

وزارة التعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE DE MASSES CATALYTIQUES POUR
LE CRACKING DES FRACTIONS LOURDES

Proposé par :

Mr. S.E.CHITOUR

Etudié par :

M. MESSEKDI Sofiane

Dirigé par :

Mr. S.E. CHITOUR
Mme MEFTI

PROMOTION : JUIN 1990

REMERCIEMENTS

Aux termes de mes travaux qui ont consisté à la contribution de l'étude des masses catalytiques pour le cracking:

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à :

- M. le Professeur S.E. CHITOUR pour l'assistance et les précieux conseils, qu'il m'a patiemment prodigué, et qui m'ont amplement aidé dans mes multiples tâches.

- Mme MEFTI et M. AHMED-ZEID, dont les connaissances en matière de fonctionnement des appareils du laboratoire, du Département Génie Chimique, ont grandement contribué à la solution des contraintes auxquelles j'étais souvent confrontées.

- M. MANAA, élève-magister, dont je ne saurais oublier le dévouement, et qui a été constamment à mes côtés dans les instants les plus difficiles.

- Enfin, je n'oublierais pas non plus, le personnel du Département qui a contribué, dans la mesure de ses moyens, à atténuer mes difficultés.

ERRATUM

Je remercie vivement Madame MÈSBOUA pour l'honneur qu'elle m'a accordé en présidant les travaux du jury.

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROMOTEURS : Mr. S.E. CHITOUR et Mme A. MEFTI

ELEVE INGENIEUR : Mr. S. MESSEKDI

وزارة التعليم العالي
لمدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
صحة للصناعة الكيمائية

المركز الوطني المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

الصدف من هذا العمل هو مواصلة دراسة تفاعلات الانكسار المحفزة
باستعمال المعادن وتربة "البنتونيت" كوسيط،
من أجل الوصول إلى معرفة ميكانيزم التفاعل المحفز) عدة مواد أولية مختلفة
ستعملت، أولها كانت مادة أولية بسيطة إلى دكان، ثم الكيلبنزان
وأخيراً قطعة متوسطة وتبليد آتية كل منهما من عملية تكسير البترول، عدد
عوامل قد درست بفضل مختلف تقنيات التحليل، وأبرز النتائج قد نقشت،

Le but de ce travail est une contribution à l'étude du cracking catalytique - par
utilisation de métaux et dont le support est une bentonite Algérienne, en vue d'approcher
mécanisme de l'acte catalytique; différentes charges ont été utilisées; la première
est une charge simple l'hexadécane, ensuite des alkylbenzènes, enfin le gas-oil
(coupe moyenne) et le fuel-oil (coupe lourde); différents paramètres ont été étudiés grâce à
diverses techniques d'analyses, et les meilleurs résultats sont commentés.

The purpose of this work is a contribution of cracking catalytic study with utilization of
light starch metals, whose the support is Algerian bentonite, in order to approach the
mechanism catalytic act; different load were used; the first one is a simple load (Hexadecane
in a mixing of alkylbenzènes, finally diesel oil (middle fraction) and fuel-oil (heavy
fraction); different factors were studied grace for divers technical of analysis and
these results are commented.

INTRODUCTIONA) Partie théorique

	Page
<u>I - Catalyse et catalyseurs</u>	
I - 1 Généralités	1
I - 2 Catalyseurs homogènes	2
I - 3 Catalyseurs hétérogènes	2
I - 4 Description qualitative de l'acte catalytique	2
I - 5 L'aspect quantitatif de la réaction catalytique	6
I - 6 Méthodes d'évaluation des principales propriétés des catalyseurs solides	6
I - 7 Catalyseurs conventionnels de cracking	7
I - 8 Catalyseurs zéolitiques de craquage	8
 <u>2 - Les bentonites</u>	
2 - 1 Historique	9
2 - 2 Origine	9
2 - 3 Structure et composition	9
2 - 4 Utilisation des bentonites	12
2 - 5 Activation de la bentonite	12
 <u>3 - Le cracking</u>	
3 - 1 Le but du cracking	13
3 - 2 Mécanisme des réactions	13
3 - 3 Craquage des principales classes d'hydrocarbures	14
3 - 4 Données thermodynamiques et cinétiques	15
3 - 5 Formation et élimination du coke	16
3 - 6 Taux de conversion	16
3 - 7 Paramètres d'influence	17

B) PARTIE EXPERIMENTALE :

	Page
1- Préparation des catalyseurs	I
2- Appareillage	10
3- Mode opératoire	12
4- Etude du cracking de l'hexadécane n-c I6	13
5- Etude du cracking des alkylbenzènes	31
6- Etude du cracking du gas-oil	44
7- Etude du cracking du fuel-oil	62
8- Récapitulation des meilleures manipulations	74
9- Conclusions générales	81

I N T R O D U C T I O N

La demande de plus en plus importante en essence dans le monde, notamment aux Etats-Unis, a conduit les raffineurs à mettre en oeuvre des procédés d'obtention de ces essences à partir de procédés de transformation moléculaires tels que le reforming catalytique d'essence lourde, ou le cracking catalytique de coupe naphta, gas-oil et même de fuel-oil.

Les masses catalytiques utilisées sont variées, généralement on utilise des catalyseurs de silice alumine, sur lesquelles on dépose un métal noble le Pt à des proportions de 0,3 à 0,5 % poids. On travaille de plus en plus avec des catalyseurs bimétalliques dont l'un des métal est le platine, l'autre généralement un métal de transition de la série 3 d ou 4 d.

De même, différents supports ont été étudiés et les argiles ont été utilisées.

Le but de ce travail est donc d'utiliser une bentonite algérienne comme catalyseur en fixant des métaux le cuivre et le nickel. Le catalyseur sera utilisé pour opérer un cracking catalytique des coupes lourdes, nous allons d'abord opérer sur une molécule modèle et ensuite sur un gas-oil et un fuel-oil, les performances du catalyseur seront évaluées.

PARTIE THEORIQUE
=====

I - I Généralités sur la catalyse

Activité, sélectivité, stabilité et régénérabilité sont sur le plan des performances du réacteur les qualités fondamentales d'un catalyseur industriel. Cependant d'autres propriétés jouent aussi un rôle important dans la conception technologique du procédé. Parmi celles-ci, il convient de signaler les propriétés mécaniques (résistance à l'écoulement, à l'érosion, à l'attrition, à l'abrasion) et thermiques (chaleur spécifique, conductibilité thermique).

Dans l'hypothèse où les phénomènes de transport par diffusion des réactifs et produits sont rapides par rapport aux réactions chimiques intervenant en phase adsorbée, les propriétés cinétiques du catalyseur (activité, sélectivité, stabilité et régénérabilité) seront directement reliées à la nature des sites actifs. Celle-ci dépend, d'une part, de la composition du catalyseur ou la formulation.

Par ailleurs, on conçoit que l'activité manifestée par le catalyseur dans la conversion de la charge, traduite notamment par la vitesse de réaction exprimée en moles de réactif transformées par unité de temps et unité de poids de catalyseur :

$$V = - \frac{I}{W} \frac{dn_R}{dt} \quad (I)$$

V : vitesse de la réaction.

n_R : nombre de moles de réactif présentes à l'instant t dans le réacteur.

W : masse de catalyseur.

t : temps de réaction.

soit directement proportionnelle, pour des conditions opératoires identiques, à la densité de sites actifs disponibles pour la réaction. Comme la catalyse hétérogène est un phénomène d'interface, il convient par suite, pour obtenir des activités élevées, de réaliser des catalyseurs de surface spécifique, exprimée en mètre carré par gramme, importante. Un solide catalytique n'est donc jamais compact, mais présente une porosité notable due à l'existence d'un réseau tridimensionnel de canaux de faibles diamètres qui, par leur grand nombre, lui confèrent la surface requise. Outre sa composition et sa structure, la géométrie ou texture de l'édifice catalytique conditionne aussi ses qualités opérationnelles.

Mais l'amélioration des propriétés cinétiques d'un catalyseur au niveau de ses sites actifs ne trouvera sa consécration dans l'exploitation du réacteur industriel que dans la mesure où la transformation chimique en phase adsorbée constitue bien l'étape lente du processus global. Tel ne serait pas le cas si la vitesse de conversion de la charge était limitée, non plus par les réarrangements chimiques impliquant les sites actifs, mais par l'alimentation de ces derniers en réactif par transfert de matière au travers du solide poreux. Les réactions en phase adsorbée peuvent alors être considérées comme très rapides, les réactifs étant convertis dès leur arrivée à la surface de l'agent activant. Il serait dans ces conditions superflu de chercher à accroître encore l'activité intrinsèque du catalyseur puisque celle-ci s'avère déjà largement excédentaire par rapport aux phénomènes de diffusion moléculaire intragranulaire qui constituent, du fait de leur faible efficacité, le goulot d'étranglement cinétique du processus global.

Afin d'éviter dans la mesure du possible une telle situation,

Afin d'éviter dans la mesure du possible une telle situation, on ajuste la granulométrie et la texture du catalyseur de manière à augmenter la vitesse de transfert de matière. C'est ainsi qu'en diminuant la taille des grains de catalyseur et en limitant la tortuosité des pores on peut raccourcir notablement la distance moyenne que doivent parcourir les espèces réactionnelles pour atteindre les sites actifs les plus profonds et accroître, de ce fait, l'efficacité des étapes diffusionnelles.

I - 2 Catalyseurs homogènes :

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 autant que possible, se retrouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne peut, par conséquent, modifier l'équilibre. Un catalyseur n'a aucun effet sur une réaction thermodynamiquement impossible.

Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, il appartient donc à la même phase que les réactifs.

I - 3 Catalyseurs hétérogènes :

Lorsque le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle, la catalyse correspondante est qualifiée d'hétérogène; dans la majorité des cas que recouvre la catalyse hétérogène, le catalyseur est un solide et 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. Quant aux transformations catalysées par les enzymes, elles font l'objet d'une classification spéciale indépendamment de leur caractère homogène ou hétérogène.

I - 4 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 cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation; ces étapes sont les suivantes :

- 1) Diffusion des réactifs vers le catalyseur.
- 2) Adsorption chimique des réactifs sur le catalyseur.
- 3) Réaction chimique en surface des réactifs adsorbés.
- 4) Désorption 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 procédés physiques de transfert de matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux. Les étapes 2 et 4 correspondent à des étapes d'adsorption-désorption. Seule l'étape 3 constitue l'acte réactionnel proprement dit.

Nous allons dans ce qui suit discuter de l'importance relative des différentes étapes.

I) Diffusion des réactifs et des produits :

Ce qui importe pour un catalyseur solide, c'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 sa surface spécifique.

$$A = q_m \zeta_m \quad (2)$$

A : aire spécifique du solide exprimée en m^2/g

q_m : le nombre de molécules de gaz adsorbé par un gramme de solide pour former une couche monomoléculaire complète.

ζ_m : la surface occupée par une molécule exprimée en Å^2

q_m est relié au volume adsorbé par une couche monomoléculaire V_m par la relation :

$$q_m = \frac{V_m}{22400} \cdot N \quad (3)$$

N : le nombre d'Avogadro

L'activité intrinsèque est l'activité par mètre carré de catalyseur (ou de sa surface active), la surface spécifique étant la surface en mètre carré par gramme (ou de sa phase active pour un catalyseur supporté).

Une activité intrinsèque et une activité élevée ne suffisent cependant pas; il faut encore que les réactifs puissent atteindre la surface active et que les produits puissent également s'éloigner rapidement pour que cette surface, sur laquelle se déroule la réaction, soit constamment alimentée pour être utilisée au maximum de sa potentialité. 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.

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 D_E 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 ou encore couche limite oppose donc une résistance au passage des molécules de réactif et provoque une diminution de concentration, qui est la force motrice de la diffusion. Le flux de réactif au travers de cette couche limite est proportionnel à cette différence de concentrations ($c_h - c_s$) où c_h représente la concentration du réactif en phase fluide homogène et c_s la concentration à la surface externe du catalyseur.

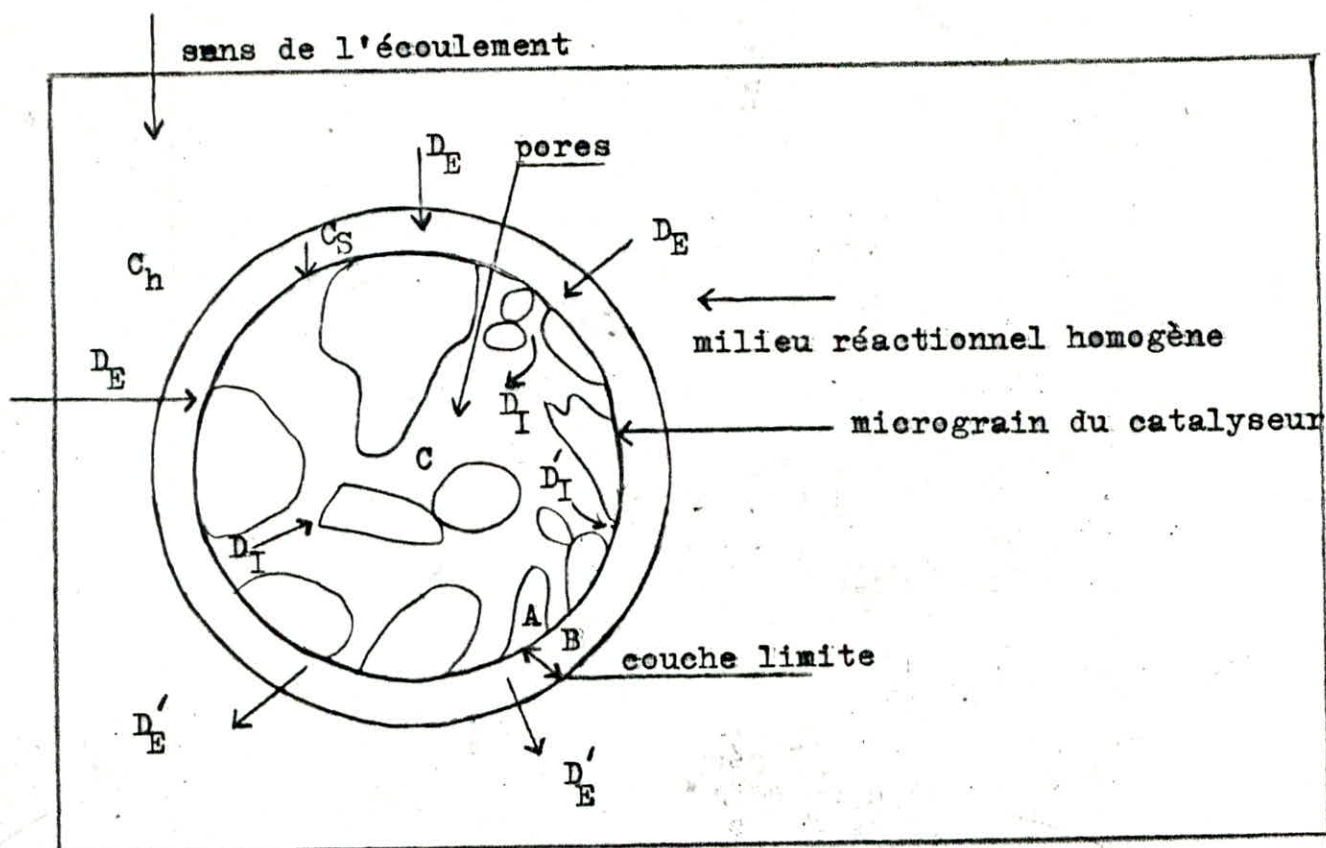


Figure I : Processus de diffusion en catalyse hétérogène

• Diffusion interne D_I dans les pores du catalyseur qui permet au réactif l'accès à la surface interne du solide (S), la plus importante, 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 catalyseur : diffusion moléculaire, diffusion de Knudsen lorsque le diamètre moyen des pores est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen, 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 qu'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.

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. 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.

S'il y a limitation diffusionnelle introgranulaire, 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 réactifs 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. Si la réaction est par exemple exothermique, la chaleur se transférera de la surface active vers la frontière du grain soit par conduction à travers la phase solide, soit par convection dans la phase fluide diffusant dans les pores : ces deux processus constituent le " transfert intragranulaire de chaleur ". Les calories seront ensuite transférées à la surface extérieure du grain vers la phase homogène par un processus de " transfert externe de chaleur " au travers de la couche limite, accompagnant le transfert extragranulaire de matière. Le flux global de chaleur est proportionnel à la vitesse de réaction; il est également proportionnel aux différences de température 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'établira donc automatiquement, entre la surface et le fluide environnant, le gradient de température sera d'ailleurs d'autant plus élevé que l'activité du catalyseur sera plus élevée, la chaleur de réaction plus importante et la conductivité du milieu plus faible.

2. - Adsorption des réactifs : parvenus au voisinage de la surface catalytique, les réactifs sont adsorbés, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec la surface catalytique pour donner 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.

Le réactif subit d'abord une adsorption physique où les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface du catalyseur sont des forces de Van der Waals du même type que celles qui assurent la cohésion des liquides; cette adsorption physique se caractérise également 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. L'établissement de l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée se réalise immédiatement dès la mise sous pression du solide; par élévation de la pression on observe la formation progressive de plusieurs couches moléculaires superposées et, à la limite, la condensation.

L'adsorption physique n'a guère de spécificité, on constate simplement que la facilité d'adsorption physique de molécules diverses sur tous les solides croît avec les points d'ébullition. Elle ne représente dans le déroulement de l'acte catalytique qu'un seul point d'intérêt : réduire considérablement l'énergie d'activation de l'adsorption chimique subséquente c'est le cas de l'adsorption de l'hydrogène sur le nickel.

3 - La transformation des espèces adsorbées :

Les atomes, radicaux et, de façon plus générale, 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 qu'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 et la réaction chimique en découle.

4 - La désorption des produits :

On se limite sur ce point à trois observations majeures :

- Cette étape est en fait le 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 interdire aux réactifs l'accès de 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 résorbe rapidement de façon à minimiser les dégradations ultérieures.

I - 5 L'aspect quantitatif de la réaction catalytique :

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 diverses composantes du système réactionnel; c'est-à-dire des réactifs, du catalyseur et du réacteur. Convenablement interprétés, les résultats obtenus permettront de déceler l'étape ou les étapes limitatives de la vitesse du processus globale, puis d'agir sur certains paramètres convenablement choisis pour accélérer de façon sélective la transformation recherchée.

Dans ce domaine très général de la cinétique, il y aura lieu de distinguer la " cinétique chimique " qui gouverne les étapes essentiellement chimiques de désorption, et la " cinétique physique " qui gouverne les phénomènes de transferts soit au niveau du grain, soit au niveau du lit de catalyseur.

Les vitesses de divers phénomènes de réaction chimique et de transferts physiques internes ou externes au niveau du grain sont souvent difficiles à dissocier expérimentalement et relèvent de ce qu'on appelle la " microcinétique ". Les phénomènes physiques de transfert à l'échelle du lit catalytique relèvent de ce qu'on appelle " macrocinétique ".

I - 6 Méthodes d'évaluation des principales propriétés des catalyseurs solides :

La catalyse hétérogène est un phénomène et il ne suffit pas que le catalyseur ait la composition élémentaire requise dans la masse et que se soient formés, durant les étapes de préparation et de mise en régime, les composés définis responsables de l'acte catalytique pour disposer du catalyseur idéal; il faut encore que, pour une masse d'agent catalytique donnée, la surface active disponible soit la plus grande possible et que cette surface active, par le biais d'une distribution poreuse optimisée, soit topographiquement disposée de façon à faciliter l'accès des réactifs et le départ des produits, c'est-à-dire de manière à limiter au maximum les phénomènes diffusionnels.

a) L'aire spécifique globale du catalyseur :

La méthode la plus courante pour la détermination de l'aire spécifique des catalyseurs est la méthode B E T (Brunauer, Emmett, Teller) basée sur l'adsorption physique d'un gaz inerte à température constante, généralement l'azote à la température de l'azote liquide. Le principe de la mesure consiste à repérer le moment où une monocouche de gaz tapisse la surface du catalyseur. Si cette monocouche correspond à la quantité V_m , pour un gaz dont le volume molaire est V_M , la surface de l'échantillon étudiée s'écrira :

$$S = \sigma \frac{V_m}{V_M} \cdot N_A \quad (5)$$

où σ est l'aire de la molécule adsorbée et $(\frac{V_m}{V_M} \cdot N_A)$ nombre de molécules constituant la monocouche si N_A est le nombre d'Avogadro.

La formule (5) peut-être simplifiée :

$$S = 0,269 \cdot \sigma \cdot V_m \quad (6)$$

b) L'état de dispersion des agents actifs (grosseur des agrégats et cristallites, gradients de dispersion à l'intérieur des grains :

Lorsque les agents actifs sont supportés ou dilués, il n'y a plus de relation directe entre les performances catalytiques observées, l'activité en particulier, et l'aire spécifique globale du catalyseur; il faut alors déterminer la surface active disponible, c'est-à-dire le nombre de molécules ou d'atomes d'agents actifs qui sont accessibles aux réactifs.

c) La distribution poreuse :

La connaissance de la distribution poreuse, c'est-à-dire de la répartition du volume poreux en fonction du diamètre des pores, est indispensable pour l'exploitation cinétique des résultats expérimentaux. La porosimétrie au mercure utilisée est basée sur la propriété que possède ce métal de ne pas " mouiller " la paroi des pores dans lesquels il ne pénètre que sous l'influence de la pression, conformément à la loi de Jurin.

$$R = \frac{2 \sigma \cos \theta}{P} \quad (7)$$

où R : rayon des pores

σ : tension superficielle

P : pression appliquée

θ : angle de raccordement, très voisin de 140° .

I - 7 Catalyseurs conventionnels de cracking :

Les premiers catalyseurs utilisés industriellement ont été des argiles naturelles du type bentonite dont le constituant principal est la montmorillonite, silicate d'aluminium hydraté renfermant un peu de magnésie. Il était alors nécessaire de procéder à leur activation par attaque acide. Celle-ci entraîne des modifications importantes dans les propriétés physiques et chimiques de ces argiles.

on observe notamment un accroissement de leur surface spécifique et de leur porosité, provoqué par la dissolution d'atomes d'aluminium et de magnésium, qui s'accompagne de la création, par échange ionique, de sites superficiels favorables aux réactions de craquage des hydrocarbures. Toutefois, en raison de la présence d'impuretés diverses comme le fer, ces catalyseurs manifestaient une grande sensibilité à l'empoisonnement par les dérivés soufrés contenus dans les charges pétrolières. Afin de remédier à cet inconvénient, on s'est donc adressé ultérieurement à des kaolinités ou à des montmorillonites soigneusement épurées, par traitement chimique complémentaire, de leurs contaminants métalliques.

Mais les argiles naturelles ont été rapidement supplantées par des catalyseurs synthétiques dont le premier fut mis au point en 1940 dans les laboratoires de la Houdry Process Corporation. Constitués par des aluminosilicates amorphes, ces catalyseurs conduisent à des essences de plus haut indice d'octane. Par ailleurs, ils présentent dans les conditions de procédé particulières au craquage catalytique, à savoir régénération et circulation continues du catalyseur, une stabilité thermique et une résistance mécanique à l'attrition et à l'érosion qui rend, en dépit de leur prix de revient plus élevé, leur emploi beaucoup plus attrayant que celui des argiles naturelles acidifiées. Les métaux purs catalyseurs sont ceux des 4^e, 5^e et 6^e périodes de transition et quelques métaux IB limitrophes les plus utilisées sont les triades du groupe VIII.

Les courbes activité - composition ont des formes très diverses, que l'on peut imputer à des différences de composition entre masse et surface. Dans l'hydrogénation du métal IB au métal VII (Cu à Ni, Au à Pd) entraîne, le plus souvent, une baisse d'activité, particulièrement rapide pour les réactions sensibles à la structure; l'élément IB paraît se concentrer aux points singuliers (arêtes, marches). Les cas contraires de synerdes hydrocarbures ont été assez bien établis. Ainsi, l'adsorption des paraffines d'une paraffine C_nH_{2n+2} donne, par rupture de liaisons C-H, les espèces C_nH_{2n+1} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-1} , ... dites monö, di, tri, ... adsorbées, mais qui ne saturent pas nécessairement 1, 2, 3, ... sites. Les espèces C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , peuvent se former par adsorption de mono ou dioléfine. On peut en déduire le mécanisme d'un grand nombre de réactions : hydro-, deshydrogénation.

Ces réactions utilisent des sites particuliers que l'adsorption de H_2 ne distingue pas. Elles sont sensibles à la structure. La catalyse sur les faces cristallines étendues et bien définies le confirme. Par exemple : les décrochements dans les marches favorisent la coupure de H_2 des liaisons C-C des paraffines. L'activité et la sélectivité du métal peuvent dépendre de son habitus cristallin et de sa dispersion, ce qui complique la comparaison entre divers métaux.

I - 8 Catalyseurs zéolitiques de craquage :

La préparation des zéolites synthétiques, découverte par Barrer et dont la mise en oeuvre est l'apanage d'Union Carbide (division Inde), s'effectue généralement à partir d'une solution de silicate et d'aluminate de sodium en milieu fortement basique (pH = 12-13). Le mélange est alors chauffé à 100-125°C pendant 5 à 10 heures; après refroidissement et filtration les cristaux formés sont lavés et séchés vers 150°C. Le produit obtenu

se présente sous forme d'une poudre blanche divisée, les caractéristiques physico-chimiques dépendent fortement des conditions opératoires : concentration en sels précurseurs, PH de la solution, température, etc.

Les caractéristiques géométriques confèrent aux zéolites des propriétés particulières. On conçoit en effet que l'adsorption sur les sites actifs d'un aluminosilicate cristallisé, qui tapisent pour l'essentiel les pores intragranulaires formés par la succession de telles cavités, sera soumise à des restrictions stériques importantes; la molécule concernée devra à cet égard présenter un encombrement compatible avec le franchissement des fenêtres d'accès. Les zéolites sont donc susceptibles de trier par adsorption préférentielle les constituants d'un mélange selon la géométrie de leurs molécules d'où le terme de " tamis moléculaire ".

C'est ainsi que les zéolites de type A ne laisseront pénétrer que les molécules de petite taille (H_2O , H_2S , paraffines linéaires légères) et sont donc utilisées dans les traitements de finition (séchage, élimination de traces de composés soufrés) ou encore la séparation des paraffines normales et branchées.

2 - Les bentonites :

2 - I Historique :

La montmorillonite est l'appellation attribuée à une argile particulière, découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de Vienne (MONTMORILLON; FRANCE).

Ce type d'argile porte une dénomination technique et commerciale connue sous le nom de montmorillonite ou bentonite dérivant lui - même du nom de FORT BENTON dans le WYOMING (USA) ou en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile.

Depuis lors, toute argile dont la montmorillonite constitue la principale partie minéralogique est dite bentonite quelque soit son origine.

2 - 2 Origine :

De nombreuses hypothèses ont été émises pour expliquer la formation de la montmorillonite. Selon la thèse de GMILLOT, la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires riches en base et de PH légèrement ou nettement alcalin. A ce 1er type appartient le minéral du gisement de Montmorillon.

2 - 3 Composition et structure :

Notons aussi que la composition en montmorillonite est variable d'une bentonite à une autre.

La montmorillonite, constituant principal de la bentonite est un minéral argileux caractérisé par des feuillets complexes à trois séparés par des molécules d'eau. A vrai dire, la structure exacte des montmorillonites reste inconnue du fait que les cristaux de celle-ci sont des particules extrêmement petites et ne donnent pas de diffraction des rayons X lorsqu'ils sont pris individuellement.

Plusieurs chercheurs ont fait des suppositions pour expliquer cette structure, mais quelques hypothèses sont encore admises.

La particularité importante de la structure de la montmorillonite explique la possibilité pour certaines molécules (eau, molécules organiques polaires) de pénétrer entre les couches et de les écarter EDELMAN et FAVEJEE ont proposé (figure 3) un modèle où les tétraèdres de silicium dans les couches sont exigés dans des directions opposées. De plus des atomes d'oxygène remplacent des groupements hydroxyles (OH) dans certains tétraèdres de silicium.

