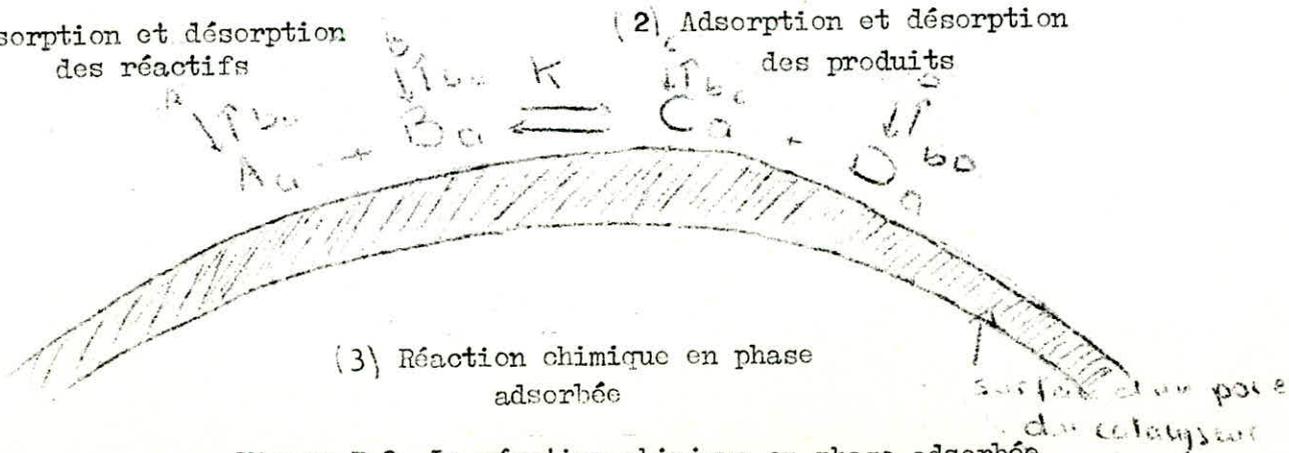
- D_i : Diffusion intragranulaire des réactifs.
- D_p : Diffusion intragranulaire des produits.
- D_E : Diffusion extragranulaire des réactifs.
- D'_E : Diffusion extragranulaire des produits.
- C_h : Concentration d'un réactif en phase homogène.
- C_s : Concentration de ce réactif au niveau de la surface extérieure.
- C : Concentration à l'intériorité des pores.
- A, B : Couches laminaire immobile dont l'épaisseur varie selon le régime d'écoulement ou l'agitation du milieu réactionnel

AB est comprise entre 10^{-1} et 10^{-2} mm

Phase fluide dans le pore

(1) Adsorption et désorption des réactifs

(2) Adsorption et désorption des produits



(3) Réaction chimique en phase adsorbée

Figure B 2 - La réaction chimique en phase adsorbée

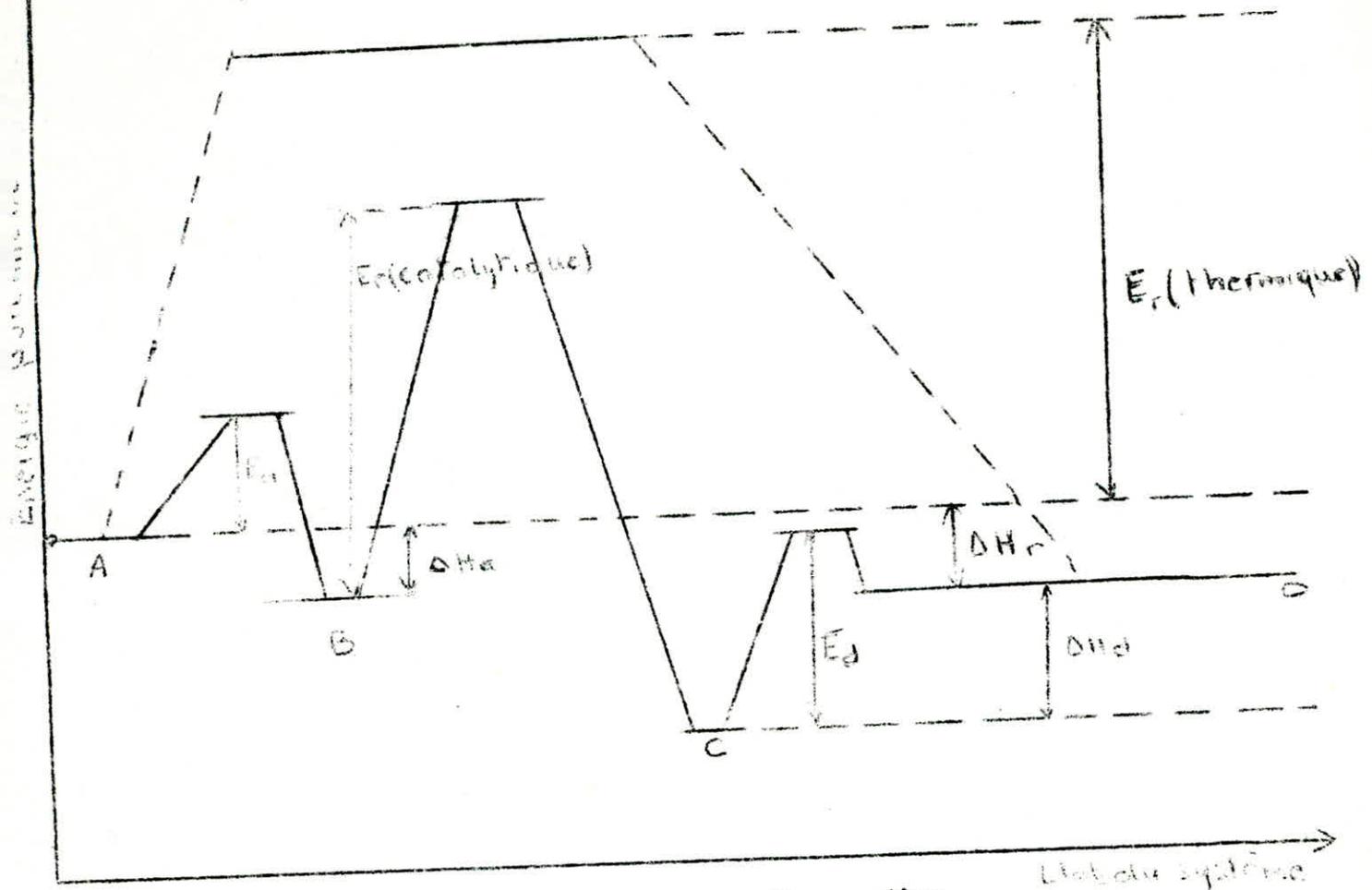


Fig.D.3-Evolution de l'énergie potentielle d'un système réactionnel exothermique.

A : Etat initial . B ; Réactif adsorbé. C :Produit adsorbé. D :Etat final
 E_A : Energie d'adsorption du réactif . E_r : Energie d'activation du réactif adsorbé
 E_p : Energie de désorption. H_a ; H_d ; H_r :Enthalpie d'adsorption du réactif, de désorption du produit, de réaction.
 On voit que l'intervention de multiples états intermédiaires conduit , dans le cas de réaction catalytique, à une énergie d'activation moins grande que dans le cas de l'activation thermique.

Tableau -B.1- donnant les énergies d'activation des réactions thermiques ou catalytiques (Kcal/mole)

Réaction	Energie thermique	E.catalytique	Catalyseur
$2 N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$	58,5	29	Au
$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_6 + CH_4$	53	35	$Cr_2O_3 + K_2O$
Cracking du n-hexane	55	18	$SiO_2 - Al_2O_3$
Deshydrogénation du dodécane	52	16	Pt + Ir

- 1- Equilibre d'adsorption des réactifs (b_A et b_B)
- 2 - Equilibre de désorption des produits (b_C et b_D)
- 3 - Réaction en phase adsorbée (constante de vitesse K)

B . 2 . 2 - Adsorption des réactifs

Parvenus au voisinage de la surface catalytique, les réactifs sont adsorbés et donne naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives. Ces espèces adsorbées réagiront entre elles suivant un processus réactionnel énergétiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas d'une simple activation thermique (voir fig. B3 et Tableau B.1)

Le processus d'adsorption est lui même un processus complexe qui schématiquement se déroule en deux étapes:

- Le réactif subit tout d'abord une adsorption physique ou les forces mises en jeu pour attirer les molécules sont des forces de Vander Waals. Cette adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible ; une réversibilité parfaite, c'est-à-dire que par simple chauffage ou baisse de pression, les molécules adsorbées sont immédiatement libérées.

Dès la mise sous pression du solide, l'équilibre s'établit entre la phase gazeuse et la phase adsorbée.

Par élévation de la pression, on observe la formation progressive de plusieurs couches moléculaires superposées et, à la limite, la condensation. Cette adsorption n'est pas spécifique. Elle présente un seul point d'intérêt : celui de réduire considérablement l'énergie d'activation de l'adsorption physique ou chimique

- L'adsorption chimique ou chimisorption a, par contre les mêmes caractéristiques qu'une véritable réaction chimique; elle conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes ou électrocovalentes. C'est une réaction réversible surtout à basse température, mais il arrive que ce type d'adsorption soit irréversible, dans le cas où elle est réalisée à haute température exemple: l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur métaux ou celle de composés réducteurs sur oxydes.

Qu'elles sont donc les causes de cette adsorption chimique ?

Prenons un solide covalent, un cristallite, de nickel ou de platine par exemple isolé ou déposé sur un support alors que chaque atome de la masse du cristallite est entouré de douze atomes (coordination 12 dans un système cubique à faces centrées), chaque atome de surface n'est lié qu'à 7, 8 ou 9 atomes voisins, suivant les plans de clivage 100, 110, 111, que peuvent former les surfaces du cristallite (fig. B 4). CES atomes de surface possèdent donc plus ou moins de valence libres, et la force motrice de la chimisorption est la tendance de ces valences à se saturer sélectivement par réaction avec certaines molécules du milieu avoisinant la surface.

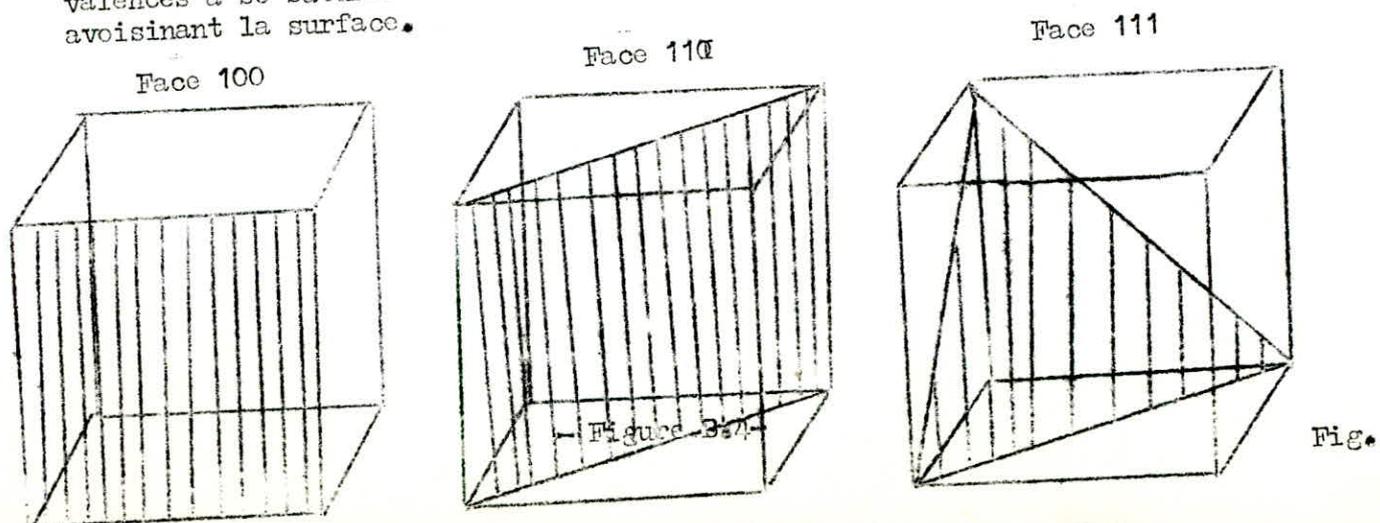
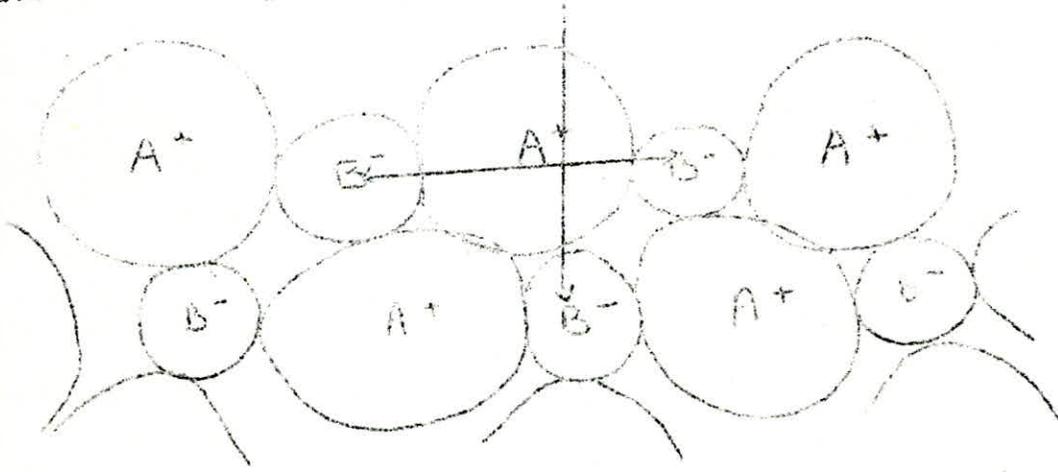


Fig. B.4

Le cas d'un solide ionique est analogue (voir fig. B.5). Chaque ion de quel que soit son signe, possède des électrovalences libres qui sont disponibles pour activer spécifiquement certaines molécules gazeuses ou liquides de leur voisinage.

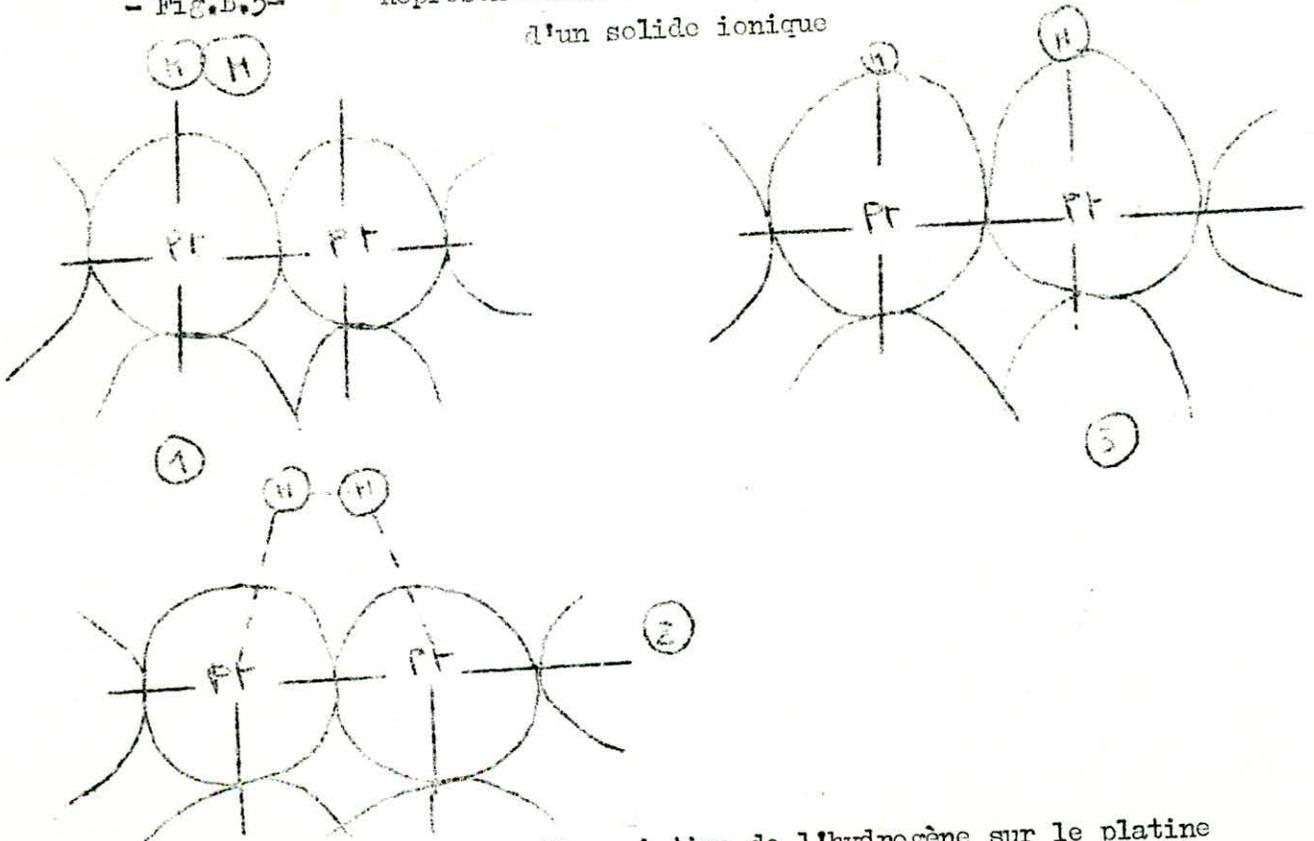
On considère de façon très schématique, qu'il y a deux types d'adsorption chimiques qui dépendent de la nature des molécules à adsorber:

- L'adsorption dissociative: Les molécules dont les atomes sont parfaitement saturés s'adsorbent de façon dissociative, c'est-à-dire avec rupture de la molécule pour former des radicaux ou des ions disposant de valences libres de la surface métallique pour créer de nouvelles liaisons; c'est le cas de l'hydrogène lorsqu'il s'adsorbe sur la platine, c'est également le type d'adsorption que l'on observe avec les hydrocarbures saturés lorsqu'ils s'adsorbent sur certains métaux réduits.



- Fig. B.5-

Représentation schématique de l'énergie de surface d'un solide ionique



- Fig. B.6.- Adsorption dissociative de l'hydrogène sur le platine

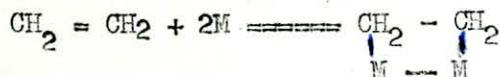
1 - Adsorption physique

2 - Etat de transition

3 - Atomes d'hydrogène chimisorbés (adsorption dissociative)

Adsorption associative:

Les molécules insaturées, par contre ont la possibilité de s'adsorber sur nickel par exemple, par ouverture de la simple liaison et formation de deux nouvelles liaisons covalentes, cette adsorption est dite associative:



pour certaines molécules, l'état adsorbé est moins nettement défini; c'est le cas de l'oxyde de carbone sur métaux.

Dans tout les cas, l'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule espèce moléculaire et, contrairement à l'adsorption physique, elle est très spécifique.

B.2.3- Transformation des espèces adsorbées

Les complexes de surface qui se sont formés au cours de l'adsorption chimique des molécules de départ ne restent pas nécessairement "figés" dans cette phase bidimensionnelle qui est la phase adsorbée. Si la température devient suffisante, ils s'activent à leur tour en acquérant une plus grande mobilité à la surface du solide.

Généralement, il est difficile d'établir le mécanisme de l'acte catalytique en phase adsorbée dans la mesure où l'on connaît mal, pour la plupart des réactions, la nature des complexes à l'issue de l'étape d'adsorption et ceci dans tous les domaines de la catalyse de contact.

Les diverses observations montrent clairement que la connaissance intime de l'acte catalytique en phase adsorbée ne peut être fondée que sur l'identification préalable des complexes de surfaces que peuvent former les réactifs après adsorption et les produits de réaction avant désorption.

B.2.4 - Description des produits:

L'étape de désorption des produits est un processus inverse de l'adsorption et répond donc aux mêmes lois:

Les produits de réaction ne doivent pas être trop fortement adsorbés sur le catalyseur sinon ils peuvent empêcher les réactifs d'accéder à la surface active jouant ainsi le rôle de poisons.

Dans une transformation par étapes consécutives où le produit recherché est un produit intermédiaire, il importe que ce produit se désorbe rapidement.

B.3 Aspect quantitatif de la réaction catalytique

Cet aspect quantitatif des phénomènes présentés précédemment relève du domaine de la cinétique. Le premier objectif de toute étude cinétique est d'exprimer la vitesse de réaction en fonction de paramètres accessibles à la mesure expérimentale, et caractéristiques des réactifs, du catalyseur et du réacteur. Inévitablement interprétés, les résultats obtenus permettent de déceler l'étape ou les étapes limitatives de la vitesse du processus global, puis d'agir sur certains paramètres correctement choisis pour accélérer de façon sélective la transformation recherchée.

On distingue deux étapes de cinétiques:

La cinétique chimique qui gouverne les étapes essentiellement chimiques de l'acte catalytique.

On distingue deux types de cinétiques:

- La cinétique chimique qui gouverne les étapes essentiellement chimiques de l'acte catalytique, l'adsorption, la réaction des espèces adsorbées et la désorption.
- La cinétique physique qui gouverne les phénomènes de transferts soit au niveau du grain, soit au niveau du lit catalytique.

Les vitesses des divers phénomènes de réaction chimique et de transferts physiques internes ou externes au niveau du grain sont souvent difficiles à associer expérimentalement et relèvent de ce qu'on appelle la microcinétique des phénomènes physiques de transfert à l'échelle du lit catalytique relèvent ce qu'on appelle la microcinétique. On s'intéressera plus particulièrement à la microcinétique des réactions catalytiques hétérogènes donc à la cinétique physique et chimique au niveau du grain de catalyseur.

B.4 - Cinétique des réactions chimiques en catalyse hétérogène:

La seule information cinétique accessible à l'expérimentation est la vitesse globale de la transformation que l'on désigne également sous les termes de vitesse apparente, effective ou réelle. Cette vitesse apparente dépend de la vitesse de chacune des étapes de l'acte catalytique (adsorption, réaction en phase adsorbée, transfert externe, transfert interne) et son expression, en fonction des paramètres qui définissent le système réactionnel, sera plus ou moins complexe suivant que les phénomènes observés relèvent de la seule cinétique chimique ou nécessitent pour être interprétés le couplage de la cinétique physique et de la cinétique chimique.

B.4.1) L'adsorption

Le point de départ de toute étude cinétique en catalyse hétérogène est la détermination des concentrations des réactifs, dans la phase adsorbée, en fonction des pressions ou concentrations des gaz ou liquides dans la phase fluide où réside le catalyseur.

La relation de base est donc l'isotherme d'adsorption d'équation:

$$\boxed{\theta = \frac{bc}{1 + bc}} \quad \text{ou} \quad \boxed{\theta = \frac{bp}{1 + bp}} \quad (1)$$

où θ = taux de recouvrement ou fraction de surface occupée $0 \leq \theta \leq 1$

b = Coefficient d'adsorption du composé sur le catalyseur ; il représente le rapport des constantes de vitesses d'adsorption K_a et de désorption K_d .

$b = K_a/K_d$: exprimé en (pression)⁻¹ ou en (conc.)⁻¹

La transformation linéaire de l'expression (1) est:

$$\boxed{\frac{1}{\theta} = \frac{1}{bp} + 1} \quad (2)$$

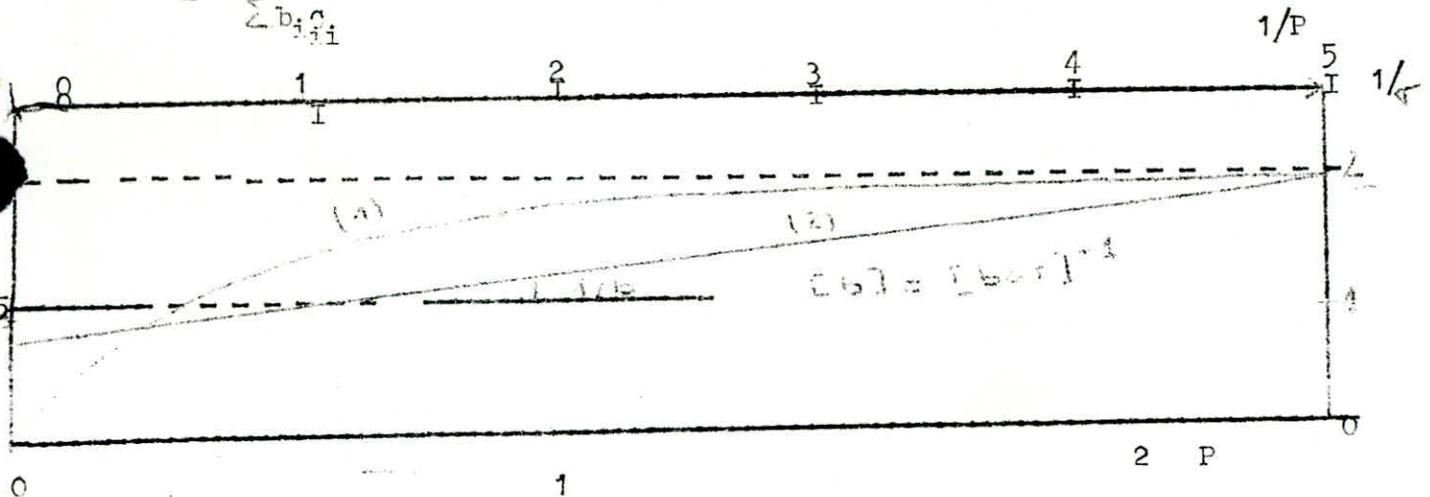
Donc la représentation graphique de l'expression (2) c'est-à-dire de $\frac{1}{\theta} = f(1/p)$ donne une droite de pente $1/b$ voir fig.(B.7)

Dans le cas d'un mélange, on montre que les surfaces recouvertes par chacun des constituants sont données par les expressions suivantes:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B + \dots} \quad \theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_B p_B + b_A p_A + \dots}$$

En phase liquide, si la surface est saturée, les expressions précédentes s'écrivent:

$$A = \frac{b_A C_A}{\sum b_i C_i}$$



(1) : $= \frac{bp}{1 + bp}$: Isotherme

$\frac{1}{G} = \frac{1}{pb} + 1$: Transformée linéaire.

L'équation de sous sa forme (1) fut établie par Irving Langmuir d'où son nom d'isotherme de Langmuir.

D'autres équations ont été proposées parmi elles :

- L'isotherme de Freundlich: $x = Kp^{1/n}$ avec $n > 1$
- L'isotherme de Tempkin : $x = K_1 \ln(K_2 bp)$

K_1 et K_2 sont des constantes dépendant de la chaleur d'adsorption à faible taux de recouvrement qui est supposée décroître linéairement avec celui-ci.

* Influence de la température sur l'adsorption:

La température a une double influence :

- Elle accélère l'adsorption et la désorption suivant l'équation d'Arrhénius:

$$K_a = K_{a0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$K_d = K_{d0} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

d'où $b = K_a/K_d = b_0 \exp\left(-\frac{E_a - E_d}{RT}\right)$ (3)

- Elle modifie la position de l'équilibre d'adsorption (b);

Les variations de ce coefficients, de même signification qu'une constante d'équilibre, sont liées à la température par la relation classique :

$$d/dt(\ln b) = \frac{\Delta H_a}{RT^2} \quad \text{ou encore} \quad \ln b = \ln b_0 - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (4)$$

DE (3) et (4) on obtient : $-H_a = E_d - E_a$

Donc la chaleur d'adsorption est égale à la différence des valeurs des énergies de désorption et d'adsorption.

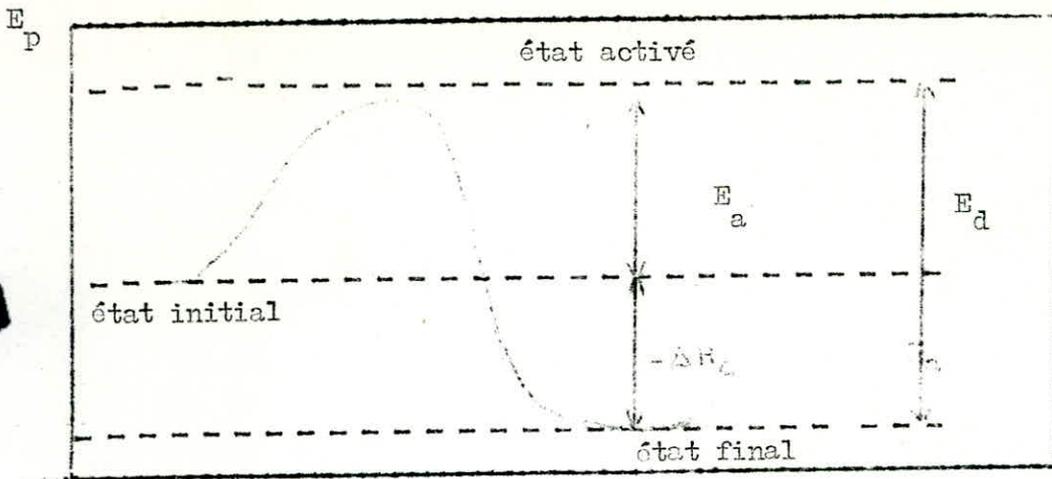


fig. B.8 Schéma simplifié de la variation d'énergie potentielle du système au cours de la chimisorption.

B.4.2 - Cinétique chimique:

Les expressions qui seraient représentées se rapportent aux réactions par lesquelles la transformation des espèces impose sa cinétique au processus global. Elles sont basées sur une interprétation des phénomènes selon la théorie de Langmuir - Hinshelwood qui admet que la réaction se produit entre molécules adsorbées d'une manière statistique, on néglige donc les phénomènes de diffusion.

La cinétique chimique impose ses lois, lorsque la concentration en réactif (C) au voisinage de la totalité de la surface active du grain de catalyseur reste constante et égale à la concentration en phase homogène (C_h).

a) Expression des vitesses:

On définit la vitesse d'une réaction chimique comme suit:

$$r = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dX(\text{réactif})}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dX(\text{produit})}{dt} \quad \text{avec } V: \text{ volume réactionnel}$$

Cette vitesse de réaction élémentaire est proportionnelle à la concentration des réactifs à la surface du catalyseur.

A température donnée l'expression de vitesse d'une réaction



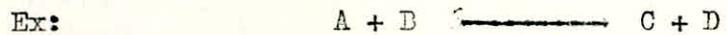
$$r = K \sigma_A \sigma_B$$

En exprimant σ_A et σ_B en fonction des pressions ou concentrations en phase homogène, grâce à l'expression de Langmuir l'équation de vitesse devient:

$$r = K \frac{b_A P_A b_B P_B}{1 + \sum b_i P_i}$$

b) Expression de la vitesse de réaction catalytique:

L'expression de la vitesse en catalyse hétérogène fait intervenir la fraction libre du catalyseur (σ), le coefficient d'adsorption et la concentration au niveau du catalyseur.



alors $r = K \frac{C_A^n C_B^n}{C_A^n C_B^n}$

si la réaction est d'ordre 1 on a alors:

$r = K S T_r$

S = surface totale du catalyseur

la relation liant T_r , b_r ou b_p est donnée par :

$$T_r = \frac{b_r C_r}{1 + b_r C_r + b_p C_p}$$
 avec $\begin{cases} r = \text{réactifs} \\ p = \text{produits} \end{cases}$

$$r = \frac{K_s b_r C_r}{1 + b_r C_r + b_p C_p}$$

Pour avoir des résultats plus ou moins faciles à analyser, il est intéressant d'appliquer cette expression de la vitesse sous certaines formes particulières.

- Si $b_p C_p \ll b_r C_r$: on suppose qu'il n'existe pas de produits

donc

$$r = \frac{K b_r C_r}{1 + b_r C_r}$$

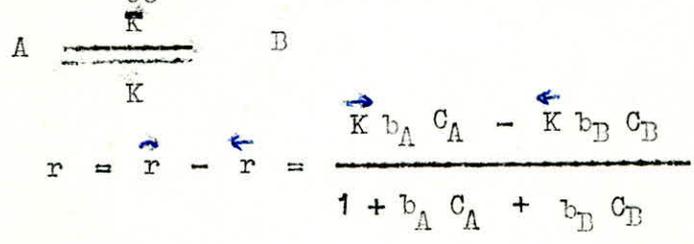
Pour une réaction d'ordre deux, et à saturation du catalyseur, l'expression de la vitesse est:

$$r = K \frac{b_A C_A b_B C_B}{(b_A C_A + b_B C_B)^2}$$

La vitesse sera maximum lorsque les réactifs seront en proportion stoechiométrique dans la phase adsorbée $b_A C_A = b_B C_B$; au maximum, le rapport des coefficients d'adsorption est inversement proportionnel au rapport des concentrations.

$$b_B / b_A = C_A / C_B$$

Ence qui concerne les réactions composées, les expressions de vitesse se compliquent, on a alors pour les réactions équilibrées:



ou encore $\frac{K b_A}{K b_B} = \frac{C_B}{C_A} = K$

Donc la constante d'équilibre K, est égale au rapport des réactivités de la réaction directe et de la réaction inverse.

Il existe encore plusieurs réactions composées dont les expressions de vitesse sont encore plus compliquées

- Influence des différents facteurs:

La vitesse est fonction de plusieurs paramètres:

- Elle est fonction de la concentration du mélange : $r = f(\text{conc.})$
- Elle est fonction de la température et varie avec cette dernière suivant la loi d'Arrhenius:

$$K = A \exp \left(- E / R T \right)$$

Avec E = énergie d'activation

A = fréquence

R = constante des gaz parfaits

K = constante de vitesse

Elle dépend aussi de l'agent activateur et de sa nature ainsi que du milieu: (oxydant ou réducteur)

CONCLUSION

La cinétique d'une réaction en catalyse hétérogène dépend de plusieurs facteurs physiques et chimiques.

Ainsi pour éviter l'influence des produits de la réaction, il faut opérer à des taux de conversion faibles et on peut exprimer la vitesse de la réaction de la façon suivante :

$$r = \frac{\text{Taux de conversion}}{\text{Temps de passage/gr.de catalyseur}}$$

B.4.3 - Cinétique physique:

Limitation des expressions cinétiques:

Toutes les expressions de vitesse qui ont été établies décrivent le déroulement des réactions sur catalyseurs solides en l'absence de toutes limitations diffusionnelles.

En réalité, les hypothèses simplificatrices de Langmuir-Hinshelwood ne sont pas toujours vérifiées, ainsi:

- * Une molécule peut dans certains cas donner naissance à plusieurs types complexes de surface.
- * Les faces cristallines constituant les faces activées n'ont pas nécessairement la même densité électronique et la même activité.
- * La chaleur d'adsorption diminue avec l'augmentation du taux de recouvrement.
- * Il peut exister des interactions entre une molécule de la phase adsorbée et une molécule de la phase gazeuse.
- * L'adsorption peut se produire avec dissociation₂ de la molécule.
- * La vitesse de réaction doit être rapportée au m² de surface active.

Tous ces facteurs agissent sur les vitesses de réactions et modifient ainsi leurs expressions.

B.4.4. - Intervention simultanée de la cinétique chimique et de la cinétique physique:

Il arrive souvent lorsque la réaction chimique en phase adsorbée est trop rapide, que le flux de réactifs ne soit plus suffisant pour assurer au voisinage de la totalité de la surface active une pression ou concentration égale à celle existant en phase homogène. Il se crée alors entre le centre du grain de catalyseur et la phase fluide homogène un gradient de concentration et un gradient de température --(si la réaction n'est pas athermique) à cause de la réaction chimique en phase adsorbée.

On établit donc de nouvelles expressions de vitesses apparentes qui tiennent compte de ces gradients de concentration et de températures et ceci en fonction des

conditions physico-chimiques régnant dans la phase gazeuse homogène.

On va alors chercher à établir pour des cas simples, l'équation de vitesse

lorsqu'interviennent des limitations diffusionnelles ; on pourra donc cerner les paramètres sur lesquels il faudra agir pour accroître les vitesses de diffusion pour mieux utiliser l'activité chimique potentielle du catalyseur.

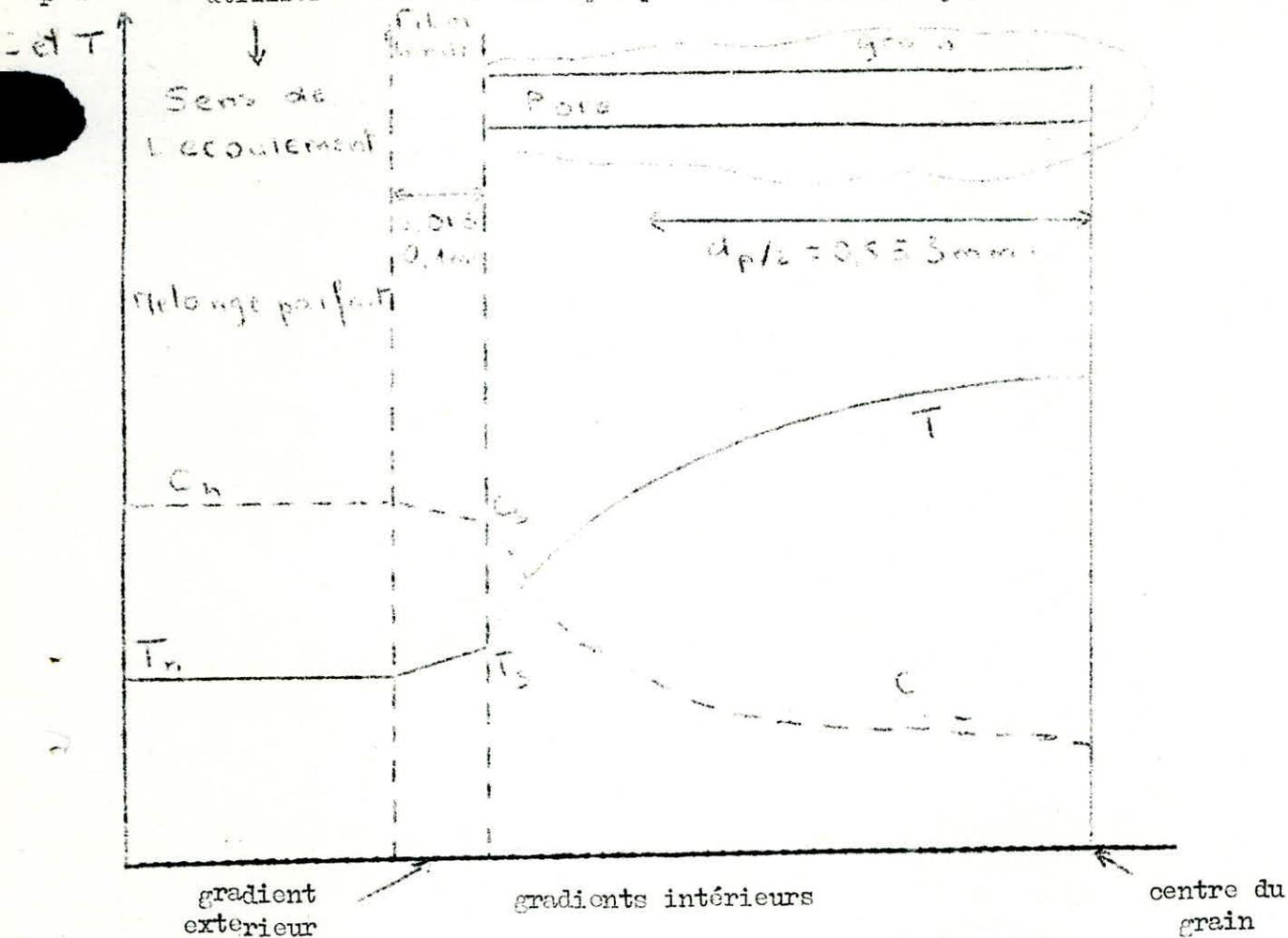


fig. B. 9 Limitations diffusionnelles internes et externes dans le cas d'une réaction exothermique

Ce schéma représente l'évolution de la concentration en réactifs et de la température lorsqu'on passe de la phase homogène (C_h, T_h) à la phase surface du catalyseur (C_s, T_s) ensuite à l'intérieur du grain de catalyseur. (C, T).