HOFFMAN et FAVEJEE ont proposé (figure 2) un modèle où il y a absence de toute substitution dans le réseau. Ce type de structure correspond à la formule théorique. La montmorillonite répond à la formule cristallochimique générale :



CE : désigne des cations échangeables

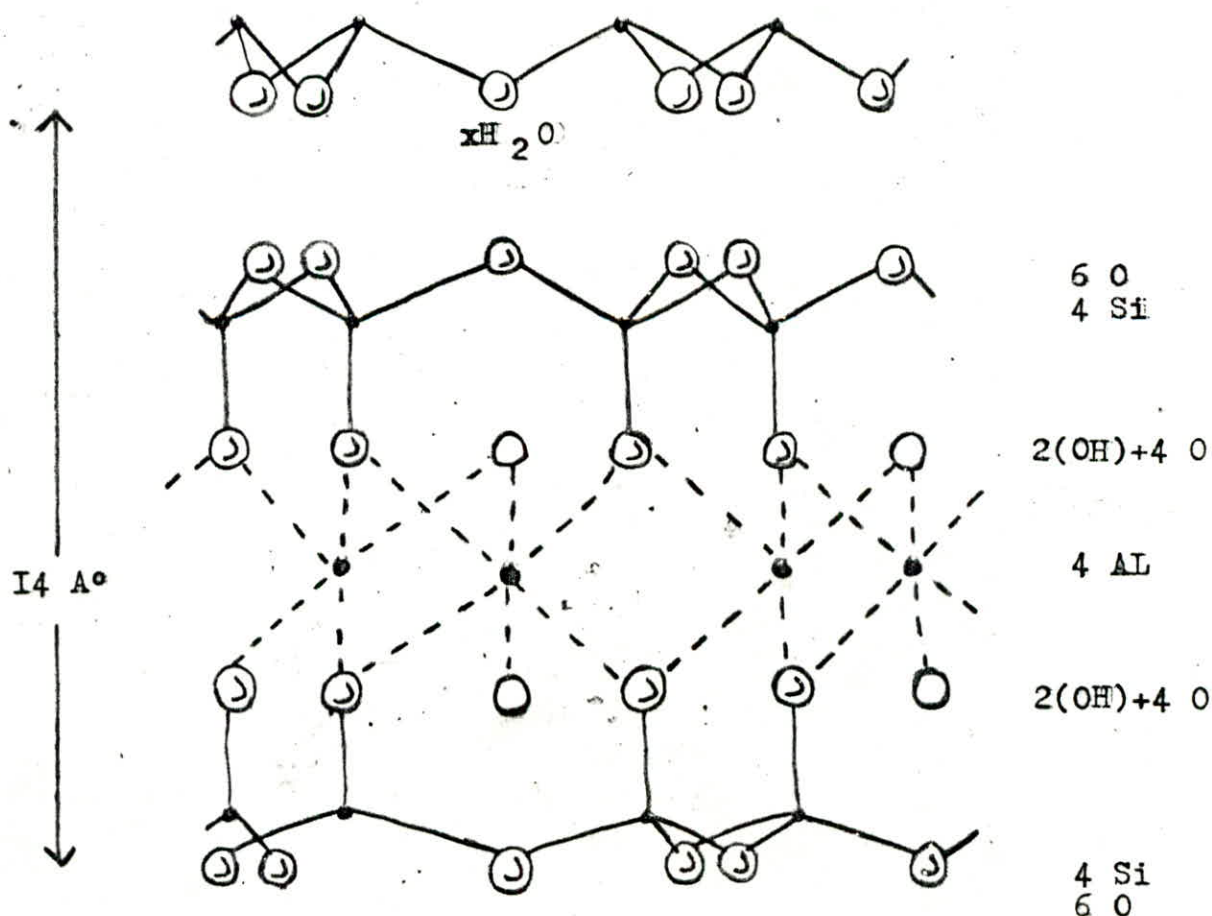


Schéma structural de la montmorillonite

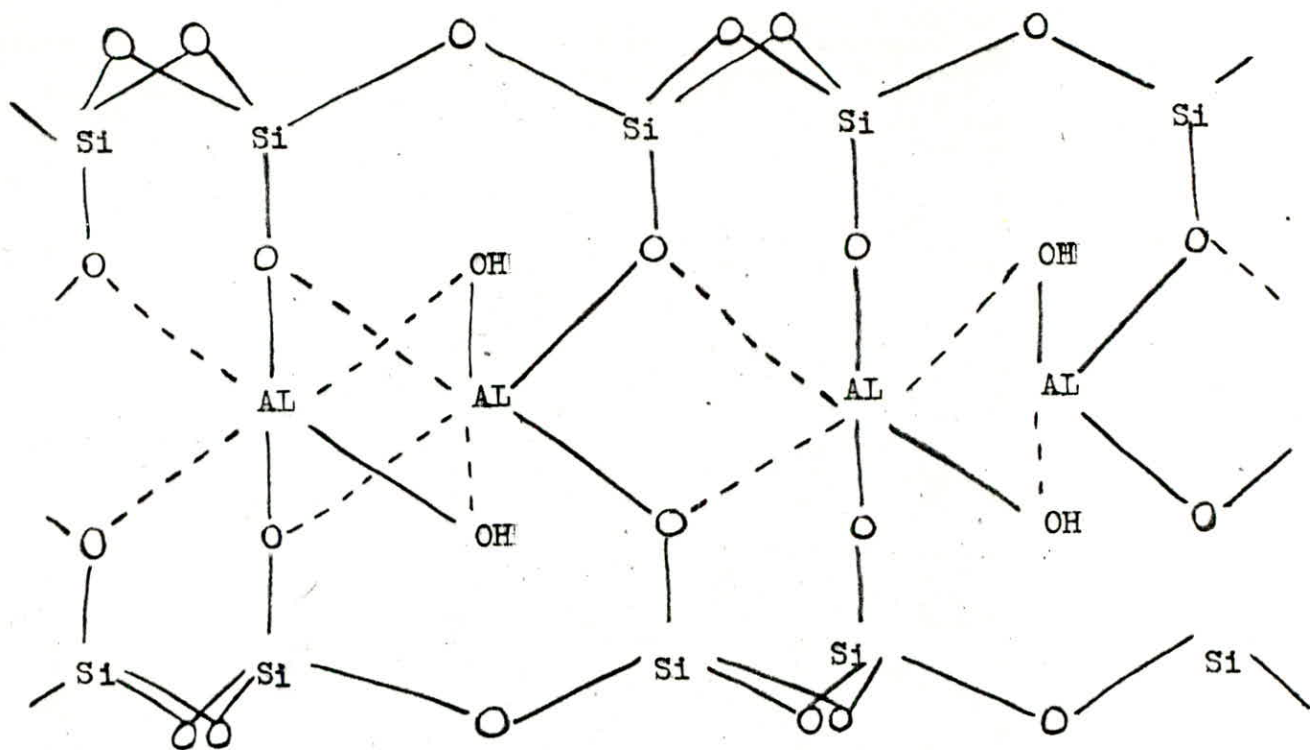


Figure 2 schéma structural de la montmorillonite
d'après HOFFMANN et FAVEJEE

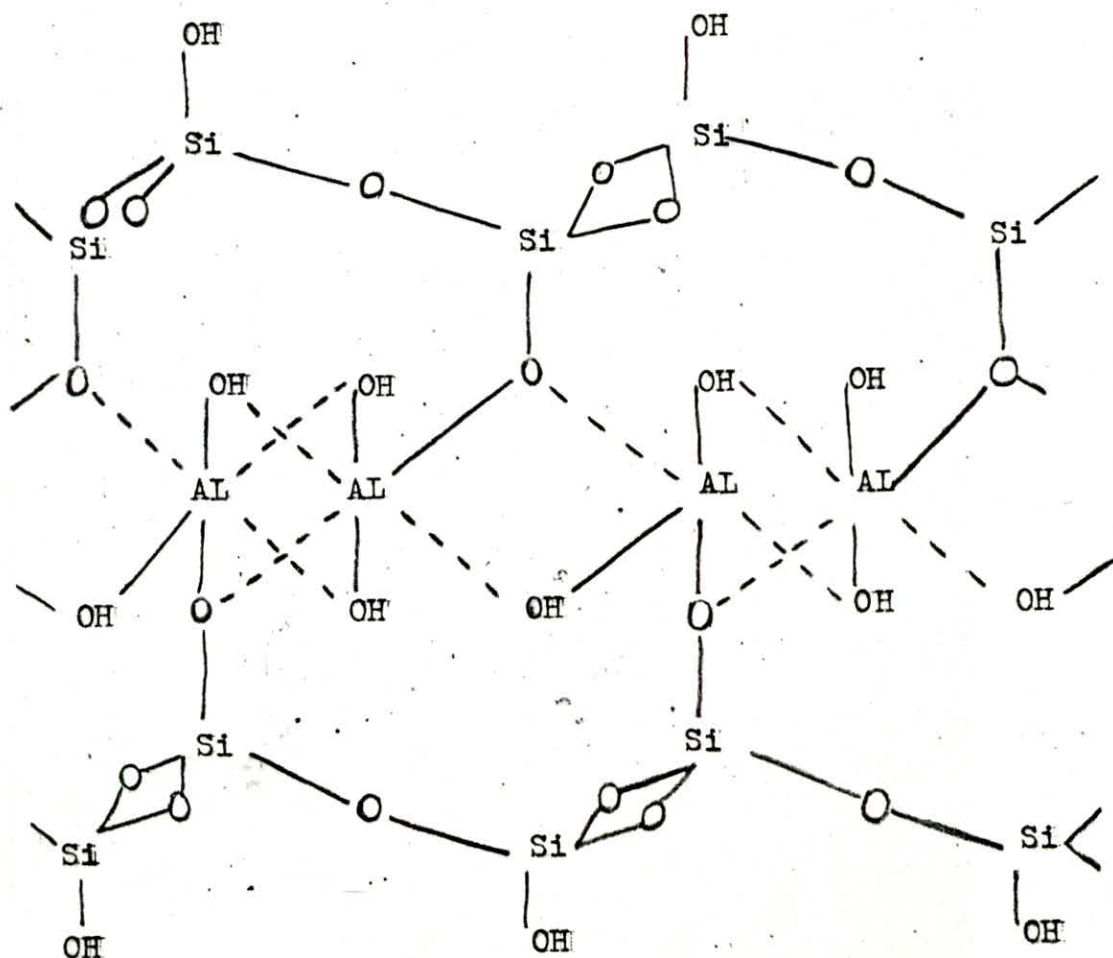


Figure 3 schéma d'EDELMAN et FAVEJEE

2 - 4 Utilisation des bentonites :

L'utilisation des bentonites dans plusieurs applications industrielles est largement répandue du fait de leurs propriétés physico-chimiques importantes et de leur exploitation peu onéreuse. Elles présentent également une grande simplicité dans la technologie. La bentonite est utilisée comme liant de stable, comme catalyseur de cracking; comme décolorant des huiles et des graisses; elle est aussi utilisée dans les forages pour la recherche du gaz et de pétrole, dans l'industrie du papier, des produits pharmaceutiques, pour l'amendement des sols en agriculture et dans la fabrication des savons.

2 - 5 Activation de la bentonite :

A l'état brut, les adsorbants et les bentonites en particulier ont de faibles capacités adsorptionnelles catalytiques et blanchissantes. Pour améliorer ces propriétés, on fait subir aux bentonites des traitements physiques ou chimiques.

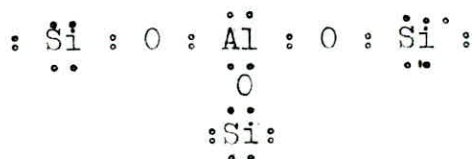
a) Activation thermique :

L'élimination de l'eau fixée entre les feuillets de montmorillonite se fait par chauffage à 105°C, une température d'activation permet non seulement une deshydrogénation, mais aussi un début de destruction des impuretés telles que les carbonates de calcium (vers 900°C) qui pourront 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 matériaux, ce qui provoque une variation de la surface.

b) Activation acide :

L'acidité du catalyseur augmente avec sa teneur en alumine et son activité est proportionnelle à cette acidité. On constate que le gel de silice ou celui d'alumine ne présente pas isolément de caractère acide, mais, mis en présence, les groupements Al - OH et Al - O - Al d'une part, Si - OH et Si - O - Si d'autre part, ont un comportement acide par formation du groupement Al⁺⁺⁺: O : Si⁺⁺⁺.

Il semble que par suite de l'asymétrie électrique il y ait déplacement d'une paire d'électron de la liaison Al : O vers l'atome de silice voisin fortement chargé.



Lorsque la solution est saturée en silicium, l'aluminium continue à se dissoudre et disparaît du réseau.

Ce dernier s'effondrerait alors pour une activation, on utilise comme agent d'activation l'acide chlorhydrique (HCl). Ce dernier présente un avantage particulier à cause de sa pureté et la solubilité de ses sels.

c) Les catalyseurs imprégnés sur supports :

Le support confère au catalyseur sa texture, sa résistance mécanique, sa morphologie et éventuellement une certaine activité dans le cas des catalyseurs bifonctionnels, la substance active est déposée sur le support par imprégnation.

La préparation d'un catalyseur par imprégnation d'un support regroupe l'ensemble des opérations unitaires qui permettent de disposer un agent actif sur un support inerte ou possédant une activité catalytique. C'est l'opération de mouillage du solide par la solution des sels précurseurs qui donne à cette chaîne de fabrication son caractère particulier; les autres opérations unitaires, lavage, séchage, calcination, activation, sont régies par les mêmes lois, dépendent des mêmes paramètres, mettent en oeuvre les mêmes équipements que dans le cas des catalyseurs massiques, avec quelques particularités dues à la présence du support.

L'agent actif n'est jamais introduit dans un support poreux sous sa forme définitive mais par l'intermédiaire d'un précurseur dont le choix a une grande importance sur la qualité du dépôt final, à savoir sa structure, sa granulométrie à l'échelle angstroemique, sa répartition en fonction du diamètre du grain. Deux types d'imprégnation peuvent être considérés qu'il y a ou non interaction entre le support et les précurseurs au moment du mouillage.

3 - Le cracking.

3 - I Le but du cracking :

Dans les procédés de conversion utilisés en raffinage, une première catégorie d'unités a pour objet de modifier, en fonction des exigences du marché des produits finis, la répartition quantitative des coupes légères, moyennes et lourdes telle qu'elle est imposée, à l'issue du fractionnement initial, par la nature des bruts traités. Les procédés les plus importants à cet égard ont été développés aux Etats-Unis afin de convertir des coupes lourdes, largement excédentaires, en produits plus légers et notamment en carburants qui représentent sensiblement en Amérique du Nord 40 à 45 % de la totalité du tonnage des produits pétroliers consommés. Il s'agit en l'occurrence des unités de craquage des coupes lourdes.

La réaction fondamentale qui gouverne le craquage des fractions lourdes consiste en la scission d'un hydrocarbure aliphatique saturé en une oléfine et une paraffine : c'est le craquage primaire. Les entités ainsi formées conduisent, par des réactions de craquage secondaire en divers points de leur chaîne hydrocarbonée, à des produits légers variés : gaz liquifiés et essences riches en oléfine, dont la composition et le rendement dépendent des conditions opératoires retenues.

3 - 2 Mécanisme des réactions : l'ion carbonium :

Les essences de craquage catalytique, et en particulier leurs parties légères, contiennent beaucoup de structures isomérisées aussi bien oléfinique que paraffinique, tandis que leurs fractions lourdes sont fortement aromatique. Les butanes, produits en grande quantité, sont également isomérisés dans les fortes proportions de la teneur en oléfines de la coupe $C_3 - C_4$ est importante.

On trouve très peu de dioléfinés et de structures polycycliques et les produits lourds sont en faible quantité. Ce sont là les traits principaux différenciant les produits du craquage catalytique et du craquage thermique. Ces différences de structure sont explicables par la théorie de l'ion carbonium.

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



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



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

3 - 3 Craquage des principales classes d'hydrocarbures :

Comme pour le cracking thermique, les réactions sont d'autant plus faciles que le poids moléculaire est élevé. L'ensemble des réactions peut se diviser en deux groupes :

D'une part, les réactions primaires de scission de la molécule et,

D'autre part, les réactions secondaires mettant en jeu les produits de la réaction primaire. Leur mécanisme est en général facilement explicable par les propriétés de l'ion carbonium. L'explication est cependant plus délicate pour l'aromatization des naphtènes et la condensation des aromatiques.

a) Les paraffines :

Les paraffines craquent préférentiellement en donnant des produits contenant trois à quatre atomes de carbone. Les normales paraffines tendent à craquer à la position gamma de la liaison carbone-carbone des atomes de gaz. Les longues chaînes tendent à craquer simultanément à plusieurs endroits.

Les paraffines donnent plus de gaz que les naphtènes. Ces gaz sont riches en C_3 et C_4 par hydrogénation partielle des isobutènes de préférence aux butènes normaux; la qualité d'isobutane est élevée.

b) Les naphtènes :

La rupture de la chaîne fermée des alkylnaphtènes est plus facile que celle des paraffines en chaîne droite. Les paraffines isomérisées se comportent comme les alkylnaphtènes ayant le même nombre de carbones tertiaires. Cette différence avec le crackage thermique est fondamentale. Il y a formation soit de deux oléfines, soit d'une oléfine et d'un naphtène, soit d'une paraffine et d'une cycloofine. La deshydrogénation des naphtènes en aromatiques existe, mais elle est faible.

C) Les oléfines :

Les oléfines sont plus facilement dissociables que les paraffines d'un même nombre d'atomes de carbone et s'isomérisent plus facilement que les paraffines. Elles subissent ensuite les réactions de polymérisation, saturation, aromatisation. La teneur en oléfine des fractions légères est très importante (50% dans la fraction C₃/C₅). Elle est pratiquement nulle dans les fractions lourdes.

b) Les aromatiques :

Le noyau aromatique, très stable, ne s'ouvre pas malgré l'influence du catalyseur. Mais autre différence essentielle avec le craquage thermique, la séparation des chaînes alkylées a lieu au ras du noyau avec formation d'oléfines. Les noyaux aromatiques subissent par la suite des réactions de condensation soit entre eux, soit avec les oléfines pour former des produits lourds deshydrogénés et du coke.

Les alkylaromatiques à un seul noyau ne donnent pas de produits plus lourds que l'essence; les chaînes latérales, ouvertes ou fermées, se transforment en gaz et essence légère, le noyau benzénique forme la partie lourde de l'essence.

Ceux à deux ou trois noyaux, après dépouillement progressif des chaînes latérales se retrouvent dans le gas-oil lourd.

Le mécanisme implique au moins quatre types de réactions :

- Décomposition thermique.
- Réactions catalytiques primaires dans la catalyse de surface.
- Réactions catalytiques secondaires entre les premiers produits.
- Dégagement des produits obtenus par polymérisation de la réaction par leur adsorption dans la surface du catalyseur comme coke.

Cette dernière, l'adsorption, a une grande signification en pratique car elle permet de larges conversions sans rencontrer les difficultés mécaniques de la formation du coke dans les surfaces des tubes des réchauds. L'adsorption des composés polymérisés permet la décomposition des réactions pour être complétées à un point jamais possible dans le commerce du cracking thermique. Cette presque totalité élimine le besoin de recyclage qui est largement pratiqué dans le cracking thermique.

Un grand nombre de molécules gazeuses est produit et 4,5 et 6 atomes de carbone sont riches en oléfines et dans les iso-paraffines. Relativement petit, l'éthylène est produit, mais le propylène est produit de 60 à 70%, les butènes 35 à 40% et les pentènes 20 à 30%. Une plus haute température conduit à une plus grande production d'oléfine.

3 - 4 Données thermodynamique et cinétique :

Dans le cas du craquage des paraffines par exemple :



la variation d'énergie libre ΔG_T , liée à l'enthalpie et l'entropie par la relation :

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T$$

est égale à la différence entre les énergies de formation des produits et réactifs à partir de leurs éléments, elle est donnée par :

$$\Delta G_T = 23,2 \cdot 10^3 - 0,7 \cdot 10^3 m - 31 T \quad (\text{en cal/mole})$$
$$\Delta H_T > 0 \qquad \qquad \qquad \Delta S_T > 0$$

le craquage des paraffines est donc une réaction endothermique, par ailleurs, l'accroissement d'entropie traduit l'augmentation de molécules qui accompagne la réaction. Il en est de même pour les autres familles d'hydrocarbures. D'après le principe de Le Chatelier le craquage est donc favorisé à haute température et à basse pression.

Sur le plan cinétique, la réactivité des hydrocarbures dépend fortement de leur nature chimique.

En craquage catalytique, les principales familles d'hydrocarbures se classent dans l'ordre suivant :

oléfines alkylaromatiques, naphthènes, paraffines, aromatiques polycondensés.

3 - 5 Formation et élimination du coke:

Le coke, sous-produit du craquage, se présente sous forme d'une masse solide poreuse, d'une couleur virant du gris au noir. Il se compose d'hydrocarbures macromoléculaires aromatisés. Il provient essentiellement de la deshydrogénation plus ou moins poussée des produits lourds fournis par oligomérisation ou cycloaddition d'entités insaturées comme les oléfines et surtout les dioléfines.

En se déposant à la surface du catalyseur, le coke contribue, en vertu de ses caractéristiques chimiques propres, d'une part à modifier la qualité des sites actifs et, d'autre part, à masquer une proportion croissante de ceux-ci aux réactifs, il résulte de cet empoisonnement une chute rapide de l'activité du catalyseur. Afin de maintenir les propriétés cinétiques du catalyseur à un niveau acceptable, on procède à la régénération de celui-ci par combustion ménagée du coke en présence d'air vers 600-650°C.

3 - 6 Taux de conversion :

Une transformation d'un corps pur peut se caractériser par sa disparition dans le temps. Cette disparition au cours du temps mesure la conversion. Pour une fraction complexe comme un distillat de pétrole, on mesure la quantité d'essence et de gaz produits.

C'est ainsi que le craquage ayant pour but de fabriquer de l'essence et des GPL, à partir de lourds, on considère comme caractéristique le taux de conversion donné par la relation :

$$\xi = 100 - Y$$

ξ : le taux de conversion.

Y : le % en volume d'huile de recyclage distillant après 221°C (430°F).

En toute rigueur, cette mesure ne traduit pas la réalité car bien des transformations parasites se sont produites et l'alimentation peut aussi contenir une quantité d'essence.

3 - 7 Paramètres d'influence :

a) La nature de la charge :

La qualité d'une alimentation peut se schématiser par le critère simple suivant : capacité de produire beaucoup d'essence et peu de coke. Les naphténiques répondent à cette définition, les paraffiniques sont moins bien placés. Mais ces hydrocarbures peuvent être liés à des noyaux aromatiques qui, eux, donnent du coke. Il est donc nécessaire de pouvoir déterminer la façon dont sont répartis les atomes de carbone entre saturés et aromatiques et à l'intérieur de ces deux classes, ceux combinés à l'état naphténique ou paraffinique.

La méthode n-d-M (indice de réfraction, densité, poids moléculaire) permet d'obtenir de bons résultats. De plus, la connaissance de la teneur en contaminants du catalyseur est très importante. La formation de coke augmente nettement avec la teneur en azote combiné.

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 gas-oil, de résidu 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 paraffine de la fraction saturée diminue alors que la teneur en naphtène augmente.

Le nombre d'octane de l'essence diminue légèrement lorsque le point d'ébullition augmente. L'essence qui peut être présente dans l'alimentation a une très mauvaise influence sur le nombre d'octane. Une teneur en naphténiques élevée dans la fraction saturée est favorable au nombre d'octane.

Le soufre se retrouve concentré dans des fractions très étroites du gas-oil léger ou du gas-oil de recyclage. Une partie est également brûlée avec le coke ou passe dans le gaz, de sorte que les essences de craquage catalytique contiennent moins de 10% du soufre de l'alimentation.

Un traitement à l'hydrogène de l'alimentation peut aussi enlever les composés métalliques indésirables. De plus, il se produit une hydrogénation partielle des aromatiques en naphténiques d'où réduction du coke et augmentation de l'essence.

b) La température :

De l'ordre de 425 à 540°C, la température a une action accélératrice sur la vitesse des réactions et la constante K, varie avec la température suivant une loi analogue à la loi d'Arrhénius. Mais son influence est moins marquée que dans le craquage thermique. L'énergie d'activation est de l'ordre de 10 à 15.000 cal/mole et la vitesse de réaction ne double que tous les 80°C environ contre 15°C pour le craquage thermique.

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

c) Temps de contact, vitesse spatiale, rapport catalyseur sur huile :

Deux paramètres traduisent ces influences, la vitesse spatiale, M/H/M, et le rapport catalyseur/huile, C/HC. M/H/M représente le débit pondéral horaire de l'alimentation rapporté au poids du catalyseur dans la zone de réaction. La vitesse spatiale exprimée à partir des volumes est généralement notée V/H/V ou encore V.V.H C/HC dans une unité à lit mobile ou fluidisé est le débit pondéral du catalyseur rapporté au débit pondéral de l'alimentation. Les Anglo-Saxons désignent souvent ce paramètre par le rapport C/O Si P est la pression du réacteur, exprimée en Atmosphère, la conversion peut être reliée à la M/H/M par la relation 8 :

$$\frac{C}{100-C} = \frac{K P}{M/H/M} \quad (8)$$

Cette expression est valable pour le cas où, comme dans le lit fixe, les hydrocarbures traversent le lit de catalyseur sans qu'il y ait turbulence et retour en arrière des vapeurs. Dans le cas où le lit du catalyseur est fluidisé, la conversion est située entre la valeur définie plus haut et celle définie par la relation (9), quoique plus près de cette dernière valeur :

$$\frac{C}{100 \left(1 - \frac{C}{100} \right)^2} = \frac{K P}{M/H/M} \quad (9)$$

la valeur K ainsi définie peut s'appeler constante de vitesse de la réaction.

Pour un M/H/M/ déterminé, plus le rapport C/HC est élevé, moins le catalyseur reste en contact avec l'alimentation, plus son activité moyenne est élevée. C'est une des raisons du succès des procédés fluides qui, grâce à une circulation de catalyseur élevée, permettent à peu de frais de profiter au maximum du pouvoir du catalyseur et de réduire considérablement les masses de catalyseur en réaction, dans les dimensions de l'appareillage. Les paramètres C/HC et M/H/M ont donc des effets inverses sur le craquage.

d) La pression :

En général la pression est à peine supérieure à la pression atmosphérique. Une augmentation de pression est favorable à la conversion, mais le caractère oléfinique des produits légers C₃, C₄, fraction légère de l'essence, diminue et le nombre d'octane de l'essence baisse légèrement; la production du coke augmente.

Lorsqu'on injecte de la vapeur d'eau (ou gaz inerte) dans le réacteur, la conversion diminue. De plus, il ne faut pas oublier que la vapeur d'eau diminue l'activité du catalyseur de façon permanente.

e) Le catalyseur :

La forme et la dimension des particules du catalyseur, sur état, lit fixe ou mobile, n'ont que peu d'influence sur la catalyse. Ce qui est important, c'est le nombre de centres actifs présentés par sa surface, c'est-à-dire son activité. Cette dernière est directement liée à la conversion et dans certains cas, c'est la conversion elle-même, qui sert de mesure à l'activité du catalyseur. Un catalyseur frais est extrêmement actif. Mais la formation de coke obture les centres actifs et son activité décroît rapidement. Au bout de trente minutes de " travail " au contact d'une charge quelconque, l'activité du catalyseur peut n'être que le millième de son activité initiale. L'activité moyenne pendant la phase du cycle du catalyseur est donc fonction de la durée de cette phase.

D'autre part, l'activité du catalyseur régénéré, c'est-à-dire celui débarrassé de coke par brûlage, est fonction de la quantité de carbone qu'il contient encore; c'est-à-dire de la qualité de la régénération, et ceci est important.

L'activité du catalyseur régénéré est toujours nettement plus faible que celle d'un catalyseur frais. On remarque aussi que l'intensité de craquage est élevée non seulement si la quantité de catalyseur rencontrée par un kilogramme d'alimentation est élevée, mais encore si l'activité moyenne est importante.

PARTIE EXPERIMENTALE

I Préparation des catalyseurs :

I - I Caractéristiques de la bentonite :

Nous avons utilisé une bentonite dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Provenance : région de MOSTAGANEM
- Référence : R. M.
- Profondeur d'extraction : 10 mètres.
- Usage : divers.

Cette bentonite possède une aire spécifique égale

La composition chimique de cette bentonite est la suivante :

<u>Elément</u>	<u>% massique</u>
SiO ₂	62,33
Al ₂ O ₃	18,95
Fe ₂ O ₃	4,04
CuO	0,57
MgO	4,18
TiO ₂	0,38
Na ₂ O	1,50
K ₂ O	1,50
P.A.F.	7,17

I - 2 Préparation du catalyseur à base de bentonite ordinaire :

Pour ce faire, nous avons été amené à suivre le mode opératoire suivant :

1°) Nous avons prélevé 400 g de bentonite brute, nous l'avons ensuite introduite dans l'étuve à 105°C pendant 48 heures.

2°) Après séchage, la masse de bentonite introduite dans l'étuve devient constante, nous lui avons fait subir un broyage durant plusieurs heures.

3°) Le minerai broyé est ensuite tamisé dans une analysette. Nous avons prélevé les particules dont le diamètre était inférieur à 50 μ m.

4°) La bentonite tamisée est alors séchée à 105°C pendant 24 heures.

5°) Nous avons mélangé 10 g de bentonite tamisée et séchée avec 10 ml d'eau distillée, puis filtrée cette " solution " jusqu'à obtention d'une pâte homogène assez visqueuse.

6°) Nous avons ensuite procédé à la mise en forme du catalyseur (extrudés de 2 mm de diamètre et 7 mm environ de longueur) à l'aide d'une seringue.

7°) Le catalyseur est ensuite introduit dans l'étuve à 105°C.

I - 3 Préparation du catalyseur à base de bentonite traitée au cuivre à 10 % :

1°) Nous avons prélevé 10 g de bentonite tamisée et séchée. Le rapport massique bentonite par rapport au métal pur est égal à l'unité. Nous avons mélangé cette masse de bentonite avec une solution contenant 10 g de cuivre pur (qui correspond à 38,022 g de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Ce traitement est effectué à froid et avec agitation continue pendant 48 heures.

2°) La bentonite traitée au cuivre est ensuite filtrée.

3°) Après filtrage de la suspension, nous avons procédé à des lavages, jusqu'à ce que le filtrat ne contienne aucune trace de cuivre.

4°) La pâte résultant de cette filtration est alors utilisée pour la mise en forme du catalyseur (extrudés).

5°) Le catalyseur est ensuite séché dans l'étuve à 105-110°C.

Tracé de la courbe d'étalonnage :

Elle est obtenue par colorimétrie et ceci en diluant une masse donnée de nitrate de cuivre.

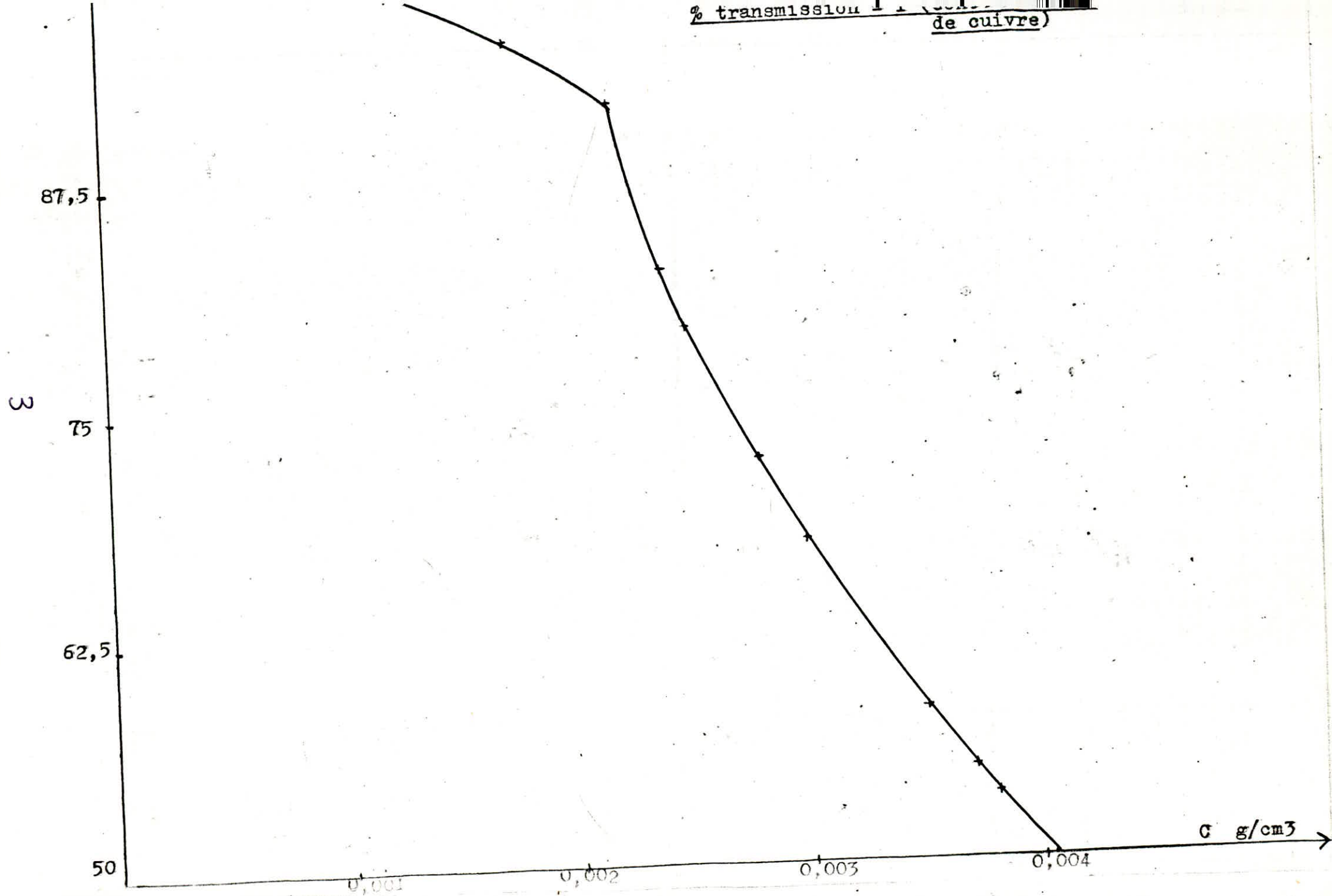
<u>% Transmission</u>	<u>Concentration du nitrate de cuivre g/cm³</u>
50	0,00405
55	0,00370
58,5	0,00350
67,5	0,00300
72	0,00280
79,5	0,00250
82,5	0,00240
91,5	0,00220
95	0,00176
97,5	0,00126

Ces résultats ont été portés sur la Figure N°I.

Etude de l'absorption du nitrate de cuivre par la bentonite en fonction du temps :

Elle permet de suivre l'évolution de la quantité de nitrate fixée par la bentonite.

% transmission I (de cuivre)



Temps (heures)	% de trans- mission	Concentra- tion du filtrat g/cm ³	Quantité de nitra- te fixée g/cm ³	% nitrate fixé	% cuivre pur fixé rappor- té à la mas- se de ben- tonite
2	53,5	0,0379	0,0001	0,26	0,034
4	54,5	0,0373	0,0007	1,84	0,24
6	56	0,0368	0,0017	4,47	0,59
8	58	0,0351	0,0029	7,63	1,00
24	71	0,0284	0,0096	25,26	3,32
26	73	0,0275	0,0105	27,63	3,63
28	75,5	0,0264	0,0116	30,53	4,01
30	78	0,0254	0,0126	33,16	4,36
32	81	0,0245	0,0135	35,53	4,67
48	91,5	0,0220	0,0160	42,10	5,54

Ces résultats ont été portés sur la Figure N° 2.

Exemple de calcul : pour $t = 48$ heures.

La concentration initiale est : $C_0 = \frac{38,033}{1000} = 0,038 \text{ g/cm}^3$

A l'aide de la courbe d'étalonnage tracée précédemment, on déduit la quantité de nitrate non fixée qui est de $0,0220 \text{ g/m}^3$.

La quantité de nitrate fixée = $C_0 - 0,0220 = 0,0380 - 0,0220$
d'où la quantité fixée = $0,016 \text{ g/cm}^3$

38,022 g de nitrate \longrightarrow 42,10 %

10 g de cuivre pur \longrightarrow 11,07 %

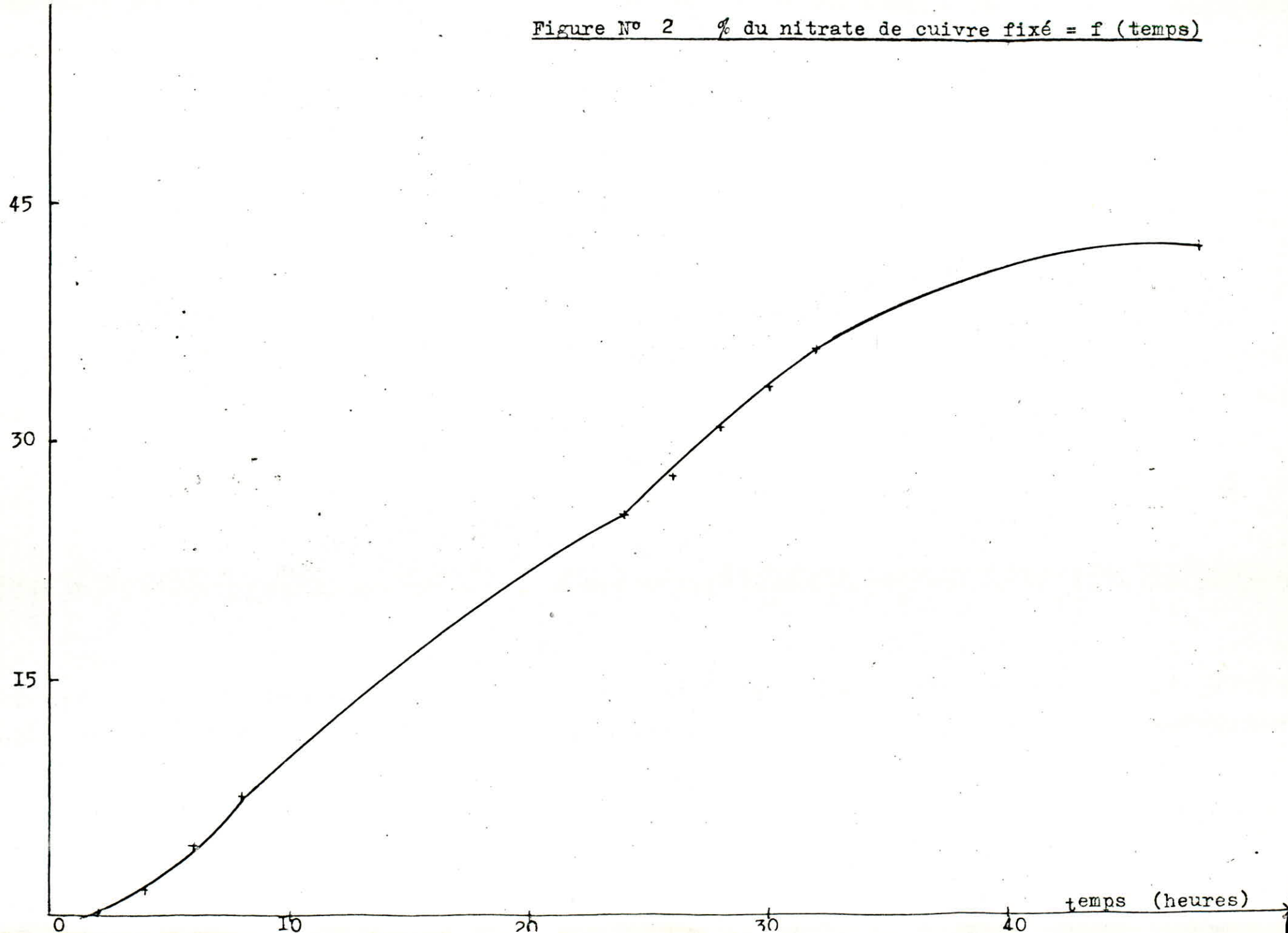
Comme on a 10 g de bentonite, la quantité de cuivre pur rapportée à la masse de bentonite = $11,07 \times 0,5 = 5,54\%$.

I - 4 Préparation du catalyseur à base de bentonite traitée au nickel à 10 % :

La procédure est analogue à la préparation du catalyseur à base de bentonite traitée au cuivre à 10 %.

Figure N° 2 % du nitrate de cuivre fixé = f (temps)

9



Tracé de la courbe d'étalonnage :

<u>% Transmission</u>	<u>Concentration du nitrate de nickel</u>
68,5	0,049
69,5	0,043
70,5	0,040
72	0,036
74,5	0,030
76,5	0,027
78,5	0,022
82	0,015
85	0,012
89	0,008
92	0,005
94	0,003
97	0,002

Etude de l'absorption du nitrate de nickel par la bentonite en fonction du temps :

<u>Temps (heures)</u>	<u>% de transmission</u>	<u>Concentration du filtrat g/cm³</u>	<u>Quantité de nitrate fixée g/cm³</u>	<u>% nitrate fixé</u>	<u>% nickel pur fixé rapporté à la masse de bentonite</u>
2	69	0,046	0,0035	7,07	0,71
4	70	0,042	0,0075	15,15	1,53
6	71	0,039	0,0105	21,21	2,14
8	73	0,0334	0,0161	32,52	3,28
24	85	0,012	0,0375	75,76	7,65
26	88	0,0086	0,0409	82,63	8,34
28	90	0,0066	0,0429	86,67	8,75
30	91	0,0058	0,0437	88,28	8,91
32	93	0,0043	0,0452	91,31	9,22
48	96,5	0,0023	0,0472	95,35	9,62

Les résultats de ces 2 tableaux sont portés sur les Figures N° 3 et 4.

Exemple de calcul pour t = 48 heures.

La concentration initiale est : $C_0 = \frac{49,533}{1000} = 0,049533 \text{ g/cm}^3$.

A l'aide de la courbe d'étalonnage tracée précédemment, on déduit la quantité de nitrate non fixée, elle est de 0,0023 g/cm³.

% transmission = f (concentration du nitrate de nickel)

T

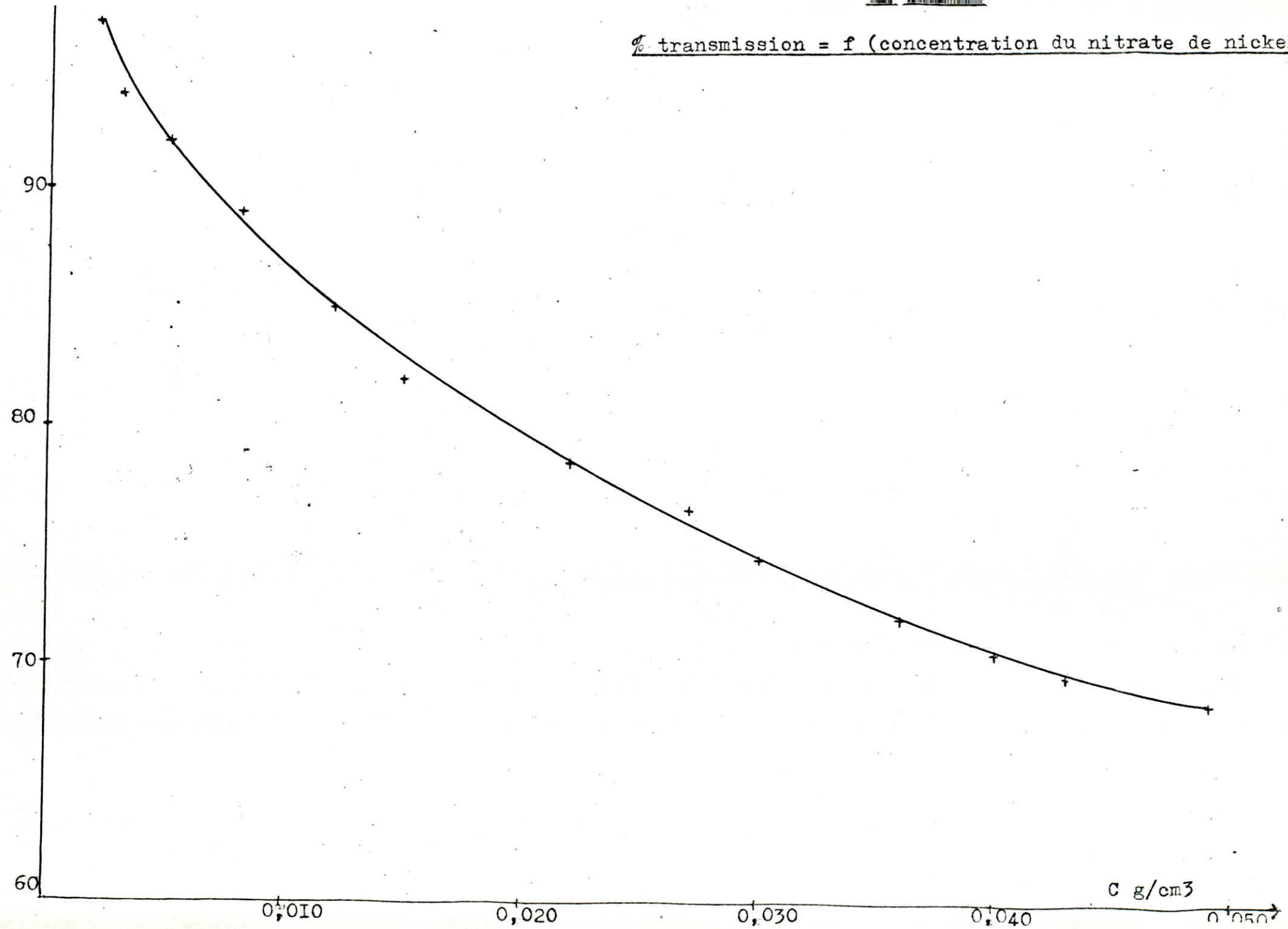
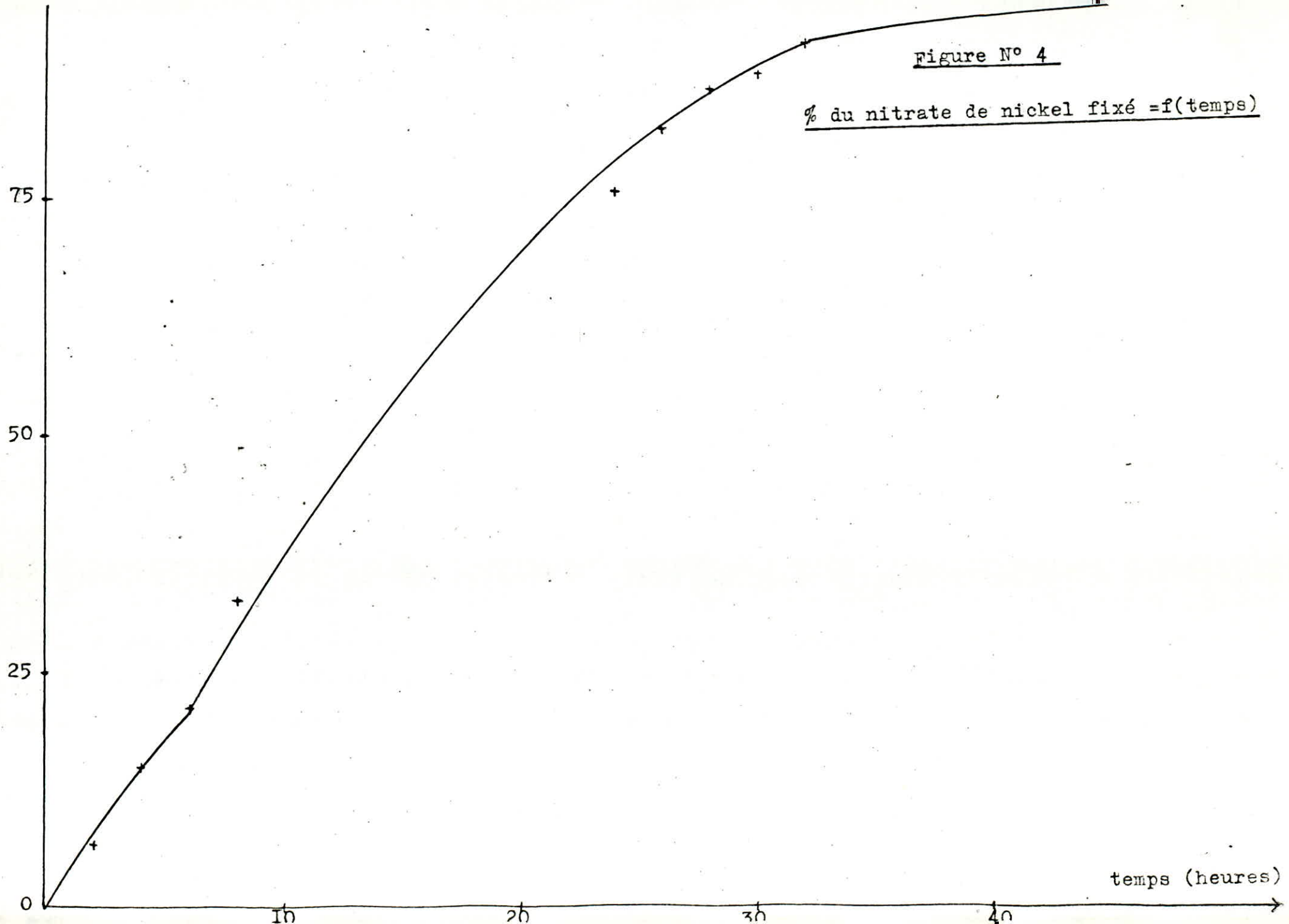


Figure N° 4

% du nitrate de nickel fixé = f(temps)

8



La quantité de nitrate fixée = $C_0 - 0,0023 = 0,049533 - 0,0023$

d'où la quantité fixée = $0,0472 \text{ g/cm}^3$

49,533 g de nitrate \longrightarrow 95,35 %

10 g de nickel pur \longrightarrow 19,25 %

Comme on a 10 g de bentonite, la quantité de nickel pur rapporté à la masse de bentonite = $19,25 \times 0,5 = 9,62 \%$.

I - 5 Propriétés physiques des catalyseurs préparés :

Nous avons déterminé expérimentalement les propriétés physiques les plus caractéristiques des catalyseurs préparés. Elles sont résumés dans le tableau ci-dessous :

<u>Catalyseur propriétés physiques</u>	<u>Catalyseur à base de bentonite ordinaire</u>	<u>Catalyseur à base de bentonite traitée au cuivre</u>	<u>Catalyseur à base de bentonite traitée au nickel</u>
Densité apparente g/cm^3	0,837	0,713	0,821
Aire spécifique m^2/g	44,9007	27,0831	29,6561

observations. Après lavage, la quantité fixée sera inférieure à 5,54 % pour le cuivre et à 9,62 % pour le nickel.

2 Appareillage :

Le système que nous avons utilisé a été réalisé au laboratoire de catalyse du Département Génie Chimique, il comporte une burette graduée, une conduite métallique reliée à une pompe doseuse qui assure l'écoulement de la charge vers le réacteur tubulaire placé dans le four.

La sortie du réacteur est branchée à un réfrigérant métallique, et le produit liquide sortant de celui-ci est recueilli dans un erlen à la sortie duquel les gaz sortent et sont piégés dans 2 vases communicants.

- La pompe doseuse :

C'est une pompe volumétrique fonctionnant par énergie électrique, elle assure un débit constant qui peut être réglé à l'aide d'un *ajustage*. Le débit dépend de la nature du liquide à transporter. *massique*

- Le four tubulaire :

C'est un appareil par le biais duquel on peut atteindre des températures excédant les 900°C. La chambre interne du four est chauffée par des éléments électriques chauffants enrobés dans un milieu réfractaire. Le four est muni d'un régulateur dont le rôle est de compenser les fluctuations de la tension d'alimentation, ~~et les variations de température ambiante.~~

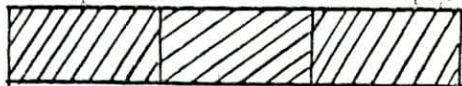
La température est mesurée par un thermocouple intégré et affichée dans le cadran de la console en °C (échelle du bas) et °F (échelle du haut). Le four tubulaire est placé verticalement dans l'installation.

- Le réacteur :

Le réacteur dans lequel se déroule les réactions de cracking est un tube en acier inoxydable dont les dimensions sont les suivantes :

- . Longueur = 0,39 m
- . Diamètre intérieur = 9 mm
- . Epaisseur = 3 mm
- . Volume = 93 cm³

Le remplissage du réacteur se fait par le catalyseur et le support inerte qui est la céramique suivant le schéma ci-dessous :



Zône I Zône 2 Zône 3

- Zône I : 31 cm³ de support inerte
- Zône 2 : 31 cm³ de support inerte + catalyseur
- Zône 3 : 31 cm³ de support inerte

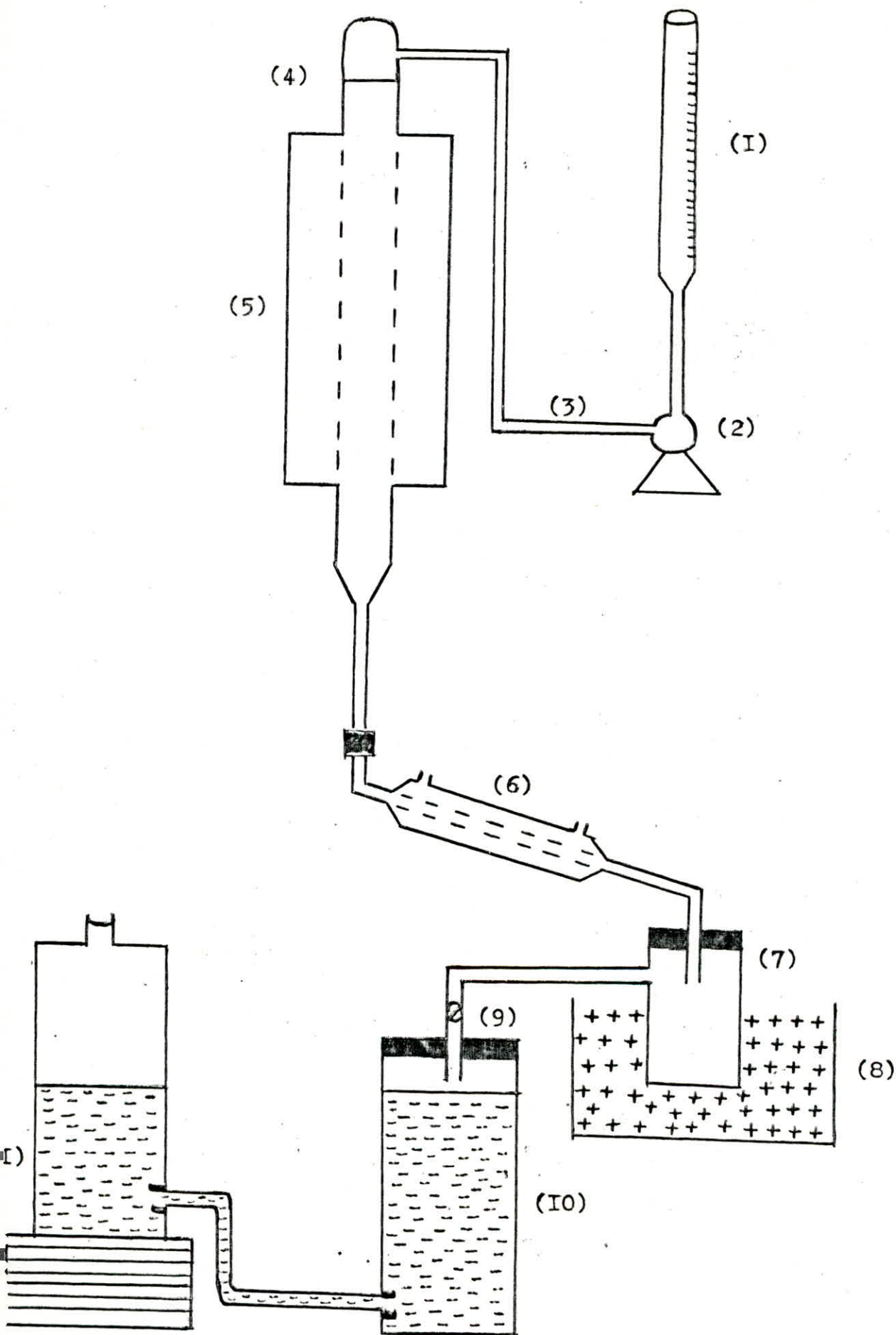


Figure N°6 Schéma de l'installation

I) burette graduée; 2 pompe doseuse; 3 tige métallique; 4 réacteur
 cylindrique; 5 four tubulaire; 6 réfrigérant; 7 flacon de récupération du
 produit liquide; 8 cristallisateur rempli de glace; 9 robinet à 2 voies;
 II) vases communicants; 12 support réglable.

3 Mode opératoire :

- I) Peser le catalyseur et le support inerte.
- 2) Remplir le réacteur (4) du catalyseur et du support inerte, le fermer et le placer ensuite dans le four (5).
- 3) Peser le flacon de récupération du produit vide (7).
- 4) Raccorder le réfrigérant (6) au réacteur en serrant l'écrou.
- 5) Raccorder ensuite le flacon de récupération du produit liquide (7) au réfrigérant (6).
- 6) Mettre le four (5) en marche et tourner le bouton à la température désirée puis mettre le réfrigérant (6) en marche.
- 7) Vérifier si le robinet (9) est ouvert puis monter le vase (II) jusqu'au niveau coïncidant avec le bouchon du vase (IO)
- 8) Remplir la burette de la charge. Placer la glace dans le cristallisateur (8).
- 9) Mettre la vanne de la pompe à la position correspondant au débit désiré.
- IO) Dès que la température du four est atteinte sur le cadran, mettre la pompe en marche puis vérifier le débit.
- II) Au cours de l'expérience, régler le niveau d'eau afin qu'il soit le même dans les 2 vases en baissant le vase (II) *dans le but de travailler à égalité de la pression atmosphérique.*
- I2) La tombée de la 1ère goutte du produit liquide indique l'instant $t = 0$.
- I3) Dès que le temps de réaction est écoulé, arrêter la pompe.
- I4) Quelques minutes plus tard, arrêter le four. Cette durée supplémentaire permet à la charge qui se trouve dans le réacteur de se transformer en produit.
- I5) Fermer le robinet (9) et noter le volume de gaz sur le vase (IO) étalonné.
- I6) Arrêter la réfrigération (6).
- I7) Peser le flacon (7) et par différence de sa masse vide, déduire la masse du produit.
- I8) Mesurer ensuite la densité avec le picnomètre et l'indice de réfraction à l'aide du réfractomètre d'ABBE.
- I9) Analyser les gaz en C.P.G.
- 20) Démontez l'installation et ouvrez le réacteur.
- 2I) Vider le réacteur et peser le catalyseur et le support inerte afin de déterminer la masse du coke.

4 Etude du cracking de l'hexadécane n C₁₆ :

4 - I Caractéristiques de la charge :

- . Densité = 0,7525
- . Couleur : transparente
- . Pureté = 99,5 % (impuretés = 0,5 %)
- . n = 1,435
- . Point d'aniline = 91°C
- . Point de congélation = 19°C

4 - 2 Caractéristiques des produits :

4 - 2 - I Caractéristiques des produits liquides :

Elles sont résumées dans les tableaux N° 1 et 2 et figures 7 et 8.

Commentaires :

Pour une V V H donnée, une augmentation de température provoque une augmentation de la quantité d'aromatique et une diminution de celle des naphthènes.

Pour une température donnée, une élévation du temps de contact favorise la production des aromatiques pendant que celle des naphthènes diminue.

Ce décroissement du taux naphthénique est expliqué par une déshydrogénation des naphthènes en aromatiques. Les naphthènes qui sont formés par une cyclisation des paraffines.

La meilleure manipulation avec comme catalyseur cuivre est celle réalisée à 600°C et pour une V V H = 1.

Par comparaison de cette manipulation avec celles faites dans les mêmes conditions (T = 600°C, VVH = 1), la meilleure expérience semble celle faite avec comme catalyseur nickel car le taux de paraffines non converti est le plus faible.

Quant à l'expérience faite avec la bentonite ordinaire comme catalyseur, elle est la moins bonne des trois manipulations.

4 - 2 - 2 Caractéristiques des produits gazeux :

Elles sont résumées dans les tableaux N° 3 et 4 et la figure 9.

Il y a en moyenne cinq gaz par expérience dont trois (I93, 226, 273) se retrouvent dans les différentes expériences, ce qui suggère la formation préférentielle de ces produits.

1ère manipulation	2ème manipulation	3ème manipulation
Catalyseur : cuivre	Catalyseur : cuivre	Catalyseur : cuivre
Température = 500°C	Température = 600°C	Température = 500°C
V V H = 3	V V H = 3	V V H = 1
jaune	jaune - orange	jaune - orange
densité = 0,753	densité = 0,7475	densité = 0,757
$m_{\text{charge}} = 18,813\text{g}$	$m_{\text{charge}} = 18,813\text{g}$	$m_{\text{charge}} = 18,813\text{g}$
$m_{\text{produit}} = 13,4913\text{g}$ % perte = 28,3 %	$m_{\text{produit}} = 11,4798\text{g}$ % perte = 39 %	$m_{\text{produit}} = 10,3117\text{g}$ % perte = 45,2 %
$m_{\text{coke}} = 1,3652\text{g}$ % coke = 7,3%	$m_{\text{coke}} = 1,0568\text{g}$ % coke = 5,6 %	$m_{\text{coke}} = 1,0859\text{g}$ % coke = 5,8 %
n = 1,4225	n = 1,4216	n = 1,4286
Point d'aniline = 96°C	Point d'aniline = 97°C	Point d'aniline = 94°C
Point de Congélation = 11°C	Point de congélation = 4°C	Point de congélation = 7°C
% C _A = 0 %	% C _A = 1,1 %	% C _A = 4,8 %
% C _N = 12,1 %	% C _N = 8,9 %	% C _N = 7,3%
% C _P = 87,9 %	% C _P = 90 %	% C _P = 87,9 %

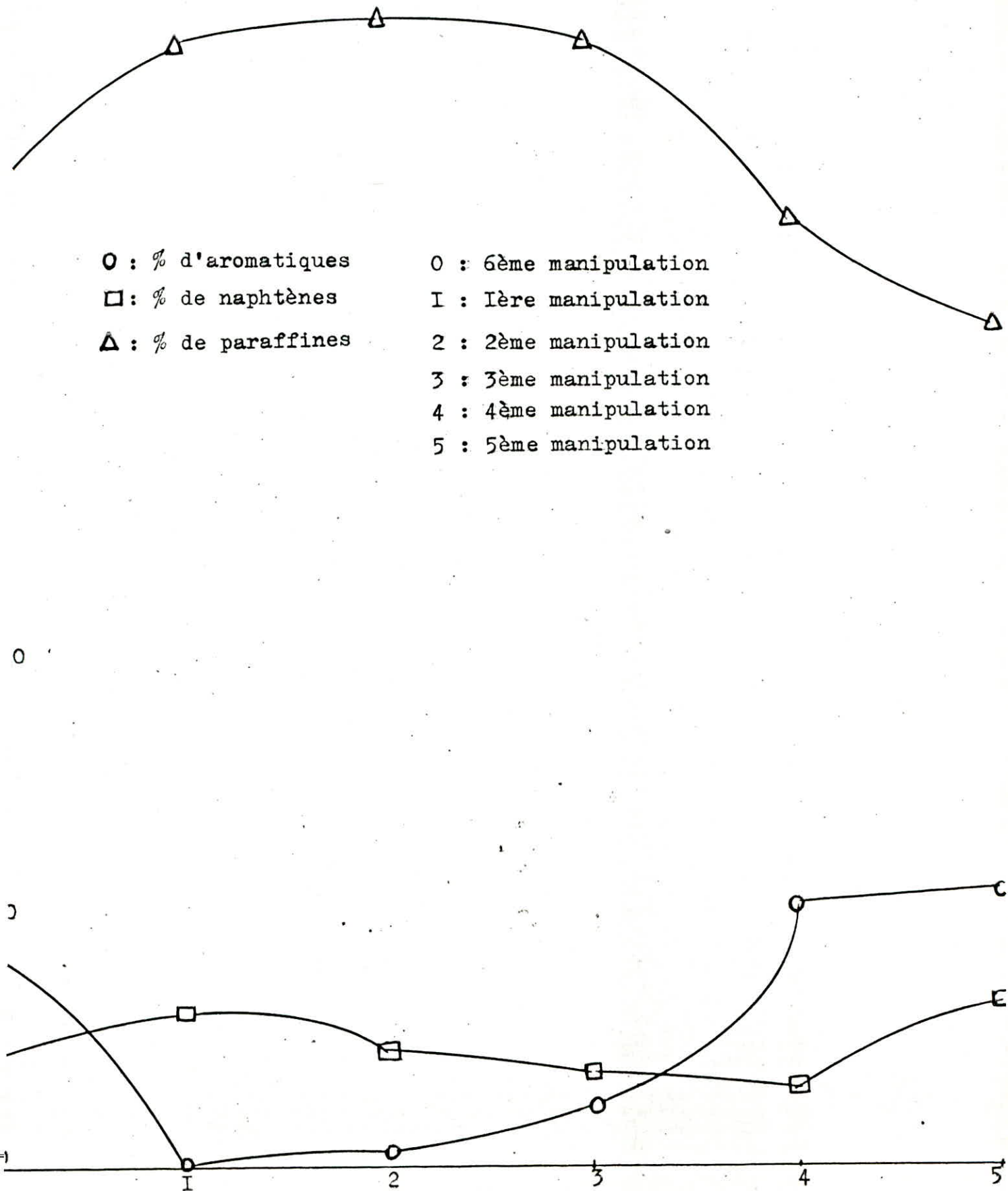
T A B L E A U N° I

1ère manipulation	2ème manipulation	3ème manipulation
Catalyseur:cuivre	Catalyseur: cuivre	Catalyseur: cuivre
Température=500°C	Température= 600°C	Température = 500°C
V V H = 3	V V H = 3	V V H = 1
Volume des gaz = 700 cm ³	Volume des gaz = 3.250 cm ³	Volume des gaz = 2.625 cm ³
Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %
193 78,191	193 2,121	193 10,750
226 6,768	226 16,331	226 15,951
273 7,825	273 39,241	273 2,040
207 7,216	307 16,366	307 31,651
		380 17,099
	424 25,118	424 22,509