LES LIMITATIONS DIFFUSIONNELLES INTRAGRANULAIRES :

Si on note R la vitesse de réaction rapporté au grain de catalyseur, on définit alors un facteur d'efficacité M comme étant le rapport de la vitesse de réaction observée R, à la vitesse que l'on aurait obtenue en absence de limitations diffusionnelles intragranulaires.

Pour le cas simple d'une réaction irréversible, isotherme, d'ordre apparent égal à l'unité et se déroulant en phase gazeuse sur un grain de catalyseur sphérique, l'expression de M, telle qu'elle peut se déduire de la théorie de THIELE - WHEELER est de la forme suivante :

$$M_1 = \frac{R_1}{R_1^*} = \frac{3}{\phi_1} \left[\frac{1}{\tanh \phi_1} - \frac{1}{\phi_1} \right] \quad (1)$$

On ϕ_1 est un nombre adimensionnel, appelé module de THIELE ; En fait, ce module, est une mesure de la grandeur relative de la vitesse de réaction par rapport à la vitesse de diffusion et se traduit par l'expression suivante :

$$\phi_1 = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{K_i P_g S \rho}{D_e \phi}} = \frac{D_p}{2} \sqrt{\frac{K_i P_g S}{D_e}} \quad (2)$$

K_i = constante de vitesse intrinsèque

d_p = diamètre du grain

P_g = sa masse spécifique

S = sa surface spécifique

D_e = coefficient de diffusion effectif du réactif dans les pores.

Les valeurs faibles de ϕ_1 définissant 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.

Dans le domaine chimique, ϕ_1 est voisin de 1, et l'on a :

$$R_i \neq R_i^* = V v_p g = \frac{1}{6} \pi d_p^3 \rho g K_i S C_s \quad (3)$$

où V a la vitesse spécifique, la valeur de C_s (concentration du voisinage de la surface extérieure du grain) pouvant être assimilée à C_n en absence de limitations diffusionnelles externes.

Dans le domaine diffusionnel ϕ_1 tend vers ∞ et on a pour R, l'expression suivante :

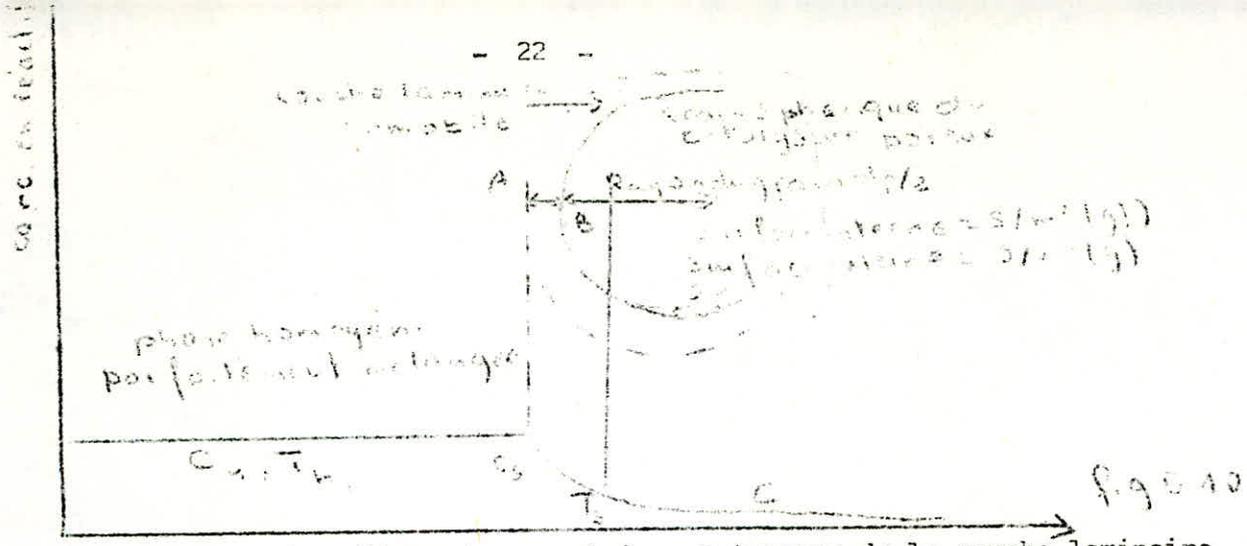
$$R_i = \frac{3}{\phi_1} R_1^* \quad (4)$$

ou encore en tenant compte des équations (2) et (3) on a :

$$R_i = \pi d_p^2 \sqrt{D_e P_g K_i S} C_s$$

La valeur de V, vitesse spécifique (apporté au gramme de catalyseur) est alors donnée par l'équation

$$V = \frac{R_i}{V f g} = \frac{6}{d_p} \sqrt{\frac{P_e K_i S}{P_g}} C_s$$



Limitation diffusionnelle extragranulaire au travers de la couche laminaire immobile entravant un grain sphérique de catalyseur.

La couche représente la variation de la concentration lorsqu'on passe de la phase homogène à la surface du grain pris à l'intérieur du grain.

Si A_s représente la surface extérieure du catalyseur par unité de volume de lit catalytique, on peut écrire que la vitesse (r) dans cette unité de volume est égale au flux de réactif traversant A_s . Par une réaction isotherme d'ordre n , on aura donc la série d'égalité suivante :

$$r = V Pr = n1 Ki S pr Cs = Ks As (C_A^0 - Cs) \quad (5)$$

ou Pr est la masse volumique du lit catalytique K_s : coefficient de transfert du réactif au travers du film laminaire.

L'égalité précédente phars permet d'exprimer C_s en fonction de C_A^0 accessible à l'expérience.

$$Cs = \frac{Ks As CA^0}{Ks As + n1 Ki Spr} \quad (6)$$

et d'exprimer la vitesse de réaction en fonction de C_A^0

$$r = Vpr = n1 Ki S pr \frac{Ks As}{Ks As + n1 Kisfr}$$

ou encore :

$$r = \frac{CA^0}{\frac{1}{KsAs} + \frac{1}{n1KiSpr}} = \frac{CA^0}{\frac{1}{Ks As} + \frac{1}{Kc}}$$

avec $Kc = n1 Ki s Pr$ est la constante de vitesse apparente rapportée à l'unité de volume et déterminée en absence de limitations diffusionnelles extragranulaires : Si $Ks As \gg Kc$, les limitations diffusionnelles extragranulaires sont négligeables, on retrouve par la vitesse apparente les expression suivantes :

$$r = Kc Ch = n1 Ki S Pr Ch \text{ (par unité de volume de lit catalytique)}$$

$$V \frac{r}{Sr} = n1 Ki S Ch \text{ (par unité de poids)}$$

Si $Ks As \ll Kc$, ce sont les phénomènes de transfert au niveau du film laminaire qui limitant, en régime stationnaire, la vitesse du processus global, la vitesse apparente de la transformation se traduit alors par les expressions suivantes :

$$r = Ks As Ch$$

$$V = \frac{Ks As}{Sr} Ch$$

Dans le cas de particules sphériques on a : $As = \frac{Sr 6}{Sg dp}$

et l'expression de la vitesse spécifique prend la forme suivante :

$$V = \frac{6}{gdp} K_s Ch$$

l'expression précédente montre que pour améliorer les transferts de matières extragranulaires il faut diminuer le diamètre des grains, et augmenter la valeur du coefficient de diffusion, K_s , que l'on peut calculer grâce aux méthodes de l'analyse dimensionnelle.

Il en résulte que la vitesse de réaction peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante :

$$V = 2_I 2 B_1 \frac{0,6}{gdp^{1,4}} Ch$$

ou : B_i = constante caractéristique du réactif gazeux mis en oeuvre

E = Fraction de vide du lit catalytique

U = Vitesse linéaire superficielle du gaz dans le lit du catalyseur

on voit donc que pour augmenter la vitesse apparente de la réaction, il faut augmenter U et diminuer dp pour une valeur donnée de Ch

Les limitations diffusionnelles extragranulaires n'altèrent pas les sélectivités apparentes réalisées au niveau de la surface extérieure du grain tant que les caractéristiques diffusionnelles des réactifs en compétition restent pratiquement égales.

Détection de l'étape limitative de l'acte catalytique, la vitesse apparente d'une réaction peut donc dépendre de la vitesse des diverses étapes de la microcinétique, acte chimique, transfert interne et transfert externe des réactifs.

Le tableau ci-dessus représente les caractéristiques de la cinétique apparente suivant que l'une ou l'autre de ces étapes est limitative du processus global.

Par des réactions chimiques d'ordre n , différent de l'unité, les expressions de R deviennent plus complexes, mais il est encore possible de définir un facteur d'efficacité N_n , fonction d'un module de THIELE, n tel que :

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

Le facteur de forme tenant compte de la morphologie du catalyseur. Le calcul montre par ailleurs que la forme des courbes $N_n = ()$ varie très peu tant avec l'ordre de la réaction chimique qu'avec la morphologie des particules en oeuvre.

Pour des réactions isothermes, N_n reste toujours inférieur à l'unité. Pour des réactions très exothermiques et une conductivité thermique (X) faible, N_n peut devenir très supérieur à l'unité dans le domaine où la vitesse de réaction et vitesse de diffusion sont du même ordre de grandeur. Dès que les limitations diffusionnelles deviennent très importantes, N_n devient à nouveau proportionnel à ϕ .

B-6) LIMITATIONS DIFFUSIONNELLES EXTRAGRANULAIRES :

En absence de limitations diffusionnelle externe, les valeurs de C_s et T_s sont égales à celles de C_h et T_h existant en phase homogène et, par conséquent, accessibles à la mesure ; mais s'il existe des limitations diffusionnelles extragranulaires, il faut encore franchir la couche limite et exprimer C_s et T_s en fonction de C_h et T_h .

	ENERGIE D'ACTIVAT.	ORDRE	INFLUENCE DU Ø DU GRAIN	INFLUENCE DE LA VITESSE LINEAIRE
CINETIQUE CHIMIQUE	E	n	Nulle	nulle
TRANSFERT INTERNE	E/2	n + 1	1/dp	nulle
TRANSFERT EXTERNE	EL5 Kcal	1	1/dp ^{1,4}	4 0,6

Comparaison entre les divers types de cinétique par une réaction en phase gazeuse.

Il est toujours possible, soit par le calcul, soit, de façon plus certaine, grâce à quelques expériences assez simples, de déceler l'intervention de limitations diffusionnelles externes ou internes.

B-7 - TRANSFERTS EXTERNES :

On peut calculer de façon approximative les gradients de transfert extragranulaires par des valeurs de Reynolds $Re > 40$, valeurs rarement atteintes dans les réacteurs de laboratoires. Il est alors préférable de recourir à l'expérience pour détecter les limitations diffusionnelles externes.

Il existe deux types de tests : Ils consistent tous deux à faire varier le débit massique G du gaz réactionnel dans une section droite du lit catalytique en gardant constant le diamètre des grains de catalyseur dont dépendent également les transferts internes.

En faisant varier G, on modifie la vitesse linéaire, U, du gaz réactionnel de marge spécifique puisque : $G = U \rho$ /

1°) - Dans un premier test réalisé dans un réacteur de section donnée, on opère à temps de contact θ , constant c'est à dire à vitesse spatiale (V.V.H) constante.

$$V.V.H = \frac{1}{\theta} = (\text{Volume du réactif}) \quad (\text{volume du catalyseur}).$$

D'un essai à l'autre, on change la quantité de catalyseur mise en oeuvre, le régime d'écoulement varie, si la conversion αC_p ne varie pas, on peut dire que la vitesse apparente n'est pas limitée par les transferts externes.

Suivant une seconde procédure, on réalise deux séries d'essais dans un réacteur de section donné.

- La première série est réalisée sur un lit catalytique de volume V
- La seconde série est réalisée sur un lit catalytique de valeur 5 V.

Dans chaque série d'essais on fait varier θ et par conséquent G. On trace alors les deux courbes donnant la conversion en fonction de θ .

Si les deux courbes se superposent, il n'y a pas de limitation diffusionnelle externe.

Une énergie d'activation apparente de la transformation très faible ; E \approx 5 Kcal/mole indique la présence de limitation diffusionnelle externe.

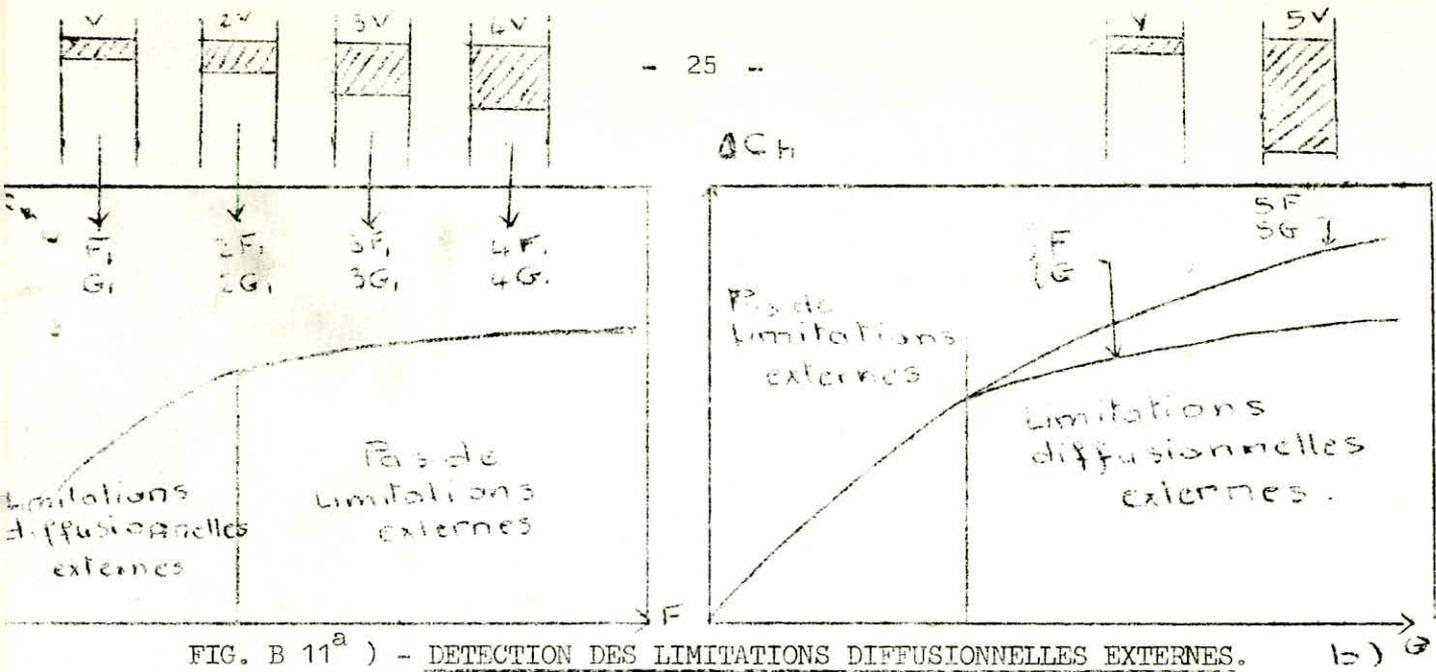


FIG. B 11^a) - DETECTION DES LIMITATIONS DIFFUSIONNELLES EXTERNES.

- a) - Θ : 1/Vitesse spatiale = constante ; nv = volume du catalyseur
- b) - nF : débit volumique des gaz, nF = flux pondéral dans une section droite du réacteur.

B-8) - LES TRANSFERTS INTERNES :

Le calcul de la valeur du facteur d'efficacité η ou celle du module de THIELE peut nous renseigner sur l'existence ou l'absence de limitation diffusionnelle interne.

Mais η et donc Φ dépendent de paramètres cinétiques dont on ne connaît pas la valeur puisque ce sont précisément celles que l'on cherche à déterminer : ordre de la réaction sur le catalyseur, constante de vitesse intrinsèque et énergie d'activation dans la cas d'une réaction non isotherme.

Pour éviter cette difficulté, on a introduit un module de THIELE expérimental, adimensionnel et valable pour les réactions d'ordre quelconque.

$$\Phi = \eta \varphi^2 = \frac{dp^2 S_g V}{4 Pe Ch}$$

- V = vitesse par décatalyseur
- Ap = diamètre de pore
- S_g = masse volumique du catalyseur
- Pe = coefficient de diffusion effectif
- Ch = concentration du réactif en phase homogène.

Tous ces termes sont accessibles à la mesure.

Des abagnes permettant de déterminer η en fonction de ce module de THIELE modifié ont été construits et tiennent compte de la chaleur de réaction et de l'énergie d'activation.

Cependant il faut considérer que cette approche du problème est assez délicate Il n'est d'ailleurs valable qu'en absence de limitation diffusionnelle externe, en conclusion, on peut dire que pour une réaction isotherme, les effets dus au transfert intragranulaires peut être considérés comme négligeables tant que Φ reste inférieur à 1.

Il existe aussi une deuxième méthode expérimentale basée sur la proportionnalité du module de THIELE, à la dimension du grain du catalyseur.

On réalise une série d'expériences à temps de contact constant avec des grains de dimension décroissantes d'un essai à l'autre, en régime de cinétique

chimique, la conversion $\Delta C h$ reste constante avec le fractionnement, des grains tandis qu'en régime de diffusion interne, $\Delta C h$ tend à devenir proportionnel à la dimension du grain.

Cependant, ce test n'est valable que dans la mesure où les limitations diffusionnelles externes dépendant de d_p sont négligeables.

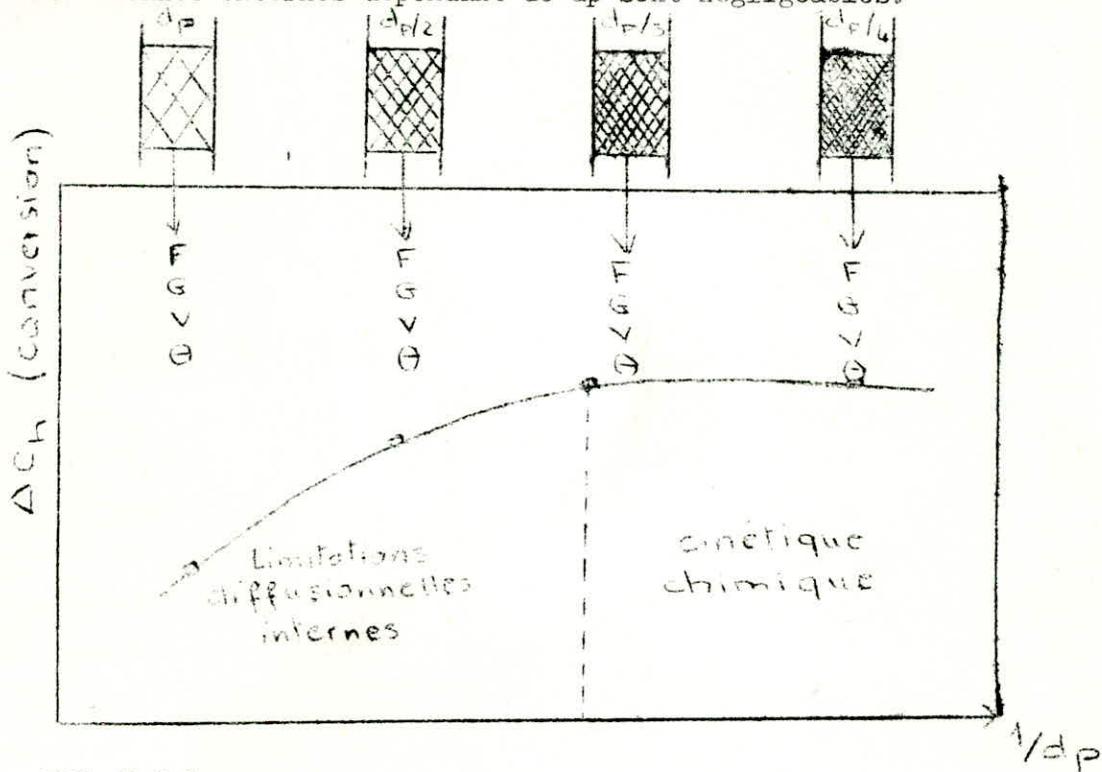


FIG. B 12).
Toutes les conditions sont constantes.

- F = débit vol. des gaz
- G = flux pondéral dans la section
- θ = temps de contact
- T = température
- V = valeur du catalyseur.

On divise les masses de contact en deux grandes familles:

- Les catalyseurs métalliques, dont la phase active est un métal.
- Les autres catalyseurs dont la phase active est le plus souvent un oxyde ou un sulfure de métal.

Si on s'intéresse aux propriétés électroniques de phase active, on classe les catalyseurs en trois groupes:

- Les conducteurs
- Les semi-conducteurs
- Les isolants

Cette classification reste arbitraire car, rien ne permet de distinguer un mauvais semi-conducteur d'un mauvais isolant.

Ragrunski classe les catalyseurs en deux grands groupes:

1 - Les solides qui possèdent une conductibilité électronique. Ce groupe comprend deux sous-groupes importants:

a) Les catalyseurs conducteurs

Il offrent une faible résistance à la circulation des électrons (courant électrique). La conductibilité varie de 10^6 à 10^4 cm^{-1} .

Cette conductibilité s'explique par l'existence de niveaux orbitaux inoccupés qui facilitent la circulation rapide des électrons de valence sous l'action d'un champ électrique.

b) Catalyseurs semi-conducteurs:

Ce sont des oxydes non stoechiométriques; la conductibilité est intermédiaire elle varie de 10^{-10} à 10^2 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

On classe ainsi des semi-conducteurs dans le rapport le rapport peut être de l'ordre du million.

Ce sont des oxydes et des sulfures des métaux.

2 - Solides qui ne possèdent pas de conductibilité électronique:

On les appelle des isolants, ils peuvent être des oxydes ou des sulfures stoechiométriques soit de composés cristallisés ou amorphes tels que les gels

exemple: SiO_2 , Al_2O_3 , gels de silice, alumine.

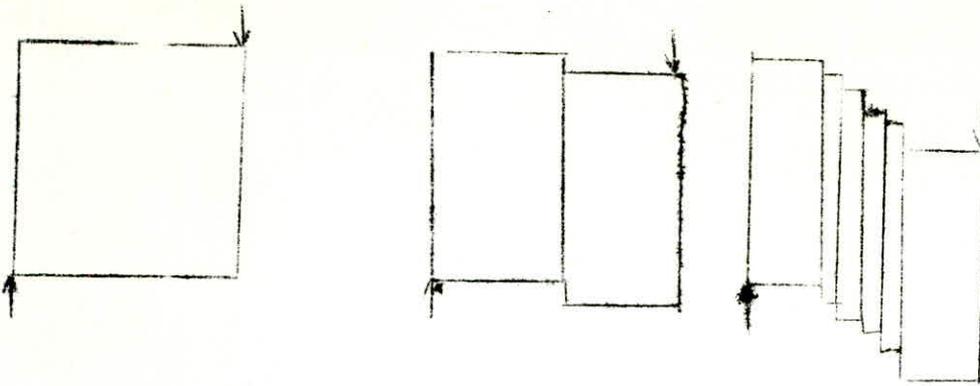
Leurs conductibilité électrique est très très faible.

C.1 - Catalyseurs métalliques:

C.1.1 - Structure des métaux solides:

Les métaux forment des solides cristallisés composés d'atomes identiques assemblés en structure compacte. Chaque atome étant entouré d'un nombre maximum d'autres atomes que le permet la géométrie. Ces métaux cristallisent dans des systèmes simples (cubique, hexagonal) ou complexes (Orthorhombique, Rhomboédrique)

Aucun cristal n'est parfait. Même dans le cas d'un cristal pur; il existe des défauts ou dislocations qui peuvent être naturels ou provoqués (contraintes mécaniques). Quand on soumet un monocristal à une contrainte mécanique, la déformation ne se fait pas d'une façon brutale, mais suivant une succession de petites déformations.



L'ensemble de cette déformation est appelé dislocation.
 Il existe deux sortes de dislocations dans le cristal cubique:
 - Dislocation en vis ou vis de Burgers
 - Dislocation en coin de Taylor

La dispersion D du métal est le rapport du nombre d'atomes de surface au nombre total d'atomes du métal.

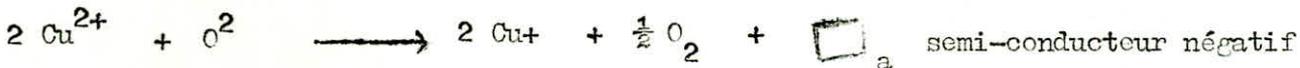
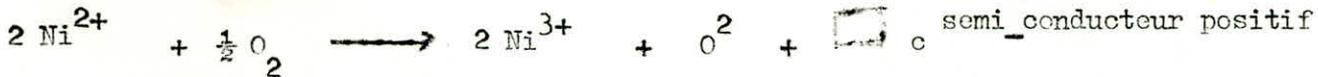
La vitesse de catalyse est proportionnelle au nombre de sites ainsi mesurés.

L'activité et la sélectivité du métal peuvent dépendre de son habitus cristallin et de sa dispersion.

C. 2 - Oxydes d'éléments à valences variables

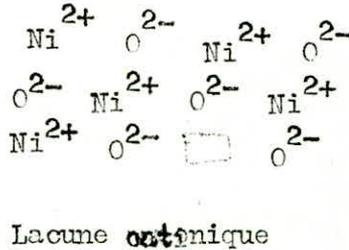
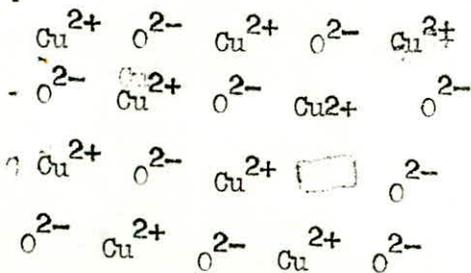
Ce sont des oxydes de métaux de transition ou de certains éléments lourds qui présentent plusieurs degrés d'oxydation stables. Ils sont caractérisés par le pouvoir de s'écarter entre certaines limites de leurs compositions théoriques sans changer de structure cristalline, par la perte ou le gain d'oxygène avec réduction ou oxydation concomittante du cation. Ils sont alors semi-conducteurs d'électricité.

EX: NiO ou CuO



\square_c Lacune cationique

\square_a Lacune anionique



A haute température, la composition de l'oxyde dépend du pouvoir oxydo-réducteur du milieu. Les défauts formés sont gelés à basse température. Il est parfois difficile de séparer ces réactions des processus de chimisorption surtout pour H₂ et O₂. En pratique on associe dans des catalyseurs mixtes (Bi-Mo-O), (Sn-Sb-O) un cation sélectif (Mo, Sb) à un cation activant O₂ (Sn, Bi) pour

avoir une activité et une sélectivité acceptables.

L'oxydation sélective des hydrocarbures est généralement liée à leur adsorption dissociative par coupure successive de une, deux ou plusieurs liaisons (C - H). Les oxydes peu réductibles (CrO_3 et ZnO) adsorbent H_2 et sont des catalyseurs d'hydrogénation.

C . 3 - Oxydes d'éléments à valence fixe:

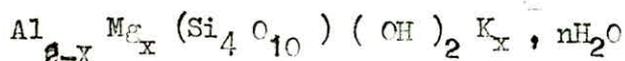
Parmi les oxydes d'éléments à valence fixe, on distingue deux classes:

a) Oxydes acides:

Les oxydes acides ont comme type l'alumine. Les alumines activées résultent de la déshydratation thermique des hydroxydes $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en Al_2O_3 . L'activité acide est liée à la présence dans les états intermédiaires de la déshydratation de cation Al^{3+} en position tétraédrique et d'hydroxyles OH^- résiduaire structure absente dans les hydroxyles et dans l'alumine (alumine stable à 1000°C et catalytiquement inerte).

On obtient des catalyseurs acides beaucoup plus actifs en associant l'alumine à la silice dans les oxydes mixtes SiO_2 amorphes; Si^{4+} tétraédrique induit des Al^{3+} tétraédriques constituant autant de groupes AlO_4H fortement acides, puisque leur force est comparable à celle d'un acide sulfurique concentré. Cet effet est net dans les mixtes riches en silice.

Les argiles naturelles sont des silicates d'alumine complexe comme la montmorillonite.



Le traitement par acide qui extrait les cations alcalins, suivi de calcination donne des catalyseurs comparables aux catalyseurs mixtes synthétiques.

Les zéolites (naturelles et synthétiques) sont les seuls catalyseurs acides à structure bien définie. Ce sont des silico-aluminates à structure tridimensionnelle formée par l'enchaînement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés par leur sommets.

La structure détermine de petites cavités (4,2mm) renfermant des ions compensateurs et communiquant entre elles par des ouvertures de 0,42mm (zéolites A) ou de 0,75mm (zéolites X ou Y). En substituant ces cations par des protons, on obtient un catalyseur acide de surface interne considérable et présentant un effet de tamis, car seules les molécules pouvant traverser les ouvertures réagissent.

Les systèmes silice-alumine, synthétiques, argiles activées, zéolites sont des acides protoniques, solides, forts et qui catalysent les réactions d'hydratation, déshydratation, isomérisation, alkylation et cracking des molécules organiques. Le mécanisme principal est la formation de carbo-cation par addition de protons.

a) Les oxydes basiques:

Ce sont les oxydes dont l'activité catalytique des centres O^{2-} prédomine. C'est le cas de CaO ou MgO et des oxydes acides dont on a neutralisé les centres par la soude. La basicité n'apparaît que par un traitement thermique approprié (départ de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$). La force basique est liée à la basicité du métal.

La catalyse des molécules organiques faibles, demande des centres de force suffisants pour arracher un proton : les hydrocarbures formant des carbocations.

La catalyse des molécules oxygénées (alcools, aldéhydes) est plus faible car leur acidité est plus élevée.

La catalyse basique est généralement plus sélective que la catalyse acide.

C . 4 -Catalyseurs bifonctionnels:

Les oxydes métalliques anhydres possèdent des centres acides et basiques de Lewis (anions et cations de surface) . Leur hydratation fait en outre apparaître des centres acides protoniques . De tels centres existent aussi sur les oxydes de métaux à valence variable qui ont aussi des centres actifs oxydo-réducteurs.

Sur de tels oxydes , on peut catalyser à la fois des réactions rédox (oxydation, déshydrogénation) et des réactions acido-basiques (deshydratation ,isomérisation) ce sont alors des catalyseurs bifonctionnels.

L'ensemble de cette déformation est appelé dislocation.

Il existe deux sortes de dislocations dans un cristal cubique:

- Dislocation en vis ou en vis de Burgers.
- Dislocation en coin de Taylor.

La dispersion D du métal est le rapport de nombre d'atomes de surface au nombre total d'atomes de métal.

La vitesse de catalyse est proportionnelle au nombre de sites ainsi mesurés.

L'activité et la sélectivité du métal peuvent dépendre de son habitus cristallin et de sa dispersion.

D . ELABORATION DES CATALYSEURS:

Pour trouver une application dans l'industrie , un catalyseur doit présenter les qualités suivantes/:

- Une bonne activité
- Une bonne sélectivité
- Une bonne durée de vie
- Une stabilité mécanique
- Une grande résistance à l'empoisonnement.

Ces qualité dépendent de plusieurs facteurs tels que:

- Une grande surface spécifique
- Un grand volume de pores
- Une assez bonne force mécanique
- Une concentration optimale des éléments actifs dans la structure
- La taille de cristal désirée , la composition et le volume.

Mais il n'est jamais possible de préparer un catalyseur répondant à toutes ces conditions à cause de l'opposition de certains facteurs.

Par exemple; l'augmentation de la force mécanique dans le catalyseur commercial diminue la surface spécifique.

Un catalyseur est acceptable à condition qu'il puisse maintenir les performances spécifiques pendant son utilisation pour une période garantie entre deux et trois ans.

Lors de la préparation des catalyseurs , toutes les opérations influencent les propriétés de surface et de volume du produit fini.

D . 1 -Procédé de production des catalyseurs:

Les opérations communes à la préparation de catalyseurs solides sont:

- Le broyage
- La précipitation et l'imprégnation
- La filtration et le lavage
- Le séchage
- Le granulage
- La cuisson.

Les centres actifs spécifiques résultent du choix de la phase active (métal, oxyde), la texture est fonction du mode de préparation du solide. On ajoute souvent à la phase active des adjuvants promoteurs ou supports. Le promoteur peut modifier la nature des centres actifs ou améliorer la surface spécifique de la phase active.

L'effet essentiel du support est d'augmenter l'aire spécifique de la surface active (texture) qui est dispersée sur sa surface. Il s'agit donc d'un solide inerte de grande surface fréquemment poreuse qui devient en masse le constituant principal du catalyseur. Portant des centres actifs, le système est bifonctionnel.

D . 1 . 1 - Catalyseurs massiques:

Ce sont des catalyseurs sans support. Les métaux finement divisés, utilisés pour l'hydrogénation en phase liquide à basse température, sont obtenus par réduction à froid.

- Le nickel de Raney s'obtient en attaquant par la soude un alliage Ni-Al(50/50); Al se dissout en aluminat de sodium avec départ d'hydrogène (Ni à 60cm²/g)

- Les oxydes sont obtenus par précipitation d'un sel en solution aqueuse au moyen d'une base telles que Na₂CO₃, NaOH. Le gel d'hydroxyle ou d'hydroxycarbonate convenablement mûri et lavé est desséché puis calciné à température convenable pour dissocier les constituants en oxyde avec départ d'eau et de gaz carbonique.

Chaque étape influence sur la structure et la texture de l'oxyde final.

D . 1 . 2 - Catalyseurs supportés:

On dispose d'une gamme considérable de supports d'aire spécifique et porosités variées.

	Surface spécifique m ² /g	Volume des pores cm ³ /g
SiO ₂ (kieselgur)	20	1,5 à 2,8
SiO ₂ (gel)	350 - 600	0,3 - 1
Al ₂ O ₃ -	0,5	0,1 - 0,2
Al ₂ O ₃ -6%SiO ₂	210 - 240	0,5
Charbon actif	1000 - 2000	4 - 6

Le choix du support tient compte de sa stabilité thermique et des effets diffusifs possibles.

La phase active est souvent déposée sur le support par imprégnation avec une solution de matières actives, suivie de divers traitements.

Le support est rarement inerte : il peut intervenir par ses propres centres actifs (catalyse bifonctionnelle) ou modifier les propriétés d'un métal par simple effet de taille, par intervention de la diffusion dans les pores.

D . 2 - Désactivation des catalyseurs et régénération:

La baisse de l'activité d'un catalyseur est liée à l'altération progressive des centres actifs, cette désactivation pouvant être irréversible, on peut donc le régénérer par traitement approprié .

La désactivation est due à plusieurs facteurs.

D . 2 . 1 - Désactivation par les réactifs ou produits empoisonnants:

Si les réactifs renferment une impureté P fortement adsorbée par les centres actifs , la densité de sites disponibles pour l'adsorption n'est plus que (S₀) et la fraction libre est alors:

$$(S_0) / (1 + K_p [P])$$

K_p = Coefficient d'adsorption de l'impureté

[P] = Concentration en impureté

P étant un poison du catalyseur

Si la vitesse de réaction contient le facteur $\left[\frac{S_0}{1 + K_p [P]} \right]$, celle-ci passera de V₀ à V

$$\frac{V_0}{V} = \frac{1}{1 + K_p [P]} \quad : \text{ isotherme d'empoisonnement}$$

Cette isotherme d'empoisonnement a une partie linéaire importante quand K_p[P] << 1
Donc pour de faibles concentrations de poison

La toxicité du poison augmente avec sa masse moléculaire



Pour un grain poreux , le poison s'accumule d'abord sur les zones proches de la surface et progresse ensuite vers le centre. Il se produit alors une chute de la surface active totale et du coefficient d'efficacité . Ces deux effets s'ajoutent et provoquent une chute d'activité beaucoup plus rapidement que pour le cas d'une répartition uniforme du poison.

Dans les essais en réacteur continu , on peut distinguer deux sortes d'empoisonnement:

- L'empoisonnement réversible lorsque l'activité primitive se rétablit lentement dès que l'arrivée du poison est arrêtée.
- L'empoisonnement irréversible si l'activité ne remonte pas.

§

* Encrassement

Des corps indésorbables peuvent être formés suite à des réactions secondaires. Comme les poisons ces corps bloquent progressivement les centres actifs. C'est le cas de la formation de coke dans la conversion catalytique des hydrocarbures.

La vitesse de désactivation est à chaque instant proportionnelle à la densité de centres actifs non bloqués.

$$-\frac{d[S]}{dt} = K_c S \implies S = [S_0] \exp(-K_c t)$$

Avec K_c = constante de vitesse d'encrassement, la vitesse de réaction étant proportionnelle à S l'activité est réduite de par rapport au temps:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K_c}$$

Ce temps $t_{\frac{1}{2}}$ varie de quelques minutes à plusieurs heures.

La régénération du catalyseur encrassé consiste à brûler le dépôt par l'oxygène dilué.

D . 2 . 2 - Désactivation physique:

* Température/

La désactivation peut résulter d'une diminution de la surface du catalyseur par rassemblement des grains élémentaires en particules plus grosses sous l'effet d'une température élevée. Cette transformation est thermodynamiquement favorisée car elle diminue l'énergie superficielle totale du système au point de vue cinétique elle implique une diffusion à l'état solide donc, une température supérieure au point de Tamman qui est très abaissé pour les solides à grande surface.

Cette désactivation est généralement irréversible. Le seul moyen de l'éviter est de faire subir au catalyseur un traitement préalable à une température supérieure à celle de la catalyse.

* Pression:

De fortes pressions pouvant conduire à l'éclatement du grain

L A B E N T O N I T E

I INTRODUCTION

(27) Le terme "bentonite" fut utilisé pour la première fois par KNIGHT pour désigner une argile particulière découverte vers la fin du dix-neuvième siècle près de Fort Benton (Wyoming).

Le composant minéralogique principal de la bentonite est la montmorillonite. Elle est onctueuse au toucher et présente des teintes qui varient du blanc au jaune brunâtre.

L'importance économique de ce matériau réside principalement dans le fait qu'il est susceptible d'augmenter considérablement de volume quand il est plongé dans l'eau.