T A B L E A U N° 2

Figure N° 7 variation de la composition des produits en fonction des manipulations pour la charge : n - hexadécane

○ : % d'aromatiques	0 : 6ème manipulation
□ : % de naphènes	1 : 1ère manipulation
△ : % de paraffines	2 : 2ème manipulation
	3 : 3ème manipulation
	4 : 4ème manipulation
	5 : 5ème manipulation

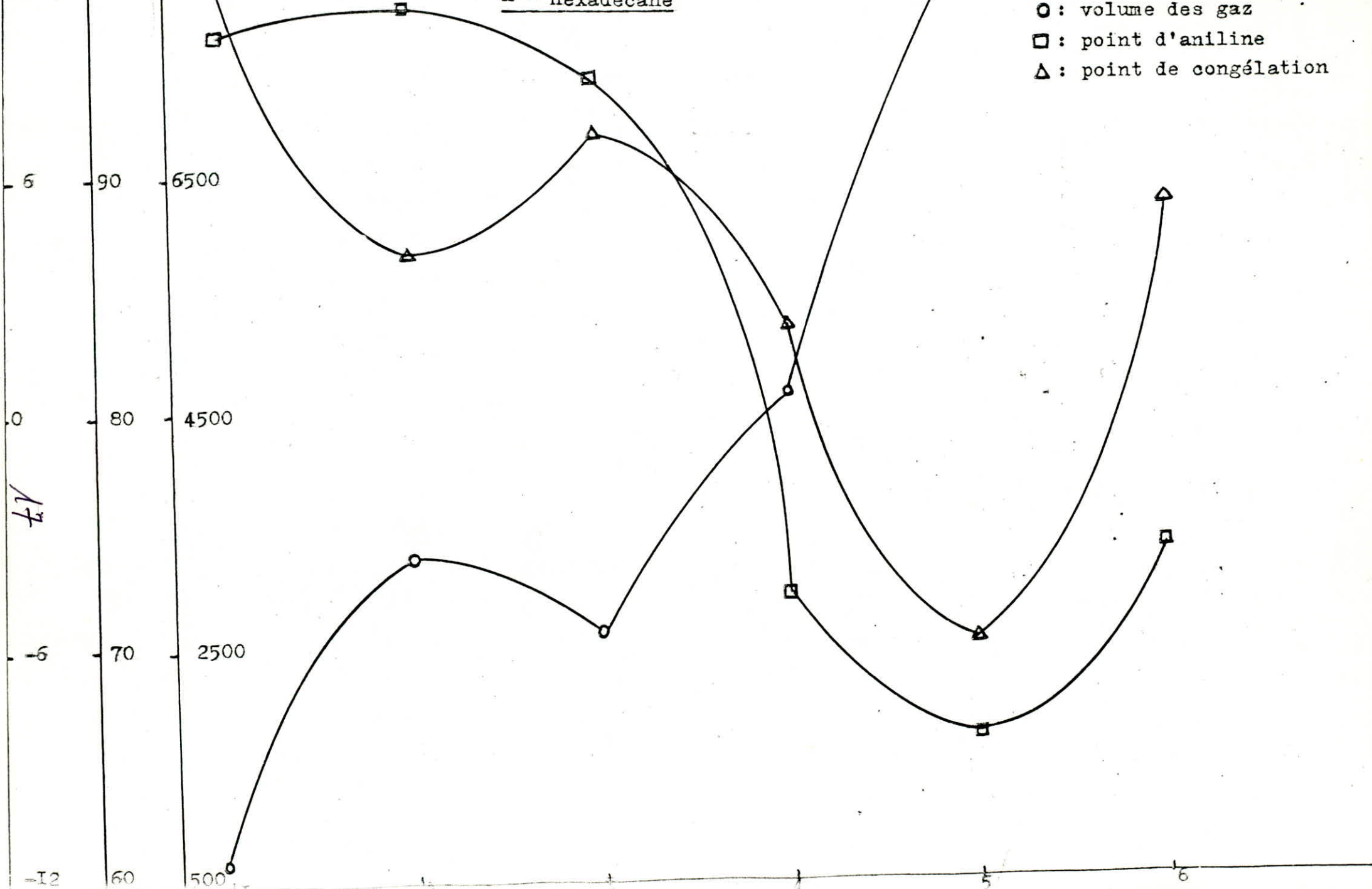


conge
lation line

gaz cm)

en fonction des manipulations pour la charge
n - hexadécane

○ : volume des gaz
□ : point d'aniline
△ : point de congélation



4ème manipulation	5ème manipulation	6ème manipulation
Catalyseur :cuivre	Catalyseur :nickel	Catalyseur bento- nite ordinaire
Température=600°C	Température=600°C	Température=600°C
V V H' = I	V V H' = I	V V H = I
marron foncé	marron foncé	marron foncé
densité = 0,768	densité = 0,792	densité = 0,758
m _{charge} = 18,813g	m _{charge} = 16,5544g	m _{charge} = 5,2676g
m _{produit} = 7,90g % perte = 58 %	m _{produit} = 8,7370g % perte = 47,2 %	m _{produit} = 2,0209g % perte = 61,63%
m _{coke} = 1,4743g % coke = 7,8 %	m _{coke} = 0,7823g % coke = 4,7 %	m _{coke} = 0,0114g % coke = 0,22 %
n = 1,4436	n = 1,4517	n = 1,4347
Point d'aniline = 72°C	Point d'aniline = 66°C	Point d'aniline = 74°C
Point de congélation = 8°C	Point de congélation = - 6°C	Point de congélation = 5°C
% C _A = 20,3 %	% C _A = 21,4 %	% C _A = 17 %
% C _N = 5,8 %	% C _N = 12,9 %	% C _N = 7,8 %
% C _P = 73,9 %	% C _P = 65,7 %	% C _N = 75,2 %

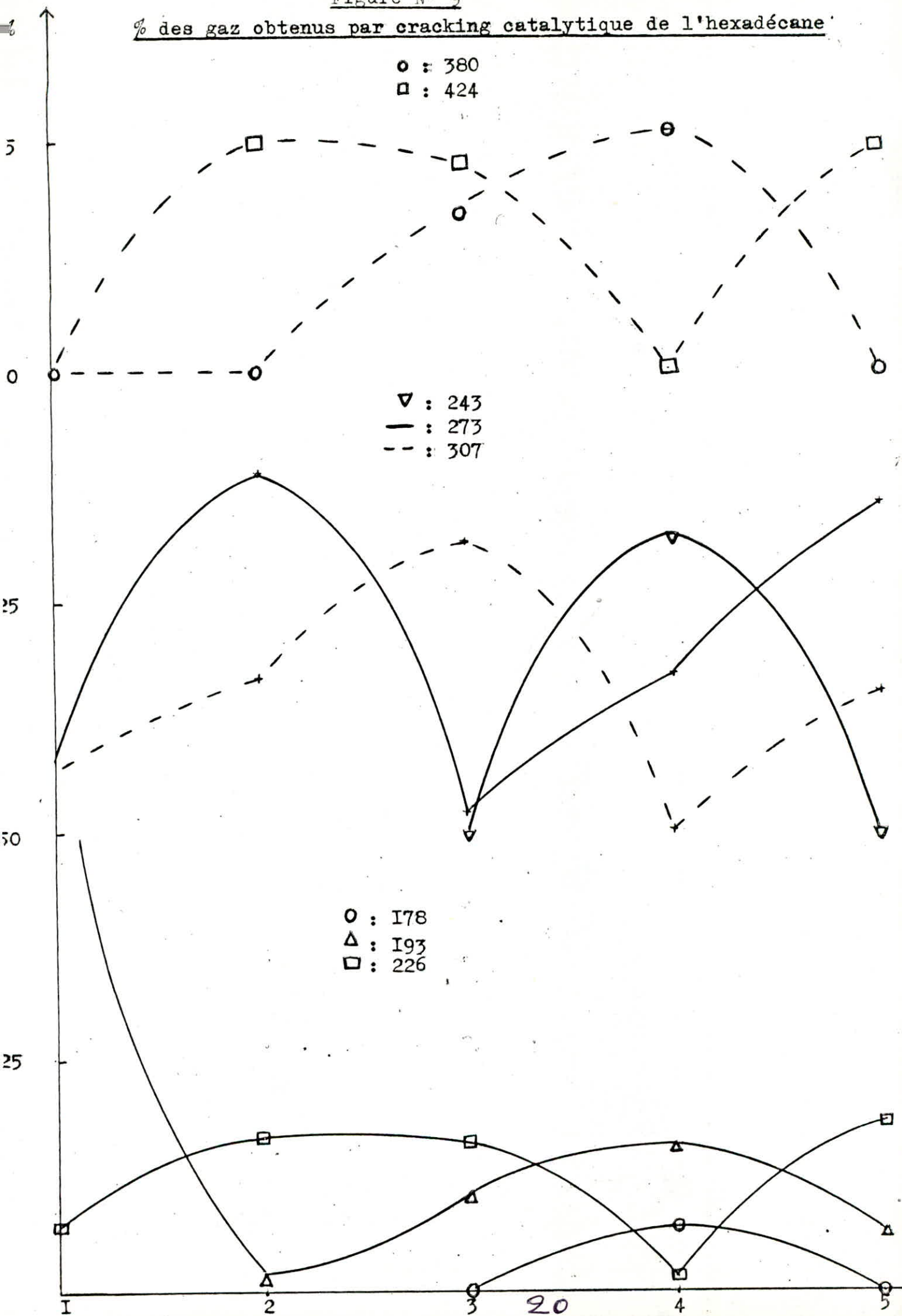
T A B L E A U N° 3

4ème manipulation	5ème manipulation	6ème manipulation
Catalyseur:cuiivre	Catalyseur : nickel	Catalyseur bento- nite ordinaire
Température= 600°C	Température= 600°C	Température= 600°C
V V H = I	V V H = I	V V H = I
Volume des gaz = 4.600 cm ³	Volume des gaz = 8.500 cm ³	Volume des gaz =
Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %
I78 7,127		
I93 16,196	I93 6,317	I93 12,477
226 1,384	226 18,617	226 12,665
243 32,275		
273 16,925	273 35,599	273 20,366
	307 15,180	307 11,592
380 26,093		
	424 23,837	424 2,901

T A B L E A U N° 4

Figure N° 9

% des gaz obtenus par cracking catalytique de l'hexadécane



4 - 3 Analyse au C.G/M.S :

4 - 3 - I Analyse des étalons de type paraffinique :

Tous les produits sont analysés dans les mêmes conditions que les étalons afin de pouvoir repérer facilement les normales paraffines .

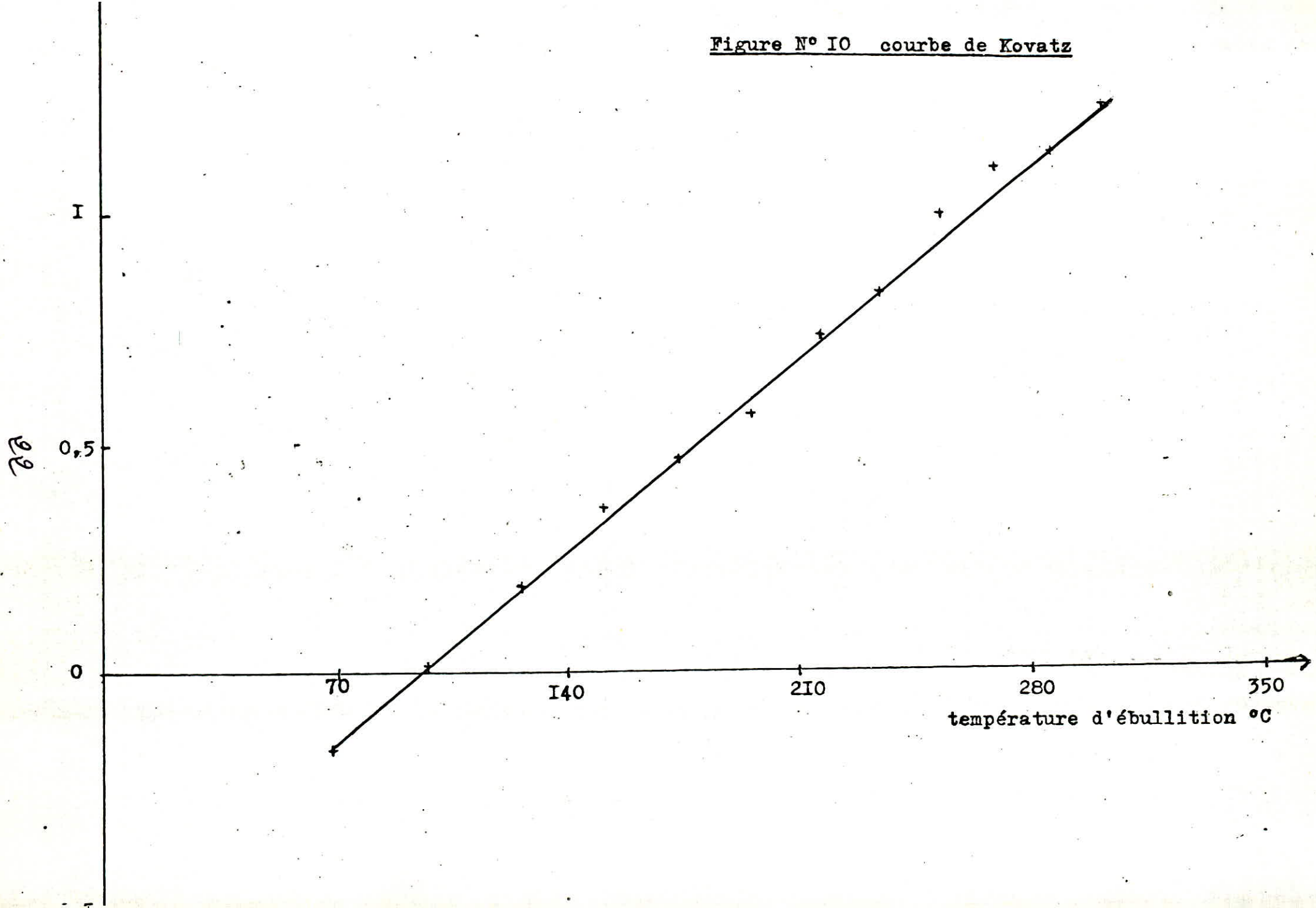
Ces conditions opératoires sont les suivantes :

- . Température initiale = 80°C
- . Temps initial = 0
- . Vitesse de chauffe = 5 degré/minute
- . Température finale = 300°C
- . Temps final = 0
- . Température d'injecteur = 280°C
- . Colonne : OVIOI
- . Longueur de la colonne = 12 mètres
- . Gaz vecteur : He

<u>Temps de rétention</u>		<u>Constituants</u>
t_R	(min)	
	0,686	n - hexane
	1,047	n - heptane
	1,513	n - octane
	2,138	n - nonane
	2,884	n - décane
	2,89045	n - undécane
	5,248	n - dodécane
	6,6069	n - tridécane
	8,5114	n - tétradécane
	10,715	n - pentadécane
	14,509	n - hexadécane
	16,733	n - heptadécane

On trace la courbe de Kovatz : $\log t_R = f(t_{eb})$
voir figure N° 10.

Figure N° 10 courbe de Kovatz



4 - 3 - 2 Analyse du produit obtenu par cracking du n- hexadécane :

Pour la meilleure manipulation.

<u>Temps de rétention</u> t_R (min)	<u>% du pic</u>	<u>Constituants</u>	<u>% de probabilité</u>	<u>Nature du constituant</u>
0,628	8,887	benzène	83	aromatique
0,822	8,411	méthyl-benzène	87	aromatique substitué
1,347	4,364	I- méthyl-2-pentyl cyclopropane	93	naphtène substitué
2,139	4,072	5 - decène	76	oléfine
3,402	4,111	I,2,3-triméthyl cyclohexane	72	naphtène substitué
5,146	3,975	7-méthyl -2- decène	38	iso-oléfine
7,250	3,625	5 - octadène (E)	91	oléfine
9,553	3,222	I,2,3 - triméthyl cyclopentane	53	naphtène substitué
14,587	57,717	hexadécane	90	paraffine

Taux de conversion : $100 - 57,7 = 42,3 \%$

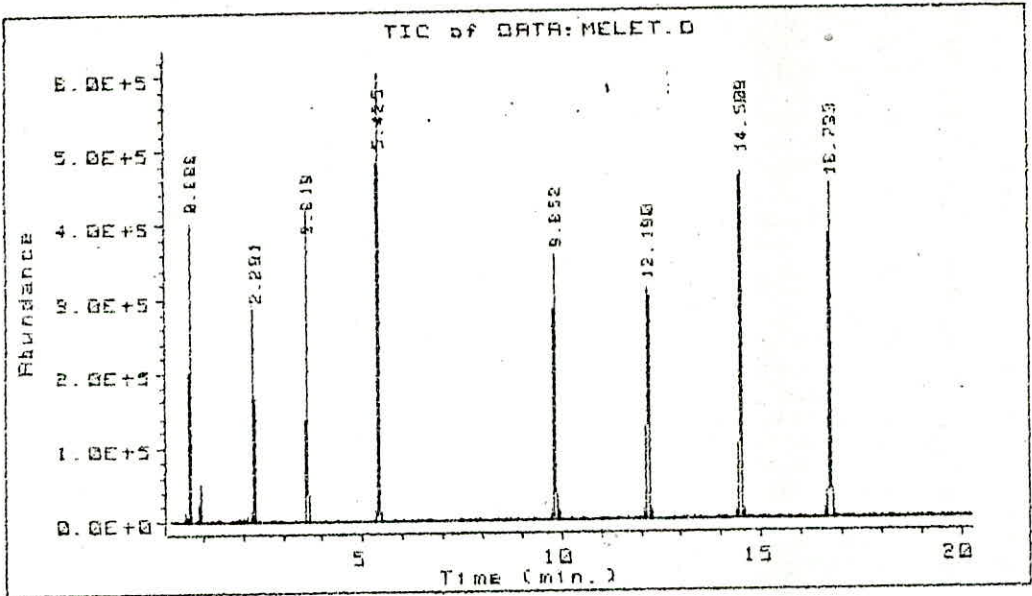
$$\% C_A = 17,298$$

$$\% C_N = 11,697$$

$$\% C_P = 57,717$$

$$\% C_O = 11,672$$

Figure No II



ENDSET done
[CHRO]

T: -----
Z: TIC of DATA: MELET.D
Y: -----
X: -----

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
0.686	VB	5207829.2754	403760.75953	5.840	29.22
2.291	BH	4216667.0192	282256.50521	4.729	23.66
3.619	BH	8005004.7228	373031.12414	8.977	44.91
5.425	BB	17823234.893	604839.57196	19.988	100.00
9.852	BB	11478740.993	352250.15723	12.873	64.40
12.190	BH	10120324.452	309904.83828	11.350	56.78
14.509	BH	16741408.212	475416.54172	18.775	93.93
16.733	BB	15574775.193	443188.01868	17.467	87.38

Miscellaneous

Description :
 Operator : TOUDERT
 Date & time : 28 May 90 10:13 am
 Inlet : GC
 Configuration file : *ATUNE.U
 Acquisition mode : Scan
 Electron Multiplier : 0.0E+000 volts relative

Temperature Zones

Equilibration time : 0.50 min

Level Num	Initial Temp	Initial Time	Rate (Deg C/min)	Final Temp	Final Time	Total Time
1	80	0.00	5.0	300	0.00	44.00

	Set Point	Soft Limit	Status
Oven	80	300	On
Inj Port A	0	0	On
Inj Port B	280	280	On
Transfer Line	280	300	On
MS Temperature	0	0	On
Mass Analyzer	0	0	On
Detector A	0	0	On
Detector B	0	0	On

Plot Parameters

Plotting Active : TRUE
 Plot Start Time : 0.00
 Number of plots : 2
 Time Window : 10.00

Display 1, Total Ion from mass 10.00 to 800.00 amu, max scale 120000
 Display 2, Total Ion from mass 10.00 to 800.00 amu, max scale 120000

Als control

Number of Sample Pumps : 1
 Number of Sample Washes : 1
 Number of A washes : 1
 Number of B washes : 1
 Pre-wash bottle : 1
 Post-wash bottle : 0
 Stroke : 3
 Viscosity : 1
 Injector mode : On column
 Injection mode : MANUALLY
 Run Table entries

0.00 Mass Sp On

4 - 3 - 3 Analyse en Infra - Rouge :

4 - 3 - 3 - I Analyse de la charge n-hexadécane :

Epaisseur de la cellule = 4 mm

ν cm^{-1}	Groupement	% T
2926-2853	ν (-CH ₂) alcanes	- 5
1390-1370	ν (-CH ₃) hydrocarbures	16,5
1480-1430	δ (-CH ₃) et δ (CH ₂) hydrocarbures	I

4 - 3 - 3 - 2 Analyse du solvant n-heptane :

ν cm^{-1}	Groupement	% T
2926-2853	ν (-CH ₂) alcanes	- 2
1390-1370	ν (-CH ₃) hydrocarbures	20
1480-1430	δ (-CH ₃) et δ (CH ₂) hydrocarbures	7

4 - 3 - 3 - 3 Analyse du produit obtenu par cracking de l'hexadécane dans le solvant heptane :

ν cm^{-1}	Groupement	% T
2926-2853	ν (-CH ₂) alcanes	- I
1390-1370	ν (-CH ₃) hydrocarbures	I9
1480-1430	δ (-CH ₃) et δ (CH ₂) hydrocarbures	- 0,5
770-730	δ (=C-H) benzènes substitués	IO

Remarque : La méthode de BRANDES (éditions Afnor) ne donne pas de bons résultats.

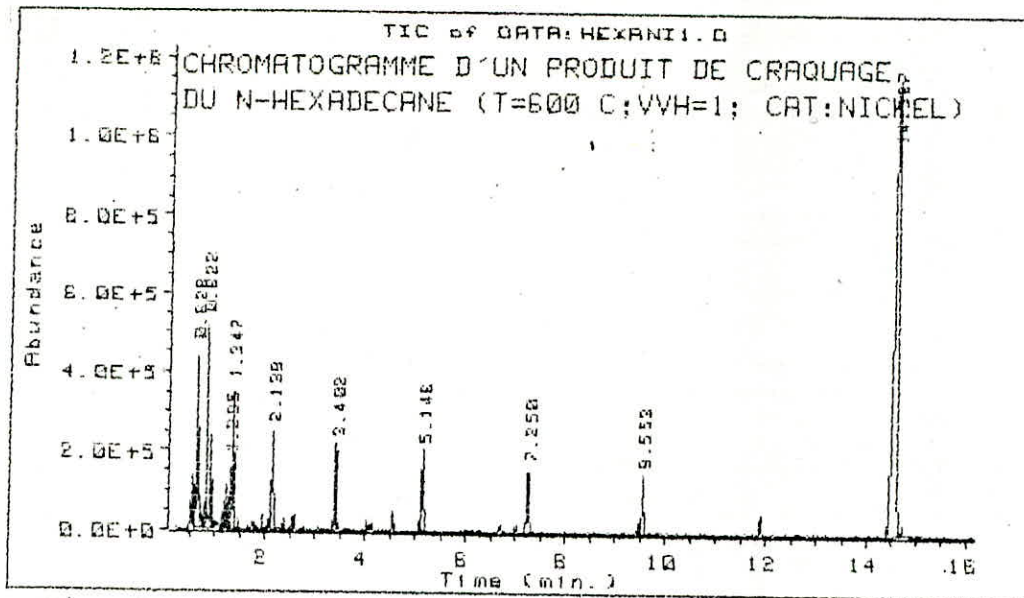
4 - 3 - 4 Comparaison des résultats obtenus par les 2 analyses

Composition	Méthode n d P A	C.G/M.S.
% C _A	21,4	17,298
% C _N	12,9	11,697
% C _P	65,7	57,717
% C _O	-	11,672

Les résultats obtenus au C.G/M.S. sont plus précis que ceux de la méthode n d P A car cette dernière ne tient pas compte de la présence des oléfines.

$$(\% C_P + \% C_O) \text{ méthode C.G/M.S. } \approx (\% C_P) \text{ méthode n d P A}$$

Figure N° I2.



Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
0.628	VH	10170457.063	437116.20094	8.887	15.40
0.822	PH	9625798.2171	519751.03778	8.411	14.57
1.295	VV	1850022.4971	156323.72103	1.617	2.80
1.347	VB	4994468.1734	344863.51435	4.364	7.56
2.139	VB	4660470.1774	242600.04343	4.072	7.06
3.402	BB	4705334.6536	212662.14256	4.111	7.12
5.146	BH	4548883.6135	196516.10549	3.975	6.89
7.250	BH	4148039.8174	157773.61175	3.625	6.26
9.553	BB	3687198.1255	141310.74884	3.222	5.58
14.587	BB	66053541.997	1219004.8196	57.717	100.00

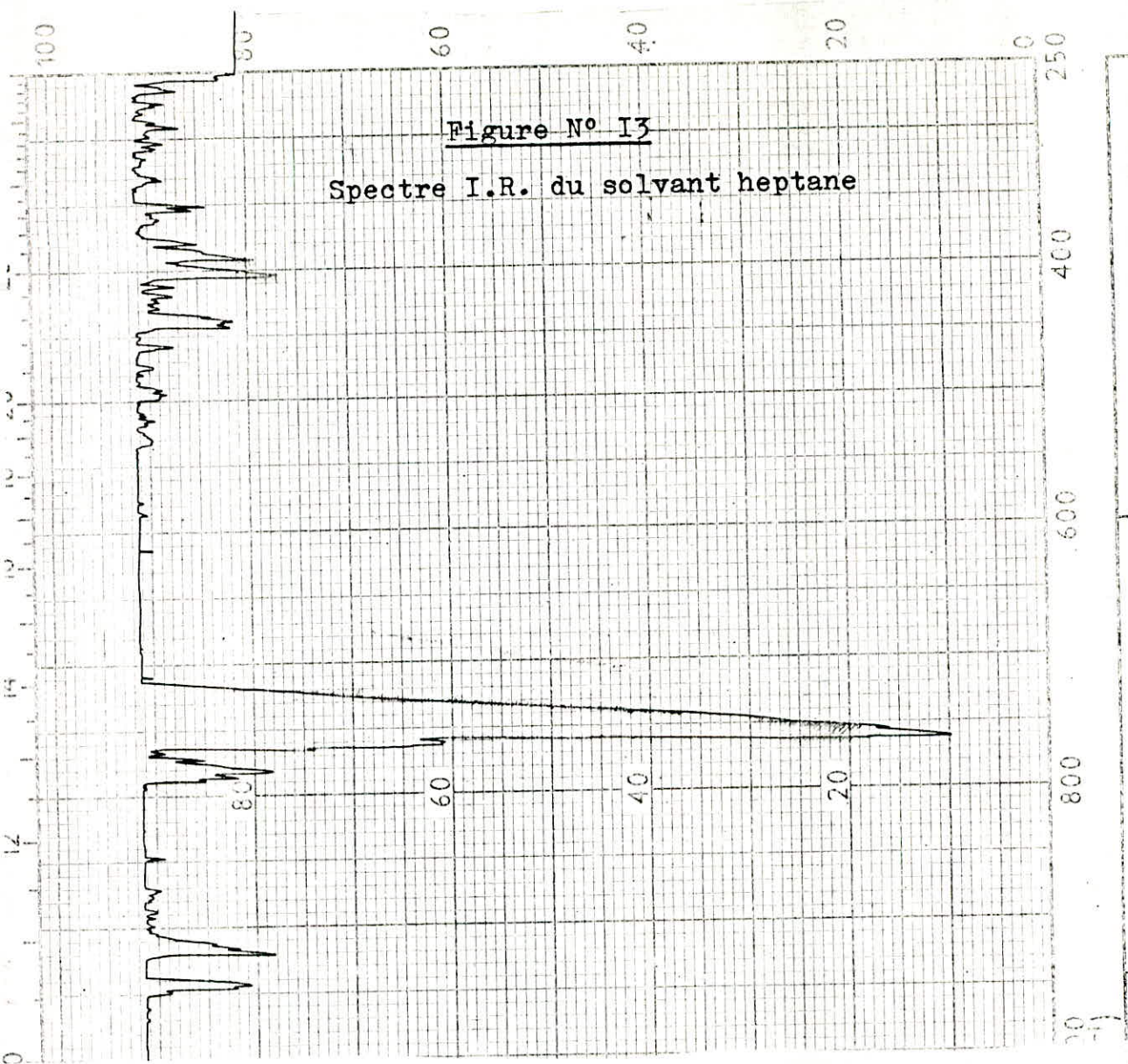
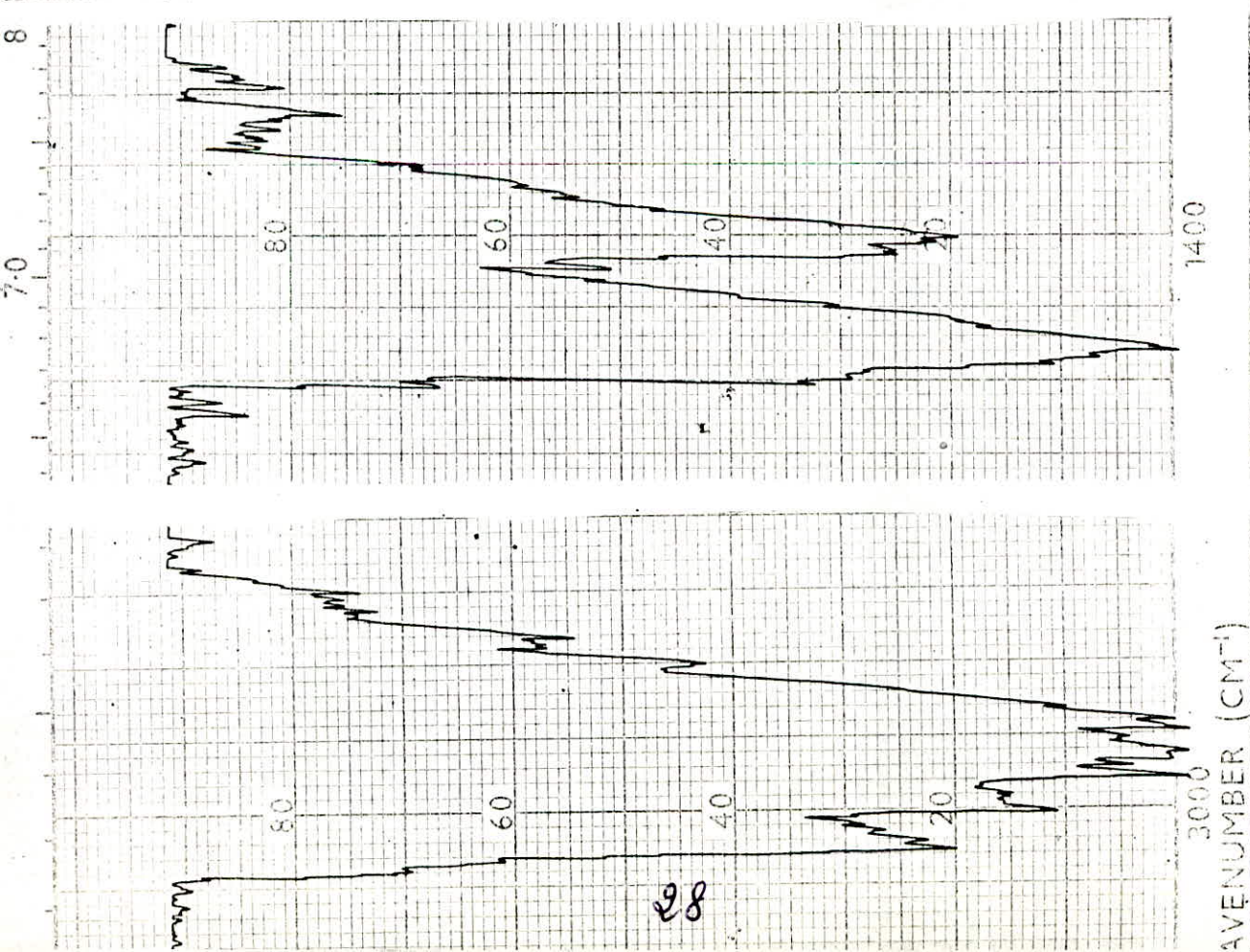