Les gels de bentonite manifestent le phénomène de thixotropie c'est-à-dire qu'ils épaississent durant un repos prolongé et reprennent leur viscosité normale par simple agitation, cette opération pouvant être répétée indéfiniment tant que le séchage ne dépasse pas 200°C et laisse dans la matière environ 5 % d'eau.

Les montmorillonites sont caractérisées par des structures dioctaédriques avec remplacement en couches octaédriques, à équidistance variable.

Les particules de bentonite sont donc constituées de feuillets empilés dont les dimensions sont de 100; 50 et 2 millimicrons.

L'usage de ce terme "bentonite" a été, de nos jours généralisé et toute argile possédant les propriétés énoncées précédemment est dite bentonite.

II ORIGINE DES BENTONITES

Il est difficile de préciser les conditions de formation de la montmorillonite. En effet, les identifications effectuées par rayons X ne permettent pas toujours de distinguer les montmorillonites des minéraux voisins, familles des beidellites, illites

D'après la thèse de C. Millet (B), la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en bases, et de pH légèrement ou nettement alcalin. Cette conclusion rejoint celles de nombreux auteurs, et on peut noter que le minerai du gisement originel de montmorillonite appartient à ce premier type. Soulignons également que certains centres volcaniques volcaniques donnent par alteration des montmorillonites, c'est le cas du gisement de Fort Benton. Dans le gisement de Maghnia (Algérie), la montmorillonite résulte de l'alteration hydrothermale liée aux gaz résiduels du processus magnétique peut également conduire à la formation de montmorillonite.

Les propriétés uniques des bentonites ont fait d'elles des argiles très précieuses dans beaucoup d'applications industrielles telles que: Génie - civil, boues de forage, industries alimentaires, pétrochimie cosmétiques..... etc

III STRUCTURE ET COMPOSITION

Les cristaux de montmorillonite sont des particules très petites . Un cristal de montmorillonite isolé , ne permet pas d'obtenir de diffraction des rayons X . Aussi, plusieurs chercheurs ont fait des suppositions pour expliquer la structure des montmorillonites (OFFMAN et collaborateurs en 1933, MARSHALL en 1936, HENDRIX en 1942,.....etc)

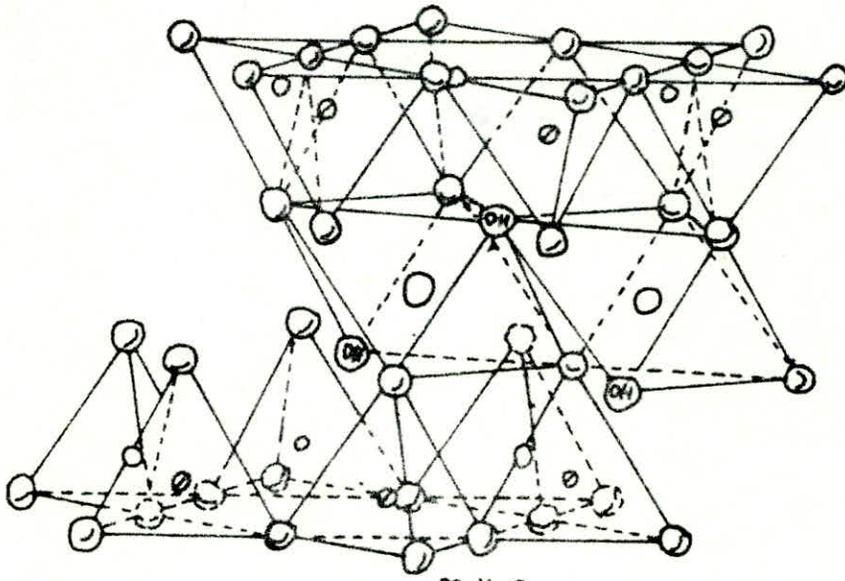
Conformément à la conception apparue sur ces suppositions la montmorillonite se compose d'unités structurales faites de deux couches de silicium entre lesquelles est disposée une couche centrale d' octaèdres d'aluminium . Les sommets des tétraèdres de silicium sont orientés vers la couche d'octaèdres; les couches de tétraèdres et octaèdres sont combinées de manière à ce que les sommets des tétraèdres de chaque couche forment une des surfaces de base des couches d'octaèdres dans laquelle se trouvent des groupes hydroxyles (OH) . Il existe des atomes d'oxygène qui sont communs aux couches de tétraèdres . Ces atomes occupent une partie des places des groupes OH . Il existe des couches composées uniquement d'atomes d'oxygènes, ce qui explique la présence de liaisons faibles dans un plan et des liaisons fortes dans un autre, cette importante particularité dans la structure de la montmorillonite explique le mécanisme de gonflement des bentonites.

L'eau introduite au contact des molécules de bentonite est attirées et s'insinue entre les feuillets en les uns des autres, à mesure que progresse le mouillage , les particules subissent un clinage le long des feuillets, ces derniers se dispersent alors en suspension colloïdale.

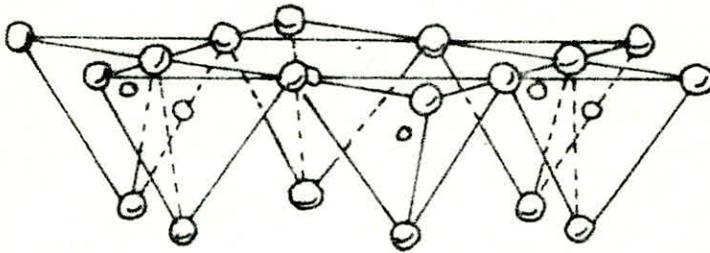
Le réseau de montmorillonite est toujours déséquilibré en réalité à cause de la présence d'ions autre que Si^{4+} et Al^{3+} dans la couche d'octaèdres, on peut avoir le groupe OH à la place des atomes d'oxygène et réciproquement

EDELHANN et FENDJI (1940) ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium dans les deux couches sont dirigés dans des directions opposées. Dans certains tétraèdres de silicium, il peut y avoir des groupes OH à la place des atomes d'oxygène.

Il existe aussi plusieurs autres propositions : MC CONALD en 1955 suppose qu'il y a des groupes OH à la place des atomes d'oxygène, une petite quantité d'atomes d'aluminium sont remplacés par des atomes de magnésium ou de fer



$x H_2O$
cations échangeables



○ oxygene

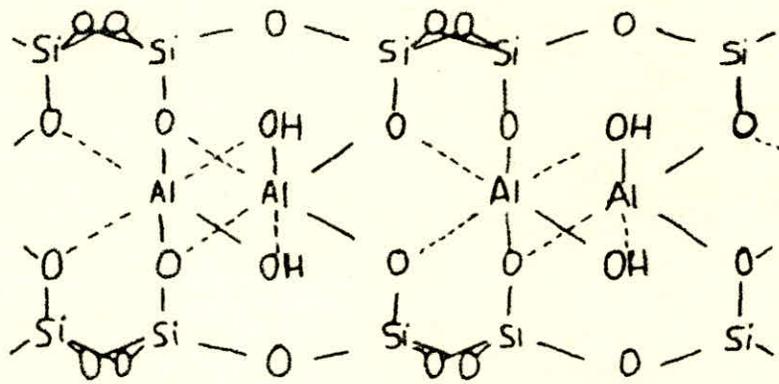
⊙ Hydroxyle

○ Al, Fe, Mg

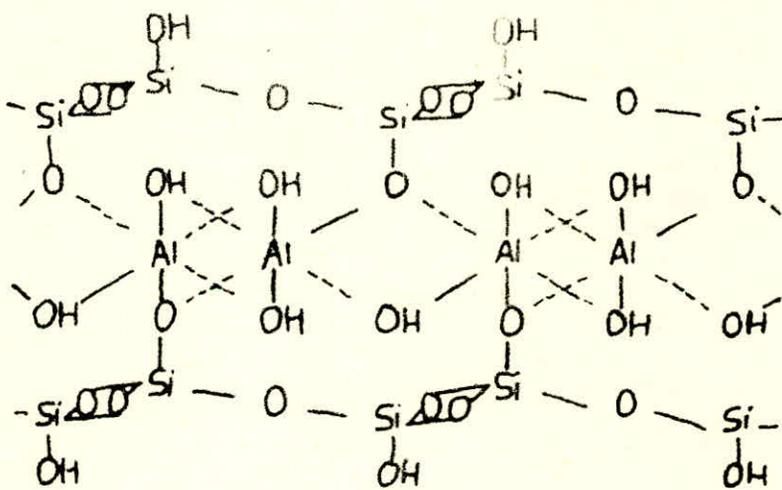
○ octo Si, Occasionnellement Al

Structure de la montmorillonite

Figure IV₁



Schema de la montmorillonite
d'après Hofmann et Hendricks



Schema d'Edelman et Favejee

Figure IV₂

ANALYSE CHIMIQUE DES BENTONITES

On donne dans le tableau suivant les analyses des bentonites de diverses origines (23)

Composés	Echantillons : Compositions en % poids		
	1	2	3
SiO ₂	55,44	51,52	67,42
Al ₂ O ₃	20,14	19,03	15,83
Fe ₂ O ₃	3,67	1,98	0,88
FeO	0,30	-	-
MgO	2,49	3,08	1,29
CaO	0,50	0,16	2,64
K ₂ O	0,60	1,36	-
Na ₂ O	2,75	1,17	1,09
PiO ₂	0,10	-	-
H ₂ O (110°C)	14,70 (a)	14,55	10,83 (a)
H ₂ O (900°C)	8,21	-	-
Total	100,69	100,06	99,98

a : teneur en eau

1 : Wyoming

2 : Maghnia

3 : Ponza

IV UTILISATION DES BENTONITES

L'utilisation des bentonites devient de plus en plus importante car cette dernière est peu onéreuse et présente une grande simplicité dans la technologie. Elle est utilisée comme liant des sables, comme catalyseur de cracking de substances organiques, comme décolorant des huiles et des graisses. Elle est aussi utilisée dans les forages pour la recherche du méthane et du pétrole, dans l'industrie du papier, des cosmétiques et des produits pharmaceutiques, pour l'amendement des sols en agriculture et dans la fabrication des savons.

1) Terres décolorantes activées

Les bentonites naturelles possèdent un pouvoir décolorant très faible. Il peut cependant être augmenté considérablement par un traitement acide. La quantité d'acide utilisée, sa concentration, le temps, la température, les degrés de lavage et séchage sont déterminants pour le pouvoir décolorant. Les bentonites activées sont particulièrement utilisées pour la décoloration des huiles en Algérie.

2) Catalyse - cracking catalytique

Les zéolites naturelles, et parmi elles les bentonites ont connu un essor considérable au cours des trente dernières années dans le domaine du cracking catalytique. Certaines bentonites se prêtent particulièrement à ce genre d'emploi et doivent subir à cet effet une activation acide. Elles sont alors employées sous forme de graines de dimensions appropriées ou en poudre, et doivent également être calcinées à 500 - 600°C pour augmenter leur dureté et leur stabilité thermique .

3) Boues de forage

L'utilisation des bentonites dans ce domaine commença en 1928 en Californie pour s'étendre ensuite dans le monde entier. Le rapport API définit les méthodes de test pour les produits utilisés dans le forage des fluides.

Les argiles sont très étudiées pour déterminer leur teneur en sable et en eau pH , rendement en boue.

Le rendement d'une argile est défini comme étant le nombre de barils de boue d'une viscosité donnée obtenu à partir d'une tone dispersée dans l'eau.

La bentonite typique pour la boue de forage est celle du Wyoming dont la majeure proportion d'ions échangeables concerne le sodium et le calcium. son rendement en boue à 15cp est de 100 -125 barils/tonne .

4) Utilisation en génie - civil

Les propriétés requises sont : La plasticité , la granulométrie , l'imperméabilité , la stabilité chimique et la thixotropie . Les bentonites sont alors utilisées comme :

- Agent d'imperméabilisation : Une suspension de bentonite pénètre dans les pores d'un corps perméable et devient un gel qui édifie un écran étanche.
- Dans les travaux de fondation : Placements horizontaux des tuyaux dans le sol.
- Additif au ciment : pour supprimer ou diminuer considérablement la fuite qui est un défaut caractérisé par la séparation de l'eau du mélange.

5) Bentonites organophiles

Sous la marque " Benton " le national Lead-co (Daroid division) a commercialisé des produits nouveaux dérivés des bentones. Leur découverte est le résultat des travaux du professeur HAUSSER et de ses collaborateurs. Il réussit par une réaction d'échange à préparer des bentonites organophiles. Ces complexes hydrophobes sont capables de se disperser et de former des gels dans les liquides organiques. Les études poursuivies en même temps par le Dr JORDAN aboutirent à la mise au point des bentones 18 et 34 .

6)

V MODES D'ACTIVATION DES BENTONITES

1) Activation thermique

L'élimination de l'eau fixée entre les feuillets de montmorillonite se fait par chauffage à 105°C dans une étuve. Une élévation de température d'activation permet non seulement une déshydratation, mais aussi aussi un début de destruction des impuretés telles que les carbonates de calcium

(vers 900°C) qui pourront alors se décomposer en chaux et gaz carbonique. A l'issue de cette décomposition on a une transformation des pores ainsi qu'une fusion et contraction des particules des matériaux, ce qui provoque une variation de la surface et par conséquent de la capacité d'adsorption.

2) Activation acide (29)

De nombreuses études ont été faites sur l'activation des argiles par attaque acide. On a recherché ainsi le mécanisme d'attaque et l'effet sur les caractéristiques recherchées par ses multiples emplois. On a démontré qu'au début de la réaction il y a dissolution uniforme du réseau c'est-à-dire qu'il faut exactement un atome de silicium pour un atome d'aluminium. Lorsque la solution est saturée en silicium, l'aluminium continue à se dissoudre et disparaît du réseau. Ce dernier s'effondrerait alors.

La bentonite étudiée (bentonite C. Clair) est à 30 % de montmorillonite sodique. D'une façon générale l'acide sulfurique provoque une activation des argiles qui se manifeste par une croissance des volumes des micropores et du volume limite de gaz adsorbé dont les maximas sont spécifiques à chaque argile. L'activation acide de la bentonite est, elle provoque une croissance du volume monomoléculaire interne passant par un maximum pour une concentration en H_2SO_4 égale à 5 N. Ensuite ce volume décroît tout en conservant une valeur très supérieure à la valeur initiale de la bentonite naturelle.

Dentonite	Nature	0,1 N	0,5 N	1 N	2 N	5 N	10 N	Unité
V_m^{BET}	2,7	11,7	21,4	24,1	27,7	29,7	22,5	$cm^3 g^{-1}$
V_{mi}		10,6	19,7	22,7	25,7	29,6	16,9	$cm^3 g^{-1}$
n		1,4	1,4	2	1,3	4,4	2,8	
Caff		273,4	39,9	75,6	13,6	251	185,6	
V_{mi}^{AFF}		10,6	20,2	22,9	27,3	29,1	18,3	$cm^3 g^{-1}$
V_{me}		1,1	1,7	1,2	2,0	0,6	5,5	$cm^3 g^{-1}$
V_{mi}/V_m		90	92	94	92	98	95	%
V_s		15,4	27,2	45,8	33,9	128	48,3	$cm^3 g^{-1}$
P_s		0,55	0,54	0,76	0,55	0,95	0,64	

Notation:

n: Nombre limite de couches adsorbées.

P_s : Pression relative de saturation.

V_s : Volume limite d'adsorption dans les micropores selon Escombes et collaborateurs.

V_{mei} : Volume de gaz nécessaire à la constitution d'une couche monomoléculaire sur la surface externe.

V_{mei}^{aff} : Volume monomoléculaire affiné déposé sur la surface inerte de l'adsorbant.

V_{mi} : Volume monomoléculaire déposé sur la surface inerte obtenu à l'aide des équations de Dellyes.

V_m : Volume monomoléculaire calculé par la méthode B.E.T lorsque n tend vers l'infini

C: Paramètre lié à la chaleur d'adsorption obtenu à l'aide de l'équation de Dellyes

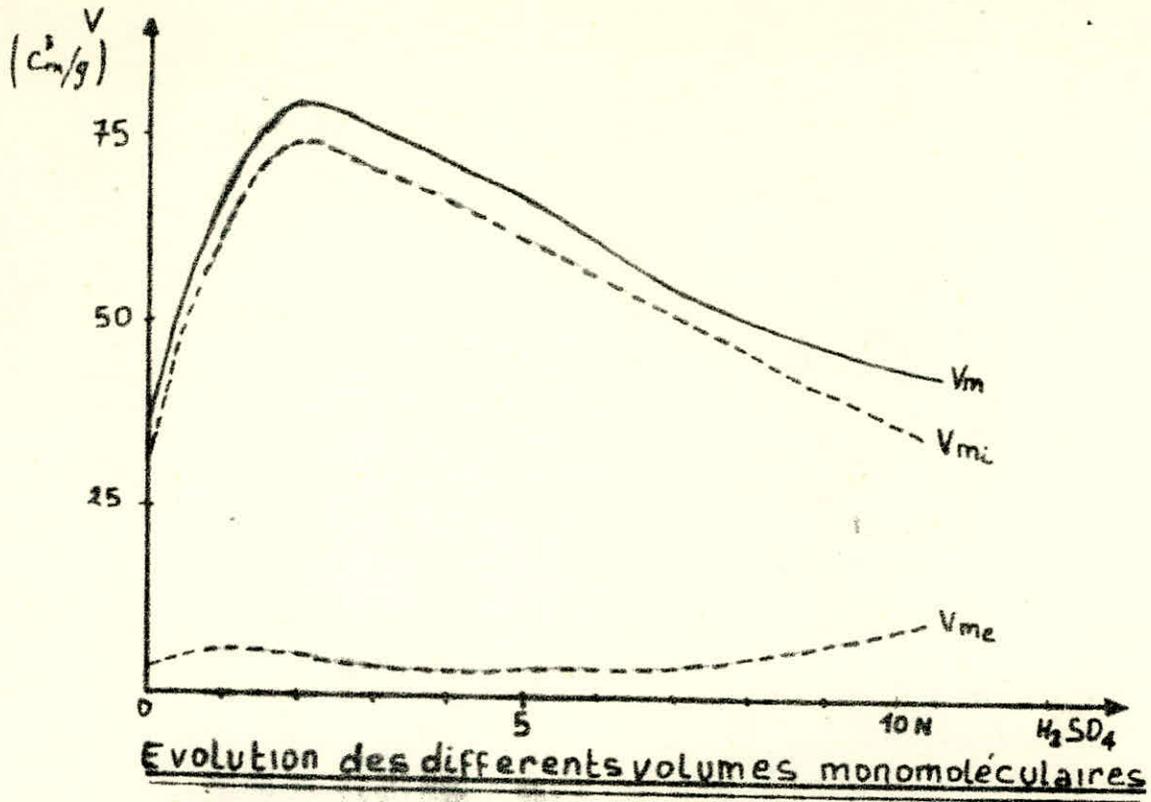
L'interprétation du processus d'activation à l'échelle standard se fait en représentant la répartition des pores entre 10 et 300 Å comme étant égale à 100 %

On a pu ainsi déterminer les pourcentages des trois catégories de pores:

- Diamètre de 10 à 30 Å: Micropores
- Diamètres de 30 à 100 Å: Pores de transition.
- Diamètres de 100 à 300 Å: Macropores.

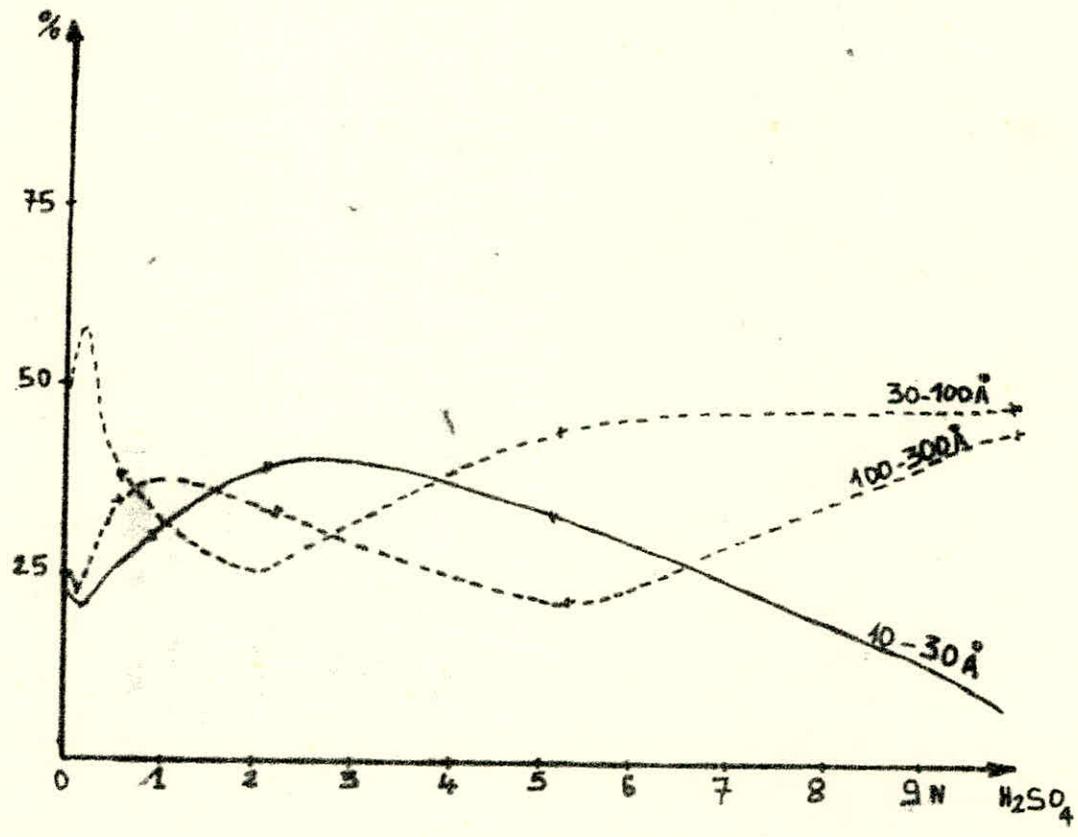
Les conclusions à tirer sont donc :

- a) Plus le volume monomoléculaire est grand plus le nombre de micropores ou encore de pores de transition est grand.
- b) Une forte concentration provoque la destruction ou l'agrandissement des micropores
- c) Le pourcentage de pores de transition est assez important dans le cas où l'argile conserve un volume monomoléculaire interne plus grand que sa valeur initiale.
- d) Les volumes monomoléculaires internes faibles correspondent à une forte proportion en macropores.



Evolution des differents volumes monomoleculaires en fonction de l'attaque par l'acide sulfurique

Figure IV₃



Repartition des pores de la bentonite en fonction de l'attaque par l'acide sulfurique

Figure IV₄

e) Il y a création et existence préalable de pores très fins de rayons compris entre 5 et 10 Å accessibles aux molécules d'azote à la température de l'azote liquide.

Il y a intervention de ces pores très fins dans la remontée du volume monomoléculaire interne aux très faibles concentrations en acide.

Des auteurs ont constaté que l'attaque des argiles telles que la montmorillonite, la bentonite par les acides tels que HCl et H₂SO₄ provoquait une augmentation de la surface spécifique donc du volume monomoléculaire et l'élargissement des pores de faibles diamètres.

Conservant une partie de son eau de constitution (2,5 % à 10N), la bentonite se présente sous forme de plaques.

L'attaque acide provoque une augmentation progressive du volume monomoléculaire et par conséquent la proportion des macropores, ensuite il diminue à partir d'une concentration de 5N. Aux concentrations supérieures les pores de transition gardent un pourcentage important et seraient donc responsables du maintien d'un volume limite d'adsorption assez élevé à la forte concentration de l'acide d'attaque 10 N.

L'adsorption a été étudiée à l'aide d'azote à - 195°C. L'analyse des isothermes d'adsorption a été effectuée par la théorie B.E.T modifiée par Dellyes reposant sur les hypothèses suivantes:

- Le taux de condensation sur la dernière couche est nul.
- Le taux d'évaporation sur la dernière couche est très inférieure à celui se produisant sur une surface libre.
- L'adsorption a lieu simultanément sur la surface externe de l'adsorbant.

Le contact acide-argile provoque une solution d'impuretés car celles-ci sont solubles dans l'acide surtout les chlorures et une solution à 15 % en concentration en HCl est équivalente à une solution à 25 % en H₂SO₄, les sulfates étant moins solubles.

La destruction de la structure de la bentonite est de plus en plus élevée suivant que la concentration en acide, la température, le temps de contact et l'agitation sont élevés.

En une heure il ne reste que 10 % de la structure, 9 % de la structure en sept heures et entre 10 et 9 % la zone est très stable.

Après agitation toutes les places occupées par des cations échangeables tels que Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, sont bloqués par des cations H⁺. L'échange de cations se fait assez facilement car il existe beaucoup plus d'ions H⁺ que d'autres, ceci étant dû à la forte concentration en acide. On obtient ainsi une bentonite à une forme d'hydrogène.

3°) Activation par échange de cations (30)

L'échange d'ions est un phénomène universellement répandu dans la nature, et son utilisation pour épurer les eaux saumâtres peut être reconnue avec quelque vraisemblance dans de très anciens ouvrages.

Les propriétés d'ions et les réactions d'échange qu'elles induisent ont une grande importance tant du point de vue fondamental que pratique.

C'est à Thomas Way en 1850 - () que l'on doit la mise en évidence du fait qu'au contact de la terre ou de l'argile, une solution saline voit sa composition modifiée: Une partie de ses cations disparaît seule et se trouvait remplacées par d'autres empruntés à l'argile elle-même: C'est le phénomène

d'échange de cations du aux silico-aluminates du sol.

En 1963 dans une publication, GRIM a proposé un tableau donnant les possibilités d'échanger des cations par les divers minéraux argileux en mg equiv./100g.

Kaolinite	3 - 15
Montmorillonite	80 - 150
Illite	10 - 40
Vermiculite	100 - 150
Chlorite	10 - 40
Zéolithe	100 - 300
Sépiolite	
Attapulgit	20 - 30

Trois facteurs principaux permettent l'échange de cations:

- Les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'alumino-silicates sont rompues d'où, provocation d'une augmentation des charges libres.
- En broyant finement les particules d'argile, on diminue leur dimension et on augmente le nombre de liaisons cassées donc, on augmente la capacité d'échange de 30 %. Cette capacité d'échange dépend du broyage et chaque groupe d'argile possède un optimum de broyage lié à la capacité d'échange.
- Le second facteur est la possibilité d'échanger des cations de haute valence par des cations de faibles valences d'où existence de charges libres et par conséquent échange.
Exemple: Le remplacement de Al^{3+} par Ca^{2+} ou Mg^{2+} provoque l'existence d'une charge libre qui sera compensée par un Na^+ ou un autre cation.
On obtient donc une structure non équilibrée et 80 % des échanges dans la montmorillonite et la vermiculite sont dû à cette raison.
- L'existence des groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets facilite le remplacement des protons H^+ donc la possibilité d'échange sur la surface est plus grande ceci étant dû aux faibles distances entre les feuillets qui ne permettent que la pénétration de certains petits cations sauf dans le cas où des molécules d'eau ont déjà écarté les feuillets.

La vitesse d'échange dépend de plusieurs facteurs qui sont;:

- Le type d'argile, la nature des cations et de l'hydratation.
Le véritable processus d'échange est en fait instantané.
En 1850 WAY a classé la possibilité de s'échanger des divers cations dans l'ordre croissant, sodium, potassium, calcium, Magnésium, ammonium.

D'autres auteurs ont proposé d'autres classifications. LA classification ne se fait pas seulement suivant le diamètre mais aussi suivant la position des charges et la pH de la solution.

exemple:

- Na^+ s'échange facilement à pH = 9
- Ca^{2+} s'échange facilement à pH = 7,5
- H^+ s'échange facilement à pH < 7

...../.....

I Cracking catalytique (1) (2)

† - Introduction

Le termecracking s'applique à toutes les réactions de décomposition des HC, mais dans l'industrie du pétrole on le réserve souvent (mais pas toujours) à la décomposition des HC lourds distillant au delà de 200°C.

Le cracking des HC peut être obtenu par un simple effet de chauffe : cracking thermique ou à l'aide de catalyseurs : cracking catalytique.

Ce sont les travaux de l'ingénieur Français E. Houdry qui permirent d'aboutir au procédé de cracking catalytique en 1923.

Le catalyseur modifié profondément le mécanisme de rupture des liaisons entre atomes de carbone et augmente la vitesse de transformation.

Il permet d'abaisser la sévérité des opérations rencontrées en cracking thermique, donc d'éliminer la majorité des réactions IIaires qui, au détriment de l'essence produisent des gaz, du coke et des résidus lourds.

Le choix du meilleur catalyseur est dicté par une série de compromis qui mettent en jeu, non seulement son efficacité dans la réaction, mais aussi la stabilité mécanique, la facilité de régénération après désactivation etc....

2 - Chimie du cracking catalytique

a - Mécanisme des réactions

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

Dans le cracking thermique le doublet d'électrons qui lie les noyaux de 2 atomes de carbone, se sépare de telle sorte qu'un é reste sur chaque noyau; il y a aussi formation de radicaux libres.



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



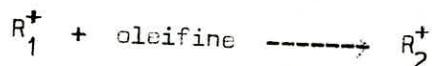
Ce mode de rupture demande une énergie considérable et il ne peut se produire qu'en présence des donneurs de protons H⁺ que sont les centres actifs du catalyseur.

b - Formation de l'ion carbonium

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

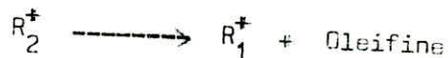


Cette addition est suivie d'un dégagement de chaleur d'autant plus grand que l'addition s'effectue sur un carbone Iaire IIaire. Cela traduit latendance à l'isomérisation et la facilité du cracking des iso-paraffines. L'ion carbonium peut à son tour sajouter à une oléfine pour donner un ion carbonium plus long

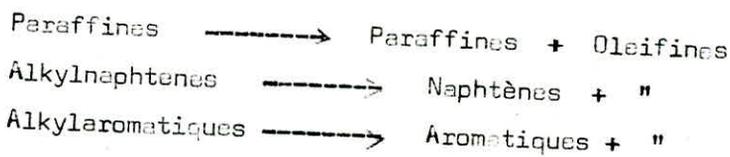


Cette réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Dans le cracking, c'est exactement la réaction inverse qui se produit.



Dans leur forme la plus simple les réactions Iaire se présentent comme suit;

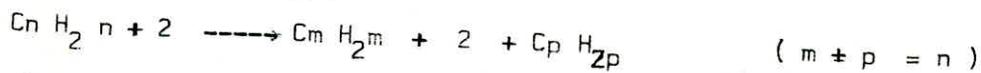


3 - Cracking des séries d'HC

On constate que les HC constituant chacune des séries usuelles se comportent d'une façon assez semblable à l'intérieur de chaque série. Nous examinerons donc séparément chacune d'elles /

a - Paraffines

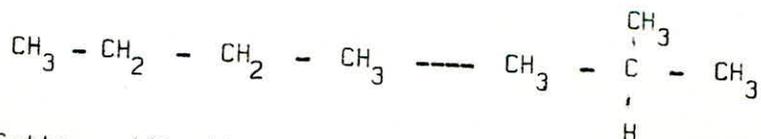
Ces HC se décomposent généralement en 2, formant une nouvelle paraffine plus légère et une oléfine.



- Ils se déshydrogèment (surtout dans les 1^{ères} séries)



- Ils peuvent se isomériser et dans ce cas ils ont tendance à se ramifier.



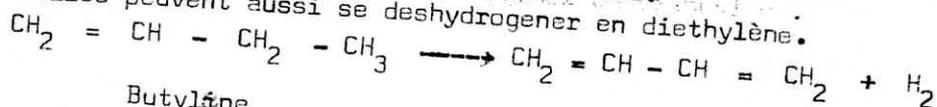
Cette ramification améliore notablement l'indice d'octane.

Beaucoup de réactions secondaires ont lieu au cours des opérations de cracking. Elles tendent généralement à la formation de produits plus lourds que ceux qui ont été formés au cours de la première réaction. C'est ainsi, par exemple, que les oléfines produites peuvent se polymériser ou former un alkylat par association avec un HC paraffinique.

b - Oléifines

Elles sont formées essentiellement par le cracking des paraffines. L'effet du cracking sur les oléfines est surtout de les polymériser et de les dépolymériser.

- Les oléfines légères seront plus facilement polymériser et les copolymériser.
- Les oléfines lourdes se dépolymérisent.
- Elles peuvent aussi se déshydrogéner en diéthylène.



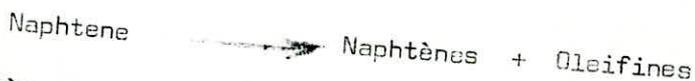
Butylène

Diéthylène

- Les oléfines lourdes se coupent en 2 comme les paraffines.
- On peut avoir comme réaction secondaire, la formation de paraffines par combinaison avec une oléfine de l'hydrogène produit par la réaction précédente.
 - Il est possible également d'obtenir une cyclisation des paraffines et des oléfines en aromatiques.

c - Naphtènes

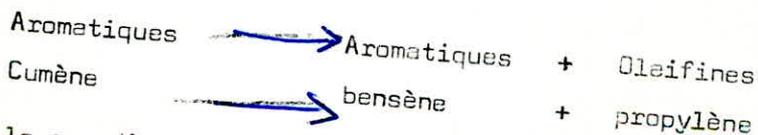
- Les Naphtènes en craquant commencent par se désalkyler et la chaîne droite ainsi détachée se craque à son tour.



- Les naphtènes se déshydrogèneront assez facilement en présence de certains catalyseurs pour former des aromatiques.
- Les bruts naphténiques donnent par cracking de bons rendements en essence.

d - Aromatiques

La principale réaction de cracking des aromatiques est une désalkylation est éventuellement la condensation en HC polycycliques de poids moléculaire plus élevés.



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

Conclusion

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

Les paraffines et les oleifines sont les plus faciles à craquer, viennent ensuite les naphthéniques et enfin, les aromatiques extrêmement difficiles à craquer.

4 - Mécanisme du cracking catalytique

La 1^{ère} étape est la formation d'un coin carbonium par addition d'un proton à une oleifine.



ou par deshydrogenation d'un alcane



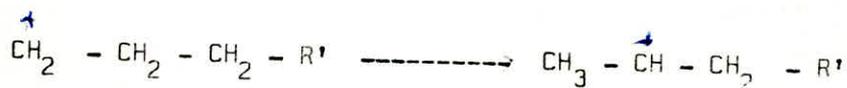
La 1^{ère} réaction est plus favorisée ce qui montre l'instabilité des oleifine lors du cracking catalytique.

L'ion carbonium formé se decompose à son tour selon une coupure en B par rapport au carbone porteur du (+).

C'est seulement un déplacement *d'électrons*



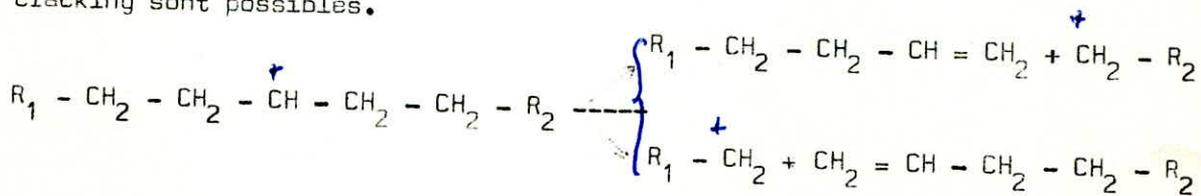
Ce dernier ion subit à son tour un reanagement par migration d'un hydrogène et conduit à un ion carbonium II^{aire} plus stable.



La suite du mecanisme n'est que la repetition de ce processus jusqu'à ce que la chaine sont suffisamment courte pour que la coupure en B ne puisse plus se faire l'intenuption de la chaine à lieu par formation d'une oleifine à partir de l'ion carbonium.

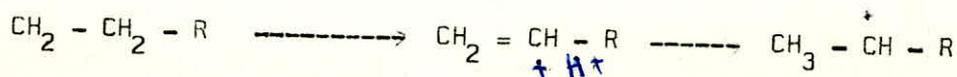


Deux ou plusieurs positions B peuvent exister et deux ou plusieurs reactions de cracking sont possibles.

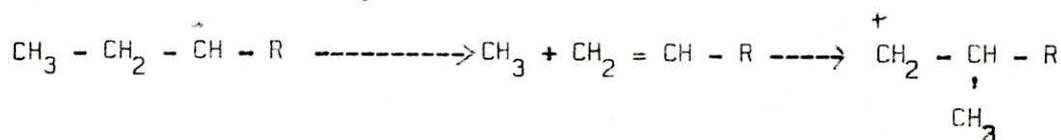


L'ion carbonium subit ensuite des transformations :

a) La position de la charge sur le squelette change avec oleifine intermediaire et formation d'un proton.



b) Le squelette change encore avec oleifine intermediaire et formation d'un ion carbonium methyl.

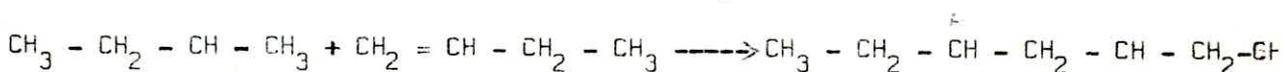


Ce type de reaction est responsable de la plupart des reactions n - paraffines \longrightarrow iso paraffine et se trouve par consequent en partie responsable du haut NO de l'essence.

Formation de coke

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

Les oleifines de bas poids moleculaires, formées durant le cracking, sont polymerisées, les polymères sont condensés pour former des naphènes qui sont alors deshydrogénés en aromatiques.



Celui ci donne $(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}^+$ qui est ensuite deshydrogène pour donner le para xylène.

Les mono aromatiques sont condensés ensuite pour former les poly - aromatiques qui à leur tour se condensent en coke.

Des observations aux R - X ont montré que le coke est constitué de structure aromatique condensées et arangées en graphite disordonné

5 - Consideration thermodynamiques et cinetiques

a - Considerations thermodynamiques

Thermodynamiquement, le cracking est possible à partir de 250°C. Pratiquement, pour atteindre des rendements elevés en benzène, il faut operer à 400 - 500 °C. En elevant la temperature à 700 - 800°C l'importance de la transformation en HC legers augmente. Entre 800 - 1000°C on obtient essentiellement des HC gazeux. Entre 1000 - 1200 on arrive à la destruction totale des HC en carbone et hydrogène.

Le cracking consiste en la rupture d'une liaison C - C et eventuellement de la liaison C - H (deshydrogenation).

. Dans les alcanes la rupture C - C necessite 63 Kcal/mole et la rupture C - H necessite 96 Kcal/mole. Donc la 1^{ere} est favorisée. En consequence, des les alcanes, le cracking l'emporte sur la deshydrogenation du point de vue vitesse.

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

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

b - Consideration cinétiques

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

Les modes essentiels d'activation sont l'activation thermique et l'activation catalytique.

L'activation catalytique permet de diminuer la hauteur de la barrière du potentiel ce qui permet de fournir beaucoup moins d'énergie.

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

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

Dans notre cas, on ne peut pas parler du point de vue cinétique de réaction, avec ordre déterminé.