Figure N° 13
Spectre I.R. du solvant heptane

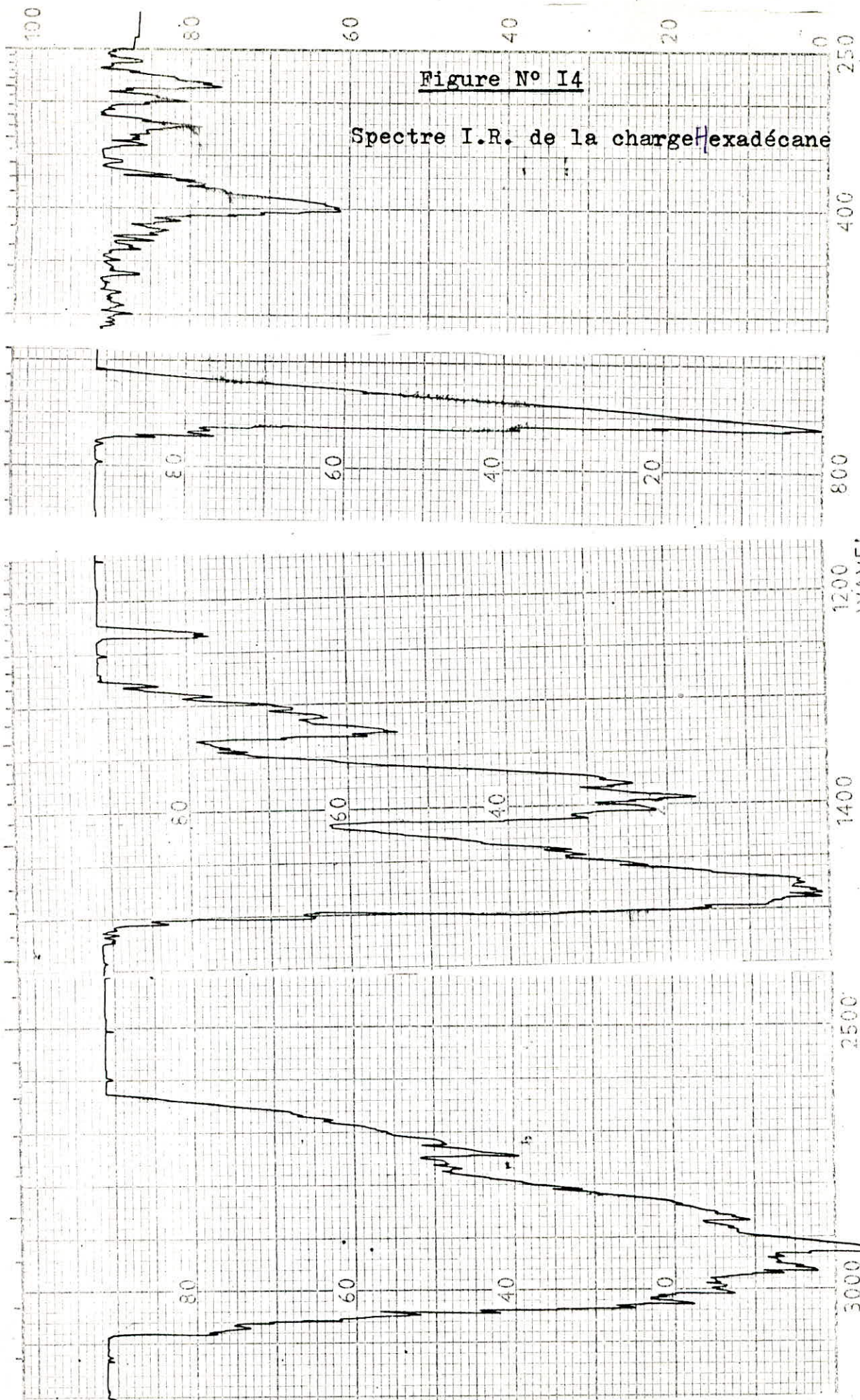


WAVENUMBER (CM⁻¹)

OPERATOR _____	SCAN SPEED _____
DATE _____	SLIT _____
REF. No. _____	PERKIN-ELMER PART No. 457-5001

PKS

28

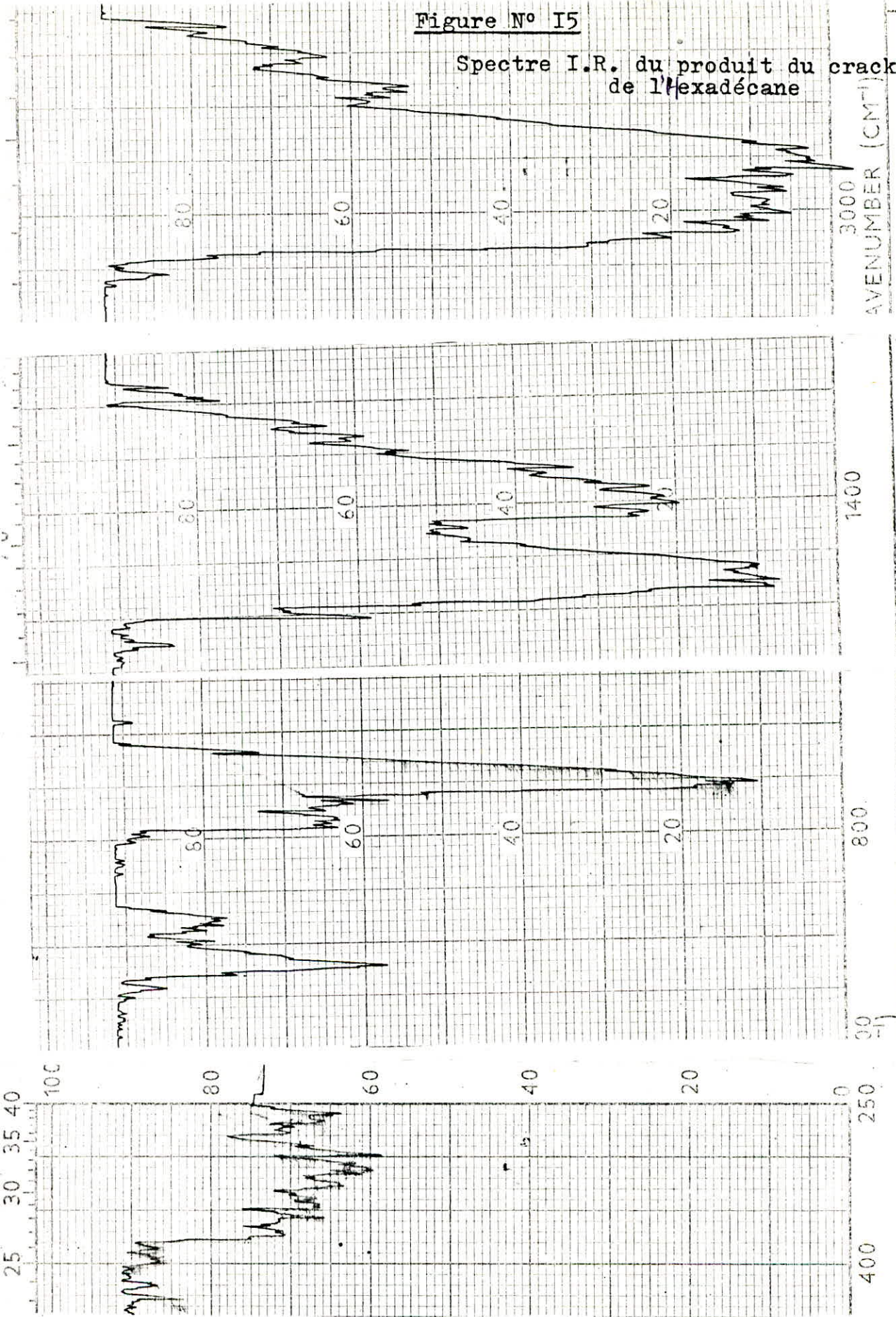


SOLVENT	S
CONCENTRA	
CELL PATH	
REFERENCE	

ED	R
PERKIN-ELMER	
PART No. 457-5001	

Figure N° I5

Spectre I.R. du produit du cracking
de l'hexadécane



3000
WAVENUMBER (CM⁻¹)

1400

800

400

S

SCAN SPEED

SLIT

PERKIN-ELMER

PART No. 457-5001

5 - Etude du cracking d'un mélange d'alkylbenzènes:

Charge utilisée pour la fonctionnalisation par l'oleum en vue d'obtenir des détergents.

5 - I - Caractéristiques de la charge:

- . Densité = 0,856
- . Couleur : transparente
- . $n = 1,4848$
- . Point d'aniline = 40°C
- . Point de congélation = -70°C

5 - 2 - Caractéristiques des produits :

5 - 2 - I - Caractéristiques des produits liquides :

Elles sont résumées dans les tableaux N° 5 et 6 et les figures I6 et I7.

Commentaires :

Caractéristiques des produits liquides :

Le spectre de la charge en chromatographie en phase gazeuse, donne une distribution régulière des alkylbenzènes entre 12 et 22 min, après cracking nous remarquons dans le spectre une disparition des pics entre cinq et quinze minutes, avec une relative abondance entre 12 et 22 minutes, de leur influence aux hydrocarbures ayant des temps de rétention entre 0 et 5 minutes, ce qui correspond à des aromatiques des alkylés, avec comme premier corps le toluène, ensuite l'éthyl benzène.

5 - 2 - 2 - Caractéristiques des produits gazeux :

Elles sont résumées dans les tableaux 7 et 8 et la figure I8.

D'une façon générale, on obtient ^{peu} de produits gazeux provenant de la désalkylation.

Les analyses ayant été faites dans les mêmes conditions opératoires, en moyenne 5 gaz sont recueillis chaque fois en vue de nous rendre compte de l'effet du cracking catalytique sur des alkylbenzènes substitués pour nous permettre de nous rendre du mode de coupure au niveau de la chaîne, et au niveau du cycle, le cas échéant.

Trois gaz reviennent dans tous les chromatogrammes (I78, I93, 243)., ce qui nous suggère que quelque soit les modes opératoires et le catalyseur, la désalkylation se fait de la même façon, il y a donc une stabilité de la chaîne indépendante de la spécificité des conditions opératoires.

1ère manipulation	2ème manipulation	3ème manipulation
Catalyseur : cuivre	Catalyseur: cuivre	Catalyseur: cuivre
Température = 600°C	Température = 500°C	Température = 500°C
V V H = 3	V V H = 1	V V H = 3
noir	marron	marron
densité = 0,882	densité = 0,865	densité = 0,867
m _{charge} = 21,7557g	m _{charge} = 21,3999g	m _{charge} = 30,8197g
m _{produit} = 12,6836g	m _{produit} = 18,9175g	m _{produit} = 29,3095g
% perte = 41,70 %	% perte = 11,60 %	% perte = 4,90 %
m _{coke} = 0,4988g	m _{coke} = 0,9889g	m _{coke} = 0,9265g
% coke = 2,30 %	% coke = 4,60 %	% coke = 3,00 %
n = 1,5049	n = 1,4980	n = 1,4868
Point d'aniline = 53°C	Point d'aniline = 55°C	Point d'aniline = 57°C
Point de congélation = -73°C	Point de congélation = -87°C	Point de congélation = -78°C
% C _A = 38,4 %	% C _A = 38,4%	% C _A = 25,4 %
% C _N = 11 %	% C _N = 7 %	% C _N = 24,9 %
% C _P = 50,6 %	% C _P = 54,6 %	% C _P = 49,7 %

T A B L E A U N° 5

1ère manipulation	2ème manipulation	3ème manipulation
Catalyseur: cuivre	Catalyseur:cuivre	Catalyseur:cuivre
Température= 600°C	Température= 500°C	Température= 500°C
V V H = 3	V V H = 1	V V H = 3
Volume des gaz = 4.300 cm ³	Volume des gaz = 2.300 cm ³	Volume des gaz = 2.200 cm ³
Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %
I78 I,945	I78 6,373	I78 5,641
I93 18,668	I93 20,336	I93 17,466
226 I,056		226 34,475
243 40,927	243 32,236	243 21,425
273 16,119	273 19,835	
	380 20,444	380 20,552
424 21,284		

T A B L E A U N° 6

Figure N° 16 variation de la composition des produits en
fonction des manipulations pour
la charge : alkybenzènes

○ : % d'aromatiques

□ : % de naphènes

△ : % de paraffines

0 : 6ème manipulation

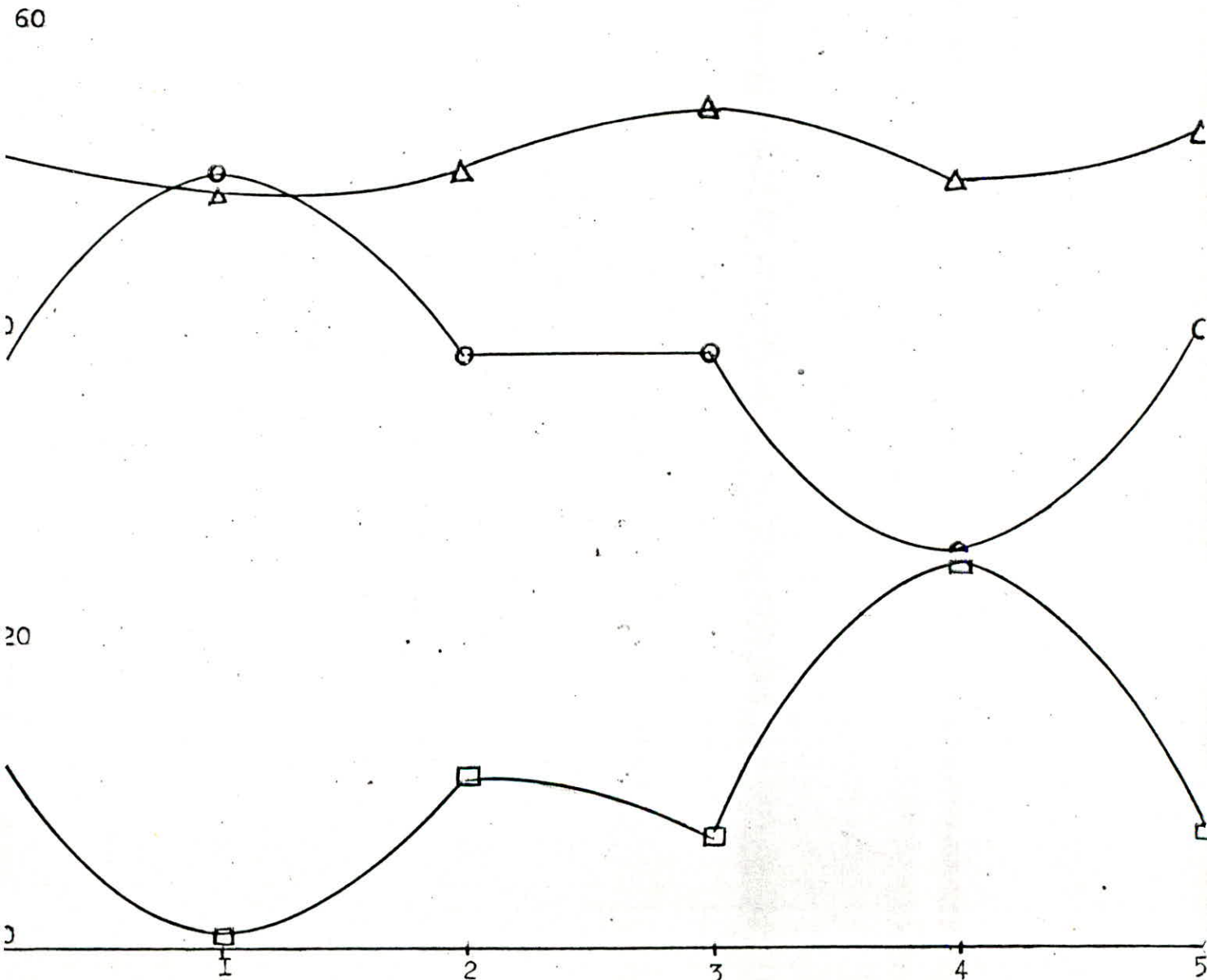
1 : 4ème manipulation

2 : 1ère manipulation

3 : 2ème manipulation

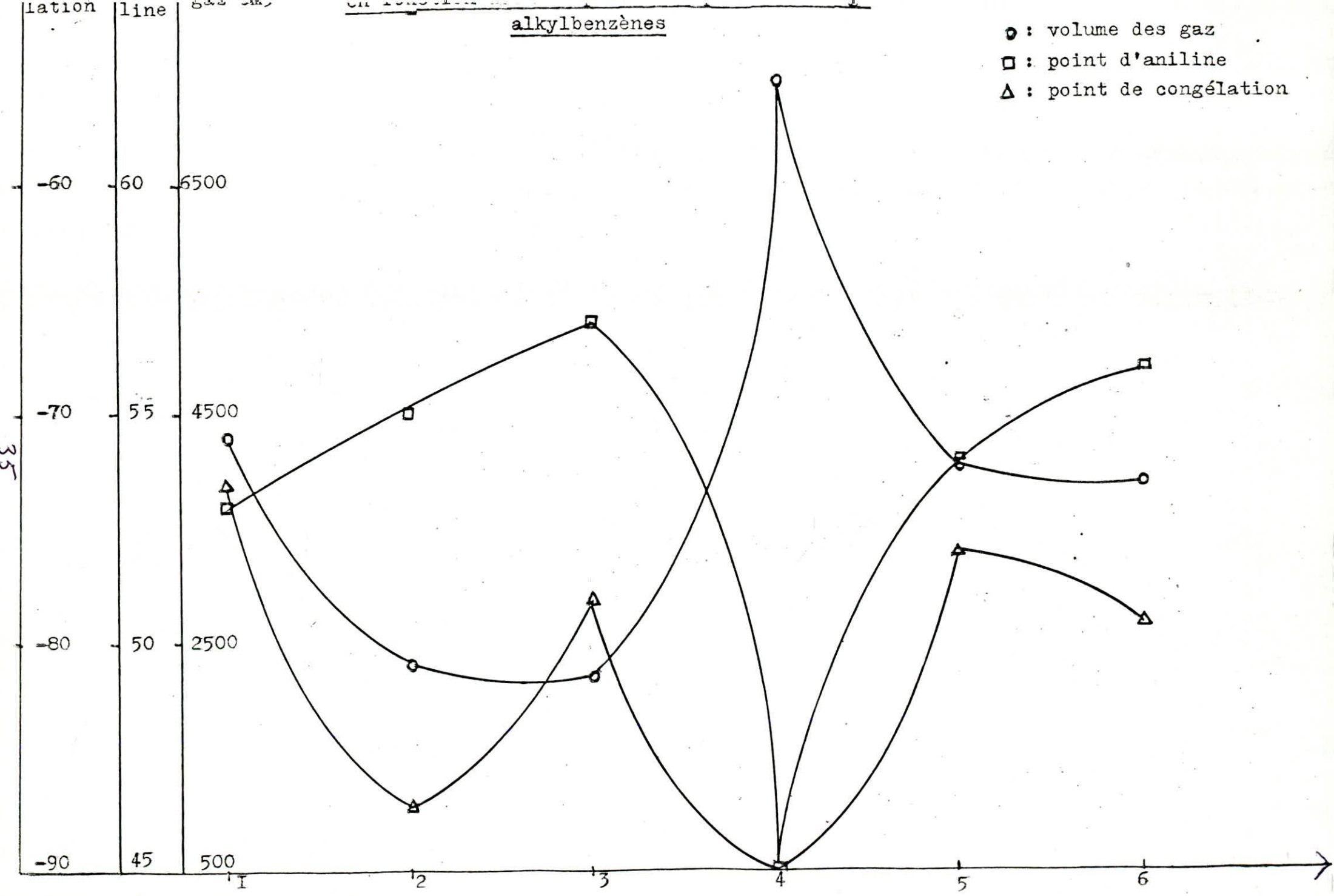
4 : 3ème manipulation

5 : 5ème manipulation



alkylbenzènes

- : volume des gaz
- : point d'aniline
- △ : point de congélation



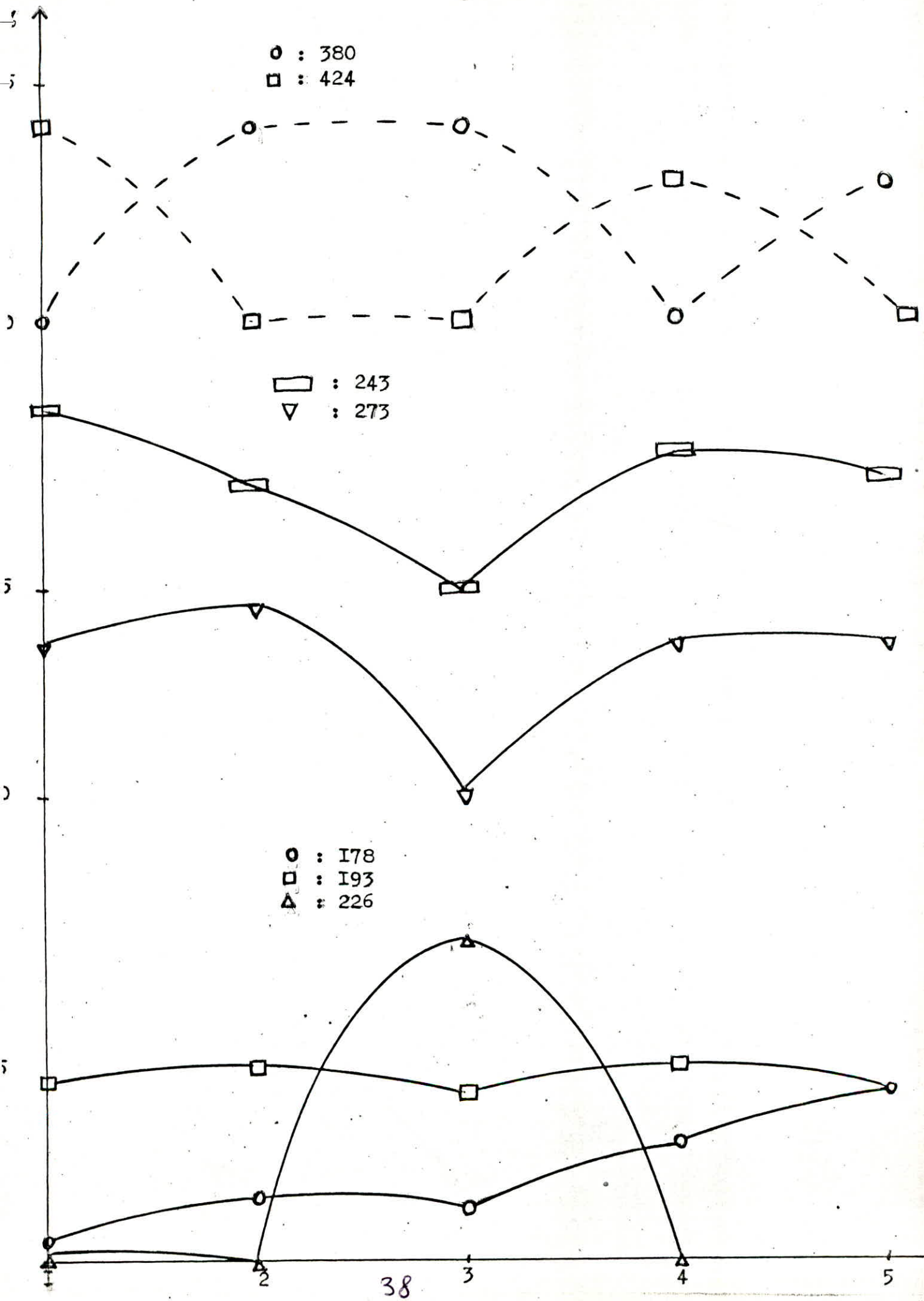
4ème manipulation	5ème manipulation	6ème manipulation
Catalyseur : cuivre	Catalyseur: nickel	Catalyseur bento- nite ordinaire
Température = 600°C	Température=600°C	Température=600°C
V V H = I	V V H = I	V V H = I
noir	marron	marron
densité = 0,884	densité = 0,878	densité = 0,875
m _{charge} = 21,7454g	m _{charge} = 17,9687g	m _{charge} = 20,5369g
m _{produit} = 10,2421g	m _{produit} = 9,6312g	m _{produit} = 10,9749g
% perte = 52,90 %	% perte 46,4 %	% perte = 46,56 %
m _{coke} = 0,5532 g	m _{coke} = 0,7489g	m _{coke} = 0,6798g
% coke = 2,60 %	% coke = 4,2 %	% coke = 3,31 %
n = 1,5149	n = 1,5049	n = 1,4979
point d'aniline = 45°C	Point d'aniline = 54°C	Point d'aniline = 56°C
Point de congélation= -90°C	Point de congélation= -76°C	Point de congélation= -79°C
% C _A = 50,3 %	% C _A = 39,8 %	% C _A = 33,4 %
% C _N = 0,7 %	% C _N = 7,3 %	% C _N = 14,8 %
% C _P = 49 %	% C _P = 52,9 %	% C _P = 51,8 %

T A B L E A U N° 7

4ème manipulation	5ème manipulation	6ème manipulation
Catalyseur:cuivre	Catalyseur: nickel	Catalyseur bentonite ordinaire
Température: 600°C	Température:600°C	Température: 600°C
V V H' = I	V V H' = I	V V H' = I
Volume des gaz = 7.400 cm ³	Volume des gaz = 4.000 cm ³	Volume des gaz = 3.900 cm ³
Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %
178 12,367	178 17,867	178 3,9
193 20,532	193 18,151	193 20,654
		226 1,776
243 36,108	243 33,632	243 36,203
273 16,016	273 15,941	273 17,085
	380 14,409	380 19,118
424 14,978		424 0,958

T A B L E A U N° 8

ure N°18 % des gaz obtenus par cracking catalytique des alkylbenzènes

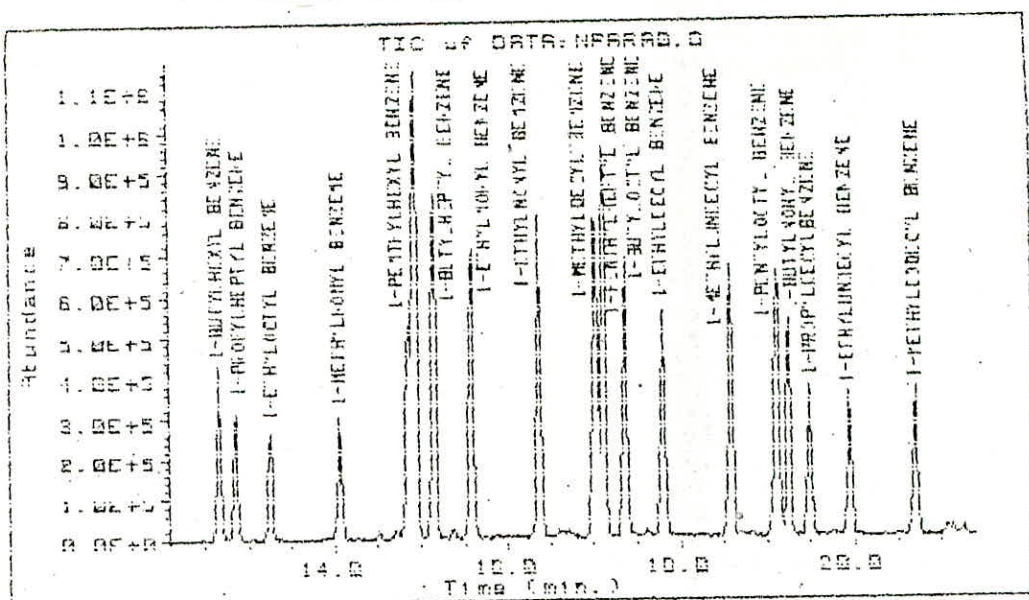


5 - 3 Analyse au C.G/M.S :

5 - 3 - I Analyse de la charge : alkylbenzènes :

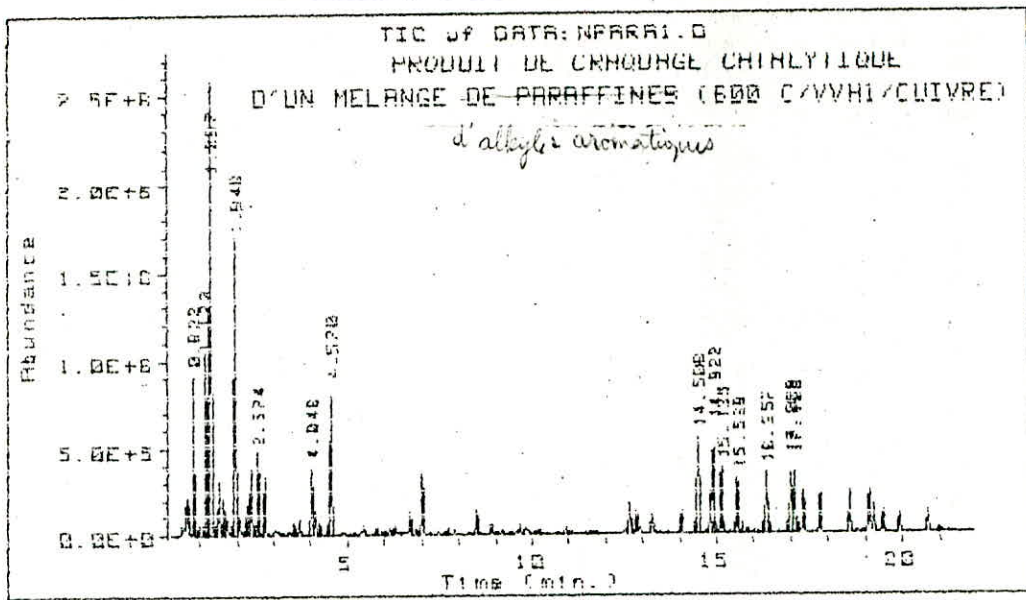
t_R (min)	<u>Constituants</u>	<u>% proba- bilité</u>	<u>% des pics</u>
12,652	benzène, I-butylhexyl $C_{16}H_{26}$	87	3,314
12,853	benzène, I-propylheptyl $C_{16}H_{26}$	72	2,460
13,254	benzène, I-éthyl-octyl $C_{16}H_{26}$	91	2,719
14,057	benzène, I-méthyl-nonyl $C_{16}H_{26}$	78	2,585
14,858	benzène, I-pentylhexyl $C_{17}H_{28}$	87	4,452
14,947	benzène, I-butylheptyl $C_{17}H_{28}$	90	10,592
15,115	benzène, I-propyl-octyl $C_{17}H_{28}$	91	7,397
15,585	benzène, I-éthyl-nonyl $C_{17}H_{28}$	94	6,719
16,372	benzène, I-méthyl-décyl $C_{17}H_{28}$	72	6,860
17,027	benzène, I-pentyl-eotyl $C_{18}H_{30}$	90	8,552
17,128	benzène, I-butyl-octyl $C_{18}H_{30}$	91	7,830
17,371	benzène, I-propyl-nonyl $C_{18}H_{30}$	60	5,827
17,804	benzène, I-éthyl-décyl $C_{18}H_{30}$	91	5,071
18,590	benzène, I-méthyl-undecyl $C_{18}H_{30}$	91	5,524
19,119	benzène, I-pentyl-octyl $C_{19}H_{32}$	87	7,166
19,251	benzène, I-butyl-nonyl $C_{19}H_{32}$	83	4,401
19,492	benzène, I-propyl-décyl $C_{19}H_{32}$	91	3,187
19,938	benzène, I-éthyl-undecyl $C_{19}H_{32}$	94	2,756
20,704	benzène, I-méthyl-dodécyl $C_{19}H_{32}$	86	3,092