Ce sont des réactions en catalyse hétérogène et la cinétique propose les équations de la forme.

$$V_c = k \left[\frac{b_a C_a}{1 + b_i C_i} \right]^h$$

k : c^{te} de vitesse, b_a, b_i : coef d'adsorption des corps présents
 C : leur concentration
 h : ordre par rapport au réactif à la surface catalytique.

6 - Influence des différents Facteurs

Le cracking ayant pour but, en règle générale de fabriquer de l'essence à partir de produits plus lourds, on sera amené à considérer comme caractéristique essentielle de l'opération, ce qu'on appelle le taux de conversion. C'est à dire 100 moins le pourcentage en volume de l'huile de recyclage distillant après 221°C. Plusieurs facteurs influent sur le taux de conversion (1).

a - Matière 1^{ère}

En plus des distillats directs de pétrole, atmosphérique ou sous vide, traités ou non, on peut utiliser comme alimentation une coupe Gasoil lourd venant d'une unité de cokéfaction thermique ou bien un gasoil venant d'une unité de desasphaltage.

La qualité d'une alimentation peut se résumer à la capacité de produire beaucoup d'essence et peu de coke. Les naphthéniques répondent à cette définition, les paraffiniques sont moins bien placés. Mais ces HC peuvent être liés à des noyaux aromatiques qui eux donnent du coke.

Une analyse n d M permet de déterminer la façon dont sont répartis les atomes de carbone entre saturés et aromatiques ceux combinés à l'état naphthénique ou paraffinique.

Une alimentation est d'autant plus réfractaire que son poids moléculaire est faible c'est à dire, en gros, que son point d'ébullition moyen est faible. D'autre part une coupe trop large ou mal fractionnée donne plus de gaz et de coke qu'une coupe étroite.

Plus la teneur en noyaux aromatiques est élevée, plus l'alimentation est réfractaire, plus elle donne de gasoil, de résidus et de coke.

Les paraffines sont de qualité variable suivant leur degré d'isomérisation; Elles produisent les gaz et l'essence légère. Elles augmentent la tendance à former du coke et des gaz la production d'essence est augmentée lorsque la teneur en paraffines de la fraction saturée diminue alors que la teneur en naphthéniques augmente.

Le NO de l'essence diminue également lorsque le point d'ébullition augmente. Une teneur en naphthéniques élevée dans la fraction saturée est favorable au NO

b - Température

De l'ordre de 425 à 540°C la température a une action accélératrice sur la vitesse des réactions. L'énergie d'activation est de l'ordre de 10 à 15 Kcal/mole et la vitesse de réaction double tous les 80°C environ.

Une augmentation de température est donc favorable à la conversion, la quantité de gaz augmente ainsi que leur caractère oléifinique. Le NO de l'essence aussi augmente légèrement si on élève la température du réacteur, la conversion étant par ailleurs constante, le rendement en essence diminue au bénéfice du rendement en gaz et le rdt en coke diminue. On voit que l'élévation de température a comme effet net de diminuer l'essence et d'augmenter les gaz.

c - Pression

La pression de marche ne dépasse généralement pas l'atmosphère.

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

d - Durée du cracking

C'est la durée de contact avec le catalyseur à la température de réaction.

Elles exprime par la vitesse spatiale qui est le rapport du volume liquide dHc exprimé dans les conditions normales passant dans la zone de réaction pendant l'unité de temps, au volume de cette zone de réaction. C'est un facteur très important qui caractérise à la fois le temps de séjour et la quantité de catalyseur rencontré par kilogramme d'alimentation.

C'est ainsi que plus la VVH est faible, plus la conversion est grande.

la VVH varie de 0,7 à 3,5

$$\text{Vitesse spatiale} = \frac{\text{Vol dHc charge/h}}{\text{Vol de cataly des le reacteur}} = \text{VVH}$$

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

Pour les charges légères, une plus grande sévérité est nécessaire par suite de leur nature réfractaire aux réactions de cracking donc on utilise de faibles vitesses. Par contre les vitesses élevées sont réservées au stock qui craquent facilement et aussi parce que des contacts prolongés avec le catalyseur donnent dans ce cas de grands dépôts de coke.

e - Catalyseur

L'introduction de catalyseur dans le cracking des HC modifié profondément le mécanisme de rupture des liaisons entre atomes de carbone le catalyseur augmente aussi la vitesse de réaction permet d'abaisser la sévérité des réactions, de favoriser ainsi certaines réactions secondaires.

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

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

Un catalyseur synthétique contenant 10 à 25 % d'alumine possède quand il n'a pas encore servi une surface extrêmement grande 600 - 800, 2/g et le volume de pore atteint 0,6 à 0,8 cm³/g.

Ces caractéristiques varient rapidement lorsqu'il est utilisé. Sous l'influence de la température, de surface et son volume de pore diminuant son acidité décroît ainsi que son activité. Porté au delà de 900°C la structure cristalline s'effondre et perd son activité.

La désactivation du catalyseur est d'autant plus rapide que son activité est grande. Il semble que pour un catalyseur frais le plus grand part de la désactivation est causée par la température élevée au cours de la combustion du coke en quantité importante sur le catalyseur très actif. En plus de la température et de la vapeur d'eau, les bases minérales et organiques (composés de S et N) désactivent le catalyseur l'azote basique neutralise l'acidité des centres actifs.

Le Fer, le vanadium, le cuivre, le Nickel présents à l'état combiné et en quantités infinitésimales dans l'alimentation contrarient l'action catalytique en favorisant les réactions de déshydrogénation et de condensation au détriment de l'essence.

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

L'action catalytique est déterminée par deux facteurs :

Le nombre total de sites actifs et le type de réaction provoquée par ces centres.

Sur un gasoil on a montré que le catalyseur qui donne le meilleur rendement en essence lui donne aussi l'indice octane le plus bas.

La silice alumine donne le meilleur NO et la silice magnésique le meilleur rendement. La terre naturelle activée donne des résultats intermédiaires des deux systèmes précédents.

Le bas prix de la terre naturelle et la bonne répartition des produits obtenus font que de nombreux raffineurs l'ont adoptée.

A l'heure actuelle les catalyseurs synthétiques sont utilisés presque exclusivement et on obtient avec eux une meilleure distribution des produits et une meilleure activité.

Ils vieillissent moins vite et supportent mieux la température.

Les catalyseurs de craquage catalytique.

Les catalyseurs silice-alumine se divient en deux groupe :
 Ces catalyseurs naturels et les synthétiques (le Tableau 1)

Composition de quelques catalyseurs

	Bentonite naturelle	Lit mobile		lit fixe Synthétique
		Hallosyte	Synthétique	
Composition (% poids)				
$S_i O_2$	74	53	87	86
$Al_2 O_3$	18	46	12	12
MgO	5	-	-	-
Ca O	3	0,4	-	-
$Na_2 O$	0,3	0,1	0,15	0,2
$Fe_2 O_3$	2,0	0,2 - 0,6	0,2 - 0,6	0,1
Perte de poids à 870°C	8,5	-	2,5	2,0
Surface (m ² /g)	276	164	440	300
Poids spécifique vrai	2,6	2,72	2,32	2,4
Porosité (% en poids)	48	48	53	57
porosité (angström)				
Diametre moyen des porés (angström)	53	75	44	82

7 Realisation industrielles

Fluid catalytic cracking (F.C.C)

* Application : Pour convertir les coupes lourdes en :

- essence à NO élevé
- coupes petrochimique
- coupe à chauffage et Diesel
- L P G
- Aromatique B T X.

* Charges : Alimentation particulières allant des naphthas aux coupes de distillation?

* Productions

- Conversions (90 % Vol)
- essence de butanise (70 % Vol)
- coupe lourde (10 % Vol)
- Gaz (22 % Vol)
- Coke (6 % Poids)

b - Airlift T C C

* Application : Utilisé pour produire de l'essence de haute qualité. Pour sélectionner les coupes de fuels.

Pour réduire les fuels résiduels.

* Charge : Toutes les gammes de Gasoil (Vierges ou toutes) sont employées et parfois un brut peut être chargé.

* Produit : essence à NO élevée les fuels de chauffage sont maximisés.

* Production :

Conversion 80 % Vol
essence 64 % Vol
Light et heavy cycle 17 et 3 % vol
Coke 4 % Poids
Gaz 30 % vol.

c Houdriflow

* Application : Pour la production de carbureateur et d'essence moteur à NO élevé.

Les catalyseurs dans le procédé T.C.C

Le procédé T.C.C (Thermoform catalytic cracking) à lit mobile et marche continue ^{utilise} toutes une variété de catalyseurs allant des leilles de 3 mm de diamètre aux particules cylindriques de 6 à 7 mm de long et 2 à 3 mm de diamètre. Ces catalyseurs peuvent être aussi bien naturels que synthétiques (Tableau ci dessous)

Propriétés physiques et chimiques comparées des catalyseurs.

Composition chimique (% Poids)	Catalyseur Synt. (avant)	Catalyseur Natu. TCC	Bentonite	Kaolin	Cat Synthétique Fluid	cat-naturel Fluid.
SiO ₂	90	53	74	52	74	74
Al ₂ O ₃	9,7	46	18	46	25	17
Ge ₂ O ₃	0,15	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0,04	0,40	1	0,40	0,10	2,3
MgO	-	-	4	-	-	4,3
Ca O	-	0,40	2	-	-	2,2
Surface active (m ² /g)	250	150	280	90	450	380
Densité varie (g/cm ³)	2,4	2,54	2,60	2,57	2,25	2,25
Volume des pores (cm ³ /g)	0,40	0,35	0,48	0,43	0,90	0,28
Dimension moyenne des pores (angströms)	60	95	53	220	65	30

* Charge Elle se compose de l'accumulation de toutes les coupes lourdes. Toutes les fractions de brut allant des naphthas à l'asphalte de pénétration sont traités avec les mêmes facilités.

* Production De très bons rendements en essence moteur avec un NO recherche 88 - 95.

Des conversions de 90 % ont été atteintes avec relativement peu de coke en opérations commerciales. Pour les simples passes les conversions sont de 50 - 60 %.

Le Houdinflow se distingue par :

- La facilité opératoire au dessus et au dessous des conditions normales.
- Les prix de l'opération relativement bas?
- + La grande activité du catalyseur.
- La flexibilité sur les charges et les taux de conversion.

d Flexicracking.

* Application : Il s'applique à la conversion catalytique d'une grande variété de brut, de gasoil, d'huiles desosphaltées, en produits à bas poids moléculaires comme les oleifines, les essences à NO élevé, les distillats moyens et d'autres produits encore.

Variables opératoires des procédés principaux.

Chaque procédé a ses caractéristiques propres tout du point de vue de la circulation du catalyseur que des conditions opératoires. Chaque type de procédé est capable d'ajustement dans ses conditions de marche, de sorte que le but recherché soit atteint (Tableau cidessous)

Variables opératoires tous les principaux procédés.

	HOUDRY LIT FIXE	T.C.C.	HOUDRIFLOW	FLUIDE
Réacteur : Temperature (°C)	450 - 485	415 - 510	455 - 495	475 - 525
pression (g/cm ²)	490 - 2100	700 - 1100	200 - 500	350 - 1400
Régénérateur : temperature (°C)	455 - 485	515 - 550	370 - 595	565 - 620
pression (g/cm ²)	1400 - 3500	A T M	A T M	350 - 700
Catalyseur : forme	comprimés	comprimés	comprimés	poudre
Rapport C/HC	-	2,6 - 6	3 - 7	3 - 10
Vitesse spatiale V,V,H(volume)	0,75 - 1,5	0,8 - 3,5	1,5 - 4	2 - 30

IV Methodes physiques et empiriques de mesures et d'analyses

1 - Evaluation des propriétés des catalyseurs

Les caractéristiques morphologique internes d'un catalyseur sont :

- La surface spécifique
- La distribution des pores
- La densité du squelette solide ou densité structurale ou encore réelle
- La densité du grain ou densité apparente
- Le volume poreux total

1-1 Determination de la surface spécifique et de la distribution des pores

• Définition

L'aire spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle s'exprime en m^2/g

• Principe

La méthode utilisée est basée sur la théorie de BET (Brunauer, Emmett, Teller) Il s'agit de faire adsorber un gaz, à une certaine pression, sur la surface du catalyseur - La caractéristique principale de cette adsorption est que la desorption se fait à la température d'adsorption .

Pour pouvoir calculer la surface spécifique on considère que la surface du catalyseur est recouverte d'une couche monomoléculaire on écrit :

$$S = \frac{a \cdot v_m}{v_m} N$$

ou a : Aire de la molécule adsorbée

v_m : Volume de la monocouche

v_m : Volume molaire

N : Nombre d'Avogadro

Le volume de la monocouche, v_m peut être déduit de l'isotherme d'adsorption qui s'exprime sous forme linéaire .

$$\frac{P}{V_m(P_0 - P)} = \frac{aP}{P_0} + b$$

En traçant $\frac{P}{V_m(P - P_0)} = f(P/P_0)$ et à l'aide de la donnée a l'origine b et de la pente a on obtient $V_m = \frac{1}{a + b}$.

La precision de la mesure depend du nombre de points utilisés, le gaz employé étant l'azote $a = 16,2 \text{ \AA}^2$.

Afin d'effectuer des mesures correctes il est commode de travailler à la temperature de l'azote liquide et a $P_0 = 1 \text{ atm}$

1-2 Determination des densités et du volume de pore

a - Densité structurale ou vraie

Deux methodes nous permettent de determiner la densité structurale mais nous ne decrirons qu'une seule -

. Picnometrie en phase liquide .

Elle est utilisée notamment pour les poudres .

On place dans un picnometre de volume V , un poids W de l'échantillon et on remplit le picnometre d'eau ou d'un autre liquide - On place le picnomètre dans une etuve sous vide afin de degager l'échantillon

La densité structurale serait calculée de la manière suivante :

$$d_s = \frac{W}{V_r} = \frac{\text{Poids de l'échantillon}}{\text{Volume reel de l'échantillon}}$$

avec $V_r = V_{\text{Total}} - V_{\text{eau}}$.

Dans le cas de la bentonite le liquide utilisé est soit du benzène ou du toluène.

b - Densité de grain et volume poreux

Il existe également deux methodes, l'une à l'eau et l'autre au mercure.

. Picnometre au mercure

L'échantillon préalablement séché et si nécessaire calciné, est introduit dans une fiole de volume V_E dans laquelle on fait le vide de manière à évacuer l'air contenu dans la fiole et dans les pores, Puis on ajoute un volume V_{Hg} de mercure connu, sous pression atmosphérique.

Le mercure ne peut pas pénétrer dans des pores de diamètres inférieurs à 10 μ donc le mercure ne remplit que l'espace entre les grains de l'échantillon.

La densité s'obtient comme suit

$$d_g = \frac{W}{V_E - V_{Hg}} \quad (\text{Poids de l'échantillon})$$

$$V_E - V_{Hg} \quad (\text{volume apparent de l'échantillon}) .$$

Le volume poreux total peut s'exprimer par l'expression suivante

$$V_{PT} = \frac{1}{d_g} - \frac{1}{d_s} \quad \text{en cm}^3/\text{g}$$

. Picnometre à l'eau

Elle est très utilisée dans le cas d'échantillons destinés au système fluide.

La détermination du volume poreux est basée sur la propriété qu'ont les particules de s'agglomérer dès que la totalité du volume poreux a été rempli par l'eau sous l'effet des forces de capillarité .

L'opération pour être reproductible doit se dérouler dans des conditions standardisées .

Le volume poreux total et la densité de grain s'expriment par les formules suivantes

$$V_{PT} \text{ (cm}^3/\text{g)} = \frac{\text{volume d'eau nécessaire à la prise en masse}}{\text{Poids de l'échantillon}}$$

$$d_g = \frac{W}{V_s + V_{PT}}$$

2 - Evaluation des propriétés de la charge et des produits

2.1 Determination des grandeurs physique

. Densité

C'est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température t au poids du même volume d'eau à la température standard

$$d_4^{20} = \frac{\text{Poids d'un volume de produit à } 20^\circ\text{C}}{\text{Poids du même volume d'eau à } 4^\circ\text{C}}$$

Dans les pays anglosaxons, on emploie la "specific Gravity" qui est la densité d'un produit à 60°F ($15,56^\circ\text{C}$) par rapport à l'eau à la même température.

Aux U S A on emploie aussi les degrés A P I (American Petroleum Institut)

$$^\circ \text{ A P I} = \frac{141,5}{\text{Sp Gr } 60} - 131,5$$

La détermination de la densité se fait avec un densimètre gradué et muni d'un thermomètre .

Cette méthode donne des densités avec trois décimales

Pour avoir une plus grande précision on peut utiliser des picnomètres ou la balance de précision équipée d'un plongeur .

. Point d'aniline

C'est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles .

Il est en relation avec l'aromaticité du produit et entre dans les formules de caractérisation des différentes propriétés .

c - Masse moléculaire

On peut l'obtenir de plusieurs manières mais on ne retient que deux méthodes .

. Formule de Robert

C'est une relation entre l'indice de réfraction n_d^{20} , la densité d_4^{20} et le point d'aniline .

$$M = 1705,45 n_d^{20} + 792,93 d_4^{20} + 4,553 PA - 3287$$

. Formule de Hersch .

C'est une relation entre l'indice de refraction et la temperature d'ébullition .

$$\log_{10} M = 0,00 1978 T (^{\circ}C) + 1,9 394 + \log_{10} (2,15 - n_d^{20})$$

d . Facteur de caracterisation Kuop

La valeur de H/C caracterise un hydrocarbure au même titre que la densité .

Des chercheurs ont essayé de trouver une relation qui concorde au mieux avec les courbes expérimentales de densité en fonction de la température : c'est le facteur de caracterisation Kuop .

$$Kuop = \frac{\sqrt[3]{V T (^{\circ}R)}}{Sp Gr \frac{60}{60}}$$

T : Temperature d'ébullition en degres Roukine

Kuop = 13 : paraffines normales et iso

Kuop = 12 : Hydrocarbures mixtes

Kuop = 11 : Naphtenes ou aromatiques légèrement substitués

Kuop = 10 : Aromatiques purs .

2.2 Methodes empiriques basées sur la connaissance des grandeurs physiques

Ces methodes sont basées sur la connaissance de grandeurs facilement accessibles .

Ces methodes permettent de calculer les pourcentages de carbones aromatiques, naphteniques et paraffiniques ainsi que le nombre de cycles .

a - Methode n d M. (voir annexe)

Elle necessite la connaissance de l'indice de refraction, de la densité et de la masse moleculaire .

Cette methode donne une precision de 1,5 % pour les masses moleculaires superieures à 200 .

d - Methode n d PA (voir annexe)

Elle necessite la connaissance de l'indice de refraction, de la densité et du point d'aniline .

Cette methode est plus precise que la precedente .

c - Methode de Riazi (voir annexe) (31)

Cette methode tient compte de la viscosité des hydrocarbures et fait intervenir l'indice de refraction et la densité. On definit alors un parametre de caracterisation Ri, et suivant la nature de la fraction (lourde ou légère) on definit la τ VGC (Viscosity - Gravity - Constants) pour des masses moleculaires superieures à 200 ou la VGF (Viscosity - Gravity Fonction) pour des masses moleculaires inferieures à 200 .

La connaissance de Ri et VGC ou VGF nous permet alors d'etablir les relations X_p , X_n , X_A donnant la composition des fractions .

2 - 3 Methode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse

a - Generalités

Les methodes chromatographiques sont actuellement les plus importantes parmi celles de l'analyse immediate .

Elles ont pour but de separer les constituants d'un melange plus ou moins complexe, mais on peut egalement leur demander d'identifier chaque constituant ou du moins d'aider à son identification et en fin de determiner quantitativement sa concentration dans le melange analysé .

La separation des constituants est fondée sur la realisation, pour chacun d'eux, d'une suite continue d'équilibres entre deux phases rendue possible grâce à l'adoption de modalités pratiques permettant :

- Immobiliser l'une des deux phases qui est dite "fixe" ou "stationnaire"
- De faire parcourir cette phase par la deuxième qui est dite "mobile" avec une vitesse déterminée .

Chaque constituant "migre" sur la phase stationnaire avec une vitesse qui lui est propre .

Selon la nature de la phase mobile liquide ou gazeuse on parle de chromatographie liquide ou gazeuse .

b Coefficient de partage

La chromatographie en phase gazeuse est caractérisée par le fait que la phase mobile est un gaz appelé "gaz vecteur" -Si on introduit un soluté quelconque en tête de colonne celui ci est poussé par le gaz vecteur et il s'établira en chaque point un équilibre entre la fraction de soluté retenue par la phase stationnaire et celle qui subsiste dans la phase mobile on définit le coefficient (K) de partage comme étant le rapport :

$$K = \frac{\text{Masse de soluté par unité de volume de phase stationnaire}}{\text{Masse de soluté par unité de volume en phase mobile}}$$

c - Méthode d'analyse qualitative

. Méthode des indices de Kovats

La méthode de Kovats permet d'identifier les pics chromatographiques en tenant compte de l'éluion du produit correspondant entre deux alcanes normaux pris comme références

Le système est basé sur la propriété fondamentale suivante :

Le logarithme décimal de la distance de rétention réduite d'_r des paraffines normales est une fonction linéaire du nombre "Z" d'atomes de carbone

$\log d'_r = a Z + b$. $Z \gg 5$ à température constante
par définition :

- L'indice de Kovats I d'un alcane normal est égal à $100 Z$ quelles que soient la phase liquide et la température.

- L'indice de Kovats I d'un composé quelconque i élué entre deux alcanes normaux à Z et Z + 1 atomes de carbones est le nombre défini par

$$I = 100 Z + 100 \frac{\log(d'_r)_i - \log(d'_r)_Z}{\log(d'_r)_{Z+1} - \log(d'_r)_Z}$$

Il dépend de la température et de la nature de la phase car la pente "a" de la droite $\log(d'_r) = aZ + b$ varie avec les deux facteurs

La méthode consiste à porter $\log(d'_r)$ en fonction de I d'une part, et I en fonction des températures de bullition d'autre part, ce qui permettra de donner un nom aux constituants

Méthode de l'étalon interne

Elle consiste à injecter le produit pur soupçonné dans l'échantillon considéré. L'allongement du pic confirme la présence de ce produit.

d - Méthode d'analyse quantitative

Elle est basée sur le calcul de l'aire des pics pour avoir le pourcentage de chaque hydrocarbure présent dans la fraction étudiée. Ceci en faisant deux hypothèses très importantes mais pas toujours vérifiées.

- La concentration de chaque constituant est donnée en pourcentage poids.

- Tous les hydrocarbures repondent de la même façon quand ils passent sur le détecteur

l'air du pic est proportionnelle à la concentration du soluté

$$m = kA.$$

où m : masse de soluté ayant traversé le détecteur

A : Aire du pic

k : Facteur de proportionnalité propre au détecteur vis à vis du constituant et de la sensibilité de l'enregistreur.

2 - 4 . Détermination des indices d'octane

Par définition le NO du mélange n- heptane et i - octane est donné par

$$NO = NO_1 X_1 + NO_2 X_2 .$$

ou X_1, X_2 : Fractions volumiques du nC_7 et iC_8
dans le mélange

$NO_1 = 0$ pour le nC_7 pur

$NO_2 = 100$ pour le iC_8 pur

D'une manière générale le NO d'un mélange est donné par

$$NO = \sum_i NO_i X_i$$

on peut estimer le nombre d'octane de chaque fraction ..

I Préparation des catalyseurs

1 - Nature de la bentonite utilisée

La bentonite que nous avons utilisée est une bentonite Algérienne provenant du gisement de Maghnia.

Cette bentonite est appelée : " Rousselle".

Ces principales caractéristiques sont :

. Composition chimique moyenne

S_iO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Ca O	Mg O	Na_2O	K_2O	MnO	P_2O_5	Fe O	P.A.F
59,24	19,74	1,77	0,90	0,73	4,91	1,50	0,76	0,02	0,02	0,14	10,22

Cette composition nous a été communiquée par le laboratoire de Recherches de la SONAREM à BOUMERDES.

. Densité

Après avoir effectué trois séries de mesure sur la densité structurale nous avons retenu la valeur moyenne suivante : $d = 1,972$.

La méthode utilisée est la pycnométrie au benzène.

2 - Elaboration des échantillons

La bentonite est extraite du gisement sous forme de blocs plus ou moins gros. Ces blocs sont réduits dans un mortier, la poudre obtenue est tamisée pour ne retenir que les particules dont le diamètre est inférieur à 0,1 mm. Les particules grosses sont de nouveau broyées et tamisées.

3 - Méthodes d'activation

Dans le but d'éliminer certaines impuretés et d'augmenter la surface spécifique, on procède à diverses activations. Dans notre cas nous avons fait une activation thermique à une température de 500°C, et une activation acide, à l'acide sulfurique.

. Activation thermique

On dilue 200g de bentonite dans l'eau de façon à obtenir une pâte homogène. Cette pâte est ensuite transformée en granulés de 2 à 3 mm de diamètre par passage de la pâte à travers une passoire.

Ces granulés sont séchés dans une étuve à 110°C jusqu'à poids constant, ensuite ils sont réduits à des longueurs de 4 à 5 mm environ (1,5 fois le diamètre).

Les petits cylindres obtenus sont placés dans un four à 500°C pendant une durée de huit (8) heures au minimum pour augmenter leur résistance à l'attrition

. Activation acide

On mélange 150g de bentonite à 800 ml d'acide sulfurique à 10 % en poids, on agite de façon à homogénéiser le mélange.

A froid le contact bentonite-acide dure 72 heures. Une agitation aussi fréquente que possible est demandée. Au bout des 72 heures, on filtre le mélange et on lave le gâteau obtenu à l'eau distillée, on filtre de nouveau et on lave. Cette opération de lavage et de filtration est répétée plusieurs fois jusqu'à élimination des ions $SO_4^{=}$. La pâte finale est transformée en granulés de la même manière que pour l'activation thermique et ces granulés sont mis au four à 560°C pour acquérir une certaine dureté.

4 - Caractéristiques des catalyseurs

Les propriétés examinées et les méthodes mises en œuvre sont les suivantes:

- Isothermes d'adsorption et surface spécifique
- Rayon de pore
- densités, structurale et apparente.

. Les surfaces spécifiques ont été mesurées par la méthode B.E.T (voir annexe). Les calculs intermédiaires sont donnés par les tableaux (a,b) et les droites transformées des équations B.E.T sur la figure 1.

Le tracé des droites B.E.T permet la déduction de V_m qui est le volume adsorbé pour la formation d'une couche monomoléculaire couvrant toute la surface du solide.

. Les rayons moyens de pore : Sont déterminés en supposant que :

- les pores sont cylindriques et de même rayon
- La surface externe du solide est négligeable devant la surface interne (hypothèse de DEBOER). Ceci est correct car la surface externe n'excede pas 5 % de la surface interne.

S'il existe n pores on peut écrire

$$V_p = r^2 h \cdot n$$

$$S = 2 r h \cdot n$$

ou r : rayon de pore

h : hauteur du pore

V_p : volume des pores

S : surface des pores

Tableau a

SURFACE AREA DATA AND COMPUTATION SHEET

Sample Identification Benzonite... (yellow) Date 20/5/81
 Station Flask No II Outgas Temp. 120°C Outgas Time ~360 Min
 W_1 19.489 g H_1 456.70 mm Hg X_1 124.85 ml P_s 203.50 mm Hg
 W_2 17.479 g H_2 120.15 mm Hg X_2 X ml P 114.10 (mm Hg)
 W_s 2.01 g T_s 77.525 °K V_d 25.73 ml S 13.8 Å²

$$T_i = \frac{307.2 + T_s}{2} = \frac{307.2 + 77.525}{2} = 192.3625 \text{ °K}$$

$$V_s = \frac{T_s}{H_2} \frac{V_d (H_1 - H_2)}{307.2} - \frac{3.65 H_2}{T_i} = \frac{77.525}{120.15} \frac{25.73 (456.70 - 120.15)}{307.2} - \frac{3.65 \cdot 120.15}{192.3625} = 16.717 \text{ ml}$$

$$A = \frac{0.001169 (V_d + X)}{W_s} = \frac{0.001169 (25.73 + 124.85)}{2.01} = \frac{0.098}{0.015}$$

$$B = \frac{0.3593 V_s}{T_s W_s} + \frac{1.311}{T_i W_s} = \frac{0.3593 \cdot 16.717}{77.525 \cdot 2.01} + \frac{1.311}{192.3625 \cdot 2.01} = 0.042$$

$$C = \frac{0.3593 V_s a}{W_s T_s} = \frac{0.3593 \cdot 16.717 \cdot a}{2.01 \cdot 77.525} = 4.39 \cdot 10^{-6}$$

$$S_w = \frac{0.2687 S}{(\text{slope} + \text{intercept})} = \frac{0.2687 \cdot 13.8}{(0.015 + 0.042)} = 44.5 \text{ m}^2/\text{g}$$

X	P ₁	P ₂	P _e	P ₁ -P ₂	P ₂ -P _e	P ₂ ² -P _e ²	AxD	BxE	CxF	V _a /W _s	V	x	y
										G-H-J	$\frac{V_a}{V}$	$\frac{P_2}{P_s}$	$\frac{x}{V(1-x)}$
1	182.22	0	182.72	62.72	3871.32	16.959	2.613	0.017	14.329	14.329	0.306	30.77	
2	186.30	62.22	191.20	22.08	3259.76	2.868	0.927	0.014	1.927	16.256	0.414	43.46	
3	193.68	102.80	193.88	14.50	3667.95	2.908	0.819	0.016	2.075	18.331	0.510	56.78	
4	203.04	141.61	203.80	77.61	3965.45	2.724	0.733	0.017	1.968	20.299	0.597	72.98	
5	236.26	196.26	221.41	196.00	12.85	3185.54	2.940	0.559	0.014	2.387	22.686	0.660	85.56

Tableau b

SURFACE AREA DATA AND COMPUTATION SHEET

Sample Identification: Bentonite activée à Kaoude (1050g) Date 10/15/81

Station ENP Flask No. 1 Outgas Temp. 120 °C Outgas Time 360 Min

W_1 23,152 g H_1 470,2 mm Hg X_1 124,85 ml P_s 205,5 mm Hg
 W_2 21,052 g H_2 130,29 mm Hg X_2 X ml a $11,4 \cdot 10^{-5}$ (mm Hg)⁻¹
 W_s 2,01 g T_s 77,525 °K V_d 25,73 ml S 13,8 Å²

$$T_i = \frac{307.2 + T_s}{W_s} = \frac{192,3625}{0,075} \text{ °K}$$

$$V_s = \frac{T_s}{H_2} \frac{V_d (H_1 - H_2)}{T_{307.2}} - \frac{3.65 H_2}{T_i} = \frac{15,469}{0,075} \text{ ml}$$

$$A = \frac{0.001169 (V_d + X)}{W_s} = \frac{0,088 \text{ avec } X_1}{0,075}$$

$$B = \frac{0.3593 V_s}{T_s W_s} + \frac{1.311}{T_i W_s} = \frac{0,039}{0,075}$$

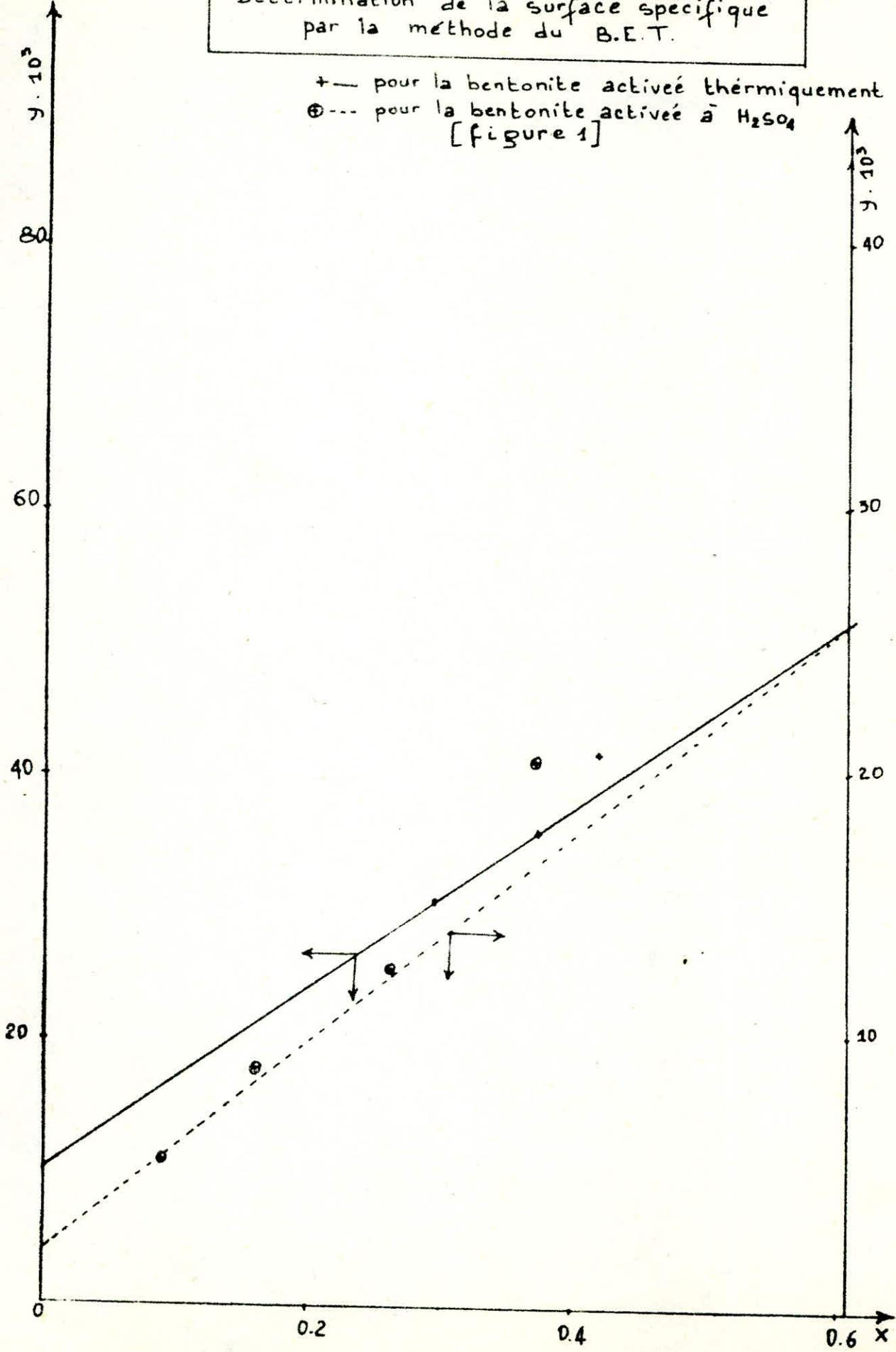
$$C = \frac{0.3593 V_s a}{W_s T_s} = \frac{4,06 \cdot 10^{-6}}{0,075}$$

$$S_w = \frac{0.2687 S}{(\text{solpe} + \text{intercept})} = \frac{21,7}{0,075} \text{ m}^2/\text{g}$$

				D	E	F	G	H	J	V_a/W_s	V	x	y
X	P_1	P_2	P_e	$P_1 - P_2$	$P_2 - P_e$	$P_2^2 - P_e^2$	AxD	BxE	CxF	G-H-J	$\frac{V_a}{W_s}$	$\frac{P_2}{P_s}$	$\frac{x}{V(1-x)}$
	247,61	19,319	0	228,291	19,319	373,224	20,09	0,753	0,0015	19,335	19,335	0,095	5,43
	260,92	33,40	19,319	227,52	14,081	197,336	3,423	0,549	0,0030	2,861	22,196	0,164	8,84
	292,59	50,95	33,40	241,64	17,55	308,002	3,629	0,684	0,0060	2,932	25,128	0,250	13,26
	305,27	76,18	50,95	229,09	25,23	320,489	4,787	0,984	0,0131	3,270	28,918	0,374	20,65
	489,40	104,66	76,18	384,74	28,48	510,333	5,771	1,117	0,0209	4,639	33,557	0,514	
	529,70	128,30	104,66	401,4	23,64	550,774	6,021	0,922	0,0223	5,077	38,634	0,630	

Détermination de la surface spécifique
par la méthode du B.E.T.

+ — pour la bentonite activée thermiquement
 ⊕ --- pour la bentonite activée à H_2SO_4
 [figure 1]



en faisant le rapport V_p/S on deduit un rayon moyen de pore

$$\frac{V_p}{S} = \frac{\pi r^2 h \cdot n}{2 \pi r h n} = \frac{r}{2}$$

soit

$$r = 2 \frac{V_p}{S}$$

En toute rigueur cette équation n'est pas valable (les deux) hypothèses ne sont pas vérifiées).

Une equation qui permettrait d'approcher la distribution des pores est celle de Kelvin en utilisant la branche de désorption.

Dans notre cas, n'ayant pas fait d'isotherme de désorption nous allons utiliser la branche d'adsorption, pour tenter de définir une "repartition" de pores.

L'equation de Kelvin s'ecrit :

$$r = \frac{2 \gamma V_m}{RT \left(\ln \frac{P}{P_0} \right)}$$

avec

- γ : tension superficielle de l'adsorbat
- T : Temperature d'adsorption en °K
- R : Constante des gaz parfaits

	P/P_0	0,1	0,2	0,3	Rayons moyens
Rayons (Å)	Bentonite thermique	162	231	309	234
	Bentonite acide	336	482	644	487

• Les isothermes d'adsorption : sont données par la figure 2.

L'allure de la courbe nous incite à conclure que ça pourrait être des isothermes de type II données par des solides ayant des pores intermediaires.

Le calcul des rayons de pore par la première methode confirme ce resultat.