Figure No 19



Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
12.662	AV	13090434.316	429553.20168	3.314	31.79
12.853	BB	9715360.3940	312127.67809	2.460	23.22
13.254	BB	8764311.0585	266759.16947	2.219	20.95
14.057	BB	10210336.638	308723.56518	2.585	24.41
14.858	BV	17586335.282	516895.48476	4.452	42.04
14.942	UV	41836408.696	1156502.9935	10.592	100.00
15.151	PV	29218245.917	836939.77190	7.392	69.84
15.585	PV	26541564.528	715749.18899	6.719	63.44
16.372	BB	27096754.154	766128.48201	6.860	64.77
17.027	BV	33780714.096	790266.54896	8.552	80.74
17.128	VB	30930002.396	957887.52745	7.830	73.93
17.371	BB	23014935.986	687373.85880	5.822	55.01
17.804	BV	20031680.888	562236.21781	5.071	47.88
18.590	BV	21820570.022	645485.56077	5.524	52.16
19.119	BV	28303944.262	840909.91601	7.166	67.65
19.251	UV	17385173.169	517225.50228	4.401	41.56
19.492	UV	12569367.916	366348.70844	3.182	30.04
19.938	BB	10885262.938	347970.89953	2.756	26.02
20.704	BB	12214362.271	354171.79903	3.092	29.20

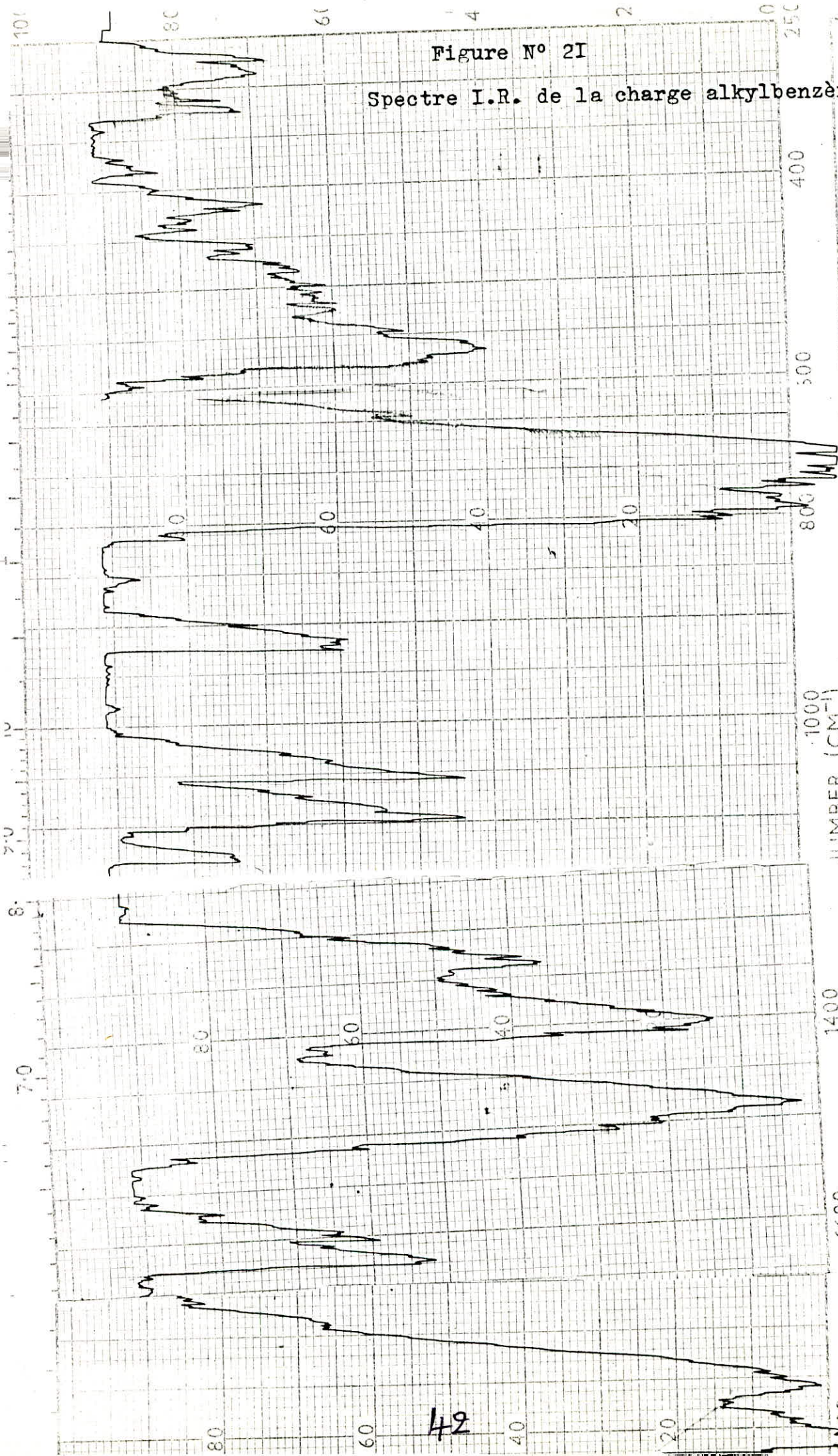
Figure N° 20



Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
0.822	RR	17493408.095	906180.45795	5.965	27.54
1.170	RR	27370115.430	996491.83517	9.333	43.09
1.297	VH	63516382.281	2510435.1216	21.659	100.00
1.948	RV	40601497.898	1670448.6170	13.845	63.92
2.574	VR	12294384.097	451389.17586	4.192	19.36
4.046	RV	11398580.821	370404.95952	3.887	17.95
4.570	RR	24049300.277	843858.79240	8.201	37.86
14.508	RR	20566290.485	544501.57292	7.013	32.38
14.922	VV	16860649.937	501882.45222	5.750	26.55
15.135	PR	11472214.693	363714.78930	3.912	18.06
15.569	RR	10655108.263	305223.16969	3.633	16.78
16.357	RV	11650919.087	343173.69470	3.973	18.34
17.009	RR	13070406.525	346203.52409	4.457	20.58
17.108	VH	12253827.447	342693.39652	4.179	19.29

Figure N° 2I

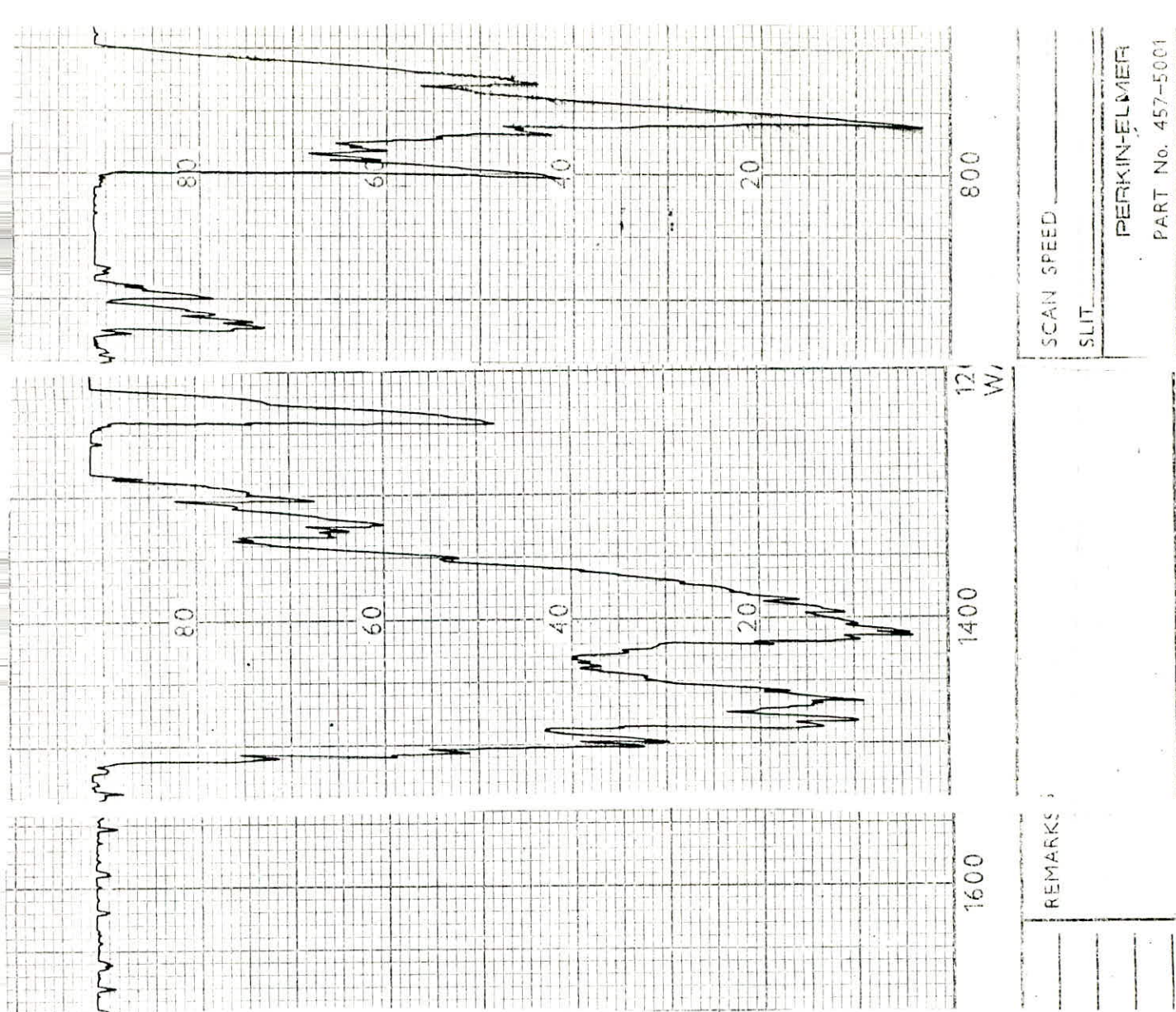
Spectre I.R. de la charge alkylbenzène



OPERATOR _____
DATE _____
SCAN SPEED _____
SLIT _____
PERKIN-ELMER
PART No. 457-5001
REF. No. _____

REMARKS

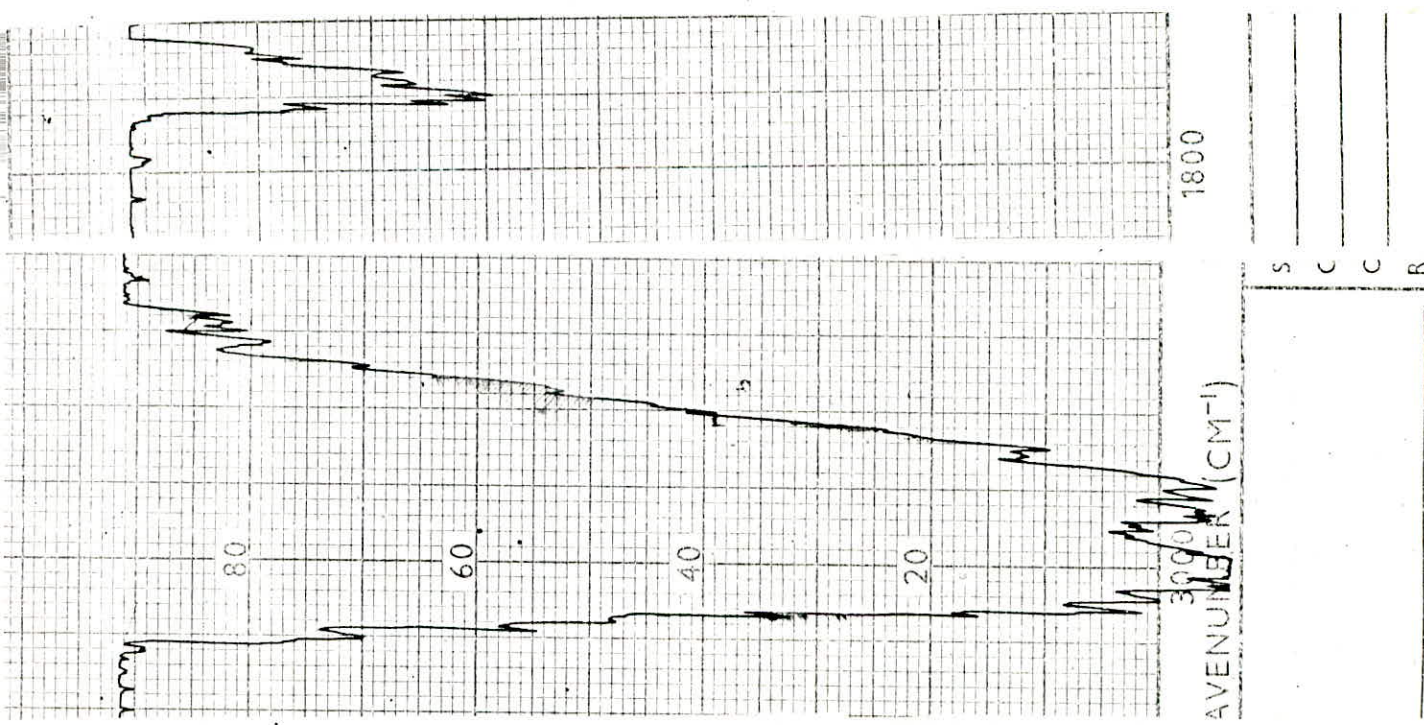
42



SCAN SPEED _____
 SLIT _____
 PERKIN-ELMER
 PART No. 457-5001

REMARKS :

Figure N° 22



S
 C
 C
 R

Spectre I.R. du produit du cracking d'alkylbenzène dans l'heptane

5 - 3 - 2 Analyse du produit du cracking des alkylbenzènes:

La meilleure manipulation.

t_R (min)	% des pics	constituants	% probabilité	nature du corps
0,822	5,965	toluène	91	aromatique substitué
1,170	9,333	éthyl-benzène	64	aromatique substitué
1,297	21,659	bicyclo (2,4,0)octa I,2,3	94	naphtène
1,948	13,845	benzène (I-méthyl éthylyl)	87	aromatique substitué
2,574	4,192	I-propynyl-benzène	86	aromatique substitué
4,046	3,887	3 méthyl I H indène	93	iso-oléfine
4,570	8,201	naphtalène	91	aromatique condensé
14,508	7,013	hexadécane	87	paraffine
14,922	5,750	I butylheptyl benzène	90	aromatique substitué
15,135	3,917	I-orioylheptyl benzène	59	aromatique substitué
15,569	3,633	I-ethylnonyl-benzène	91	aromatique substitué
16,357	3,973	I-méthyldecyl-benzène	80	aromatique substitué
17,009	4,457	pentylheptyl-benzène	87	aromatique substitué
17,108	4,179	I-butylloctyl benzène	91	aromatique substitué

% conversion = $100 - 32,559 = 67,441$ %

observations. Une charge alkylbenzènes est une charge qui convient au cracking catalytique. Elle conduit à des produits dont les chaînes alkylées sont courtes. Ces produits s'adaptent bien pour la fonctionnalisation par l'oleum en vue d'obtenir des détergents.

5 - 3 - 3 Analyse en Infra-Rouge :

5 - 3 - 3 - I Analyse de la charge alkylbenzène :

ν cm ⁻¹	Groupement	% T
2800-3000	ν (-C-C) alcanes	-5
I630-I600	ν (-C=C)aromates	52
I500-I480	vibration du cycle aromates	2,5
I390-I370	δ (-CH ₃) des hydrocarbures	I4
720	δ (-C-H) alcanes avec plus de 4 CH ₂	-5

Calcul du % C_P

à 3000 cm⁻¹ I₀ = I₉
 I = I

$$\% C_P = 1,2 + 9,8 \frac{\log \frac{I_0}{I}}{4} = 4,3 \%$$

Calcul du % C_A

à 720 cm⁻¹ I₀ = 34
 I = I

$$\% C_A = 29,9 + 6,6 \frac{\log 34}{4} = 32,4 \%$$

$$\% C_N = 100 - 4,3 - 32,4 = 63,3 \%$$

5 - 3 - 3 - 2 Analyse du produit obtenu par cracking des alkylbenzènes dans le solvant heptane :

ν cm ⁻¹	Groupement	% T
2800-3000	ν (-C-C) alcanes	-5
I500-I480	vibration du cycle aromates	I0
I390-I370	δ (-CH ₃) des hydrocarbures	4
770-730	δ (=C-H) benzènes monosubstitués	3
I750	cyclopentane	60

Calcul du % C_P

à 3000 cm⁻¹ I₀ = 88,5
 I = I

$$\% C_P = 1,2 + 9,8 \frac{\log 88,5}{4} = 6 \%$$

Calcul du % C_A

à 720 cm⁻¹ I₀=63 I = 3

$$\% C_A = 29,9 + 6,6 \frac{\log 63}{4} = 32,1 \%$$

$$\% C_N = 100 - 6 - 32,1 = 61,9 \%$$

5 - 3 - 4 Comparaison des résultats obtenus par diverses analyses :

<u>Composition</u>	<u>méthode n d P A</u>	<u>C.G/M.S</u>	<u>Infra-Rouge</u>
% C _A	50,3	67,441	32,1
% C _N	0,7	21,659	61,9
% C _P	49	7,013	6
% C _O	-	3,887	-

La méthode utilisée en Infra-Rouge ne nous paraissant pas concluante, la comparaison entre la méthode n d P A, et la méthode par C.G/M.S ne peut pas être faite, du fait que dans les alkylbenzènes, il y a une importance de la chaîne par rapport au cycle, ce qui explique le % élevé de C_P trouvé par la méthode n d P A, on ne sait pas en fait à partir de quelle longueur de chaîne, nous avons affaire à un aromatique ou à une paraffine.

6 Etude du cracking du gas-oil :

6 - I Caractéristiques de la charge :

- . Densité = 0,827
- . Couleur : jaune-pâle
- . $n = 1,4677$
- . Point d'aniline = 96°C
- . Point de congélation : -38°C

Distillation A S T M.

. P I = 174°C ; PF (93% V) = 370°C

Volume _{ml}	5	10	15	20	25	30	40	50	60	65	70
Temp. ^o C	194	204	222	232	240	248	262	278	295	302	312
Volume _{ml}	75	80	85	90	93	93-100					
Temp. ^o C	320	332	340	362	368	368 ⁺					

6 - 2 Caractéristiques des produits :

6 - 2 - I Caractéristiques des produits liquides :

Elles sont résumées dans les tableaux 9 et 10 et les figures 23 et 24.

Commentaires :

Pour une V V H donnée, le pourcentage d'aromatiques augmente et celui des naphènes diminue, il y a donc deshydrogénation des naphènes.

Pour une valeur de température fixée, un accroissement du temps de contact favorise la formation des aromatiques.

La meilleure manipulation avec comme catalyseur le cuivre est celle réalisée à 600°C et pour une V V H = 1.

Par comparaison de cette manipulation avec celles faites dans les mêmes conditions (T = 600°C , VVH = 1), la meilleure expérience semble celle faite avec le cuivre car le temps d'aromatiques formé est le plus élevé alors que la charge est essentiellement paraffinique.

Quant à l'expérience faite avec la bentonite ordinaire comme catalyseur, elle est loin d'être la meilleure vu que le pourcentage d'aromatiques formé est bien inférieur à ceux obtenus avec les catalyseurs cuivre et nickel.

6 - 2 - 2 Caractéristiques des produits gazeux :

Elles figurent dans les tableaux N° II et I2 et la figure 25.

Il y a en moyenne 6 gaz par expérience dont 5 (178,193,243, 273,380) se retrouvent dans les différentes expériences, ce qui suggère la formation préférentielle de ces produits.

1ère manipulation	2ème manipulation	3ème manipulation
Catalyseur: cuivre	Catalyseur : cuivre	Catalyseur: cuivre
Température : 600°C	Température: 500°C	Température: 500°C
V V H = 3	V V H = 3	V V H = I
noir	noir	noir
densité = 0,834	densité = 0,832	densité = 0,836
$m_{\text{charge}} = 28,95305\text{g}$	$m_{\text{charge}} = 29,78028\text{g}$	$m_{\text{charge}} = 26,47136\text{g}$
$m_{\text{produit}} = 24,6773\text{g}$ % perte = 14,8 %	$m_{\text{produit}} = 28,7186\text{g}$ % perte = 3,6 %	$m_{\text{produit}} = 22,2734\text{g}$ % perte = 15,9 %
$m_{\text{coke}} = 1,0177\text{g}$ % coke = 3,5 %	$m_{\text{coke}} = 0,3545\text{g}$ % coke = 1,2 %	$m_{\text{coke}} = 0,8204\text{g}$ % coke = 3,1 %
n = 1,4748	n = 1,4637	n = 1,4728
Point d'aniline = 91°C	Point d'aniline = 94°C	Point d'aniline = 72°C
Point de congélation = -48°C	Point de Congélation = -40°C	Point de congélation = -60°C
% C _A = 17,8 %	% C _A = 6,2 %	% C _A = 21,7 %
% C _N = 0,7 %	% C _N = 14,7 %	% C _N = 12,2 %
% C _P = 81,4 %	% C _P = 79,1 %	% C _P = 66,1 %

T A B L E A U N° 9

1ère manipulation	2ème manipulation	3ème manipulation
Catalyseur:cuivre	Catalyseur : cuivre	Catalyseur: cuivre
Température= 600°C	Température=500°C	Température=500°C
V V H = 3	V V H = 3	V V H = 1
Volume des gaz = 3050cm ³	Volume des gaz = 450 cm ³	Volume des gaz = 2250 cm ³
Temps de rétention(s) %	Temps de rétention(s) %	Temps de rétention(s) %
I78 4,561	I78 36,879	I78 9,069
I93 20,841	I93 14,04	I93 19,415
226 1,887	226 14,771	
243 25,934	243 12,302	243 23,803
273 15,584	273 9,758	273 16,257
380 24,855	380 12,154	380 24,481
		614 6,208
717 6,025		

T A B L E A U N° 10

Figure N°23 variation de la composition des produits en fonction des manipulations pour la charge : gas-oil

O : % d'aromatiques

□ : % de naphthènes

Δ : % de paraffines

0 : 6ème manipulation

1 : 1ère manipulation

2 : 2ème manipulation

3 : 3ème manipulation

4 : 4ème manipulation

5 : 5ème manipulation

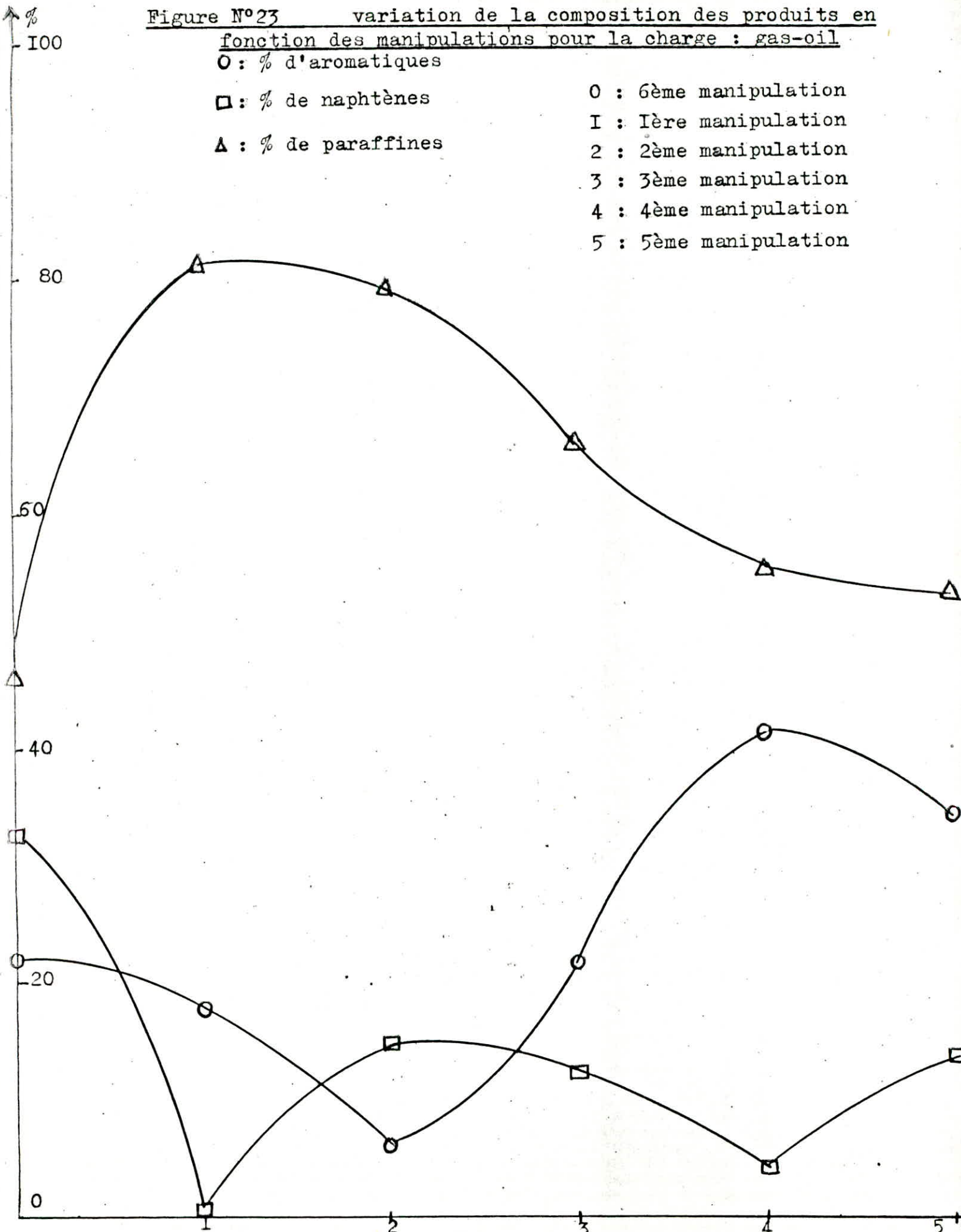
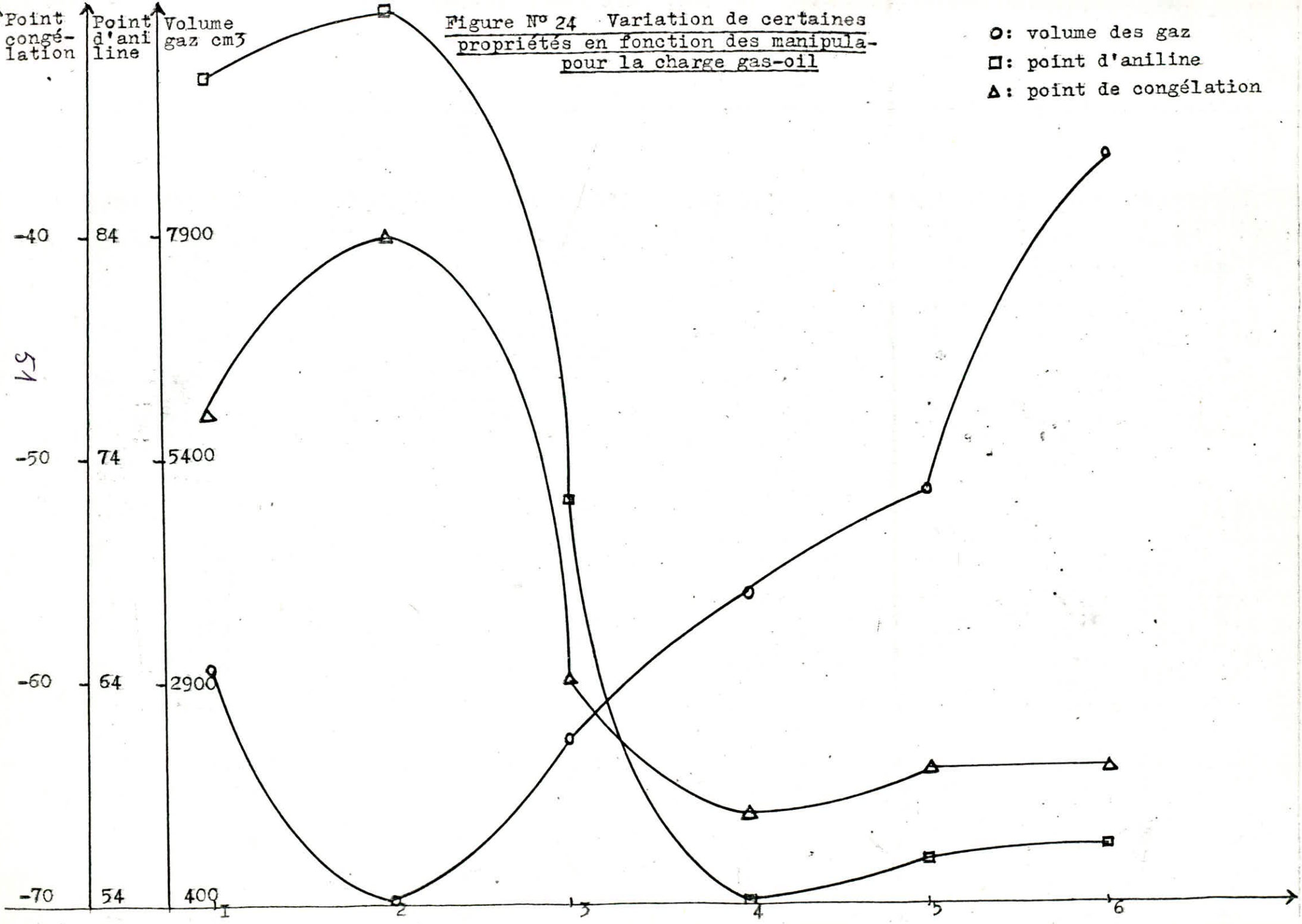


Figure N° 24 Variation de certaines propriétés en fonction des manipulations pour la charge gas-oil

○: volume des gaz
 □: point d'aniline
 △: point de congélation



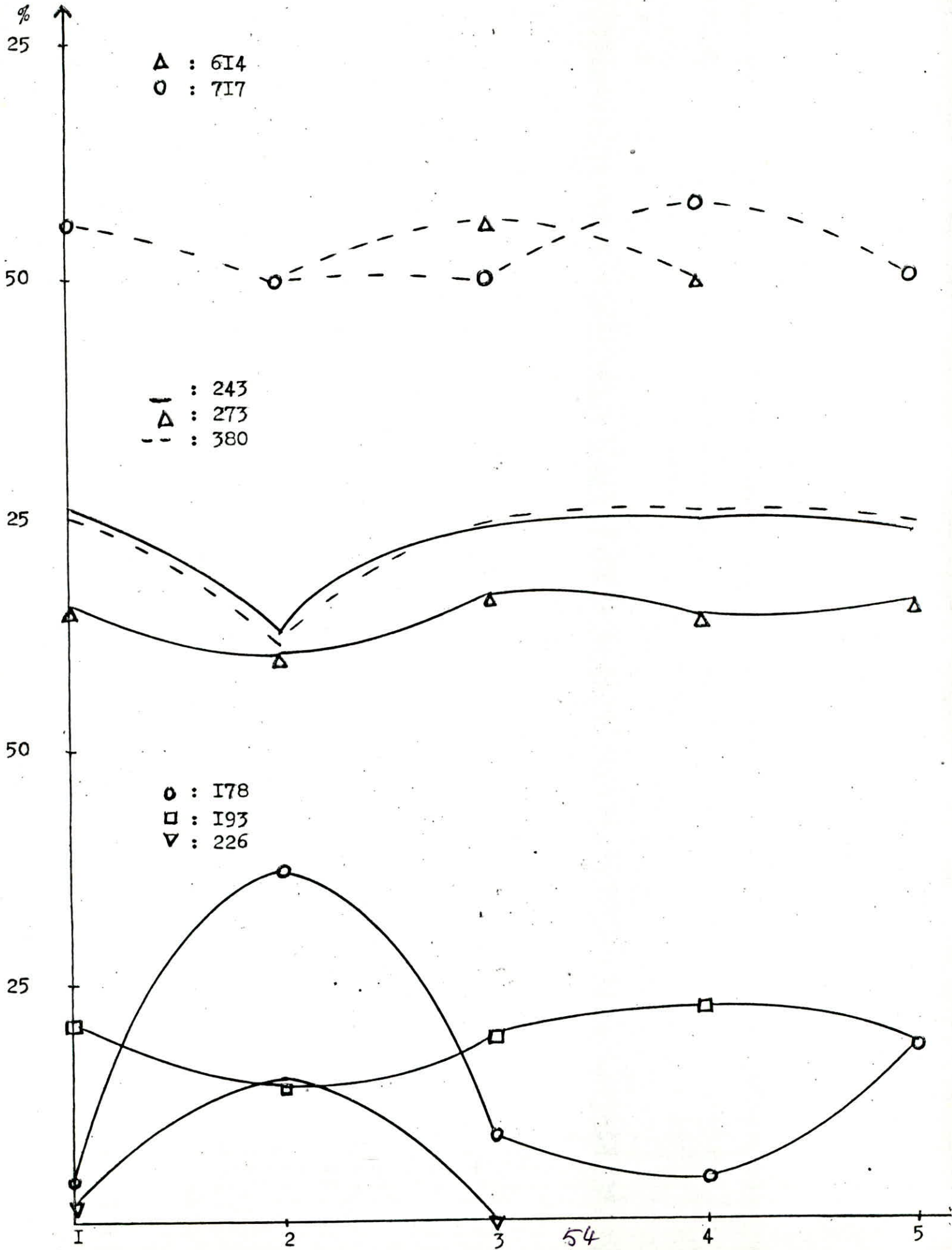
4ème manipulation	5ème manipulation	6 ème manipulation
Catalyseur: cuivre	Catalyseur : nickel	Catalyseur bentonite ordinaire
Température = 600°C	Température = 600°C	Température=600°C
V V H = I	V V H = I	V V H = I
noir	marron foncé	marron foncé
densité = 0,869	densité = 0,870	densité = 0,879
$m_{\text{charge}} = 15,71737\text{g}$	$m_{\text{charge}} = 22,33521\text{g}$	$m_{\text{charge}} = 16,5446\text{g}$
$m_{\text{produit}} = 8,2347\text{g}$ % perte = 47,6 %	$m_{\text{produit}} = 15,6303\text{g}$ % perte = 30 %	$m_{\text{produit}} = 7,115\text{g}$ % perte = 57 %
$m_{\text{coke}} = 1,081\text{g}$ % coke = 6,9 %	$m_{\text{coke}} = 0,8726\text{g}$ % coke = 3,9 %	$m_{\text{coke}} = 0,6137\text{g}$ % coke = 3,7 %
$n = 1,5018$	$n = 1,4959$	$n = 1,4888$
Point d'aniline = 54°C	Point d'aniline = 56°C	Point d'aniline = 56,5°C
Point de congélation = -66°C	Point de congélation = -64°C	Point de congélation = -64°C
% C _A = 41,1 %	% C _A = 33,8 %	% C _A = 21,8 %
% C _N = 4,1 %	% C _N = 13,4 %	% C _N = 32,4 %
% C _P = 54,7 %	% C _P = 52,8 %	% C _P = 45,8 %

T A B L E A U N° II

4ème manipulation	5ème manipulation	6ème manipulation
Catalyseur:cuivre	Catalyseur :nickel	Catalyseur ben- tonite ordinaire
Température:600°C	Température:600°C	Température:600°C
V V H = I	V V H = I	V V H = I
Volume de gaz = 3850 cm ³	Volume de gaz = 5.000 cm ³	Volume de gaz = 8.730 cm ³
Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %
I78 4,419	I78 18,588	I78 11,132
I93 22,22	I93 18,370	I93 23,980
226 1,619		
243 24,680	243 22,984	243 26,148
273 13,896	273 15,557	273 17,660
380 25,259	380 24,197	380 18,425
717 7,722		

T A B L E A U N° 12

Figure No 25 % des gaz obtenus par cracking catalytique du gas-oil

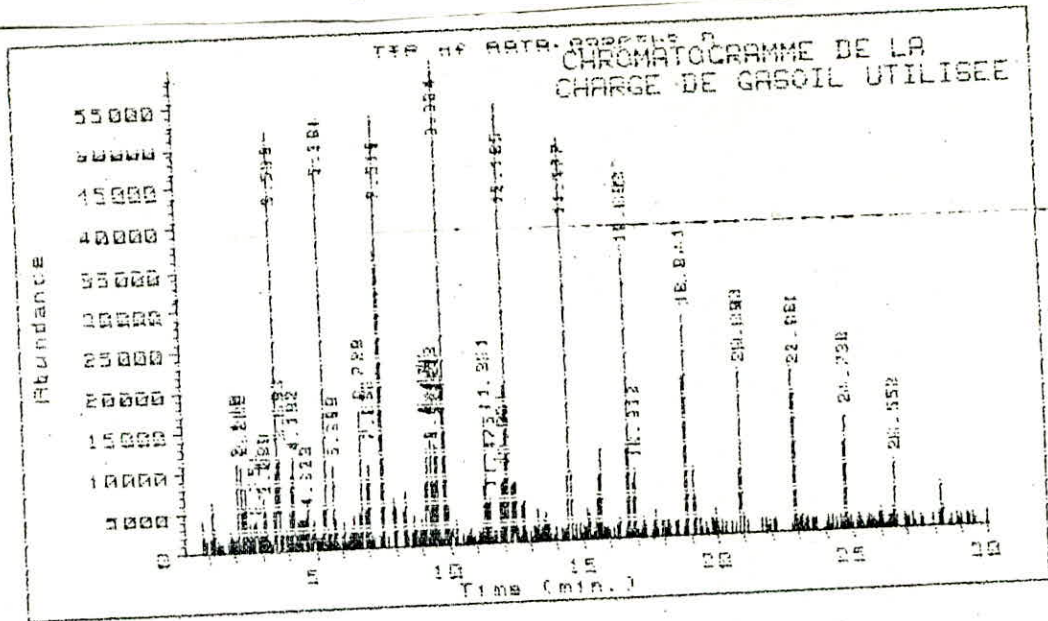


6 - 3 - Analyse au C.G/M.S :

6 - 3 - I Analyse de la charge : gas-oil :

t_R (min)	Constituant	% proba- bilité	% du pic	Nature
3,599	indécane 4,6 diméthyl	64	6,336	paraffine
5,384	décane 2,3,5 - triméthyl	72	6,054	paraffine
7,519	décane 2,3,5 - triméthyl	72	7,293	paraffine
9,824	décane 2,3,5 - triméthyl	78	8,835	paraffine
12,165	indécane 4,6 diméthyl	53	9,130	paraffine
14,477	heptodécane	74	8,252	paraffine
16,693	alcane branché	60	6,320	paraffine
18,841	octane 2,4,6 - triméthyl	39	5,316	paraffine

Figure No 26



Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
2.110	RH	202450.27298	10878.992360	1.249	13.68
2.282	RH	227357.23753	10916.004951	1.402	15.36
2.754	RH	204340.50951	3677.4497346	1.260	13.81
3.089	RH	261222.80935	6113.8642604	1.611	17.65
3.599	PH	1027143.1391	50982.180878	6.336	69.40
3.693	VH	304603.75326	11609.224119	1.879	20.58
4.192	PH	323658.65636	11173.731395	1.997	21.87
4.622	PH	210588.12969	4216.0959309	1.299	14.23
5.384	PH	981452.09507	44747.463067	6.054	66.31
5.699	RH	211835.20667	10211.460108	1.307	14.31
6.729	RH	359335.93771	12220.047751	2.217	24.28
7.032	VH	294195.46648	10654.240513	1.815	19.88
7.519	VH	1182320.3850	52310.307192	7.293	79.88
9.144	RH	208500.71045	11499.584742	1.286	14.09
9.178	VH	261144.56795	11296.950980	1.611	17.64
9.318	RH	300728.27539	12110.085682	1.855	20.32
9.453	PH	390799.45669	12684.251707	2.408	26.37
9.526	VH	337436.12498	11790.817510	2.081	22.80
9.824	PH	1432232.5623	59805.369585	8.835	96.77
11.331	RH	321062.12766	15292.853862	2.289	25.07
11.475	PH	212668.27168	5563.2946235	1.312	14.37
12.031	PH	240820.24855	8339.7291448	1.486	16.27
12.165	PH	1480075.3485	52693.725730	9.130	100.00
14.477	RH	1337749.6554	50855.107820	8.252	90.38
16.693	RH	1024602.8644	34789.967512	6.320	69.23
16.918	RH	288348.60381	8551.5813655	1.779	19.48
18.841	RH	861858.47851	27312.613790	5.316	58.23
20.890	RH	523264.33350	19849.112032	3.536	38.73
22.861	RH	521702.78349	19395.210056	3.218	35.25
24.738	RH	343785.32231	14252.854421	2.121	23.23
26.552	PH	234462.88022	8352.0781281	1.446	15.84

6 - 3 - 2 Analyse du produit obtenu par cracking du gas-oil :

t_R (min)	Constituant	% probabilité	%pics	nature
0,593	benzène	78	6,049	aromatique
0,664	décane 2,3,4 triméthyl	28	5,912	paraffine
0,791	toluène	90	9,266	aromatique
1,139	benzène-éthyl	90	6,772	aromatique
1,298	benzène 1,4 - diméthyl	90	4,321	aromatique
1,786	benzène, 1 éthyl, 2 méthyl	91	3,047	aromatique
2,072	benzène 1,2,3 - triméthyl	70	6,020	aromatique
2,547	benzène, 1 propyl	91	1,907	aromatique
4,163	benzène,2-éthyl,1,4,diméthyl	68	4,251	aromatique
4,548	naphtalène	87	3,469	aromatique
6,714	naphtalène 2-méthyl	91	5,389	aromatique
7,027	naphtalène,1 - méthyl	91	3,934	aromatique
9,143	naphtalène, 1-3 diméthyl	94	4,546	aromatique
9,457	naphtalène 1,5 -diméthyl	97	3,980	aromatique
9,525	naphtalène 1,5 -diméthyl	97	3,379	aromatique
12,041	naphtalène 1,4,6 - triméthyl	97	2,204	aromatique
3,056	méthyl ethyl benzène	64	2,086	aromatique
3,252	benzène,méthyl(1-méthylhexyl	30	1,980	aromatique
3,394	octyl - cyclopropane	78	1,917	naphtène
3,674	1,2,3,5 tétraméthyl benzène	74	2,621	aromatique
4,042	(1-méthyl,2-cyclopropène 1 -yl) benzène	70	2,783	aromatique
5,373	octane 2,4,6 triméthyl	52	1,942	paraffine
6,217	naphtalène 1,2 dihydro-3 méthyl	81	2,255	aromatique
8,883	1 éthyl naphtalène	87	1,876	aromatique
9,830	1,5 diméthyl naphtalène	50	2,278	aromatique
12,366	triméthyl, 1,6,7 naphtalène	97	1,905	aromatique
14,475	hexadécane	89	2,014	paraffine

% naphtène = 1,917

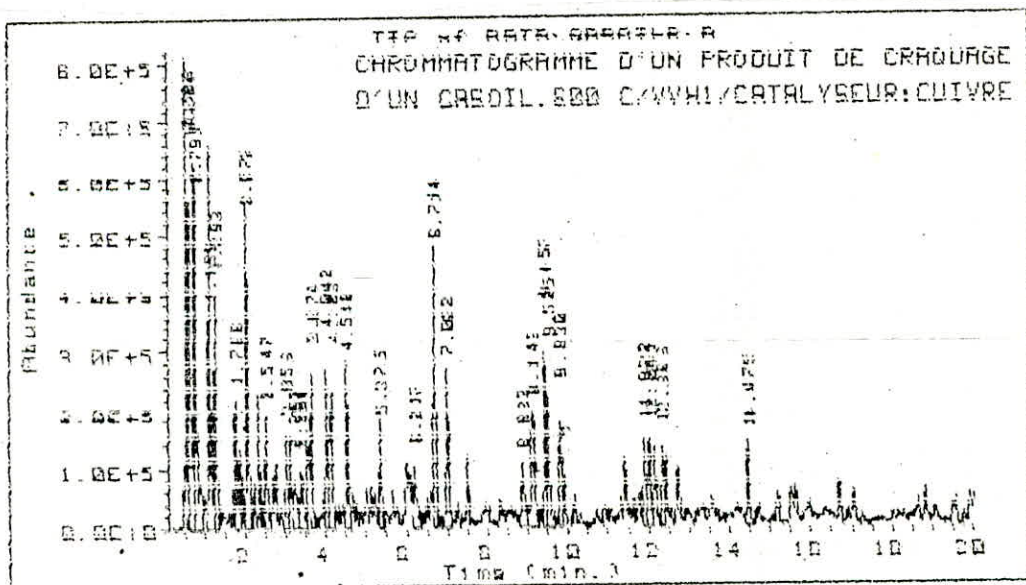
% paraffine = 9,868

% aromatique = 88,215

% conversion = 100 - 9,868 = 90,132 %

Figure N° 27

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
0.593	VH	16197027.125	789824.41937	6.049	65.28
0.664	VH	15830436.889	540187.94035	5.912	63.80
0.791	VH	24812314.223	663502.04455	9.266	100.00
1.139	VH	18135129.662	341616.84751	6.772	73.09
1.298	VH	11569919.262	396977.46734	4.321	46.63
1.786	VH	8159882.4991	208246.72275	3.047	32.89
2.072	VH	16119380.603	531214.43193	6.020	64.97
2.547	VH	5105289.1185	184757.89200	1.907	20.58
3.096	VH	5585637.8285	149685.06265	2.086	22.51
3.252	VH	5301685.5411	79364.626829	1.980	21.37
3.394	VH	5132685.1914	93179.224441	1.917	20.69
3.674	VH	7019688.1068	253375.69902	2.621	28.29
4.042	VH	7453686.7481	257792.56634	2.783	30.04
4.163	VH	11383970.524	220116.52568	4.251	45.88
4.548	VH	9288647.8023	265852.43621	3.469	37.44
5.375	VH	5201264.9617	174354.82386	1.942	20.96
6.217	VH	6039622.0247	102197.16937	2.255	24.34
6.714	VH	14430343.645	457707.18506	5.389	58.16
7.022	VH	10535259.570	269845.85738	3.934	42.46
8.883	VH	5023445.8376	107165.77161	1.876	20.25
9.143	VH	12174321.433	192268.19229	4.546	49.02
9.457	VH	10657550.423	285759.93926	3.980	42.95
9.525	VH	9047516.7575	216015.68829	3.379	36.46
9.830	VH	6100019.6555	176555.25389	2.278	24.58
11.922	VH	5082220.7324	145580.80261	1.898	20.48
12.041	VH	5901909.6774	149537.68356	2.204	23.79
12.366	VH	5101765.9646	131011.24807	1.905	20.56
14.475	VH	5392389.2914	140983.41706	2.014	21.73



6 - 3 - 3 Analyse à l'Infra-Rouge :

6 - 3 - 3 - I Analyse de la charge : gas-oil :

ν cm ⁻¹	Groupement	% T
2800-3000	ν (-CH ₂) alcanes	7
1500-1480	δ (-CH ₃) et δ (-CH ₂) hydrocarbures	10
1390-1370	ν (-CH ₃) hydrocarbures	20
730-770	δ (=C-H) benzène substitué	18

6 - 3 - 3-2 Analyse du produit obtenu par cracking du gas-oil dans un solvant heptane :

ν cm ⁻¹	Groupement	% T
2800-3000	ν (-CH ₂) alcanes	-5
1745	cyclopentane	7
1390-1370	ν (-CH ₃) hydrocarbures	-5
770-730	δ (=C-H) benzène substitué	13

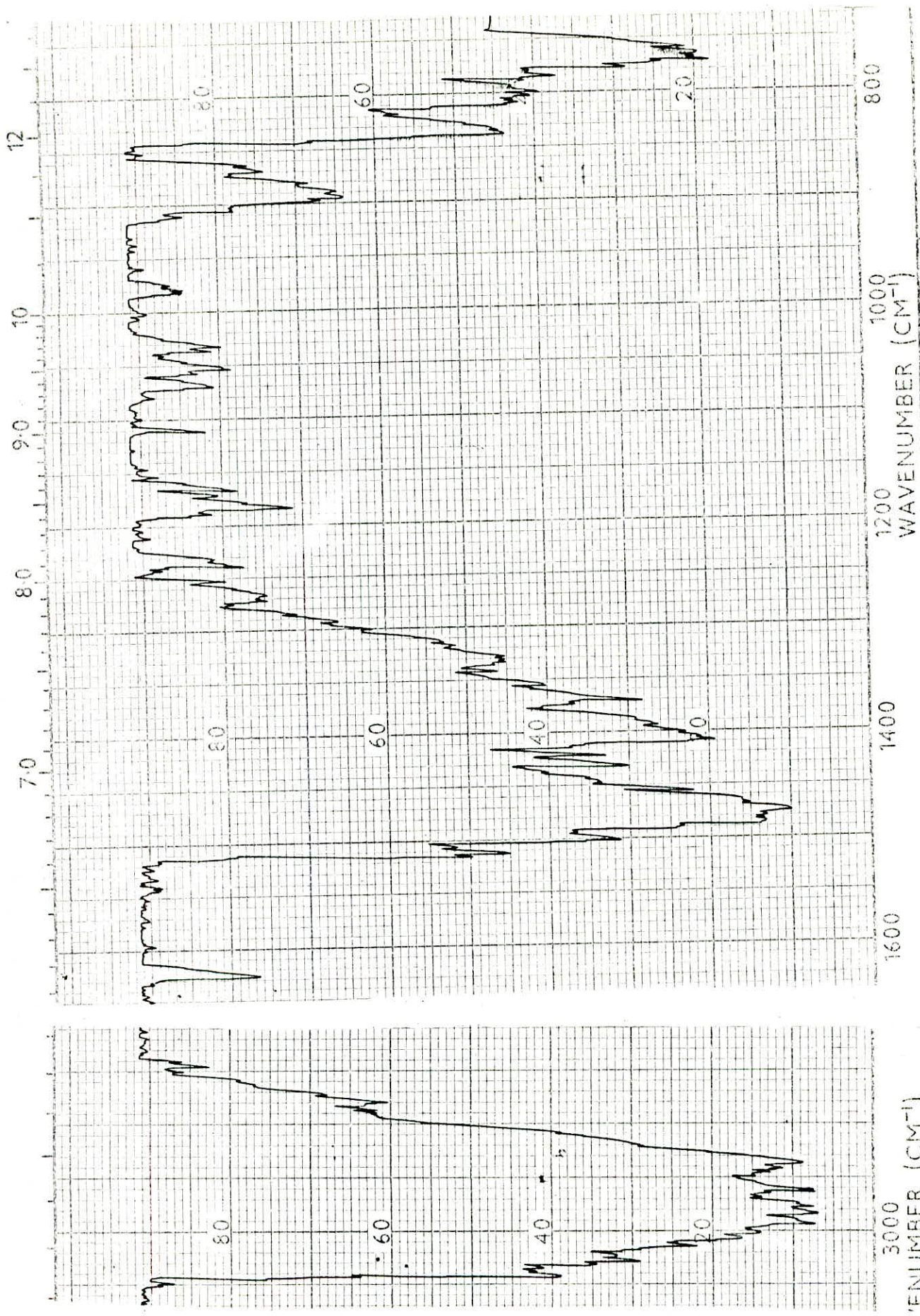
6 - 3 - 4 Comparaison des résultats obtenus par les 2 analyses:

Composition	Méthode n d P A	C.G/M.S
% C _A	41,1	88,215
% C _N	4,1	1,917
% C _P	54,7	9,868

Le même commentaire peut se faire à propos de la comparaison entre la méthode n d P A et la C.G/M.S le % de paraffines, est attribué dans la méthode C.G/M.S aux aromatiques (préférence donnée au cyclé) ce qui n'est pas le cas de la méthode n d P A.

Devant la complexité de la charge de gas-oil, et celle des produits du cracking (28) on peut seulement affirmer que le cracking a permis de produire des chaînes courtes le nombre d'hydrocarbures a augmenté, le nombre d'hydrocarbures éluant après 20 minutes a disparu dans les produits, ce qui limite en faveur d'un cracking de ces produits fournissant ainsi des molécules des alkylés.

L'idéal aurait été de travailler avec des conditions opératoires en C P G, à même d'avoir une bonne séparation (température de colonne plus basse, longueur plus importante) et peut être travaillé avec une autre colonne que l'OVI01.



REMARKS

SCAN SPEED _____

SLIT _____

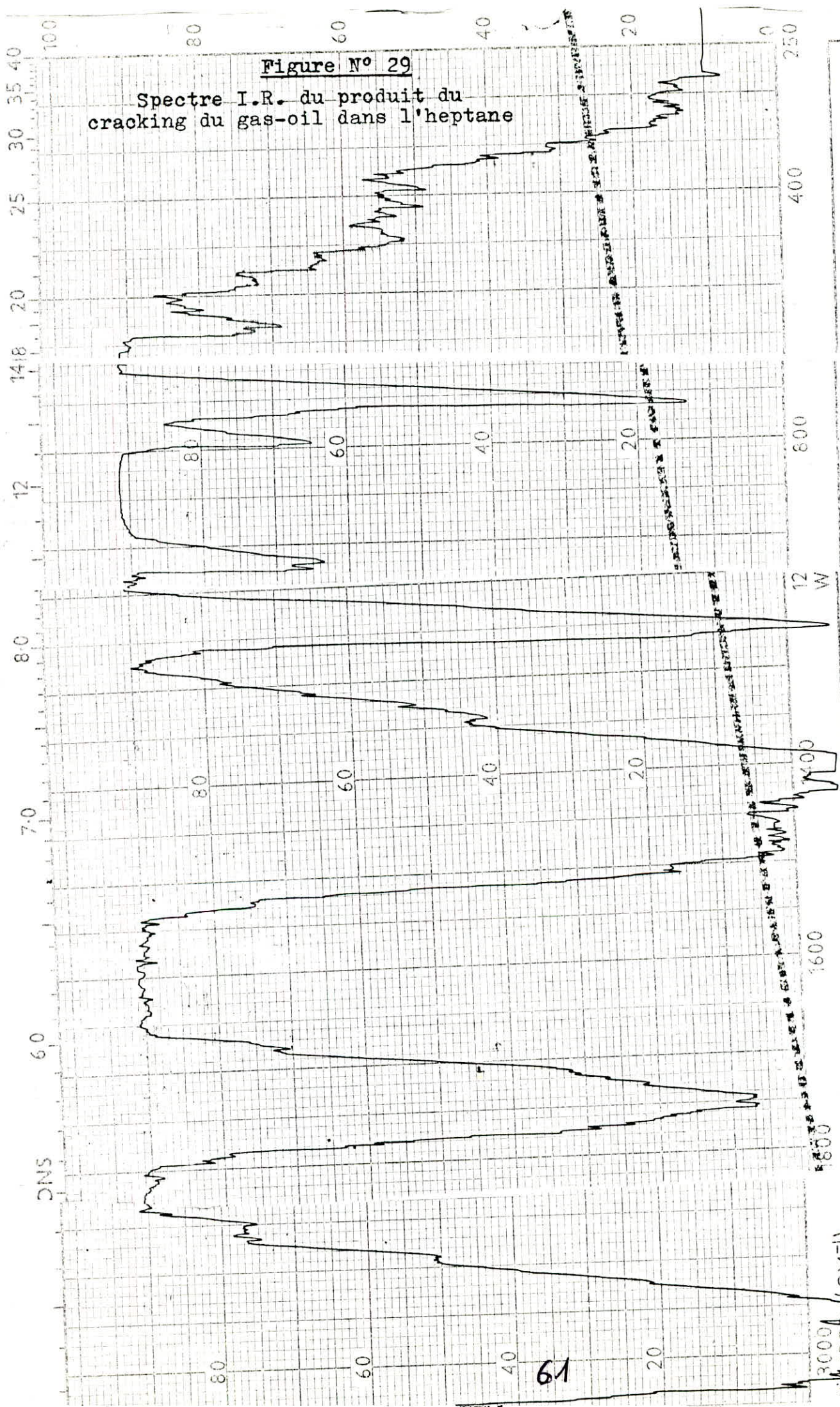
PERKIN-ELM

PART No. 457-

Figure N° 28
 Spectre I. R. de la charge gas-oil

Figure N° 29

Spectre I.R. du produit du cracking du gas-oil dans l'heptane



SCAN SPEED _____ PERATOR _____

SLIT _____ DATE _____

PERKIN-ELM

EF. No. _____

PART No. 457-

REMARKS

NUMBER (CM⁻¹)

61

7 Etude du cracking du fuel-oil :

7 - I Caractéristiques de la charge :

- . Densité = 0,927
- . Couleur : noir
- . $n = 1,4969$
- . Point d'aniline = 66°C
- . Point de congélation = -27°C

Distillation A S T M.

. P I = 233°C ; PF (70%V) = 355°C

Volume _{ml}	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	70-100
Temp.°C	270	295	305	320	325	330	335	343	346	350	357	352	362	342	342 ⁺

Distillation A S T M fractionnée.

1ère fraction : $233-290^{\circ}\text{C}$ 2°fraction $290^{\circ}-330$ 3°fraction $330-345^{\circ}$

Densité = 0,8430	Densité = 0,8420	Densité = 0,8399
$n = 1,4875$	$n = 1,4863$	$n = 1,4852$
Point d'aniline = 64°C	Point d'aniline = 69°C	Point d'aniline = 78°C
% C _A = 35,1	% C _A = 32,8	% C _A = 29,8
% C _N = 0,6	% C _N = 0	% C _N = 0
% C _P = 64,3	% C _P = 67,2	% C _P = 70,2

7 - 2 Caractéristiques des produits :

7 - 2 - I Caractéristiques des produits liquides :

Elles figurent sur les tableaux N° I3 et I4 et les figures 31,32.

Commentaires :

Pour une température donnée, une augmentation du temps de contact favorise la production d'aromatiques et une diminution en naphthènes, il y a donc deshydrogénation des naphthènes.

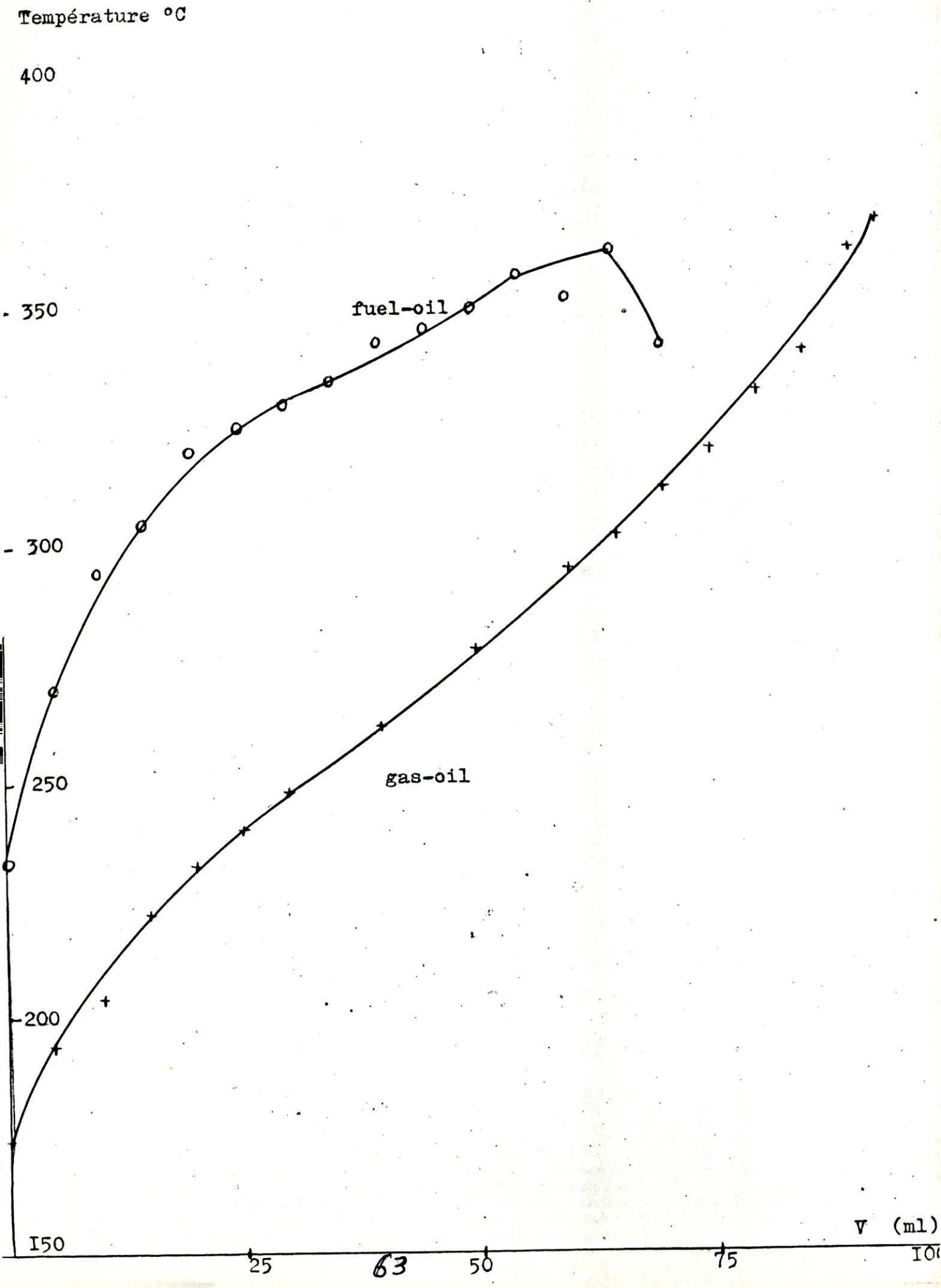
Pour une VVH fixée, une augmentation de température provoque une augmentation en aromatiques et une diminution en naphthènes. Il y a également deshydrogénation des naphthènes.