Figure 2

Adsorption de l'argon

(a): sur la bentonite activée thermiquement

(b): Sur la bentonite activée à l'acide H_2SO_4

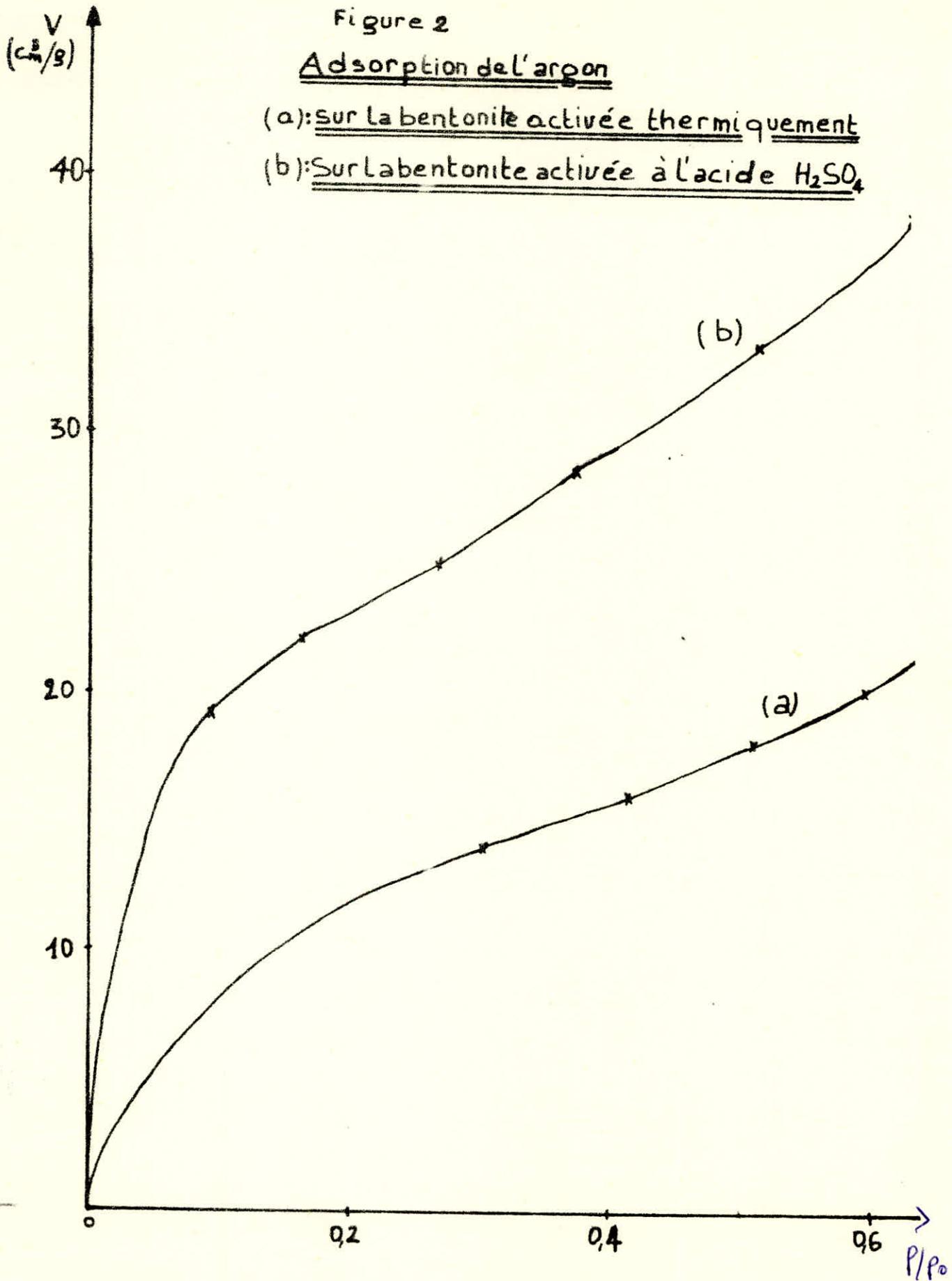


Tableau donnant les caracteristiques des catalyseurs

Cat.	Forme	Diamet (mm)	Long. (mm)	Couleur	Densité app.	Densité vraie	Surf. spec. m ² /g	V _m cm ³ /g	r (Å)
Activé Therm.	Cylindri- que.	2-3	4-5	Beige	0,859	2,435	45	12	340
Activé à l'acide	Cylindri- que.	2-3	4-5	Beige	0,704	2,437	92	25	220

Le tableau montre que la surface spécifique du catalyseur à base de bentonite activée à l'acide est beaucoup plus grande que celle du catalyseur à base de bentonite activée thermiquement. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'acide élimine une plus grande quantité d'impuretés et qu'il provoque un échange de cation par l'intervention de l'ion H⁺.

Une grande surface spécifique correspond à un solide ayant des pores de faibles diamètres, ce qui semble confirmer les résultats trouvés pour les deux rayons. Pour pouvoir affirmer d'une façon certaine la porosité du solide il aurait fallu effectuer une isotherme de désorption.

II - Cracking catalytique

1 - Description de l'appareillage (voir annexe)

L'appareil utilisé est un système de reacteurs jumelés type OL - 105/01 fabriqué en Hongrie par Fokguem. chaque partie de cet appareil est contrôlée indépendamment de l'autre et est constituée d'un reacteur, de deux reservoirs de charge, d'un collecteur de produit et d'un système d'évacuation de gaz.

Les conditions limites de ce système sont :

Temperature = 600°C

Pression = 100 atm

Le volume interne du reacteur est de 250 cm³ et son diamètre de 2,5 cm. Il permet d'utiliser 100 cm³ de catalyseur.

Le reacteur mis en oeuvre pour le cracking catalytique est considéré isotherme, les parties inferieure et superieure sont chauffées electriquement et ces deux temperatures sont contrôlées de façon à maintenir la temperature de la zone centrale constante.

La stabilisation de la temperature n'est atteinte qu'après quatre heures de marche de l'appareil, ce dernier travaillant en continu.

Le chauffage se fait progressivement et une fois la temperature voulue atteinte et le debit liquide réglé, la réaction est déclenchée en ouvrant le circuit liquide qui permet le passage de la charge dans le reacteur ou se produiront les reactions.

2 - Conditions operatoires

Le contenu aromatique et le rapport molaire aromatique paraffine du produit sont des indices clés du cracking catalytique du gas-oil car ils sont directement liés au nombre d'octane du produit.

Des experiences de laboratoires sont effectuées pour examiner les paramètres influant sur le produit et sur sa composition.

2 - 1 Temperature

La temperature a une action accélératrice sur la vitesse des réactions. Le théorie nous permet de choisir le domaine 450 - 525°C.

On prendra 450, 475, 500, 525°C.

2 - 2 Vitesse de réaction

C'est un facteur très important qui agit sur le rendement et la composition du produit. On choisit la quantité de catalyseur constante par litre de produit et la vitesse de réaction.

2 - 2 Pression

La pression de marche ne dépasse généralement pas une atmosphère donc on va travailler à $P = 1 \text{ atm.}$

2 - 3 Vitesse spatiale VVH

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

C'est ainsi que plus la VVH est faible, plus la conversion est bonne et en particulier en essence.

On prend $VVH = 0,75, 1 \text{ et } 2 \text{ h}^{-1}$

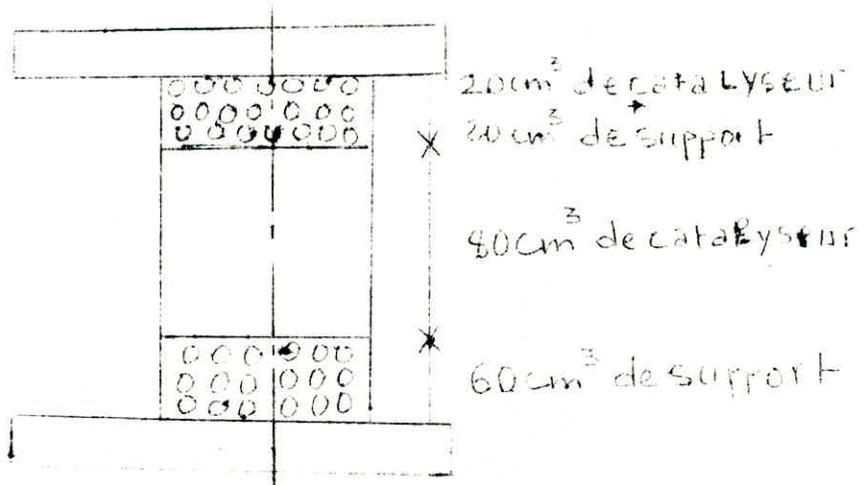
La charge catalytique est de 100 cm^3 . On choisit des débits de liquide de telle manière à obtenir les VVH voulues.

$$VVH = \frac{\text{Débit liquide}}{\text{Volume de catalyseur}} \quad \left(\frac{\text{cm}^3/\text{h}}{\text{cm}^3} \right)$$

D'où le débit = $VVH \times \text{volume de catalyseur.}$

Remplissage du réacteur

Le catalyseur est utilisé avec un support inerte : Aluminium. L'ensemble est placé dans le réacteur comme l'indique le schéma cidessous.



3. Charges utilisées

Pour déterminer les performances d'un catalyseur on utilise des charges simples afin de faciliter l'analyse chromatographique.

Ces charges seront le n-heptane et le cyclohexane pour des raisons de disponibilité bien qu'une charge plus lourde aurait été plus appropriée.

La charge réelle du cracking catalytique est le gas-oil (Fraction lourde) mais ayant un chromatogramme tres complexe, on essaye de représenter cette charge par un modèle simulé ayant les mêmes propriétés que le gas-oil, c'est à dire densité composition (% C_A, % C_p), T_{max}, masse moleculaire. Seule la composition a été respectée car les autres conditions demandent l'utilisation des produits lourds. Un essai est ensuite effectué sur le gas-oil lui même pour voir l'effet du cracking sur sa charge réelle.

A - Charges légères

1 - n heptane

1 - 1 - Caracteristiques

- . Paraffine pure
- . densité $d_4^{20} = 0,683$
- . Indice de réfraction $n_d^{20} = 1,391$
- . Point d'aniline $P_A = 72^\circ\text{C}$
- . Masse moleculaire $M = 100$
- .; Temperature d'ebullition $T_{eb} = 98,4^\circ\text{C}$
- . Facteur de caracterisation $KVOp = 12,80.$

1 - 2 Analyse des produits

L'analyse des produits est faite par deux methodes: la methode n d P A basée sur la connaissance de l'indice de réfraction, la densité et le point d'aniline, et la méthode de chromatographie en phase gazeuse.

La methode ndM n'etant applicable que pour des produits de masses moleculaires superieures à 200, n à pas pu être utilisée.

La methode de Riazi. Daubert (31) donnent dans notre cas des pourcentages négatifs.

Un exemple est donné dans le tableau suivant pour le catalyseur à base de bentonite activé thermiquement.

Temp(°C)	SpG _{r60} ⁶⁰	V ₁₀₀ (CST)	R _i	VGf	% CA	% CN	% Cp
450	0,696	0,55	1,040	0,678	- 5,74	55,52	49,80
475	0,690	0,52	1,043	0,662	- 1,77	42,69	58,81
500	0,692	0,52	1,042	0,670	- 3,07	47,13	48,79
525	0,690	0,54	1,043	0,660	- 2,3	42,57	59,03

Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le cracking de charge légère ne peut donner principalement que des paraffines et des naphthènes: cyclobutane, cyclopropane gazeux, cyclopentane et cyclohexane à très forte tention de vapeur. D'où la valeur négative des aromatiques.

L'analyse chromatographique (C.P.G) est faite sur un appareil du type HEWLET Packard 5720 A dont les caractéristiques sont :

- Colonne : 80/100 AW DMCS SE.30
 - Longueur : 2,44 m
 - Diamètre intérieur : 2 mm
- Detecteur : à catharomètre
- Enregistreur : SEFRAM
- Gaz vecteur : Helium
- Conditions opératoires : Débit d'hélium 20 ml/mn
Pression d'entrée 2 bars
Température de l'injecteur 250°C
Température de colonne 100°C
Température du détecteur 250°C
Vitesse du papier 25 mm/mn.

Cette analyse permet de déterminer la composition pondérale de chaque fraction et de déduire les pourcentages en aromatiques, en naphthènes et en paraffines ainsi que le nombre d'octane et la conversion.

Cette conversion est considérée comme le rapport entre le poids de tous les hydrocarbures formés excepté celui de la charge sur le poids total de tous hydrocarbures.

1 - 3 - Resultats et interpretations

Tous les essais sont effectués à pression atmosphérique, les compositions des produits déterminées par ndPA et CPG sont données par les tableaux 2a et 2b pour le catalyseur à base de bentonite activée thermiquement et par les tableaux 3a et 3b pour le catalyseur à base de bentonite activée à l'acide sulfurique.

1 - 3 - 1 - Catalyseur à base de bentonite activée thermiquement.

On constate que pour une VWH donnée de $0,75 \text{ h}^{-1}$ le pourcentage en aromatiques est généralement nul, la conversion est maximale à température = 450°C puis décroît.

--- DEFINITION DES GROUPES D'HYDROCARBURES ---
-----oOo-----

<u>N° DU GROUPE</u>	<u>COMPOSES :</u>
1	Components eluting before n - butane
2	n - butane
3	Component eluting between n - butane and isopentane
4	Isopentane
5	Components eluting between isopentane and n - pentane
6	n- pentane
7	Components eluting between n-pentane and 2 me-pentane
8	2 and 3 me - pentane and components eluting between 2 and 3 me-pentane
9	Components eluting between 3-me pentane and n-Hexane
10	n - Hexane
11	Components eluting between n-Hexane and benzène
12	Benzène
13	Components eluting between benzene and 2-me-hexane
14	2-and 3- me-hexane and components eluting between 2- and 3 - me - hexane
15	Components eluting between 3-me-hexane and n-hexane and n-heptane
16	N-HEPTANE
17	Components eluting between n-heptane and toluène
18	Toluène
19	Components eluting between toluène and 2- me-heptane
20	2 and 3 - me - heptane and components eluting between 2- and 3- me - heptane
21	Components eluting between 3 me - heptane and n-octane
22	n- Octane
23	Components eluting between n-octane and ethyl benzène
24	Ethyl benzène
25	Component eluting between ethylbenzene and p-xylène
26	p - xylène and m-xylène
27	Components eluting between m - xylène and - o - xylène
28	O - xylène
29	Components eluting after o - xylène up to and including n-nonane
30	Components eluting between n-nonane and n-decane
31	n - decane and components eluting after

--- INDICE D'OCTANE DES HYDROCARBURES ---
---0---

NUMERO DE GROUPE	PRINCIPALES CLASSES DES COMPOSES PRESENTS DANS LE GROUPE	INDICE D'OCTANE
1	C4 Isoparaffines and olefins	103
2	C4 N-paraffin	95
3	C4 Oléfins	85,5
4	C5 Isoparaffins	92,3
5	C5 Oléfins	90
6	C5 n-parraffin	62
7	C5 Oléfins and naphtenes, C6 défins and isoparaffins	92
8	C6 Isoparaffins	74
9	C6 Oléfins	98
10	C6 n-paraffin	25
11	C6 Oléfins and naphtene, C7 Oléfins and isoparaffins	93
12	C6 Aromate	110
13	C6 naphtène, C7 Oléfins, isoparaffins and naphtène	85
14	C7 Isoparaffins	47
15	C7 Oléfins, naphtenes and isoparaffins, C8 Isoparaffin	75
16	C7 n-paraffine	0
17	C7 Oléfins and naphtènes, C8 isoparaffins	73
18	C7 aromatic	120
19	C8 Isoparaffins	106
20	C8 Isoparaffins	25
21	C7 and C8 naphtènes, C9 Isoparaffins	100
22	C8 n-paraffin	0
23	C9 Oléfins, C8 and C9 naphtènes, C9 Isoparaffins	82
24	C8 Aromatic	107
25	C9 naphtènes and isoparaffines	85
26	C8 aromatics	117
27	C9 Isoparaffins and naphtènes	0
28	C8 Aromatics	100
29	C9 naphtènes and n-paraffin	70
30	C9 aromatics, C10 isoparaffins and naphtène	90
31	C9 and C10 aromatics , C10 and C11 isoparaffins and naphtènes	90

Tableau n° 2

Charge : n-heptane

Catalyseur: Bontonite activée thermiquement

VVH = 0,75 h⁻¹

T (°C)	n ₂₀ ^d	d ₄ ²⁰	PA(%)	%CA (ndPA)	%CN (ndPA)	%Cp (ndPA)	%CA (CPG)	%CN (CPG)	%Cp (CPG)
450	1,3856	0,6914	64	0,50	33,55	65,95	0,00	1,46	98,54
475	1,3856	0,6852	66,5	2,63	27,09	70,28	0,00	0,46	99,54
500	1,3856	0,6874	53	5,84	35,27	58,89	0,00	1,69	97,43
525	1,3856	0,6858	59	4,71	31,15	64,14	0,00	0,06	99,94

VVH = 1 h⁻¹

T (°C)	n ₂₀ ^d	d ₄ ²⁰	PA(%)	%CA (ndPA)	%CN (ndPA)	%Cp (ndPA)	%CA (CPG)	%CN (CPG)	%Cp (CPG)
450	1,4890	0,8660	<0	-	-	-	5,96	26,58	67,46
475	1,4560	0,8088	54	21,60	26,04	52,36	6,00	72,20	21,80
500	1,4190	0,7444	57	12,49	28,77	58,74	0,00	4,22	95,77
525	1,3870	0,6852	62	5,50	27,06	67,43	0,00	0,58	99,42

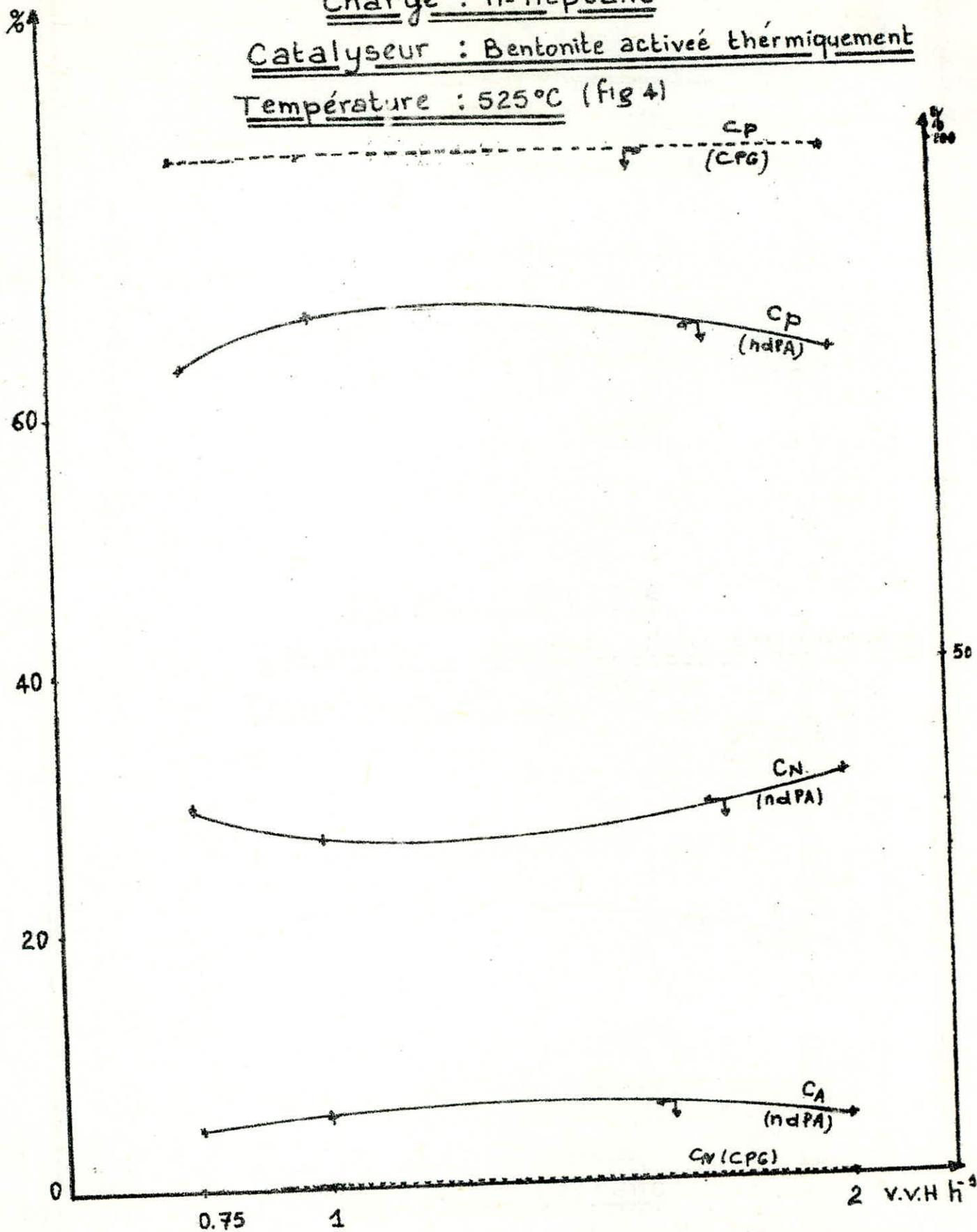
VVH = 2 h⁻¹

T (°C)	n ₂₀ ^d	d ₄ ²⁰	PA(%)	%CA (ndPA)	%CN (ndPA)	%Cp (ndPA)	%CA (CPG)	%CN (CPG)	%Cp (CPG)
450	1,3980	0,7084	56	7,35	32,02	60,63	0,00	0,64	99,36
475	1,3875	0,6850	63	5,80	25,65	68,55	0,00	1,90	98,10
500	1,3869	0,6880	56,5	5,81	32,12	62,07	1,51	1,06	97,43
525	1,3856	0,6860	59	4,63	31,33	64,06	0,00	0,68	99,32

Charge : n-Heptane

Catalyseur : Bentonite activée thermiquement

Température : 525°C (fig 4)



Charge : n-Heptane.

Catalyseur : Bentonite activée thermiquement

V. V. H = 0.75 h⁻¹

(Figure 5)

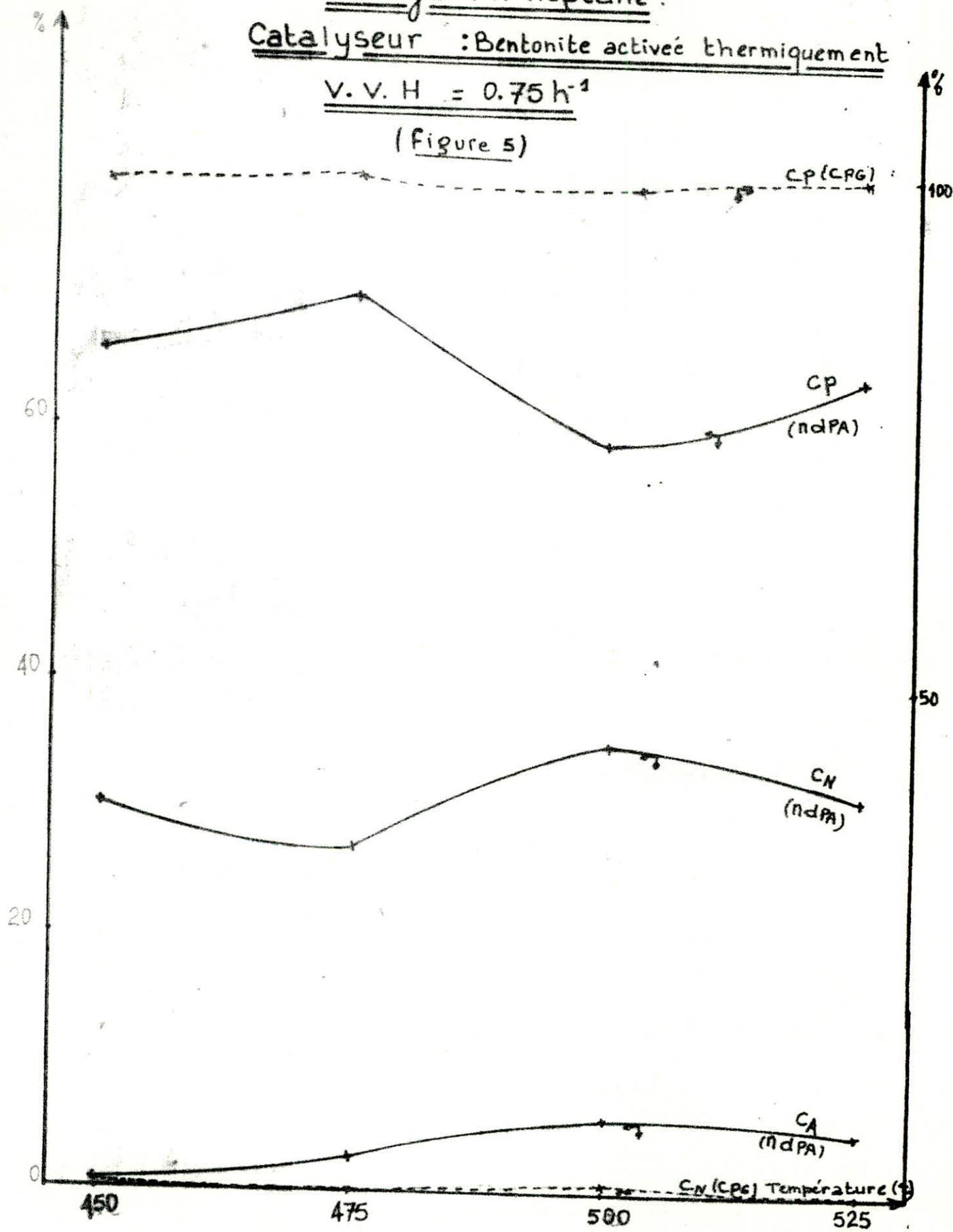


Tableau N°2b

Charge : n-Heptane

Catalyseur: Bentonite activée thermiquement

* V. V. H = 0.75 h⁻¹

Corps identifiés	% Poids			
	450	475	500	525
me-cyclopentane	0.83	0.46	0.22	—
n-heptane	97.02	98.79	97.43	99.24
1 cis, 2 cis, 4-tri-me-cyclopentane	—	0.56	—	—
1 cis, 3-dime-cyclohexane	—	0.19	—	—
cyclopentane	—	—	0.06	0.06
1 trans, 2-diet-cyclopentane	—	—	0.66	—
1 cis, 2, cis 3-tri-me-cyclopentane	—	—	0.76	—
3-3-dime-hexane	0.86	—	—	—
1 cis-3-dime-cyclohexane	0.63	—	—	—
2,6-dime-heptane	0.66	—	—	—
n-hexane	—	—	—	0.54
1,1-dime-cyclopropane	—	—	—	0.16
Nombre d'octane (NO)	2.4	0.8	1.5	0.3
Conversion	3.0	1.2	2.6	0.8

* V. V. H = 2

Corps identifiés	% Poids			
	450	475	500	525
me-cyclopentane	0.64	0.79	0.15	—
2,3-dime-pentane	11.23	2.22	11.53	—
n-heptane	84.64	73.85	78.37	96.89
2,2,3-tri-me-pentane	1.28	—	—	—
3-et-hexane	0.80	—	—	—
2,2,3-tri-me-hexane	0.72	—	0.76	—
4-me-octane	0.67	—	—	—
me-cyclohexane	—	1.11	—	—
2,5-dime-hexane	—	1.90	1.21	0.68
2,3-dime-hexane	—	1.59	—	—
2,2-dime-heptane	—	2.69	—	—
4-et-heptane	—	2.85	—	—
2,2-dime-octane	—	4.91	1.21	—
4-me-nonane	—	8.08	—	—
1 cis, 2 cis, 4-tri-me-cyclopentane	—	—	0.90	0.68
mésitylène	—	—	1.51	—
5-me-nonane	—	—	4.37	—
2-me-pentane	—	—	—	0.41
3-me-pentane	—	—	—	4.35
Nombre d'octane (NO)	11.9	22.4	18.0	2.3
Conversion	15.4	26.1	21.6	3.1

Tableau N°2b (suite)

Charge : n-Heptane

Catalyseur : Bentonite activée thermiquement.

* V.V.H. : 1 h⁻¹

% Poids				Corps identifiés.
450 °C	475 °C	500 °C	525 °C	
0.91	0.98	-	-	me - cyclopentane
51.41	68.09	-	-	n - heptane
2.81	-	-	-	2.2.4 tri-me-pentane
6.05	-	-	-	et - cyclopentane
3.97	-	-	-	3.3 di-me-héxane
19.62	-	-	-	1.cis.2cis-3-trimecpentane
3.43	-	-	-	2me-4-et-héxane
2.33	-	-	-	m - xylène
3.24	-	-	-	3.3 di-et-pentane
2.55	-	-	-	3.4 di-me-3-et-héxane
3.63	-	-	-	tert - butyl benzène
-	0.44	-	-	cyclopentane
-	1.84	-	-	2.3 dime - pentane
-	1.84	-	-	2.2 dime - héxane
-	1.71	-	-	1cis, 2cis-4-tri-me-pentane
-	1.96	-	-	1me (cis ou trans)-3-et-pentane
-	3.18	-	-	3.3 dime - heptane
-	2.82	-	-	4. me - octane
-	6.00	-	-	n. prop - benzène
-	11.14	-	-	5. met - nonane
-	-	0.67	-	2. me - pentane
-	-	13.73	-	2.2 - di-me - pentane
-	-	-	-	3. et - pentane
-	-	1.78	-	2.2.3 - tri-me - pentane
-	-	2.22	-	3. et - héxane
-	-	0.22	0.58	me - cyclopentane
-	-	4.78	-	2.6 - dime - heptane
-	-	1.33	-	3. met - octane
-	-	2.22	-	2.3.6 - tri-me - heptane
-	-	1.33	-	5. me - nonane
-	-	4.00	-	4.3 di-et-cyclohexane
-	-	-	0.97	2.3 - di-me - pentane
-	-	70.71	97.90	n - heptane
-	-	-	0.54	3.4 - di-me - héxane
46.5	23.5	39.0	1.5	NO
48.50	11.10	4.22	0.58	Conversion.

Pour le VVH = 1 les résultats sont meilleurs, la conversion décroît elle aussi avec l'élévation de température. Les structures formées, mises à part les paraffines, sont les naphthènes (cyclohexane).

On forme de même une faible quantité d'aromatiques qui disparaît avec l'élévation de température.

Pour le VVH = 2 la conversion passe par un maximum à $T = 475^{\circ}\text{C}$ (la température devant contribuer à faciliter le cracking).

Globalement la meilleure expérience se situe à VVH = 1 et température = 450°C (voir chromatogramme figure 4b).

Pour une VVH faible il est probable que les réactions de cokéfaction prennent une part importante dans les compositions.

En ce qui concerne les NO on remarque là aussi que la meilleure expérience est celle dont les conditions sont : VVH = 1 et $T = 450^{\circ}\text{C}$, le NO est de 46,5.

Le pourcentage en aromatique étant plus grands à $T = 475^{\circ}\text{C}$ et VVH = 2, n'influe pas dans ce cas sur la valeur du NO puisque nous avons affaire à des molécules légères, de plus branchées ou cycliques les valeurs de NO restent tout de même faibles.

1 - 3 - 2 Catalyseur à base de bentonite activée à l'acide.

Pour toutes les VVH le pourcentage en aromatiques est nul. Le pourcentage en naphthène est nul aussi ou en très faible quantité, exception faite pour VVH = 2h ou en a un pourcentage en naphthène assez élevé à la température de 450°C . Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'à VVH élevée correspond un temps de contact faible, ce qui pourrait éventuellement réduire. L'importance des réactions provoquant la formation de coke.

En ce qui concerne les conversions et les NO, ils sont faibles pour VVH = 0,75 et 1h^{-1} et croissent avec l'élévation de température, ceci pourrait être justifié par le fait que les réactions de cracking sont facilitées à haute température?

A VVH = 2h^{-1} la conversion et le NO sont relativement plus élevés mais de croissent avec l'élévation de température.

La meilleure expérience est obtenue pour VVH = 2h^{-1} et température $T = 450^{\circ}\text{C}$ (voir figure 6b).

Tableau n° 3

Charge : n-heptane

Catalyseur : Bentonite activee à l'acide H₂SO₄

VVH = 0,75 h⁻¹

T(°C)	n ₂₀ ^d	d ₄ ²⁰	PA(%)	%CA [ndPA]	%CN [ndPA]	%Cp [ndPA]	%CA [CPG]	%CN [CPG]	%Cp [CPG]
450	1,3856	0,6816	63	5,32	26,94	68,74	0,00	0,00	100,00
475	1,3850	0,6854	66	2,07	29,92	68,01	0,00	0,28	99,50
500	1,3850	0,6838	63	3,76	28,57	67,67	0,00	0,15	99,85
525	1,3850	0,6802	57	7,35	28,32	64,33	0,00	0,39	99,61

VVH = 1 h⁻¹

T(°C)	n ₂₀ ^d	d ₄ ²⁰	PA(%)	%CA [ndPA]	%CN [ndPA]	%Cp [ndPA]	%CA [CPG]	%CN [CPG]	%Cp [CPG]
450	1,3860	0,6860	66	2,82	27,46	69,72	0,00	0,02	99,98
475	1,3850	0,6814	68	3,32	22,67	74,01	0,00	0,18	99,82
500	1,3850	0,6822	65	3,89	26,48	69,63	0,00	1,58	98,42
525	1,3860	0,6820	57	7,54	28,26	64,20	0,00	0,00	100,00

VVH = 2 h⁻¹

T(°C)	n ₂₀ ^d	d ₄ ²⁰	PA(%)	%CA [ndPA]	%CN [ndPA]	%Cp [ndPA]	%CA [CPG]	%CN [CPG]	%Cp [CPG]
450	1,3823	0,6764	69	2,55	23,82	76,62	0,00	32,71	62,29
475	1,3840	0,6774	62	6,05	25,23	68,72	0,00	0,00	99,98
500	1,3842	0,6798	62	5,13	26,93	67,94	0,00	9,88	97,12
525	1,3845	0,6794	62	5,63	26,13	68,24	0,00	5,93	94,07

Tableau N° 3b

Charge : n-Heptane

Catalyseur : Bentonite activée à l'acide H₂SO₄

* V. V. H = 0.75.

Corps identifiés	% Poids			
	450	475	500	525
n. heptane	100.00	99.50	99.78	99.22
me. cyclopentane	—	0.30	0.15	0.24
2.2.4. tri-me. hexane	—	—	0.07	—
2.3.4. tri-me. pentane	—	—	—	0.45
1-me (cis ou trans)-et. cyclopentane	—	—	—	0.15
Nombre d'octane (NO)	0.0	0.3	0.2	0.6
Conversion.	0.0	0.3	0.2	0.8

* V. V. H = 1h⁻¹

Corps identifiés	% Poids			
	450	475	500	525
n. hexane	0.46	—	—	—
3.3. di-me. pentane.	2.50	0.18	1.58	4.46
n. heptane	7.02	99.50	96.12	94.65
2.6. me. heptane	0.02	—	0.70	0.18
2.2. di-me. hexane	—	—	—	—
2.2.4. tri-me. hexane	—	0.29	1.60	0.71
Nombre d'octane (NO)	2.3	0.4	3.2	4.5
Conversion	3.0	0.5	3.9	5.3

* V. V. H = 2h⁻¹

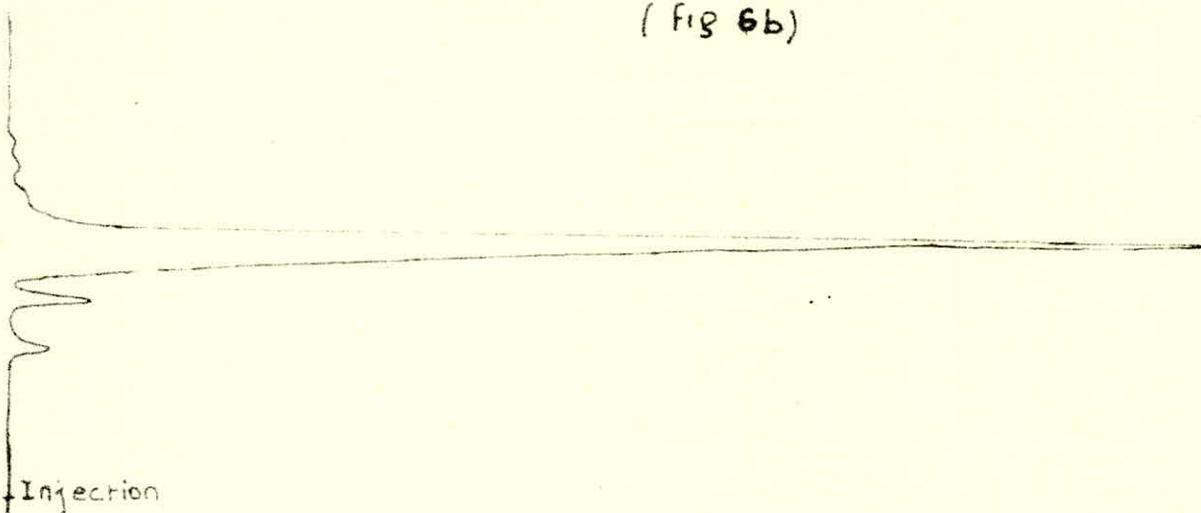
Corps identifiés	% Poids			
	450	475	500	525
me. cyclopentane	32.71	—	8.88	5.93
3.3. di-me. pentane	—	—	—	—
2. me. pentane	—	15.79	—	—
n. heptane	62.29	82.90	91.12	94.07
2.2.3. tri-me. pentane	—	1.13	—	—
nombre d'octane (NO)	30.4	12.5	8.2	5.5
Conversion	37.7	17.1	8.9	5.9

charge : n-heptane

catalyseur : bentonite activée
à l'acide.

T = 525°C VVH = 1 h⁻¹

(Fig 6b)

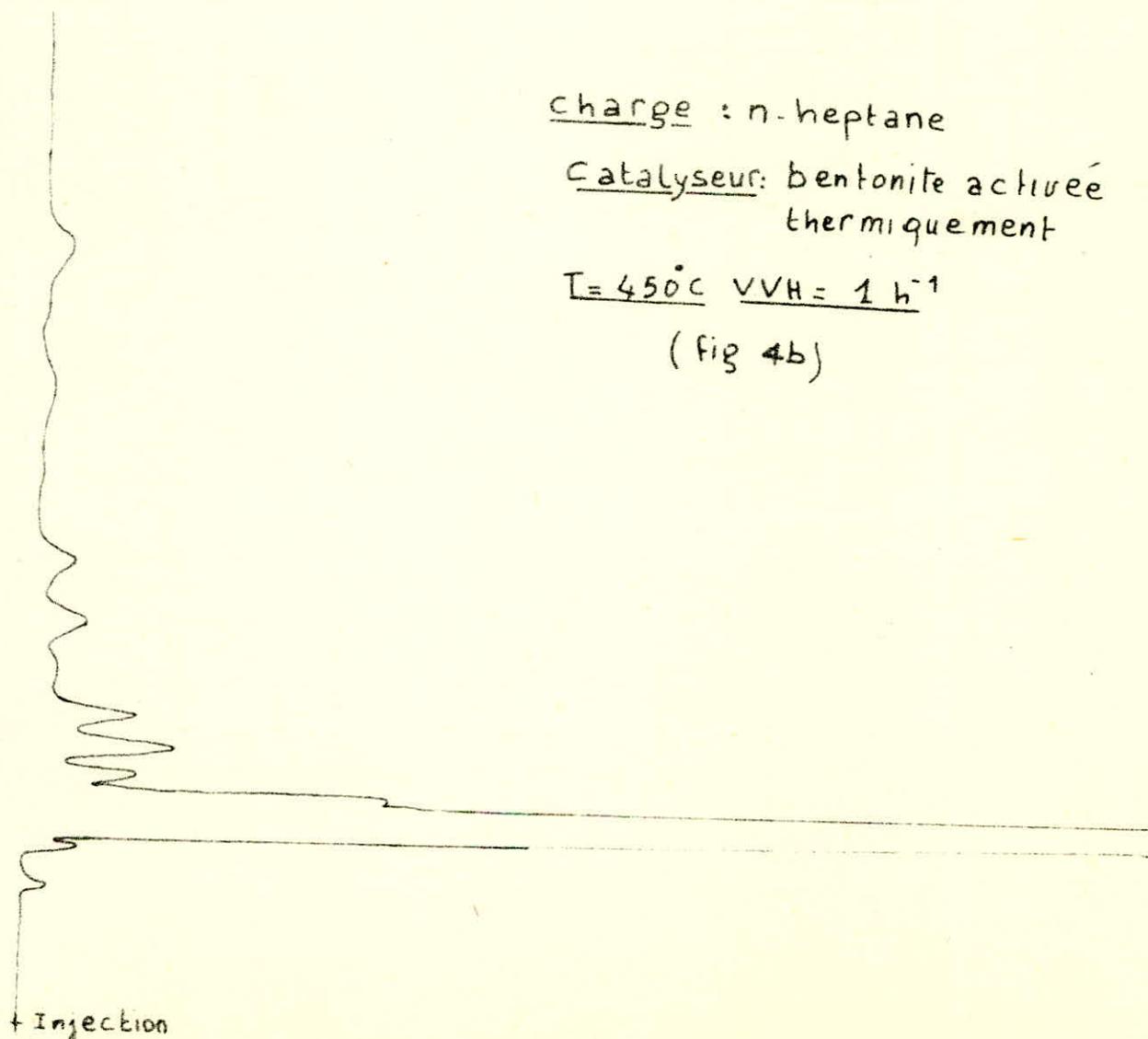


charge : n-heptane

catalyseur : bentonite activée
thermiquement

T = 450°C VVH = 1 h⁻¹

(Fig 4b)

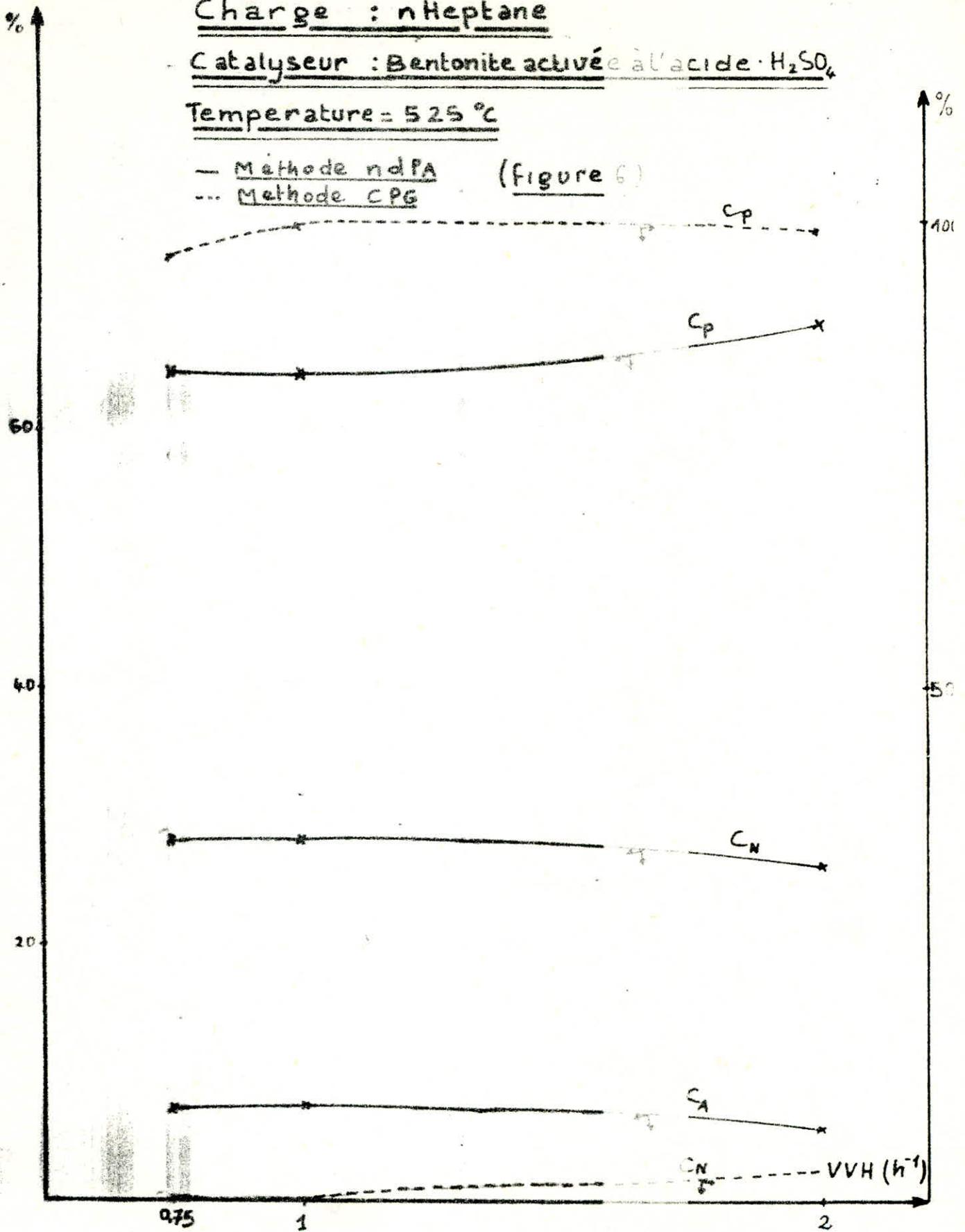


Charge : n Heptane

Catalyseur : Bentonite activée à l'acide $\cdot H_2SO_4$

Temperature = 525 °C

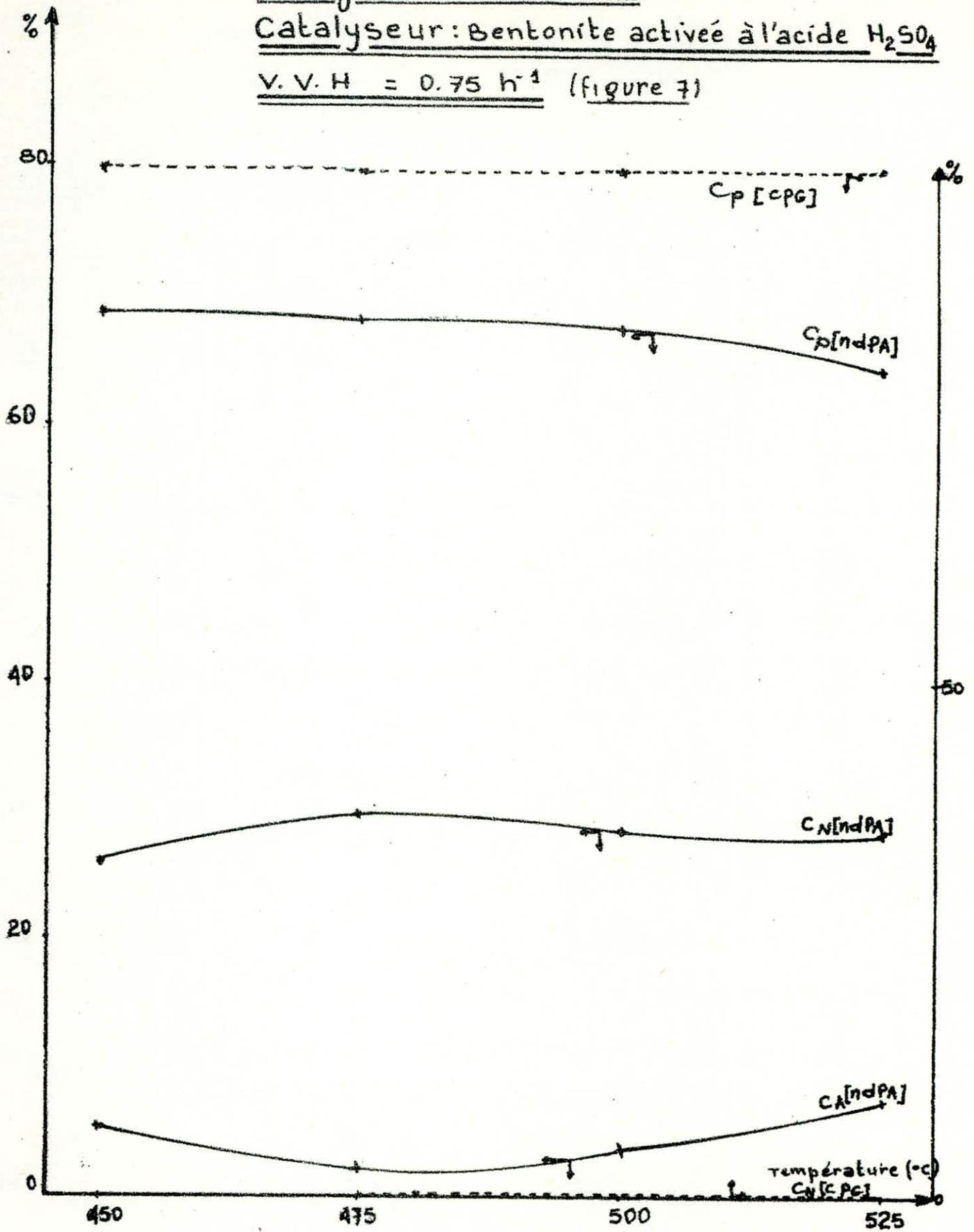
— Methode ndPA (figure 6)
--- Methode CPG



Charge : n-Heptane

Catalyseur : Bentonite activée à l'acide H_2SO_4

V. V. H = $0.75 h^{-1}$ (figure 7)



2 - Cyclohexane

2.1 - Caracteristiques

- Naphtene pur	$d = 0,788$
- densité à 20°C	$d = 0,763$
- Indice de refraction	$n = 1,4242$
- Point d'aniline	PA = 26,5
- Indice d'octane	NO = 85
- Masse moléculaire	M = 84
- Temperature d'ebullition	Teb = 81,4 °C
- Facteur de caracterisation	Kuop = 11,29

2.2 - Analyse des produits

Une tentative d'étude d'une charge naphthénique disponible (cyclohexane) ne nous a pas permis d'aboutir à des résultats concluants.

Nous avons essayé d'analyser en fonction du temps, la composition des produits, par la méthode CPG. Nous constatons l'apparition d'un seul pic ce qui prouve deux choses.

- Le cyclohexane ne s'est pas converti.
- le cyclohexane s'est converti en molécules légères (C₂H₄)

Dans le premier cas la conversion est nulle et dans le deuxième cas elle n'a pas pu être déterminée.

Les résultats trouvés par les méthodes ndPA et Ria_{Li} - Daubert sont donnés dans les tableaux 4, 5, 6 et 7 mais ces deux méthodes ne permettent pas de conclure quant aux performances des catalyseurs.

Tableau n° 4

Etude cinétique des produits issus du cracking
du cyclohexane (Méthode ndPA)

Catalyseur : Bentonite activée thermiquement à $T = 500^{\circ}\text{C}$

$P = 1 \text{ atm}$

$VH = 1$

$T = 475^{\circ}\text{C}$

Temps (mn)	n_{20}^d	d_4^{20}	$P_A(^{\circ}\text{C})$	% C_A	% C_N	% C_P
15	1,4222	0,7687	27,5	13,67	57,77	28,56
30	1,4224	0,7688	20	16,20	61,01	22,7
45	1,4220	0,7697	21	15,04	61,93	24,98
60	1,4220	0,7671	20,5	13,41	59,98	26,61

$T = 500^{\circ}\text{C}$

Temps (mn)	n_{20}^d	d_4^{20}	$P_A(^{\circ}\text{C})$	% C_A	% C_N	% C_P
15	1,4154	0,7458	26	17,85	50,11	32,04
30	1,4218	0,7680	26	15,47	55,99	28,54
45	1,4223	0,7678	30	13,41	51,08	35,51
60	1,4221	0,7650	25,5	14,62	55,75	29,63

Tableau N° 5

Etude cinétique des produits issus du cracking catalytique du cyclohexane - Méthode ndPA.

Catalyseur: Bentonite activée à l'acide sulfurique 10%

P = 1 atm

VVH = 1

T = 475°C

temps (mn)	n_{20}^d	d_4^{20}	PA(°C)	% CA	% CN	% Cp
15	1,4240	0,7701	31	17,78	54,5	27,72
30	1,4242	0,7703	28	14,84	55,74	29,42
45	1,4230	0,7604	30	17,62	48,39	33,99
60	1,4232	0,7660	25,5	16,62	54,85	28,53

T = 500°C

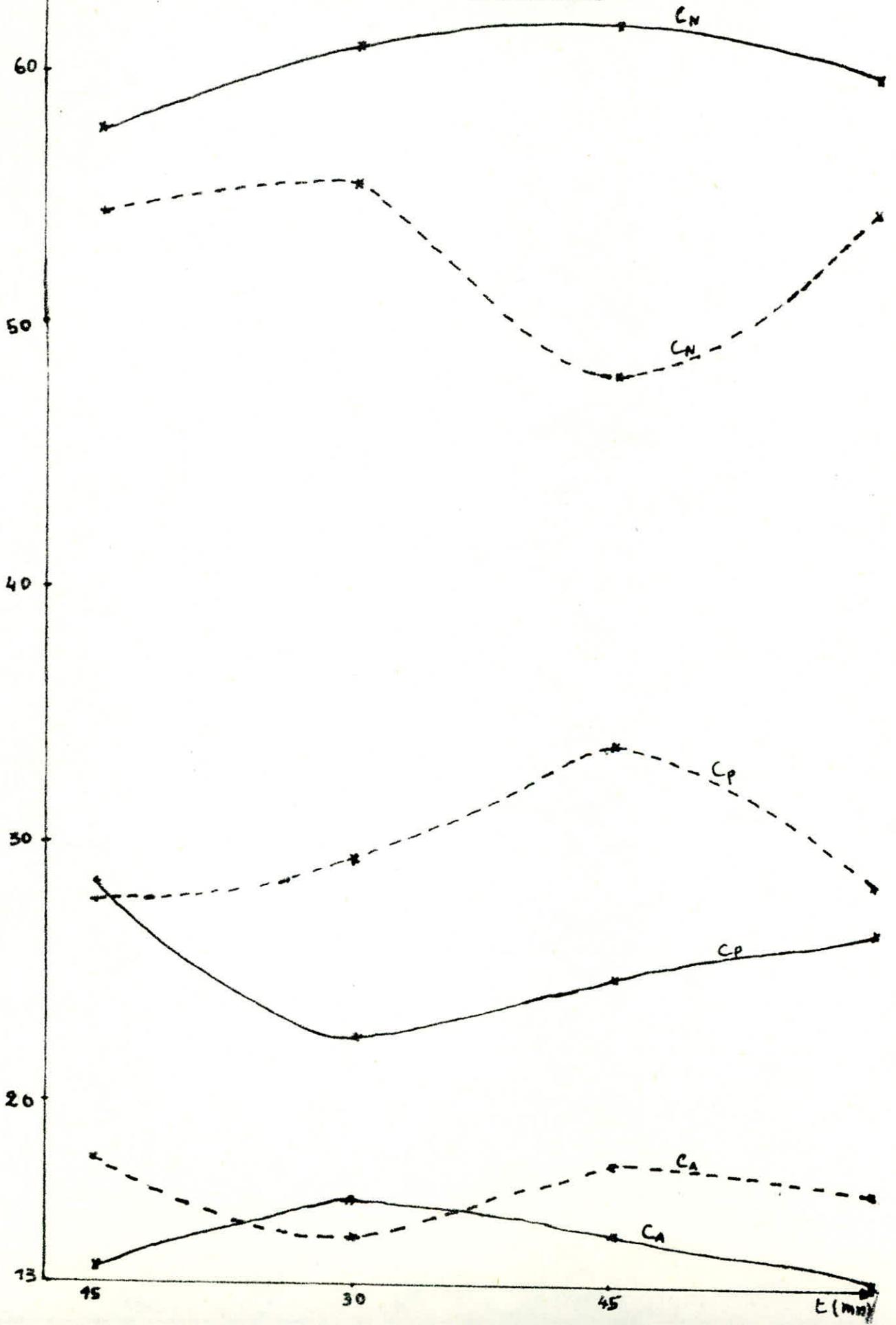
temps (mn)	n_{20}^d	d_4^{20}	PA(°C)	% CA	% CN	% Cp
15	1,4246	0,7618	24	20,52	49,82	29,66
30	1,4240	0,7634	25	18,83	51,64	29,53
45	1,4238	0,7603	21	21,34	51,20	27,46
60	1,4238	0,7646	17,5	20,42	56,43	23,15

Etude cinétique des produits

de cracking du cyclohexane [ndPA]

— Bentonite activée thermiquement $T = 500^{\circ}\text{C}$
-- Bentonite activée à l'acide (H_2SO_4) Figure

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



Etude cinétique des produits

de cracking du cyclohexane [ndPA]

— Bentonite activée thermiquement $T = 500^{\circ}\text{C}$
-- Bentonite activée à l'acide (H_2SO_4)

$T = 500^{\circ}\text{C}$ $\text{VVH} = 1 \text{ h}^{-1}$

figure

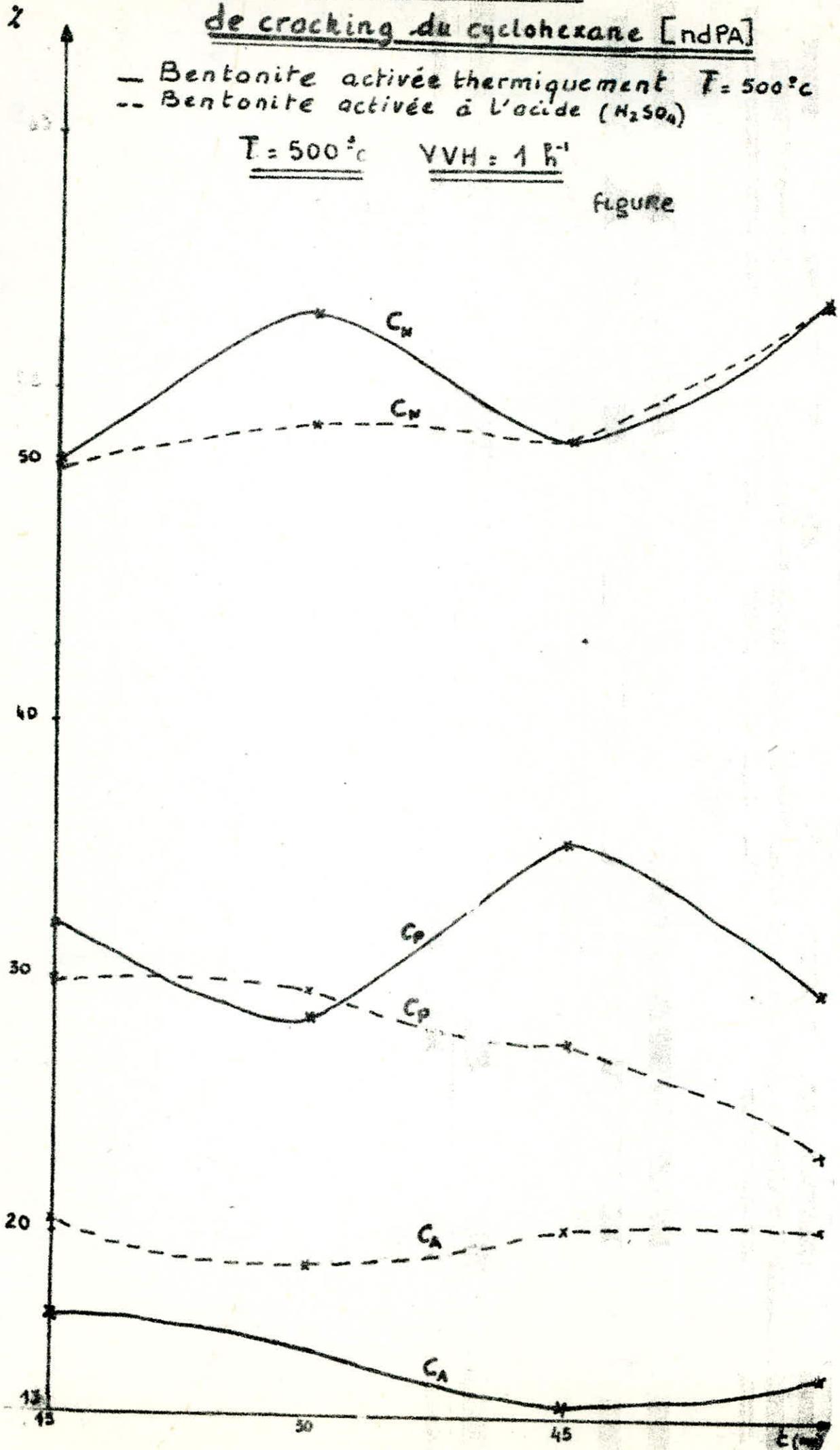


Tableau n° 6 (méthode RIAZI-DAUBERT)

Charge : Cyclohexane ; v.v. H = 1 h³

* Catalyseur : Bentonite activée thermiquement.

** T = 475 °C

Temps (mn)	n_d^{20}	d_4^{20}	$SpGr_{20}^{60}$	Ri	V_{100} (cst)	VGf	%CA	%CN	%Cp
15	1.4222	0.7687	0.7727	1.038	1.005	0.876	0.57	76.09	23.34
30	1.4224	0.7688	0.7728	1.038	0.988	0.878	0.66	76.22	23.12
45	1.4220	0.7697	0.7738	1.035	0.980	0.882	3.72	88.29	15.42
60	1.4220	0.7671	0.7711	1.038	0.970	0.874	0.48	75.96	23.56

** T = 500 °C

Temps (mn)	n_d^{20}	d_4^{20}	$SpGr_{20}^{60}$	Ri	V_{100} (cst)	VGf	%CA	%CN	%Cp
15	1.4154	0.7458	0.7498	1.042	0.795	0.823	4.95	55.02	40.03
30	1.4218	0.7650	0.7690	1.039	0.995	0.864	1.53	71.39	27.08
45	1.4223	0.7678	0.7718	1.038	1.005	0.872	0.38	75.84	23.78
60	1.4221	0.7650	0.7690	1.039	0.970	0.867	1.67	71.58	26.75

* Catalyseur : Bentonite activée à l'acide H₂SO₄

** T = 475 °C

Temps (mn)	n_d^{20}	d_4^{20}	$SpGr_{20}^{60}$	Ri	V_{100} (cst)	VGf	%CA	%CN	%Cp
15	1.4244	0.7701	0.7741	1.039	1.015	0.866	1.63	71.52	26.85
30	1.4242	0.7703	0.7743	1.039	1.025	0.879	2.23	56.56	41.21
45	1.4230	0.7604	0.7644	1.043	1.065	0.840	6.51	54.12	39.37
60	1.4232	0.7660	0.7700	1.040	1.110	0.855	2.64	66.89	30.47

** T = 500 °C

Temps (mn)	n_d^{20}	d_4^{20}	$SpGr_{20}^{60}$	Ri	V_{100} (cst)	VGf	%CA	%CN	%Cp
15	1.4246	0.7618	0.7658	1.044	1.020	0.850	8.49	50.80	40.71
30	1.4240	0.7634	0.7674	1.042	1.010	0.856	5.73	59.06	35.21
45	1.4238	0.7603	0.7643	1.044	0.980	0.849	8.45	50.74	40.81
60	1.4238	0.7646	0.7686	1.041	1.000	0.922	7.27	67.15	25.58

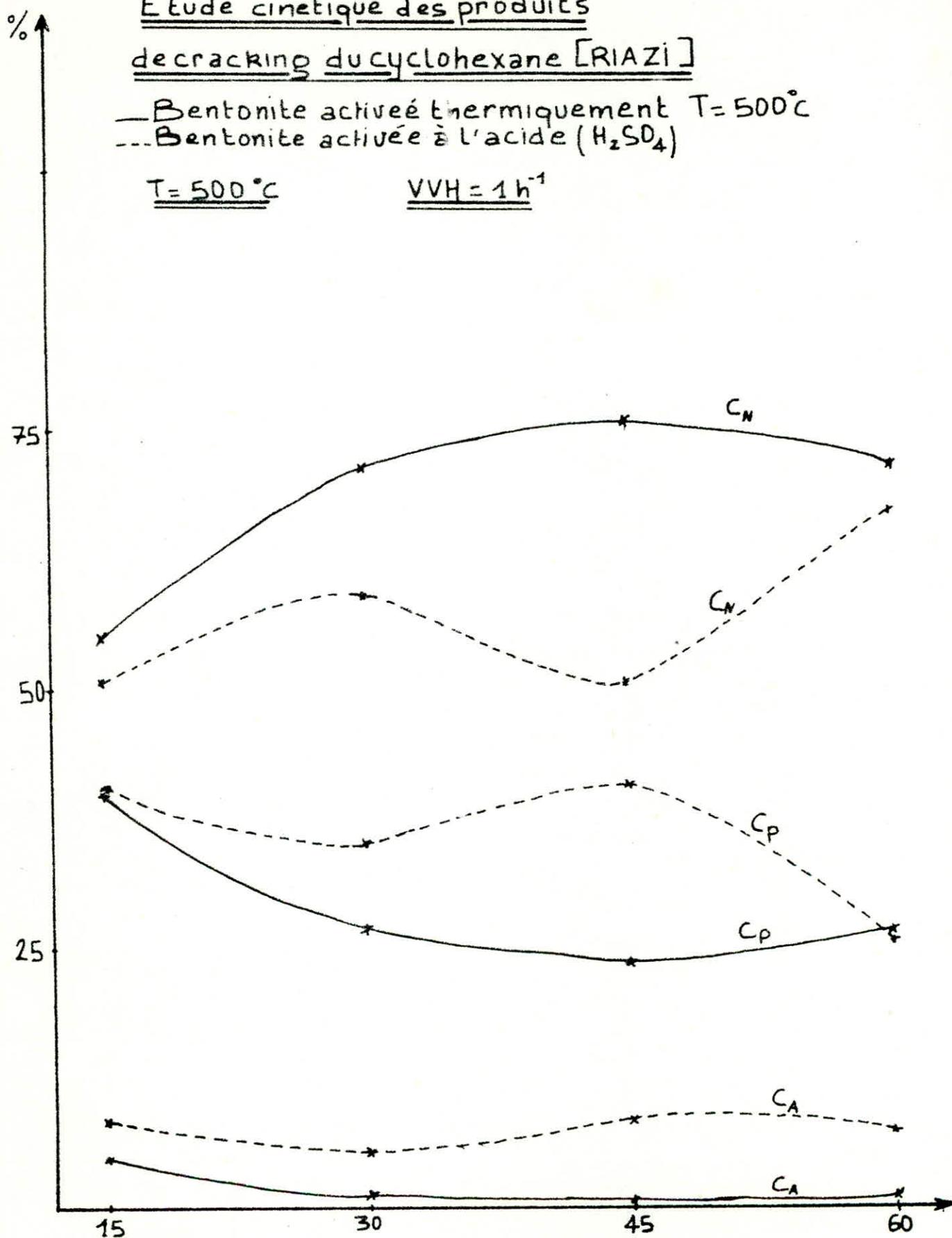
Figure

Etude cinétique des produits
decracking du cyclohexane [RIAZI]

— Bentonite activée thermiquement $T = 500^{\circ}\text{C}$
--- Bentonite activée à l'acide (H_2SO_4)

$T = 500^{\circ}\text{C}$

$\text{VVH} = 1\text{h}^{-1}$



Figure

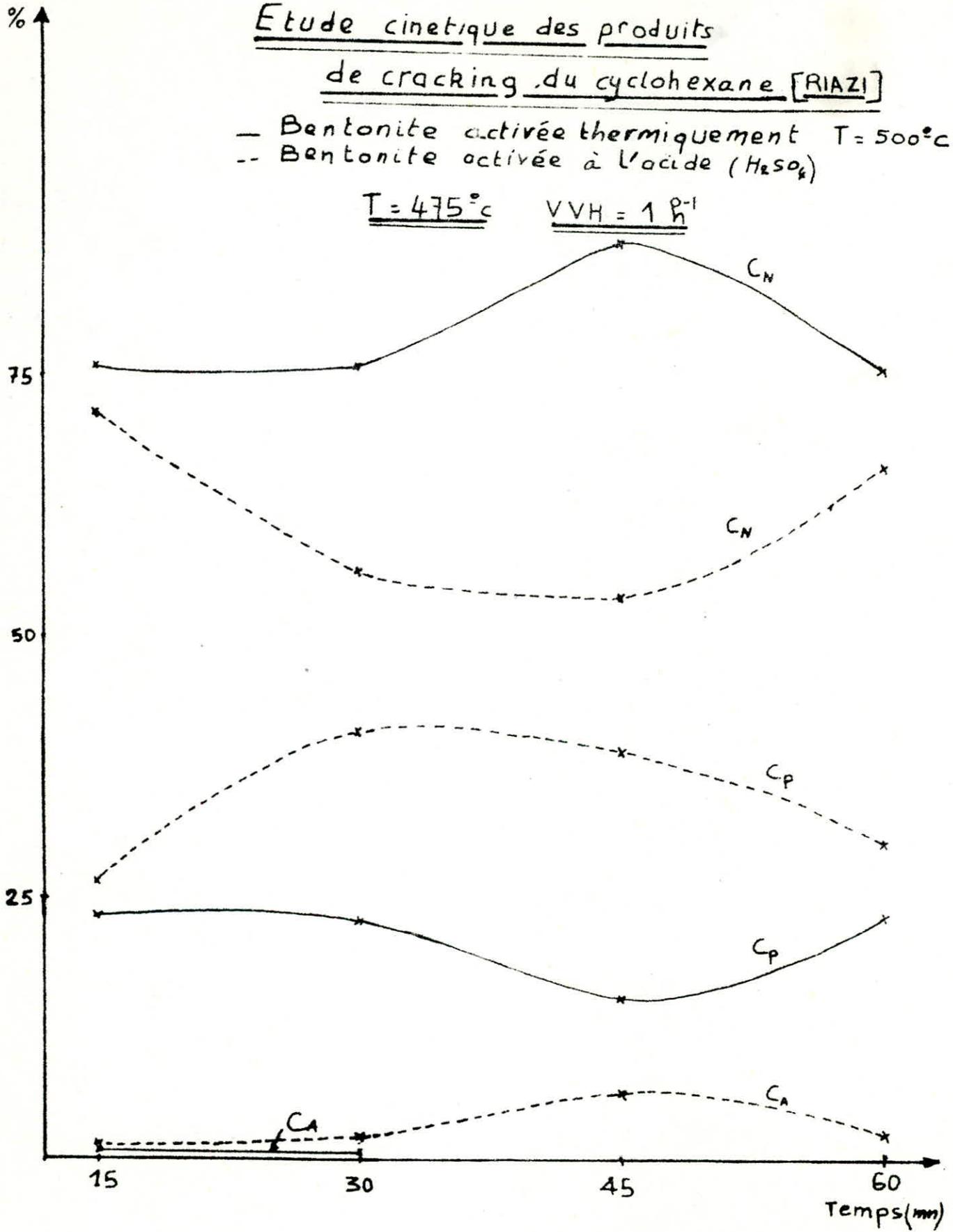
Etude cinétique des produits

de cracking du cyclohexane [RIAZI]

- Bentonite activée thermiquement $T = 500^{\circ}\text{C}$
- Bentonite activée à l'acide (H_2SO_4)

$T = 475^{\circ}\text{C}$

$VVH = 1 \text{ h}^{-1}$



B Charge Simulée

1 - Caracteristiques

- . densité à 20°C $d_4^{20} = 0,715$
- . Indice de réfraction $n_a^{20} = 1,4068$
- . Point d'aniline PA = 46°C
- . Poids moleculaires M = 100
- . Facteur de caracterisation Kuop = 12,2
- . Temperature moyenne d'ébullition $T_{MAV} = 95°C$

- . Composition
 - % Cp = 66,35 % (n-heptane)
 - % CN = 20,81 % (cyclohexane)
 - % C_A = 12,84 % (Toluène)

- . Distillation ASTM (courbe voir figure 3)

% Vol	PI	10	20	30	40	50	60	70	80	90	PF
Temp (°C)	90	92	93	94	95	96	97	97,5	98	99	99,5

2. Methodes d'analyse

Les compositions sont determinées par les trois méthodes suivantes : ndPA, RiaZi - Danbert et CPG.

La methode CPG etant la plus precise nos interpretations se baseront sur cette methode.

3. Resultats et interpretations

Les resultats obtenus par la methode ndPA sont consignés dans les tableaux 7 et 8 et ceux obtenus par les methodes RiaZi - Danbert et CPG dans les tableaux 9, 9b, 10 et 10b.

3 - 1 Catalyseur à base de bentonite activée thermiquement.

Le pourcentage en aromatique est nul pour toutes les VVH, sauf pour VVH = 2 à la temperature de 475°C ou on trouve un certain pourcentage en aromatique qui est le toluène non converti de la charge.

COURBES DE DISTILLATION
A.S.T.M

[Figure 3]

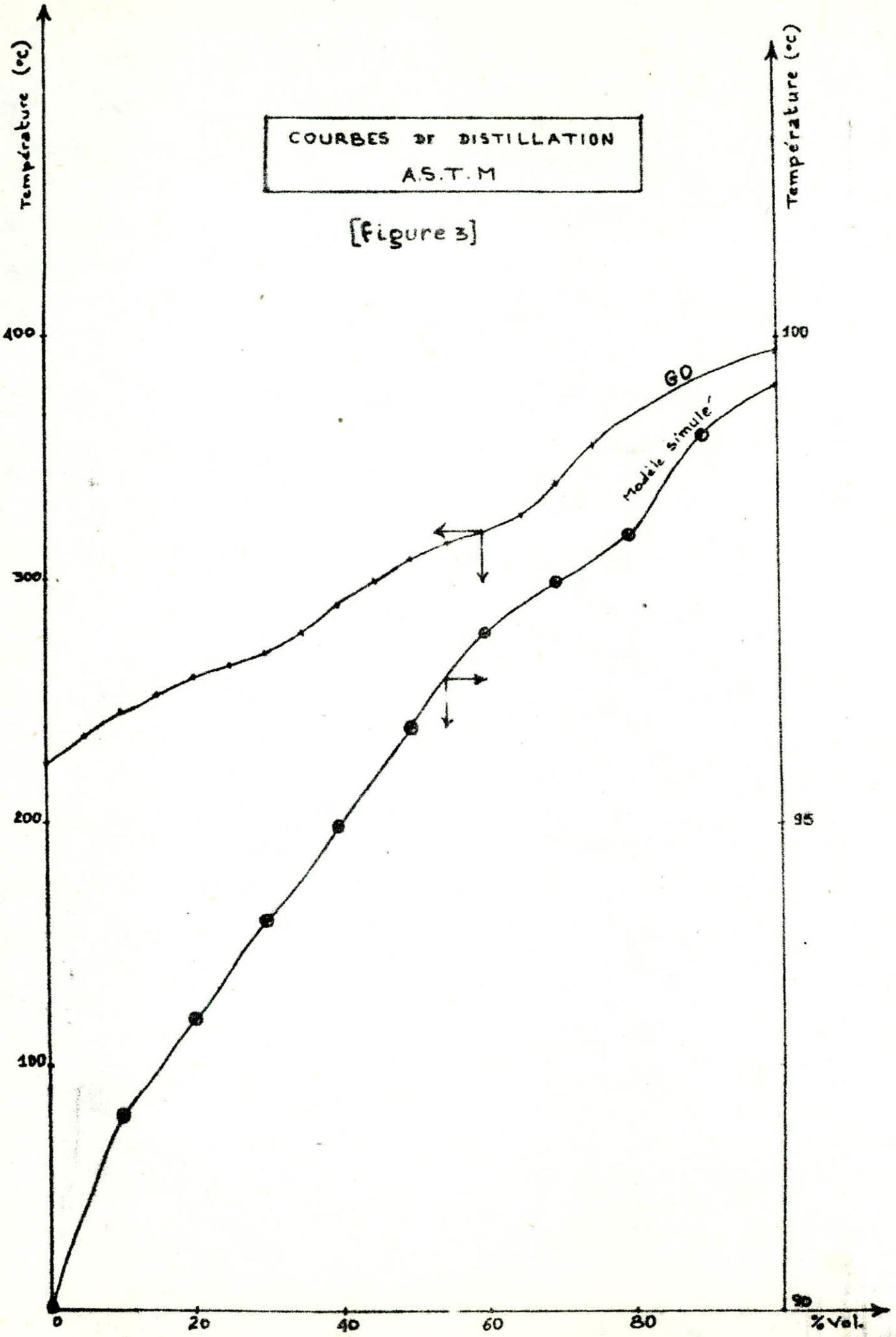


Tableau n° 7

Influence de La température et de La VVH sur La composition des produits (Méthode nDPA)

charge : Modèle simulé

catalyseur : Bentonite activée thermiquement à $T = 500^{\circ}\text{C}$

P = 1 atm

$VVH = 0.75 \text{ h}^{-1}$

Tempér (°C)	n_{20}^d	d_4^{20}	PA(°C)	% CA	% CN	% CP
450	1,4070	0,7167	46,5	16,35	29,22	54,43
475	1,4060	0,7172	48	14,60	30,52	54,89
500	1,4058	0,7189	39	16,43	36,42	47,15
525	1,4062	0,7147	40,5	18,35	31,57	50,08

$VVH = 1 \text{ h}^{-1}$

Tempér (°C)	n_{20}^d	d_4^{20}	PA(°C)	% CA	% CN	% CP
450	1,4052	0,7161	41	16,50	34,09	49,41
475	1,4054	0,7134	45	14,36	33,86	51,78
500	1,4060	0,7163	55,5	12,67	26,30	61,03
525	1,4054	0,7122	41,5	18,38	30,27	51,35

$VVH = 2 \text{ h}^{-1}$

Tempér (°C)	n_{20}^d	d_4^{20}	PA(°C)	% CA	% CN	% CP
450	1,4057	0,7161	43	16,39	32,38	51,23
475	1,4059	0,7161	37	20,60	31,06	48,34
500	1,4053	0,7128	46,5	16,49	28,62	54,96
525	1,4054	0,7139	47	15,85	29,16	54,99

Figure

CHARGE : MODELE SIMULE

CATALYSEUR : BENTONITE ACTIVEE

THERMIQUEMENT

V. V. H: 0,75

— méthode RIAZI-DAUBERT

... méthode n.d.pA

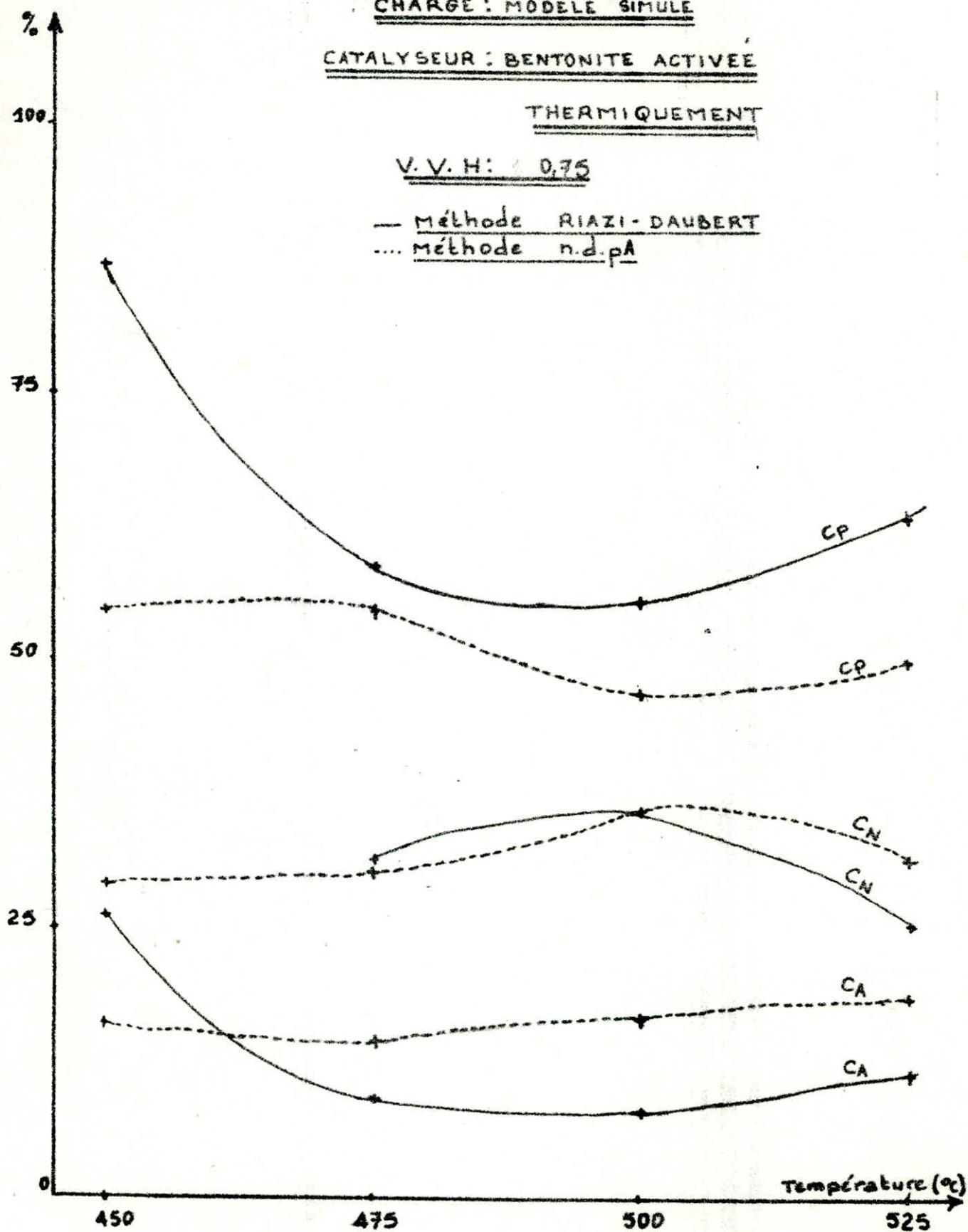


Tableau N° 9b

Charge : Modèle simulé

Catalyseur : Bentonite activée thermiquement

* V.V. H = 0.75 h⁻¹

CORPS IDENTIFIÉS	% POIDS			
	450	475	500	525
Cyclohexane	0.34	—	—	—
3-met-hexane	18.89	3.25	—	—
n-heptane	61.82	53.85	63.84	66.31
2.3.4-trimet-pentane	18.92	27.30	46.94	15.85
2.2. di-met-butane	—	0.33	—	—
1.met-cis-2, et cyclopropane	—	15.17	—	—
2.2, di-met-pentane	—	—	0.76	0.40
2.3, di-met-pentane	—	—	18.46	17.44
Nombre d'octane (NO)	34.3	45.4	34.2	31.8
Conversion moyenne	46.1	30.6	24.0	22.4

* V.V. H = 1 h⁻¹

Corps identifiés	% Poids			
	450	475	500	525
2.2-dimet-pentane	0.80	0.50	—	0.58
2.3-dimet-pentane	18.47	—	21.30	—
2.2.4-trimet-pentane	—	18.67	—	—
2.3.4-trimet-pentane	17.40	—	—	17.92
et-cyclo-pentane	—	—	—	—
1,cis-2, cis-4, trimet-cyclopentane	—	18.94	19.74	—
3.3 di-met-pentane	—	—	0.52	—
n-heptane	63.32	61.87	58.44	62.43
3.met-hexane	—	—	—	19.07
Nombre d'octane (NO)	34.7	18.8	23.5	33.7
conversion moyenne	24.3	25.3	27.6	24.9

* V.V. H = 2 h⁻¹

corps identifiés	% Poids			
	450	475	500	525
2.2-dimet-pentane	0.53	4.38	—	—
2.3-dimet-pentane	2.13	—	3.33	18.63
3.met-hexane	19.68	—	—	—
n-heptane	60.37	61.90	23.43	63.4
2.3.4-trimet-pentane	17.29	—	—	16.06
Toluène	—	9.45	—	—
2.2.4-trimet-pentane	—	24.79	—	—
2.2, dimet-hexane	—	—	56.59	—
3.4-dimet-hexane	—	—	16.65	—
3.3-dimet-pentane	—	—	—	2.24
Nombre d'octane (NO)	35.2	33.5	48.3	34.6
Conversion moyenne	26.3	36.8	50.8	24.5

Tableau N°9

Charge : Modèle simulé

Catalyseur : Bentonite activée thermiquement

Méthodes RIAZI-DAUBERT et C.P.G

** V.V.H = 0.75 h⁻¹

T(°C)	V ₁₀₀ (CSE)	Ri	VGf	%CA (RIAZI)	%CN (RIAZI)	%Cp (RIAZI)	%CA (C.P.G)	%CN (C.P.G)	%Cp (C.P.G)
450	0.62	1.0586	0.751	26.11	—	86.86	0	0.34	99.66
475	0.58	1.0474	0.761	9.50	31.51	58.65	0	15.17	84.73
500	0.59	1.0463	0.765	8.04	36.10	55.55	0	0	100
525	0.59	1.0488	0.750	11.15	25.31	63.24	0	0	100

** V.V.H = 1 h⁻¹

T(°C)	V ₁₀₀ (CSE)	Ri	VGf	%CA (RIAZI)	%CN (RIAZI)	%Cp (RIAZI)	%CA (C.P.G)	%CN (C.P.G)	%Cp (C.P.G)
450	0.62	1.0471	0.750	8.56	32.01	59.13	0	0	100
475	0.64	1.0462	0.753	7.33	35.74	56.62	0	18.94	81.04
500	0.57	1.0478	0.761	10.14	29.93	59.62	0	19.74	80.26
525	0.58	1.0490	0.743	9.14	24.08	64.49	0	0	100

** V.V.H = 2 h⁻¹

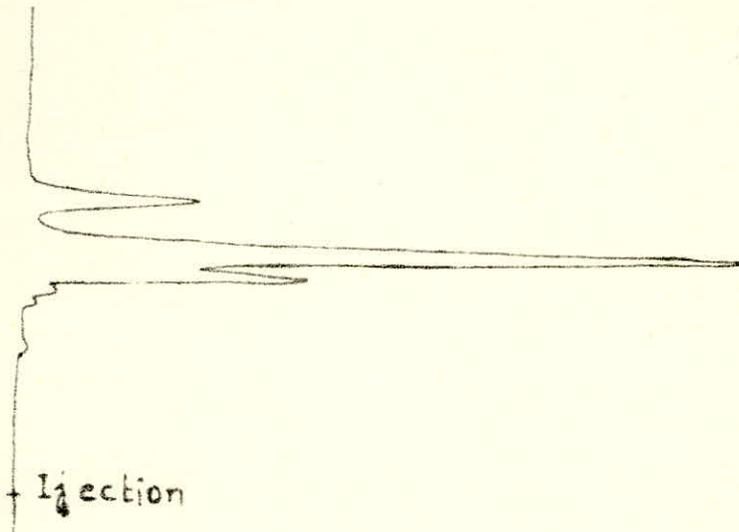
T(°C)	V ₁₀₀ (CSE)	Ri	VGf	%CA (RIAZI)	%CN (RIAZI)	%Cp (RIAZI)	%CA (C.P.G)	%CN (C.P.G)	%Cp (C.P.G)
450	0.58	1.0478	0.757	9.95	29.68	60.06	0	0	100
475	0.57	1.0450	0.744	5.09	39.92	54.70	9.45	0	90.55
500	0.58	1.0489	0.745	11.07	24.60	64.03	0	0	100
525	0.57	1.0484	0.751	10.59	27.25	62.17	0	0	100

charge : modele simulé

catalyseur : Bentonite activée thermiquement

T = 450°C VVH = 2 h⁻¹

(fig 12b)

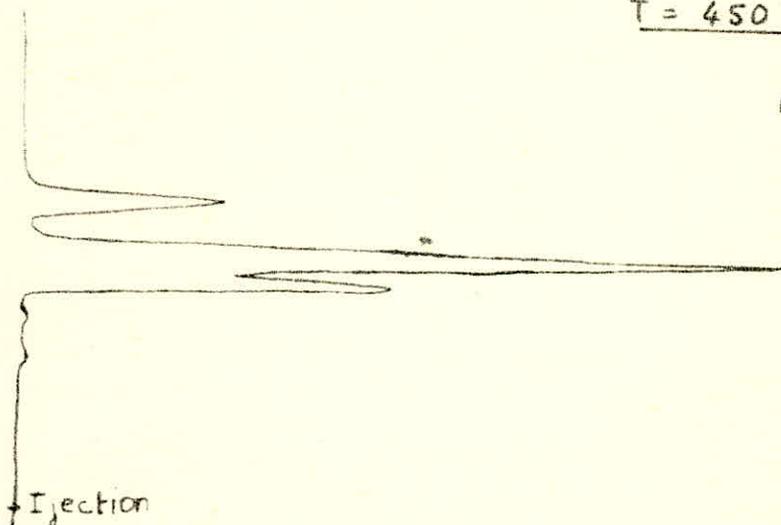


Charge : modele simulé

Catalyseur: Bentonite activée à l'acide

T = 450°C VVH = 2 h⁻¹

(fig 14b)



Les naphthènes sont généralement nuls, cependant il arrive que ce pourcentage prenne une valeur relativement élevée. L'identification par CPG révèle que ce pourcentage est représenté par des petits cycles branchés.

La conversion est généralement moyenne pour toutes les VVH et elle croit avec l'élévation de température, exception faite pour VVH = 0,75 h⁻¹.

Les réactions de cracking sont favorisées par la température ce qui aurait pour effet d'améliorer la conversion.

Les NO sont assez faibles et varient selon les corps présents dans la fraction.

La meilleure expérience est obtenue pour VVH = 2h⁻¹ la température de 500°C.

3 - 2 Catalyseur à base de bentonite activée à l'acide.

Les résultats obtenus avec ce catalyseurs sont comparables aux résultats précédents.

Les pourcentages en aromatiques et en naphthènes sont pratiquement nuls et les pourcentages en paraffines prédominent dans toutes les fractions.

Les NO restent toujours faibles mais ils sont légèrement supérieurs à ceux trouvés précédemment.

Les conversions décroissent généralement avec la température et sont relativement correctes.

La meilleure expérience est obtenue pour VVH = 2 à la température de 450°C.

Tableau N°8

Influence de La temperature et de La VVH sur La composition des produits (Methode ndPA)

Charge : modèle simulé

catalyseur : Bentonite activée à l'acide sulfurique 10%

P = 1 atm

VVH = 0.75 h⁻¹

Tempér (°C)	n ₂₀ ^d	d ₄ ²⁰	PA (°C)	% CA	% CN	% CP
450	1,4084	0,7214	39,5	17,80	34,20	48
475	1,4078	0,7163	40	19,42	30,63	49,95
500	1,4067	0,7151	38	19,47	32,28	48,25
525	1,4062	0,7147	39	18,82	32,27	48,91

VVH = 1 h⁻¹

Tempér (°C)	n ₂₀ ^d	d ₄ ²⁰	PA (°C)	% CA	% CN	% CP
450	1,4128	0,7420	29	15,99	49,44	34,57
475	1,4070	0,7290	41	12,30	42,10	45,6
500	1,4069	0,7302	41	11,63	43,26	45,11
525	1,4060	0,7165	39,5	17,61	33,86	48,53

VVH = 2 h⁻¹

Tempér (°C)	n ₂₀ ^d	d ₄ ²⁰	PA (°C)	% CA	% CN	% CP
450	1,4071	0,7114	44	19,74	25,77	55,49
475	1,4073	0,7169	39	18,93	32,38	48,69
500	1,4074	0,7186	39	18,24	33,65	48,11
525	1,4074	0,7180	36	19,46	34,54	46,06

Figure

charge : modèle simulé

catalyseur : Bentonite activée

à
l'acide H_2SO_4

V. V. H : $0.75 h^{-1}$

— Méthode RIAZI-DAUBERT.

- - - Méthode n.d.p.A.

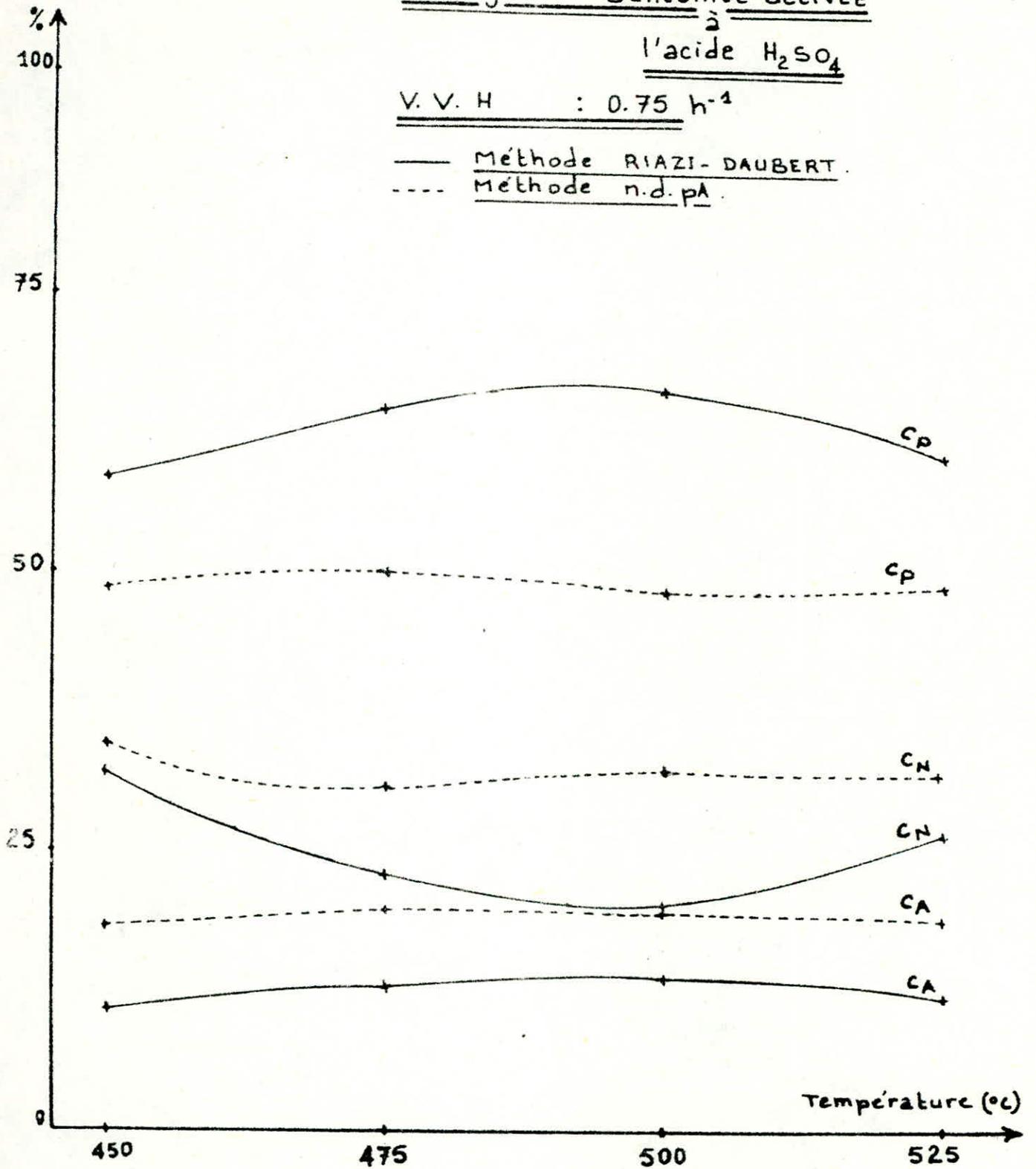


Tableau N° 10b

Charge : modèle simulé

Catalyseur : Bentonite activée à l'acide H₂SO₄

* V.V.H = 0.75 h⁻¹

Corps identifiés	% Poids			
	450	475	500	525
3.3 di-met-pentane	0.42	1.16	0.61	—
2.3 di met-pentane	24.02	23.23	17.60	26.39
n-heptane	58.52	60.86	63.81	55.24
2.3.4-tri-met-pentane	17.04	14.75	17.97	17.82
2.2. dimet-pentane	—	—	—	0.54
Nombre d'octane (NO)	38.7	36.2	34.4	41.6
Conversion moyenne	27.5	26.0	24.0	29.7

* V.V.H = 1 h⁻¹

Corps identifiés	% Poids			
	450	475	500	525
et-cyclobutane	0.50	—	—	—
2.3. dimet-pentane	61.17	23.05	23.72	24.68
n-heptane	32.12	61.19	60.50	61.63
2.3.4-trimet-pentane	6.14	15.36	—	—
met-cyclopentane	—	0.40	—	13.41
2.2. dimet-pentane	—	—	0.24	0.29
Toluène	—	—	15.53	—
Nombre d'octane (NO)	59.0	36.1	39.0	33.7
Conversion moyenne	45.0	25.8	37.0	25.5

* V.V.H = 2 h⁻¹

Corps identifiés	% Poids			
	450	475	500	525
2.2. dimet-pentane	20.26	—	—	—
2.3. dimet-pentane	63.56	21.63	21.42	23.32
n-pentane	15.37	61.75	63.52	60.41
2.3.4-tri-met-pentane	0.80	16.26	15.05	16.26
Nombre d'octane (NO)	73.7	35.5	34.0	36.9
Conversion moyenne	56.2	25.4	24.2	26.3

Tableau N° 10

Charge : Modèle simulé

* Catalyseur : Bentonite activée à l'acide H₂SO₄

* Méthodes RIAZI-DAUBERT et C.P.G

** V.V.H = 0.75 h⁻¹

T(°C)	V ₁₀₀ (cst)	Ri	VSF	%C _A (RIAZI)	%C _N (RIAZI)	%C _P (RIAZI)	%C _A (C.P.G)	%C _N (C.P.G)	%C _P (C.P.G)
450	0.59	1.0477	0.7730	40.54	51.39	58.07	0.00	0.00	100
475	0.58	1.0496	0.7575	42.71	22.92	64.36	0.00	0.00	100
500	0.58	1.0502	0.7534	43.44	20.30	66.26	0.00	0.00	100
525	0.58	1.0488	0.7740	42.26	27.11	60.62	0.00	0.00	100

** V.V.H = 1 h⁻¹

T(°C)	V ₁₀₀ (cst)	Ri	VSF	%C _A (RIAZI)	%C _N (RIAZI)	%C _P (RIAZI)	%C _A (C.P.G)	%C _N (C.P.G)	%C _P (C.P.G)
450	0.73	1.0418	0.8205	3.77	57.63	38.60	0	0,56	99,43
475	0.74	1.0425	0.7736	2.66	54.93	45.42	0	0.4	99.6
500	0.75	1.0418	0.7765	1.73	54.87	43.40	15.53	0	84,47
525	0.72	1.0477	0.7332	8.69	28.89	62.42	0	13,41	86,59

** V.V.H = 2 h⁻¹

T(°C)	V ₁₀₀ (cst)	Ri	VSF	%C _A (RIAZI)	%C _N (RIAZI)	%C _P (RIAZI)	%C _A (C.P.G)	%C _N (C.P.G)	%C _P (C.P.G)
450	0.58	1.0514	0.7405	14.66	44.76	70.58	0	0	100
475	0.58	1.0488	0.7596	41.59	26.24	62.20	0	0	100
500	0.58	1.0482	0.7656	40.84	29.34	59.85	0	0	100
525	0.59	1.0484	0.7615	41.07	27.90	64.05	0	0	100

C. Charge lourde : Gas-Oil

1 - Caracteristiques

Le Gas-oil utilisé provient de la raffinerie d'Alger et possède les caractéristiques suivantes :

• densité à 20°C	d_4^{20}	=	0,833
• Indice de refraction	n_d^{20}	=	1,4655
• Point d'aniline	PA	=	77°C.
• Masse moleculaire	M	=	247
• Facteur de caracterisation	Kuop	=	12,19
• Temperature debullition	TMAV	=	310°C
•• Teneur en hydrocarbures	% CA	=	12,84
	% CN	=	20,81
	% Cp	=	66,35

• Distribution ASTM

[225 - 395]

% Vol.	PI	5	10	15	20	25	30	35	40
Temp°C	225	232	246	254	261	269	271	284	291
% Vol	45	50	55	60	65	70	75	PF	—
Temp°C	303	310	316	321	334	341	356	395	—

La temperature t_{90} necessaire à la determination de la temperature moyenne pondérée "T_{MAV}" est déduite de la courbe de distillation ASTM par extrapolation.

2 - Analyse des produits

Seules les methodes ndPA et Riazi - Dambert ont pu être utilisées car elles sont basées sur la connaissance de paramètres facilement accessibles. La chromatographie en phase gazeuse, bien que plus concluante, est trop compliquée pour une fraction petrolière.

3 - Résultats et interprétation

Les tableaux 11 et 12 donnent les resultats trouvés par la methode ndPA , et les tableaux 13, 14 les résultats trouvés par la méthode de Riazi-Dambert.

Tableau n° 11

Influence de la température et de la VVH sur la composition des produits (Méthode ndPA)

Charge : Gas. oil

Catalyseur : Bentonite activée thermiquement à $T = 500^{\circ}\text{C}$

P : 1 atm

VVH = 0.75 h⁻¹

Tempér (°C)	n_{20}^d	d_4^{20}	PA(%)	% CA	% CN	% Cp
450	1,4560	0,7942	55	28,15	13,32	58,53
475	1,4690	0,8250	64	24,34	15,02	60,64
500	1,4720	0,8320	57	26,37	18,98	54,65
525	1,4765	0,8300	49	34,51	13,91	51,58

VVH = 1 h⁻¹

Tempér (°C)	n_{20}^d	d_4^{20}	PA(%)	% CA	% CN	% Cp
450	1,4710	0,8358	62	21,97	23,01	55,02
475	1,4700	0,8380	65	18,95	23,47	57,58
500	1,4740	0,8316	52	30,21	17,80	51,99
525	1,4750	0,8336	48	31,57	19,76	48,67

VVH = 2 h⁻¹

Tempér (°C)	n_{20}^d	d_4^{20}	PA(%)	% CA	% CN	% Cp
450	1,4690	0,8400	66	16,65	26,26	57,09
475	1,4693	0,8355	64	19,71	22,93	57,36
500	1,4685	0,8336	65	19,46	22,13	58,31
525	1,4700	0,8338	65,5	20,76	19,71	59,53

Tableau N°12

Influence de La temperature et de La VVH sur La composition des produits (Methode ndPA)

Charge : Gas. oil

catalyseur : Bentonite activée à l'acide sulfurique 10%

P = 1atm

VVH = 0.75 h⁻¹

Tempér (°C)	n ₂₀ ^d	d ₄ ²⁰	PA(°C)	% C _A	% C _N	% C _P
450	1,4375	0,7760	43	21,26	32,67	46,07
475	1,4640	0,8124	54	28,22	16,48	55,3
500	1,4650	0,8128	56	28,44	14,32	57,74
525	1,4670	0,8154	54	29,92	14,28	55,8

VVH = 1 h⁻¹

Tempér (°C)	n ₂₀ ^d	d ₄ ²⁰	PA(°C)	% C _A	% C _N	% C _P
450	1,4650	0,8316	71	14,87	23,19	61,94
475	1,4655	0,8234	64	21,45	18,75	59,8
500	1,4660	0,8196	60	25,11	16,45	58,44
525	1,4682	0,8196	59	27,62	13,61	58,77

VVH = 2 h⁻¹

Tempér (°C)	n ₂₀ ^d	d ₄ ²⁰	PA (°C)	% C _A	% C _N	% C _P
450	1,4660	0,8314	63	18,52	25,14	56,34
475	1,4660	0,8292	69	17,67	20,52	61,81
500	1,4660	0,8290	71	19,48	30,03	50,49
525	1,4660	0,8240	59	23,26	20,77	55,97

charge : Gas-oil

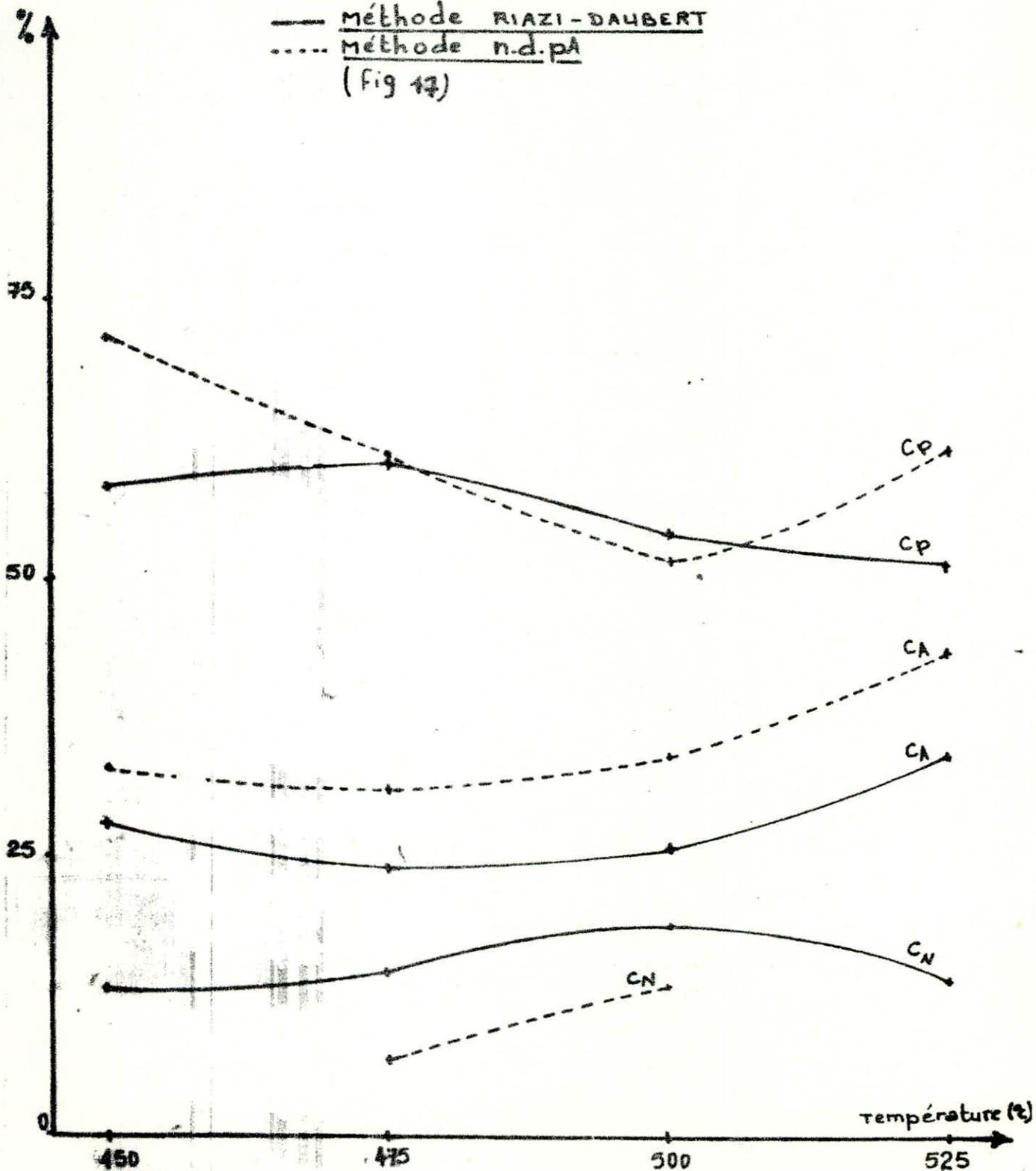
catalyseur : Bentonite activee thermiquement

V. V. H = 0.75

— méthode RIAZI-DAUBERT

..... méthode n.d.p.A

(Fig 13)



Charge : Gasoil

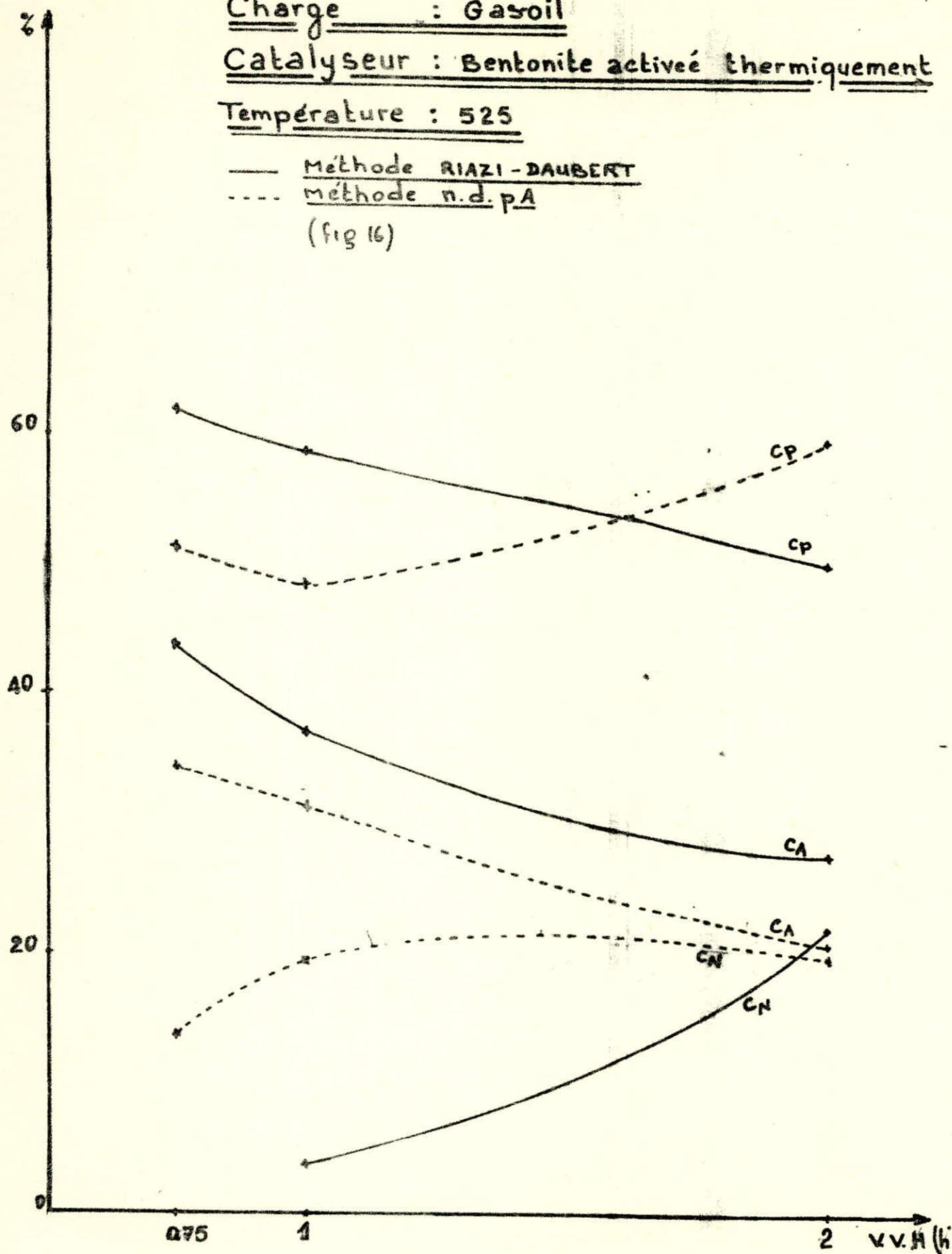
Catalyseur : Bentonite activée thermiquement

Température : 525

— Méthode RIAZI-DAUBERT

- - - méthode n.d.p.A

(fig 16)



Charge : Gas-oil

Catalyseur : Bentonite activée à l'acide

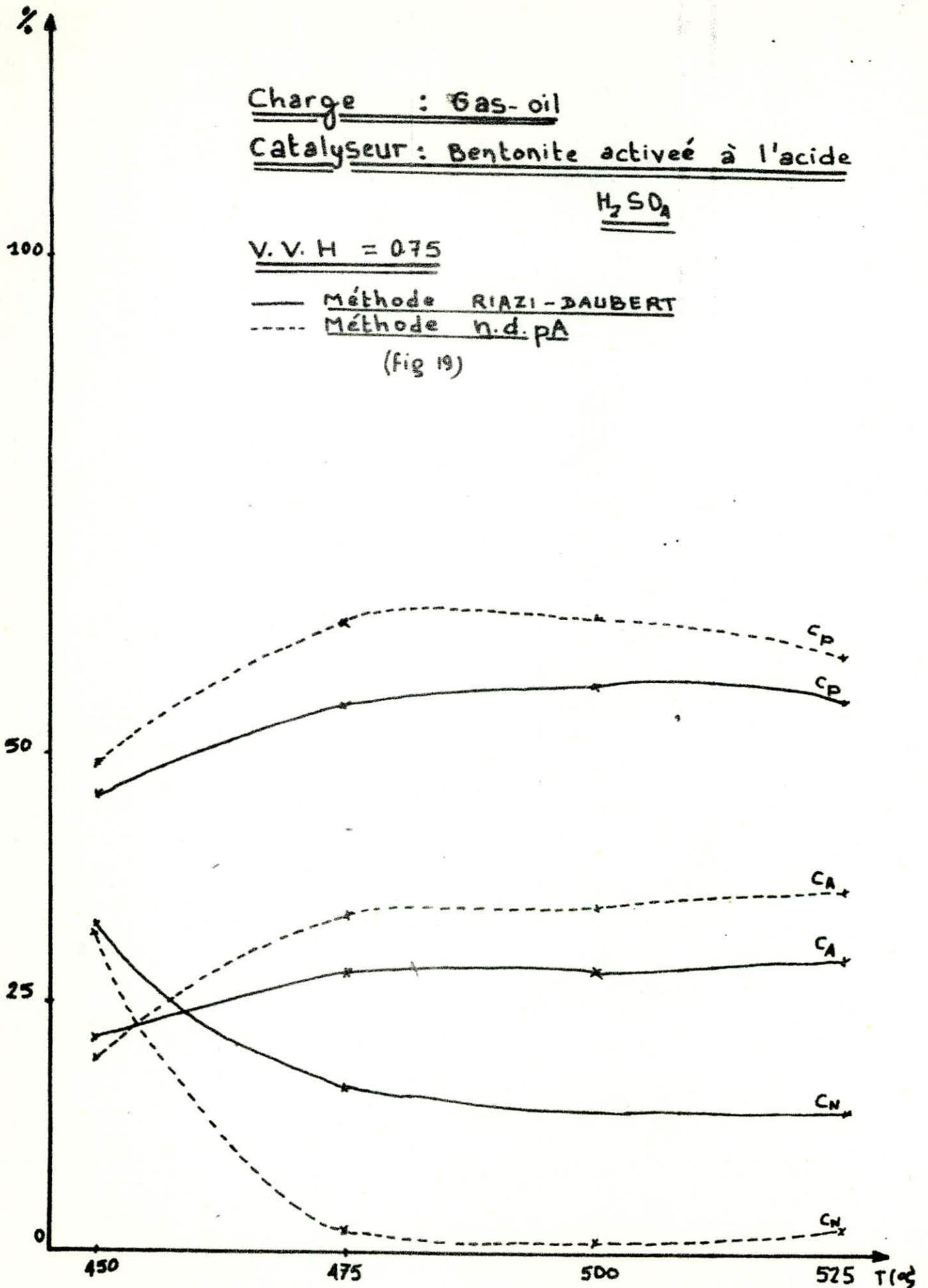
H₂SO₄

V. V. H = 0.75

— Méthode RIAZI-DAUBERT

- - - Méthode n.d.p.A

(fig 19)



Charge : Gas-oil

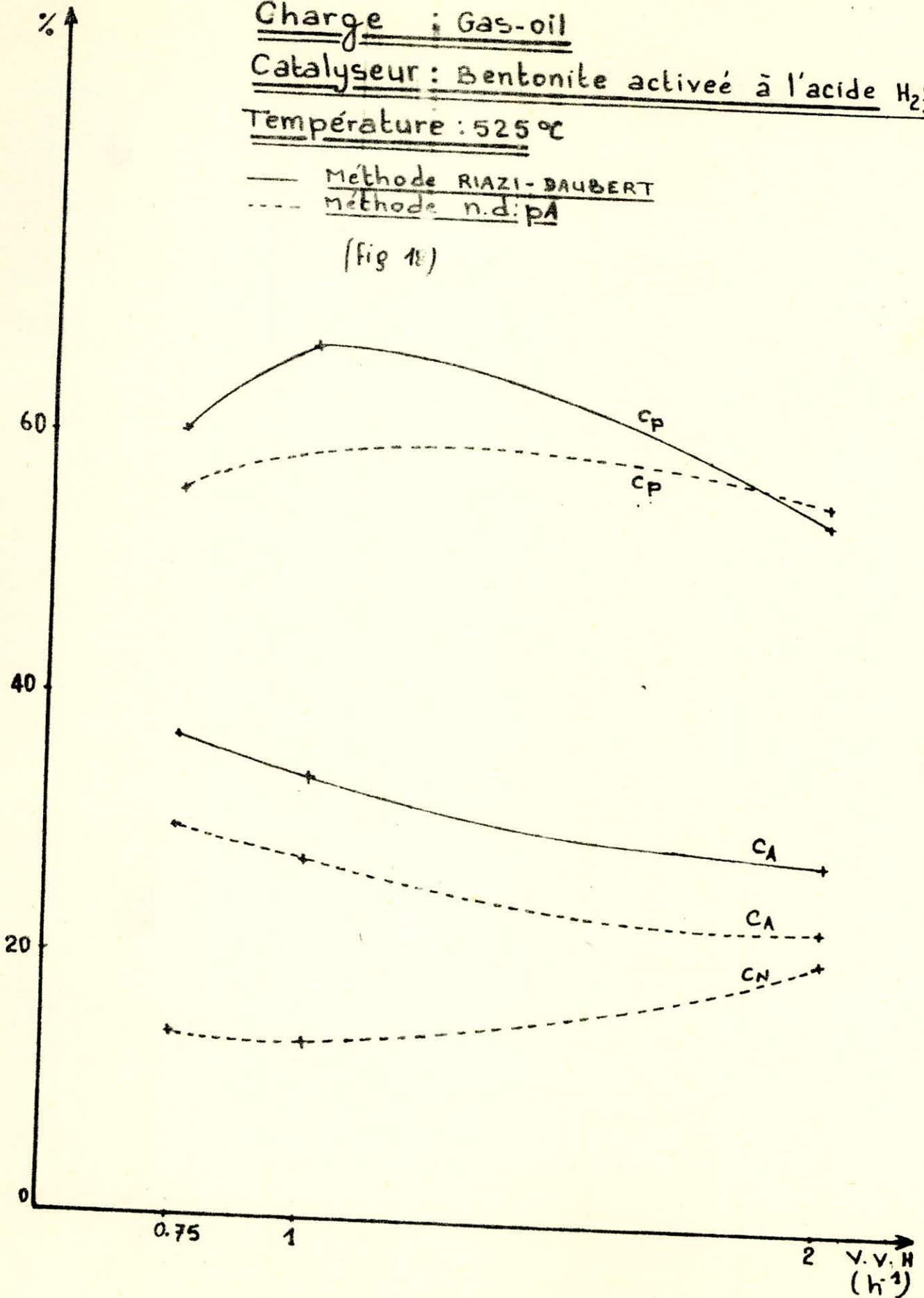
Catalyseur : Bentonite activée à l'acide H_2SO_4

Température : 525 °C

— Méthode RIAZI-BAUBERT

- - - méthode n.d. PA

(fig 18)



L'utilisation des deux catalyseurs donne des résultats similaires.

À VVH donnée les pourcentages en aromatiques sont assez élevés et augmentent généralement avec la température.

L'augmentation de la VVH entraîne une baisse du pourcentage en aromatiques sans toutefois que cette baisse soit importante.

À VVH = $2h^{-1}$ les résultats sont relativement moins bons qu'aux autres VVH ceci serait dû au faible temps de contact entre le catalyseur et la charge.

Les pourcentages en naphthènes varient pratiquement dans le sens inverse des pourcentages en aromatiques car sous l'effet de la température les naphthènes auraient tendance à se deshydrogéner pour donner des aromatiques.

La meilleure expérience est donnée dans les deux cas par la VVH = $0,75 h^{-1}$ à la température de $525^{\circ}C$.

D - Conclusion

Au bout de quelques jours de travail le catalyseur récupéré est entièrement recouvert de coke mais il est aussi résistant qu'au départ.

Le catalyseur est donc complètement désactivé. Globalement le catalyseur à base de bentonite activée thermiquement donne de meilleurs résultats que le catalyseur à base de bentonite activée à l'acide.

CONCLUSION GENERALE

Lors de notre travail nous avons tenté de déterminer les performances de catalyseurs à base de bentonite activée thermiquement à une température de 500°C et à l'acide sulfurique à 10 % en poids.

Ces catalyseurs sont testés par un cracking de différentes charges à plusieurs conditions opératoires de température et de vitesse spatiale horaire (V.V.H).

Au terme de cette étude, nous remarquons que le catalyseur à base de bentonite activée thermiquement donne de meilleurs résultats que le catalyseur activé à l'acide sulfurique, cependant ces résultats ne sont pas satisfaisants dans la mesure où les charges simples et le modèle utilisés sont trop légers pour être appropriés au cracking.

Le gas-oil étant une charge spécifique au cracking devrait donner des résultats concluants mais, sa complexité ne nous a pas permis de procéder à une étude chromatographique.

Pour la détermination de la composition des produits craqués du gas-oil, nous avons utilisé les méthodes n.d.P.A et Riazi - Daubert, dont les résultats pour les deux catalyseurs, sont comparables et relativement bons.

Ceci nous amène à conclure que la bentonite Algérienne de Maghnia peut être utilisée comme catalyseur de cracking élargissant ainsi la gamme de matières premières dans ce domaine. Toutefois, il faudrait améliorer sa préparation en recherchant les conditions optimales d'activation.

Pour cela il faudrait étudier une gamme.

- de température pour l'activation thermique
- de concentration en acide.

Il aurait été aussi souhaitable d'effectuer une activation par échangeur de cations,

- de faire un bilan matières pour évaluer la quantité de gaz formé lors du cracking.
- d'Analyser les gaz
- d'Utiliser un lit fluidisé ce qui améliorerait les résultats.
- et enfin d'effectuer une étude économique pour comparer le coût de fabrication de ces catalyseurs avec ceux utilisés habituellement dans l'industrie.

-00-  -) N N E X E -00-

APPAREILLAGE UTILISE POUR LE CRACKING CATALYTIQUE

SYSTEME DE REACTEUR JUMELES A SERVICE CONTINU TYPE QL 105/01

1 - Generalités

L'installation de reacteurs jumelés se compose d'unités ayant les mêmes destinations qu'une grande installation industrielle mais dans les dimensions de laboratoire. Elle comprend essentiellement;

- Un équipement de dosage et de mesure, pour les matières en phase liquide ou gazeuse, participant au processus chimique.
- Un reacteur à température réglable, pour l'exécution du procédé chimique, dans lequel on peut introduire un catalyseur en cas d'expérimentations des processus catalytiques hétérogènes.
- Un équipement de refroidissement pour refroidir à la température ambiante les produits quittant le reacteur à une haute température.
- Un séparateur, pour séparer les produits en phase liquide et gazeuse.
- Des instruments de grande précision, pour la mesure et l'enregistrement et le réglage de la quantité, et de la température des matières circulant dans le reacteur.

2 - Fonctionnement Général de l'appareillage

- L'appareil est mis en marche en déclenchant le circuit électrique (Vanne A)
- Le débit du liquide de refroidissement est réglé par ouverture des vannes situées sur la ligne du circuit de refroidissement.
- Le chauffage est déclenché en ouvrant la vanne de chauffage (B).
- La charge liquide est envoyée en mettant en marche le compteur du débit liquide, et la pompe (2).

3 - Circulation du liquide et du gaz

La matière première liquide est envoyée depuis le réservoir calibré à (1a ou 1b) à l'aide de la pompe doseuse (2).

La quantité de liquide introduit est mesurée par le débit-mètre (3). Ce liquide ayant passé le clapet de retenue (4) rentre dans le reacteur (5) dans lequel se trouve déjà le catalyseur. C'est à ce niveau que se fait la réaction chimique. Les températures de la paroi et de l'espace intérieur du reacteur sont mesurées par des couples thermo-électriques et notées par l'enregistreur de température. Les produits qui se échappent par le fond du reacteur, sont refroidis à la température ambiante pour l'eau courante de refroidissement (6).

La partie liquide est séparée de la partie gazeuse dans le séparateur (7) et est évacuée par la soupape de réglage, 8.

En quittant le séparateur le gaz passe dans le récipient filtre (9) ou les particules liquide entraînés par le gaz en sont éloignées par filtrage. Le liquide qui s'y est éventuellement accumulé peut être évacué par le fond du récipient.

Le courant de gaz filtré, quittant le récipient filtre bifurque dans deux directions. En appliquant la recirculation une partie peut être refoulée dans le réacteur à l'aide du compresseur (10) devant augmenter la pression. Un clapet de retenue (11) empêche la pénétration du liquide dans la conduite de gaz.

On réduit la pression du gaz non refoulé à la pression atmosphérique au moyen de la soupape de réglage.

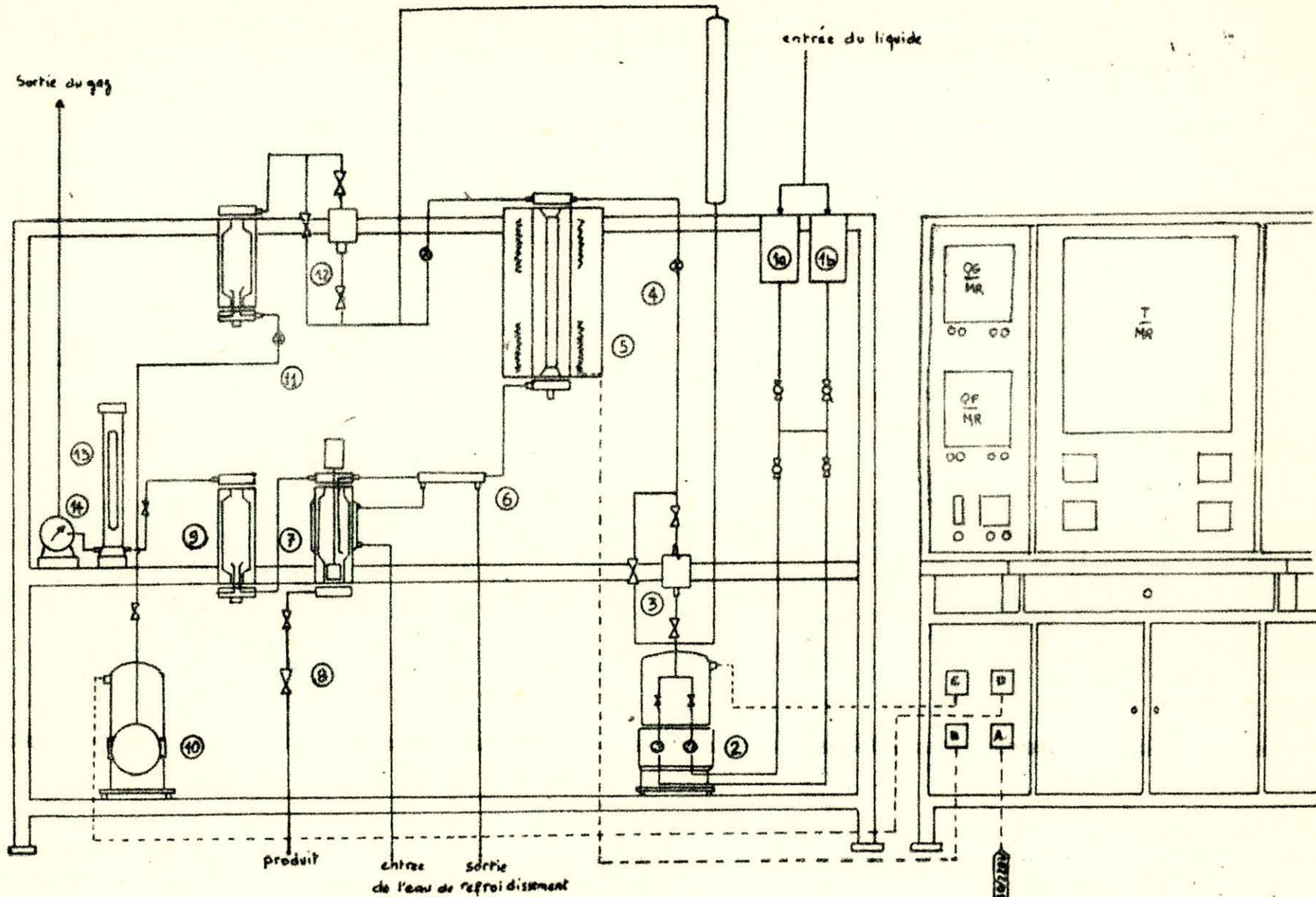
4 - Arrêt de l'appareil

Pour arrêter l'appareil on effectue les opérations suivantes dans l'ordre indiqué.

- On arrête la charge liquide en fermant les vannes du réservoir d'alimentation.
- On évacue tout le liquide restant dans les conduites.
- On arrête la pompe.
- On purge l'appareil par un gaz inerte.
- On coupe le chauffage du réacteur et on le laisse refroidir jusqu'à température ambiante.
- On coupe la circulation d'eau de réfrigération
- On coupe le courant.

Le système de réacteurs jumelés doit travailler exclusivement avec les liquides et des gaz exempts de toute impureté.

Réacteurs jumelés type:OL-105/01



Appareillage voir figure
elements essentiels.

- 1a, 1b reservoirs d'alimentation liquide.
- 2 - Pompe d'écoulement.
- 3 - débitmètre
- 4 - 11 clapets de retenue
- 5 - réacteur
- 6 - réfrigérant
- 7 - séparateur
- 8 - soupape de réglage (évacuation du produit)
- 9 - récipient filtre
- 10 compresseur
- 12 débitmètre de gaz
- 13 rotamètre
- 14 gazomètre.

Principe de la chromatographie en phase gazeuse.

La chromatographie en phase gazeuse de partage exige la présence :

- D'une phase stationnaire (liquide déposé sur un support)
- D'une phase gazeuse mobile (gaz vecteur)
- D'une colonne tubulaire ou ces phases peuvent se rencontrer.

L'appareil comprend deux parties :

- La première réalisant la chromatographie proprement dite elle comporte :
 - . Un ensemble constitué par une réserve de gaz vecteur et des dispositifs permettant de régler la pression et le débit.
 - . Une chambre d'injection destinée à l'introduction d'un échantillon du mélange à analyser.
 - . Une colonne contenant la phase stationnaire, placée dans un four.
- La seconde réalisant la détection et le tracé du chromatogramme, elle comporte :
 - . Un détecteur
 - . Un enregistreur

L'ensemble étant raccordé à une réserve de gaz vecteur et à un dispositif de régulation et de mesure de la pression.

1° Gaz vecteur : Azote, Helium, Hydrogène, argon choisi selon le système de détection utilisé ou par la sensibilité souhaitée.

2° Chambre d'injection

La chambre d'injection ou injecteur est placée immédiatement avant la colonne et est traversée par le gaz vecteur. Le mélange est introduit dans la colonne par l'intermédiaire de cet injecteur celui-ci est muni d'un dispositif de chauffage pour que les constituants injectés soient sous forme de vapeur

3° Colonne

C'est l'accessoire fondamentale de la chromatographie en phase gazeuse. On distingue :

- Les colonnes à remplissage : c'est les plus utilisées
- Les colonnes creuses ou capillaires dites de Golay, d'un emploi beaucoup plus délicat.

La colonne se trouve dans un four lui permettant d'être à des températures plus ou moins élevées selon la nature du mélange à analyser.

C'est dans cette colonne que se fait la séparation des constituants. Elle est remplie par une phase stationnaire qui est liquide dispersé sur un support solide de manière à offrir une très grande surface d'échange.

L'échantillon à analyser est introduit sous forme de vapeur dans le courant de gaz et est entraîné par lui à travers la colonne. Le gaz vecteur balaie la colonne avec une vitesse constante.

Du point de la solubilité s'effectue dans la phase liquide stationnaire, les constituants du mélange portés par le gaz vecteur se déplacent à travers la colonne à des vitesses différentes et tendent à se séparer en bandes.

A la sortie de la colonne les constituants du mélange vont donc apparaître dans un ordre correspondant à leur mobilité plus ou moins grande dans la colonne.

4° Détecteur

Le détecteur est placé immédiatement à la sortie de la colonne et il est traversé par la phase liquide qui en sort. Il traduit le passage échelonné sous forme de signaux électriques qui sont ensuite enregistrés sur le papier enregistreur.

Les détecteurs les plus couramment utilisés sont à conductibilité thermique (ou cataromètre) et à ionisation de flamme (FID)

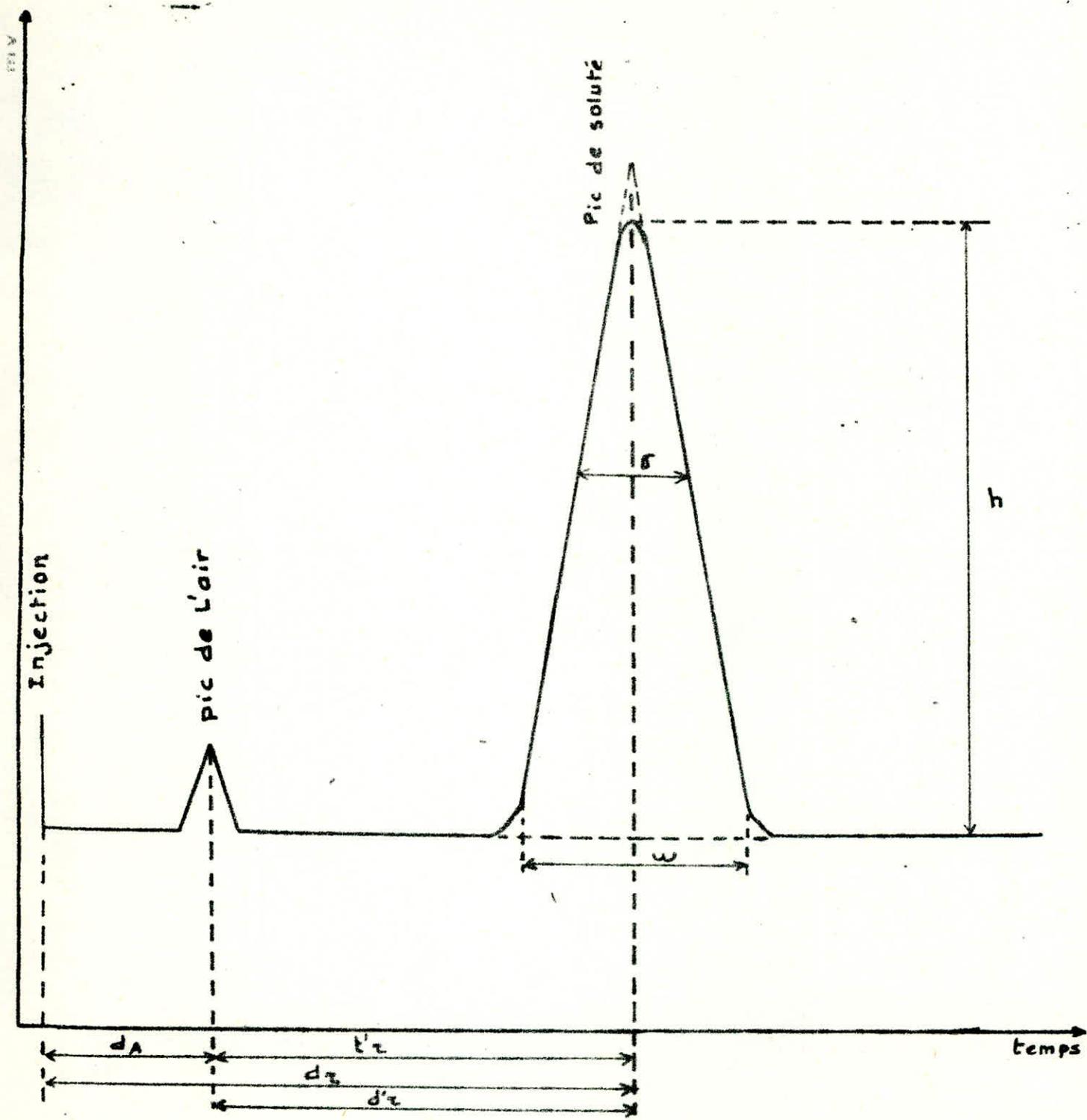
Un détecteur doit présenter les qualités suivantes :

- Fidélité : résultats reproductibles
- Stabilité : peu de fluctuations instantanées
- Sensibilité élevée : détecter les moindres traces de substances
- Faible temps de réponse.
- Linéarité des réponses : Proportionnalité du signal et de la quantité de substance.

Chaque constituant apparaît sous forme de pic ayant une allure gaussienne et l'ensemble de tous les pics constitue le chromatogramme.

Un pic est caractérisé par :

- Un temps de rétention du soluté dès la colonne : t_R
- Un temps de rétention corrigé du soluté t'_R
- Une distance de rétention d_R
- Une distance de rétention réduite : d'_R
- Une largeur W du pic assimilé au triangle constitué pour les tangentes aux points d'inflexions et la portion d'axe des abscisses qu'elles interceptent.



Chromatogramme type

- Ordonnée du maximum ou hauteur du pic : h
- Une demi-largeur du pic entre les points d'inflexion de celui-ci et ses tangentes.

Parametres intervenant dans une analyse chromatographique et leur influence.

- Phase stationnaire

Elle influe sur la retention et la separation. Une colonne trop imprégnée donnera des temps de retention plus longs. Le squalane, hydrocarbure en C_{20} est, par exemple, efficace dans la separation des hydrocarbures : paraffines, naphthènes, aromatiques.

- Longueur de la colonne

Elle est comprise entre 0,5 et 6 m et est en relation directe avec l'efficacité de separation et de temps de retention souhaités. La longueur d'une colonne a pour effet d'allonger la retention des pics.

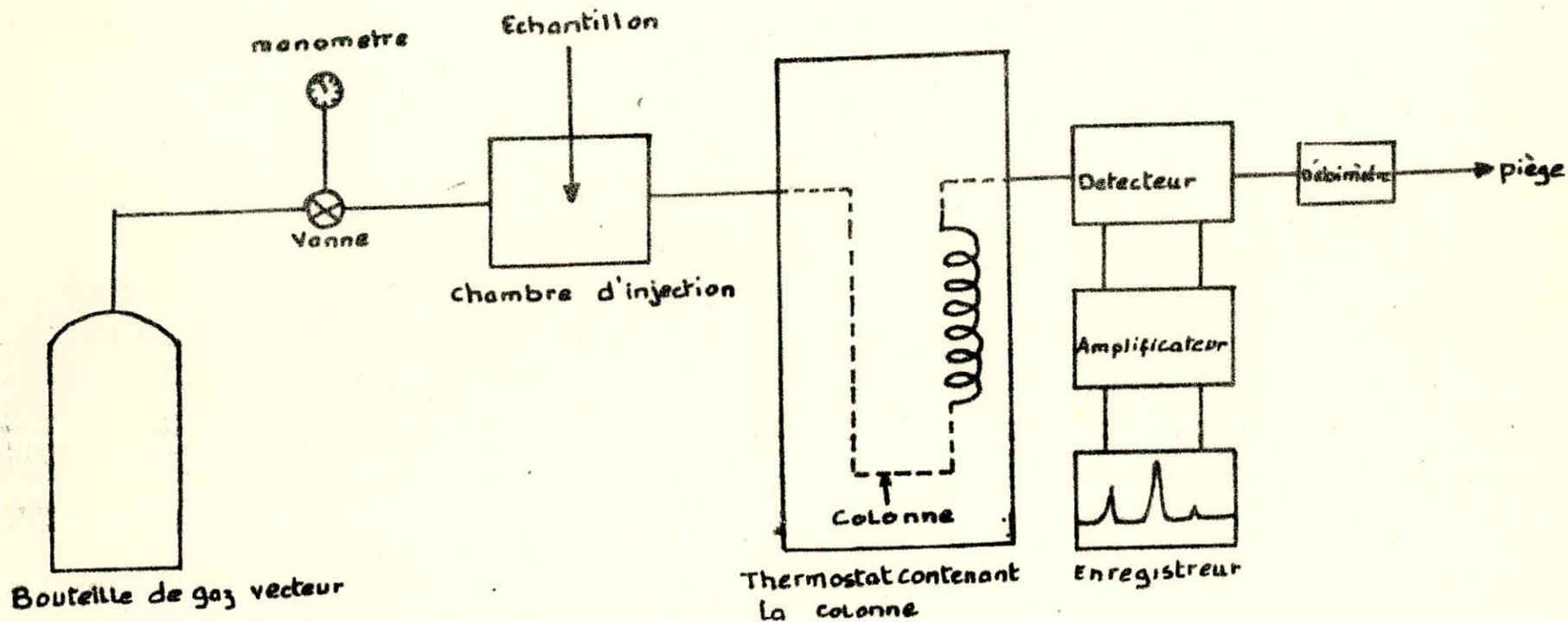
- Temperature de colonne

Elle influe d'une manière remarquable sur la separation des constituants d'un melange quelconque selon le type de chromatogramme on peut voir dans quel sens il faut modifier la temperature de la colonne. Si les pics sont trop serrés il faut diminuer la temperature, par contre si les pics aplatis il faut augmenter la temperature.

- Pression de gaz vecteur

Elle a pour rôle de pousser le soluté à travers la colonne. Une augmentation de pression donc de debit de gaz vecteur aura pour effet de reduire la retention au depend de la separation.

Schema d'un chromatographe en phase gazeuse



Mesure de la surface spécifique

• Adsorption physique

La détermination de la surface spécifique se fait par la méthode du B E T dont l'équation s'écrit.

$$\frac{P}{V_a (P_S - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_S}$$

La représentation graphique de $\frac{P}{V_a (P_S - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_S}$ donne une droite de pente $P = \frac{C - 1}{V_m C}$ et d'ordonnée à l'origine $O = \frac{1}{V_m C}$

La surface spécifique est alors donnée par la relation.

$$S_w = \frac{5 \cdot 10^{-20} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{22,414 \cdot 10^3 (P + O)}$$

Où S : représente l'air occupée par une molécule d'adsorbant.

Mode opératoire : Le gaz est introduit par une vanne reliée à l'échantillon. On effectue le dégazage des échantillons par chauffage et mise sous vide. On introduit le gaz adsorbant (argon) par petites quantités dans le système de distribution de volume V_d et de température T_d , on mesure la pression P_1 . La quantité de gaz est donnée par la relation.

$$P_1 V_d = nRT_d$$

On ouvre la vanne reliant le système de tuyauterie et l'échantillon. Le gaz entre dans le support et V_a s'adsorbe jusqu'à une pression d'équilibre P_2 . Ceci se fait à une basse température qui est celle de l'azote liquide T_S .

A cette pression P_2 le gaz se trouve à plusieurs endroits une partie est adsorbée, une partie se trouve dans la tuyauterie à T_d une partie dans le support à T_s et une partie enfin dans les interconnexions à T_i . Le bilan matière entre l'état initial et l'état final s'écrit;

$$\frac{P_1 V_d}{T_d} = \frac{P_2 V_d}{T_d} + \frac{P_2 V_s}{T_s} + \frac{P_2 V_i}{T_i} + \frac{760 V_a}{273}$$

Si on répète le processus avec une autre quantité de gaz, la valeur de la pression qui était auparavant la pression finale devient la pression d'équilibre P_e pour la deuxième étape et l'équation d'équilibre matériel devient.

$$\frac{P_1 V_d}{T_d} + \frac{P_e V_s}{T_s} + \frac{P_e V_i}{T_i} = \frac{P_2 V_d}{T_d} + \frac{P_2 V_s}{T_s} + \frac{P_2 V_i}{T_i} + \frac{760}{273} V_a$$

Pour le comportement non idéal du gaz adsorbant aux basses températures on doit faire une correction. Pour cela on multiplie le volume du gaz dans le support (V_s) par le facteur $(1 + kP_e)$ on est le facteur de correction de la loi du gaz parfait et P_e la pression d'équilibre.

En faisant intervenir le poids de l'échantillon W_S l'équation précédente devient.

$$\frac{V_a}{W_S} = \frac{273}{760 W_S} \left[\frac{V_d}{T_d} (P_1 - P_2) - \left(\frac{V_S}{T_S} + \frac{V_i}{T_i} \right) (P_2 - P_e) - \frac{V_S}{T_S} (P_2^2 - P_e^2) \right]$$

Pour plus de commodité on met cette équation sous forme suivante :

$$\frac{V_a}{W_S} = A (P_1 - P_2) - B (P_2 - P_e) - C (P_2^2 - P_e^2)$$

$$\text{avec } A = 0,3593 \frac{(V_d + X)}{W_S T_d}$$

$$B = \frac{0,3593}{W_S} \left(\frac{V_S}{T_S} + \frac{V_i}{T_i} \right)$$

$$C = \frac{0,3593}{W_S} \frac{V_S}{T_S}$$

T_d , V_d , V et X sont des données de l'appareil et valent

$$T_d = 34^\circ\text{C}$$

$$V_d = 25,73 \text{ ml.}$$

$$V = 3,65 \text{ ml.}$$

$$X = 124,85 \text{ ml.}$$

* Détermination du volume mort V_S .

On introduit l'hélium dans la tuyauterie du système à une pression H_1 puis on ouvre la vanne reliant la tuyauterie au support contenant l'échantillon et on attend la pression d'équilibre H_2 .

Le bilan de matière avant et après introduction de l'hélium dans le support s'écrit.

$$V_S = \frac{T_S}{H_2} \left[\frac{V_d (H_1 - H_2)}{307,2} - \frac{3,65 H_2}{T_S} \right]$$

* Détermination de la pression de vapeur saturante P_S de l'argon à la température de l'azote liquide - on mesure la température de l'azote liquide T_S et en se référant aux tables donnant P_S en fonction de T_S on tirera P_S .

* Appareillage

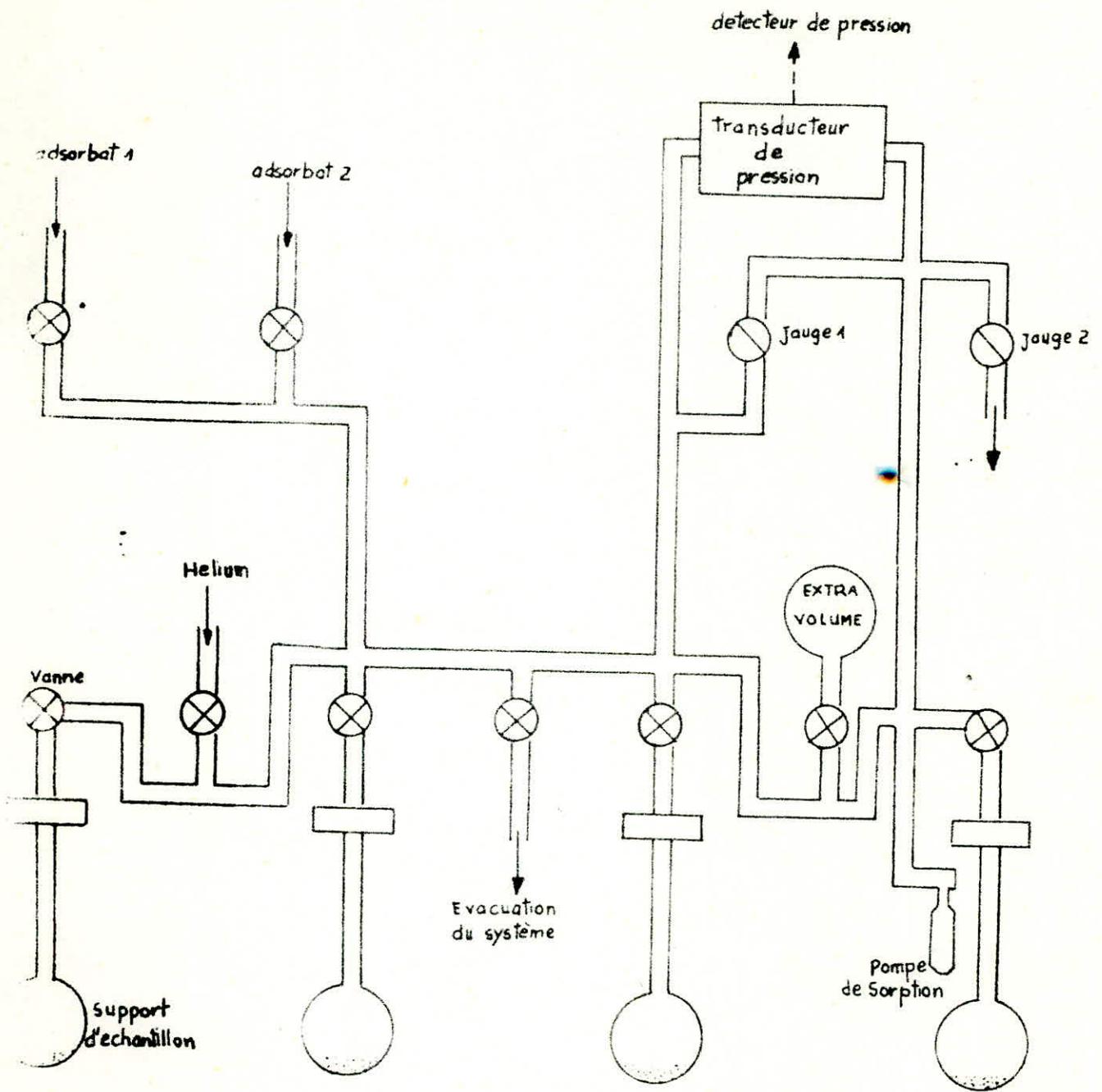
* Schéma (Voir figure)

* Description

L'appareil utilisé est du type: **MICROMERITICS**

Il comprend essentiellement

- Un système de distribution par tuyauterie permettant l'interconnexion des échantillon.
- Un générateur du vide.
- Un système de mesure de pression.
- Des sources d'adsorbats.
- Un système de chauffage pour aider à la préparation des échantillons.
- Des contrôleurs de températures pour mesurer à la fois la température de dégazage de l'échantillon et celle du réfrigérant (azote liquide).
- Une unité temps-pression qui indique à quel point un échantillon a été préparé pour l'analyse.
- Un contrôleur de température pour les tuyauteries et les transducteurs de pression.



Schema de l'appareil d'adsorption

Determination du NO

La nécessité des systèmes permettant une détermination rapide de l'indice d'octane (NO) d'un produit est née de problèmes industriels précis : vérification de la conformité de produit avant livraison, calcul de mélanges....

La détermination du NO est effectuée sur moteur, de façon précise mais avec des contraintes de transfert, de temps et de fréquence d'analyse.

Or, dans certaines applications, le facteur temps "peut se trouver plus important que le facteur précision. Ceci explique le fait que de nombreux chercheurs aient été conduits à expérimenter des méthodes rapides donnant une valeur approximative de l'indice d'octane.

Des tentatives de corrélations entre l'indice d'octane et une constante diélectrique ou avec des informations spectrales ont été faites avec des succès divers. Mais la majorité des travaux portent sur un essai de corrélations entre l'indice d'octane et la composition chimique du produit, obtenue par l'analyse chromatographique.

Par définition, le NO pour le mélange normal heptane et iso octane est donné par :

$$\boxed{NO = a_1 X_1 + a_2 X_2} \quad (1)$$

ou a_1 est égal à 0 pour le nc_7 pur

a_2 est égal à 100 pour le ic_8 pur

X_1 et X_2 sont des fractions volumiques du nc_7 et ic_8 dans le mélange.

L'équation (1) donne un départ logique pour toute tentative de détermination de NO à partir des compositions. Une équation de forme généralisée est donnée pour un mélange de P constituants.

$$\boxed{NO = \sum_{r=1}^P a_r V_r}$$

ou a_r : coefficient d'octane du $r^{i\text{ème}}$ composant

V_r : fraction volumique du $r^{i\text{ème}}$ composant dans le mélange.

On définit a_r comme étant le NO effectif du composé r.

La composition chimique du mélange dont on veut avoir le NO est déterminée par CPG.

Le chromatogramme obtenu donne un certain nombre de groupe d'hydrocarbures dont on mesure le pourcentage poids et tenant compte de la ponderabilité du NO on peut déduire le NO d'une fraction donnée.

Il faut souligner que les résultats obtenus par CPG ne sont pas aussi précis que ceux déterminés dans le laboratoire.

METHODE DE RIAZI

$$Ri = n - \frac{d}{2}$$

	FRACTIONS LOURDES M > 200	FRACTIONS LEGERES M < 200
$V_n 100^\circ F$	$VGC = \frac{103 - 1,0752 \log(1-38)}{10 - \log(\sqrt{1-38})}$	$VGF = - 1,816 + 3,484S - 0,1156 \ln$
$V_n 210^\circ F$	$VGC = \frac{S - 0,24 - 0,022 \log(\sqrt{2-355})}{0,755}$	$VGF = - 1,948 + 3,535S - 0,1613 \ln V_2$
xp	$-9,00 + 12,53 Ri - 4,228 VGC$	$- 23,94 + 24,21 Ri - 1,092 VGF$
xn	$18,66 - 19,90 Ri + 2,973 VGC$	$41,14 - 39,43 Ri + 0,623 VGF$
xa	$- 8,66 + 7,37 Ri + 1,255 VGC$	$- 16,2 + 15,22 Ri + 0,465 VGF$

V G C = Viscosity - Gravity - Constants

V G F = Viscosity - Gravity - Fonctions

n = Indice de réfraction

d = densité à 20°C

S = Spécific - gravity à 60°C

Méthode n d P A :

$$\% CA = 1039,4 n - 470,4 d - 0,315 PA - 1094,3$$

$$\% CN = - 1573,3 n + 840,15 d - 0,4619 PA + 1662,2$$

$$\% Cp = 100 - (\% CA + \% CN)$$

n et d sont mesurés à 20 °C.

R E F E R E N C E S

-x-x-x-x-x-x-x-x-x-x-

- (1) X. Normand leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole T₁.
- (2) P. Wuithier le pétrole : Raffinage et Génie Chimique T.1.
- (3) S. B. Hendrix S. Geological 1942 91.433.
- (4) C E Marshall Z. Krist 1935 91.433.
- (5) Ambis. S. JAHN. K. PRASAD. M.M. MISHRA B. VERKANAUD S. Indian? Chem. Soc. 1978 55 (10) 1077.9 (Eng.)
- (6) Thomas Charles "les catalyseurs de la chimie industrielle" 1973.
- (7) KOMAROV V. et MERABICHVILI M.
- (8) BARTHOMEUF D. 1974 N° 1543 37. 39 " Les zeolites et leurs applications industrielles".
- (9) NICOULINA S. et LARINA V. Compte rendu de l'Université de LVOV 470. 1958.
- (10) BOLDIREVA et col Brevet d'URSS 122.741 1958
"Technologie du pétrole et du gaz".
- (11) EMANOUILOVA et Col. Brevet d'URSS 122.741 1958.
- (12) BOONINK et Col " Les sorbants naturels d'UKRAINE 1960 340 Pages.
- (13) STRAJ. A. Chimie et technologie des graisses et combustibles 1961 N°1 P 41.
- (14) BATALOVA CH et Col " Compte rendu de l'academie des Sciences de KASA KHSTAN 1958 N°6159 et 1963 N° 7.220.
- (15) BATALOVA " Compte rendu de l'academie des Sciences de la republique sovietique de KASAKH " 1962.10.35.
- (16) WALTER : Kaolin cracking catalystes USP. N° 3335038. 1967.
- (17) STRABILAT et RUSSI (USSR) 1977 (6) 64 - 68.
- (18) LEVEC S. 1972 19 (1 - 4) 37 - 41 (Eng.)
- (19) STAROSTIM " Problème de cinétique et de catalyse ". 1957 9p 1970.
- (20) MARKOVITCH et Col " Revue de physico - Chimie " 1965 N°5 P 1055.
- (21) AGAFONOV " Catalyseurs à base d'alumino silicates MOSCOU M. 1952.

- (22) T.S OBRETENOV et PANIATOV " Compte rendu de l'Ecole Supérieure de Chimie et Technologie de Burgas "
- 1972 T.9 Page 167 - 175.
1973 T.10 Page 247 - 255.
1973 T.10 Page 367 - 373.
- (23) KAICHEV KR. et Col " Compte rendu de l'Institut supérieur de chimie industrielle de sofia. T 12 N° 1 et 2 1960. P 164 - 173.
- (24) JF. La page catalyse de contact Editions Technip. 1978 IFP.
- (25) S.E. CHITOUR " cours de chimie physique des phénomènes de surface.
- (26) J.E. GERMAIN catalyse de contact : les catalyseurs "
- (27) S.E. CHITOUR S.M. VERGNAUD " les bentonites organophiles nature, preparation et propriétés " Chim. Mod. F1 1970 15 N° 90.
- (28) R. Rapin KIRKOTHEMER Encyclopedia of chemical Technology. Vol 3.
2^{ème} Edit. P 339 - 360 160.
- (29) MAKKI et FLICOTEAUX Bull. Soc. Chim. F1 1976 (1-2) 15.22.
- (30) GRIM Mc GRAW Hill Book Compagny I nc New-York Toronto LONDON 1962.
- (31) RIAZI M. et Thomas E DAUBERT Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.
1980 19.289. 294.
- (32) N. ABSI et D. HARIK " Utilisation des bentonites Algeriennes comme catalyseurs de reforming ".
Proposé par T S . OBRETENOV
S.E. CHITOUR
D. DOUCHANOV.
- (33) DEMBELE " Adsorption de la vapeur d'eau sur les bentonites Algeriennes" Proposé par T.S. OBRETENOV.
- (34) A. Khelifate " Cracking catalytique de produits lourds sous vide "
Proposé par M. Borham PHD UNESCO.
- (35) B. ZOUGALI " Etude Analytique du Petrole brut d'Algerien de Guellala ". Proposé par S. E. CHITOUR.