La meilleure manipulation avec le cuivre comme catalyseur semble celle réalisée à $T = 600^{\circ}\text{C}$ et $VVH = 1$.

Par comparaison avec les manipulations faites dans les mêmes conditions ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $VVH = 1$) avec différents catalyseurs, il nous paraît que la meilleure est celle du cuivre.

Quant à celle faite avec la bentonite ordinaire les résultats obtenus sont loin d'être les meilleurs.

Figure N° 30 distillation A.S.T.M. du fuel-oil et du gas-oil



1ère manipulation	2ème manipulation	3ème manipulation
Catalyseur:cuiivre	Catalyseur:cuiivre	Catalyseur:cuiivre
Température=600°C	Température=500°C	Température=500°C
V V H = 3	V V H = 1	V V H = 3
noir	noir	marron foncé
densité = 0,912	densité = 0,881	densité = 0,883
m _{charge} = 23,05148g	m _{charge} = 25,81766g	m _{charge} = 36,88238g
m _{produit} = 13,2065g % perte = 42,7 %	m _{produit} = 25,6449g % perte = 0,7 %	m _{produit} = 34,359 g % perte = 6,8 %
m _{coke} = 1,0863g % coke = 4,7 %	m _{coke} = 0,0355g % coke = 0,1 %	m _{coke} = 0,5387g % coke = 1,4 %
n = 1,5145	n = 1,5121	n = 1,5088
Point d'aniline = 49°C	Point d'aniline = 50°C	Point d'aniline = 53°C
Point de congélation = -47°C	Point de congélation = -1°C	Point de congélation = -4°C
% C _A = 35,6 %	% C _A = 47,2 %	% C _A = 44,1 %
% C _N = 22,6 %	% C _N = 0,2 %	% C _N = 2,5 %
% C _P = 41,8 %	% C _P = 52,6 %	% C _P = 53,4 %

T A B L E A U N°13

1ère manipulation	2ème manipulation	3ème manipulation
Catalyseur:cuiivre	Catalyseur:cuiivre	Catalyseur: cuiivre
Température=600°C	Température= 500°C	Température= 500°C
V V H = 3	V V H = I	V V H = 3
Volume des gaz = 3.900 cm ³	Volume des gaz = 833 cm ³	Volume des gaz = 777 cm ³
Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %
I78 3,072	I78 10,419	I78 18,181
I93 27,245	I93 32,702	I93 38,711
	226 7,641	226 3,352
243 31,461	243 18,9	243 13,997
273 14,766	273 22,306	273 16,232
380 22,559	380 8,033	380 6,017

T A B L E A U N° I4

Figure N° 31 variation de la composition des produits en fonction des manipulations pour la charge : fuel-oil

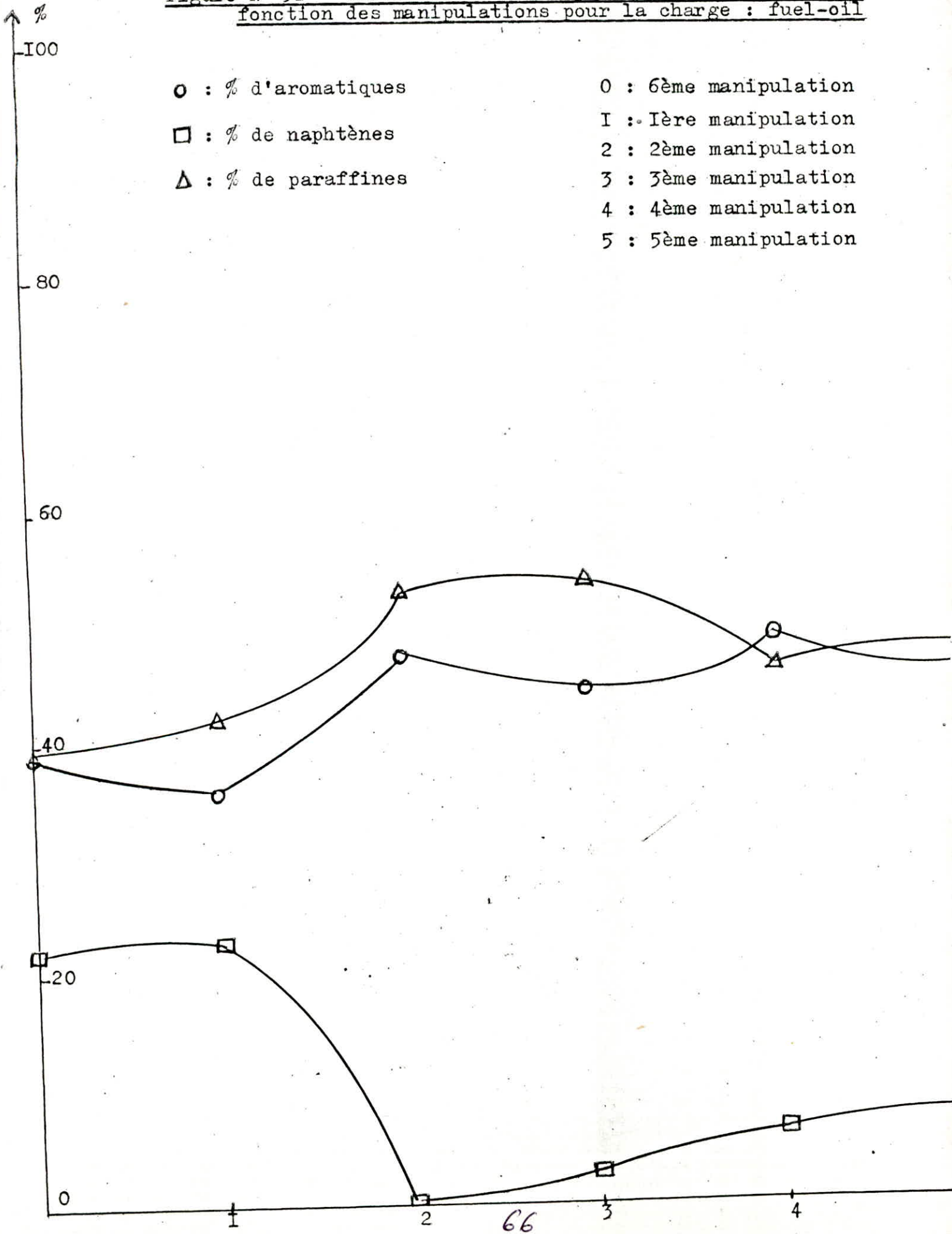
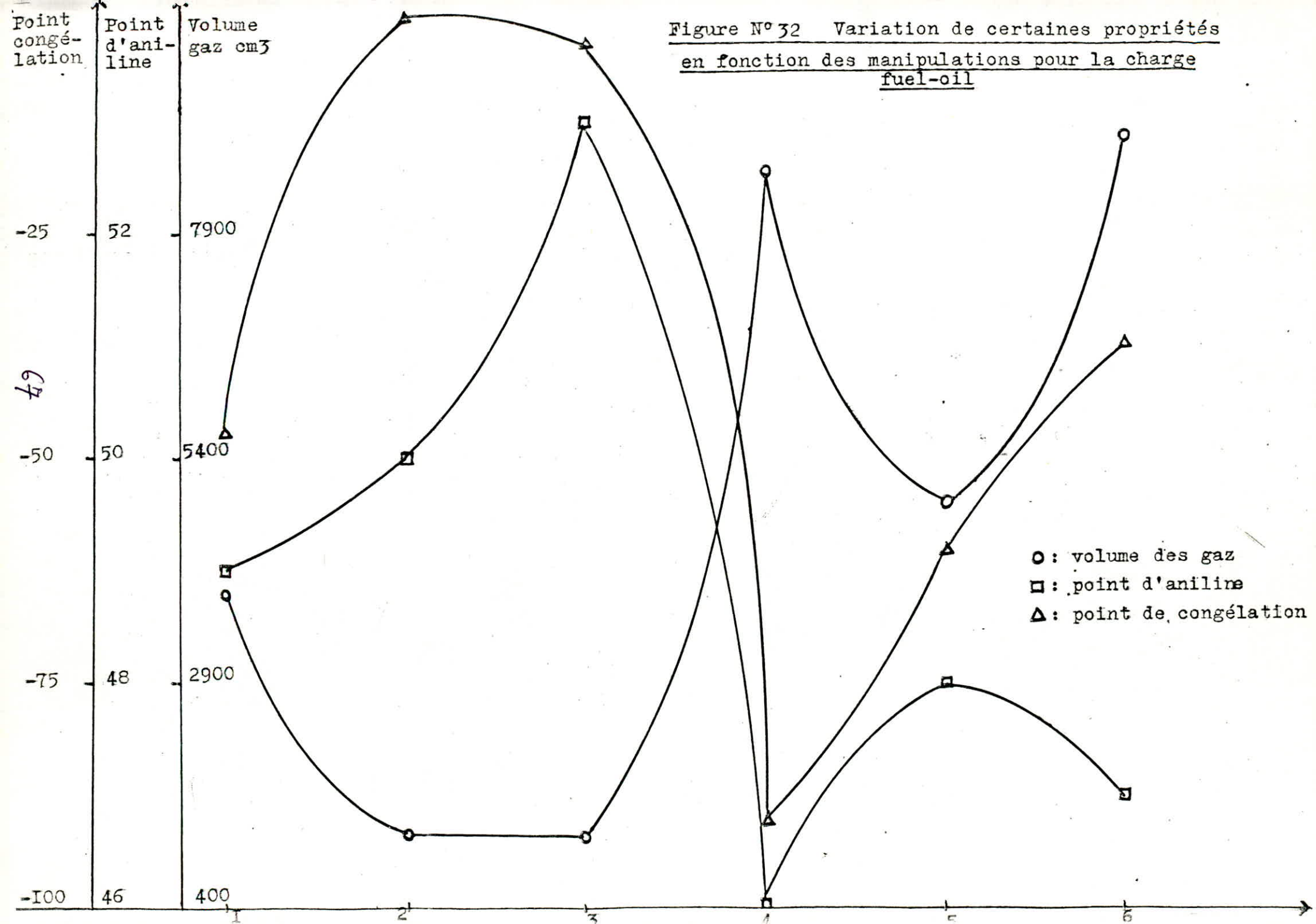


Figure N° 32 Variation de certaines propriétés
 en fonction des manipulations pour la charge
fuel-oil



7 - 2 - 2 Caractéristiques des produits gazeux :

Elles sont résumées dans les tableaux I5 et I6 et le figure 33.

Il y a en moyenne 6 gaz par expérience dont 5 (I78, I93, 243, 273, 380) se retrouvent dans les différentes expériences, ce qui suggère la formation préférentielle de ces produits.

7 - 3 - I Analyse au C.G/M.S :

L'analyse au C.G/M.S n'a pas été faite tant pour la charge que pour le produit à cause de la viscosité et du poids moléculaire élevé.

7 - 3 - 2 Analyse en Infra-Rouge :

7 - 3 - 2 - I Analyse de la charge fuel-oil dans le solvant heptane

ν cm^{-1}	Groupement	% T
2926-2853	ν (-CH ₂) alcanes	-5
I480-I430	δ (-CH ₃) et δ (CH ₂) hydrocarbures	7
770-730	δ (= C-H) benzènes substitués	6,5

7 - 3 - 2 - 2 Analyse du produit dans le solvant heptane :

ν cm^{-1}	Groupement	% T
2826-2853	ν (-CH ₂) alcanes	-5
I480-I430	δ (-CH ₃) et δ (-CH ₂) hydrocarbures	I
770-730	δ (= C-H) benzènes substitués	2,5

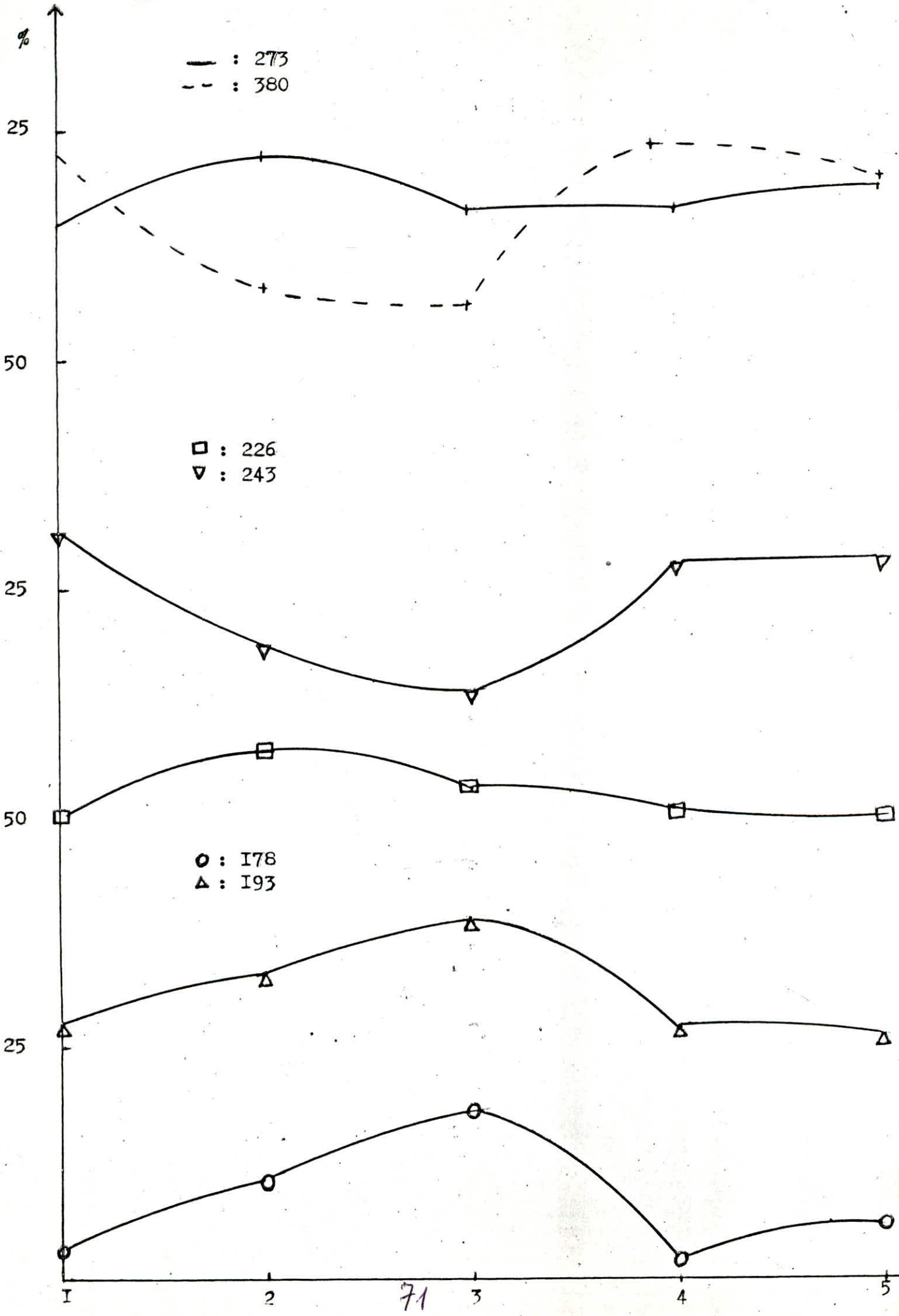
4ème manipulation	5ème manipulation	6ème manipulation
Catalyseur: cuivre	Catalyseur: nickel	Catalyseur bentonite ordinaire
Température=600°C	Température= 600°C	Température= 600°C
V V H = I	V V H = I	V V H = I
noir	marron foncé	orange foncé
densité = 0,911	Densité = 0,900	densité = 0,930
m _{charge} = 23,05148g	m _{charge} = 24,8956g	m _{charge} = 25,03193g
m _{produit} = 10,087g	m _{produit} = 15,8992g	m _{produit} = 11,9412g
% perte = 56,2 %	% perte = 36,1 %	% perte = 52,3%
m _{coke} = 0,8421g	m _{coke} = 0,7931g	m _{coke} = 0,8437g
% coke = 3,7 %	% coke = 3,2 %	% coke = 3,4 %
n = 1,5257	n = 1,5185	n = 1,5253
Point d'aniline = 46°C	Point d'aniline = 48°C	Point d'aniline = 47°C
Point de congélation = -90°C	Point de congélation = -60°C	Point de congélation = -37°C
% C _A = 48,5 %	% C _A = 45,4 %	% C _A = 39 %
% C _N = 6 %	% C _N = 7,4 %	% C _N = 21,8 %
% C _P = 45,6 %	% C _P = 47,2 %	% C _P = 39,3 %

T A B L E A U N° 15

4ème manipulation	5ème manipulation	6ème manipulation
Catalyseur: cuivre	Catalyseur: nickel	Catalyseur bentonite ordinaire
Température = 600°	Température = 600°C	Température = 600°C
V V H = I	V V H = I	V V H = I
Volume de gaz = 8.200 cm ³	Volume de gaz = 4.500 cm ³	Volume de gaz = 8.600 cm ³
Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %
I78 I,79I	I78 5,989	I78 5,084
I93 27,344	I93 26,308	I93 33,994
226 I,00I		
243 27,797	243 27,96I	243 29,826
273 I6,695	273 I8,83I	273 I2,938
380 23,594	380 20,068	380 I8,I59

T A B L E A U N° I6

Figure N°33 % des gaz obtenus par cracking catalytique du fuel-oil



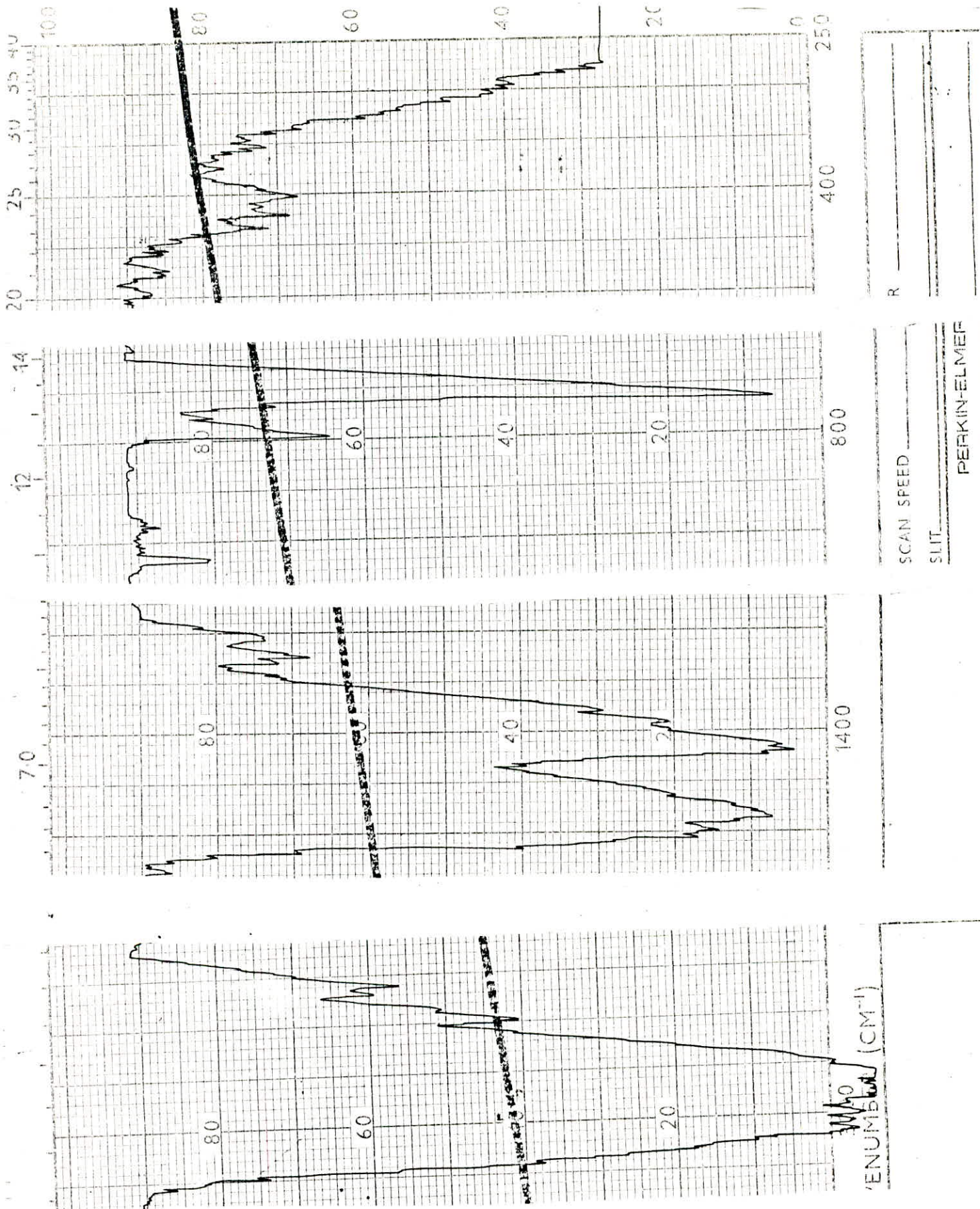
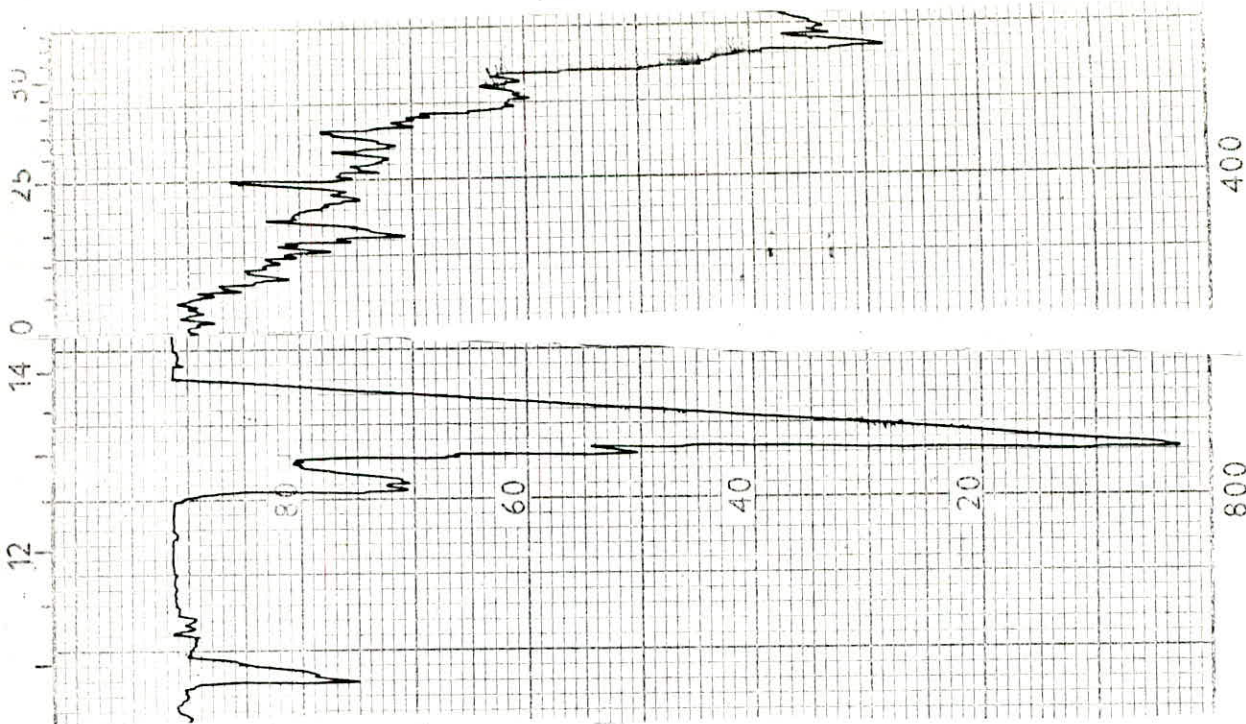


Figure N° 34
 Spectre I.R. de la charge fuel-oil dans l'heptane



SCAN SPEED _____
 SLIT _____
 PERKIN-ELME
 PART No. 457-5

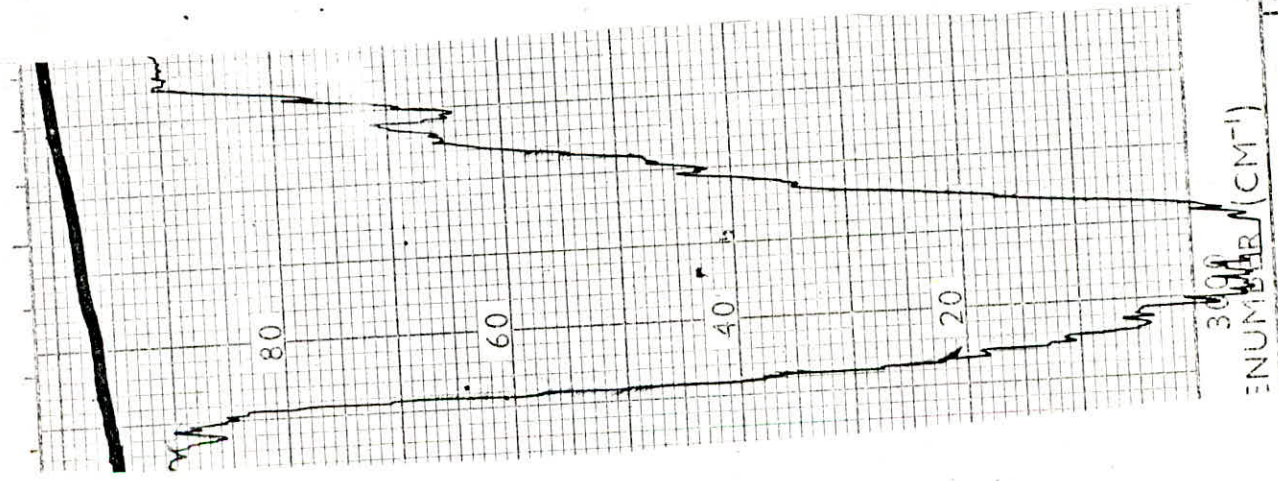
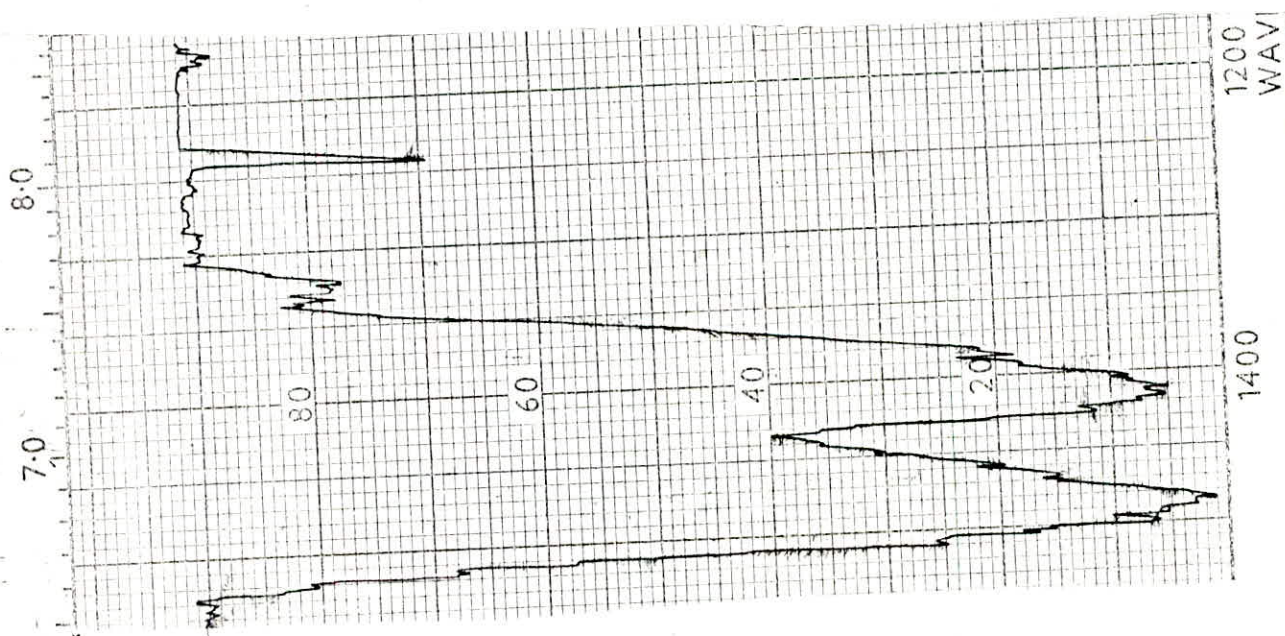


Figure N° 35
 Spectre I.R. du produit du cracking du fuel-oil dans l'heptane

8 Récapitulation des meilleures manipulations

8 - I Analyse des produits liquides

Elle est résumée dans le tableau N° I7
et les figures N° 36, 37 et 38.

8 - 2 Analyse des gaz.

Elle figure dans le tableau N° I8
et la figure N° 39

Charge hexadécane	Charge alkylbenzènes	Charge gas-oil	Charge fuel-oil
Catalyseur nickel	Catalyseur cuivre	Catalyseur cuivre	Catalyseur cuivre
Température=600°C	Température=600°C	Température=600°C	Température=600°C
V V H = I	V V H = I	V V H = I	V V H = I
marron foncé	noir	noir	noir
densité = 0,792	densité = 0,884	densité = 0,869	densité = 0,911
m _{charge} = 16,5544g	m _{charge} = 19,3612g	m _{charge} = 15,7174g	m _{charge} = 23,0515g
m _{produit} = 8,737g % perte = 47%	m _{produit} = 10,2421g % perte = 52,90%	m _{produit} = 8,2347g % perte = 47,6 %	m _{produit} = 10,087g % perte = 56,2 %
m _{coke} = 0,7823g % coke = 4,7 %	m _{coke} = 0,5532g % coke = 2,60 %	m _{coke} = 1,081g % coke = 6,9 %	m _{coke} = 0,8421g % coke = 3,7 %
n = 1,4517	n = 1,5149	n = 1,5018	n = 1,5257
point d'aniline = 66°C	point d'aniline = 45°C	point d'aniline = 54°C	point d'aniline = 46°C
point de congélation = -6°C	point de congélation = -90°C	point de congélation = -66°C	point de congélation = -90°C
% C _A = 21,4 %	% C _A = 50,3 %	% C _A = 41,1 %	% C _A = 48,5 %
% C _N = 12,9 %	% C _N = 0,7 %	% C _N = 4,1 %	% C _N = 6 %
% C _P = 65,7 %	% C _P = 49 %	% C _P = 54,7 %	% C _P = 45,6 %

T A B L E A U N° 17

Figure N°36 Variation de certains paramètres en fonction de la charge et du produit pour le catalyseur cuivre

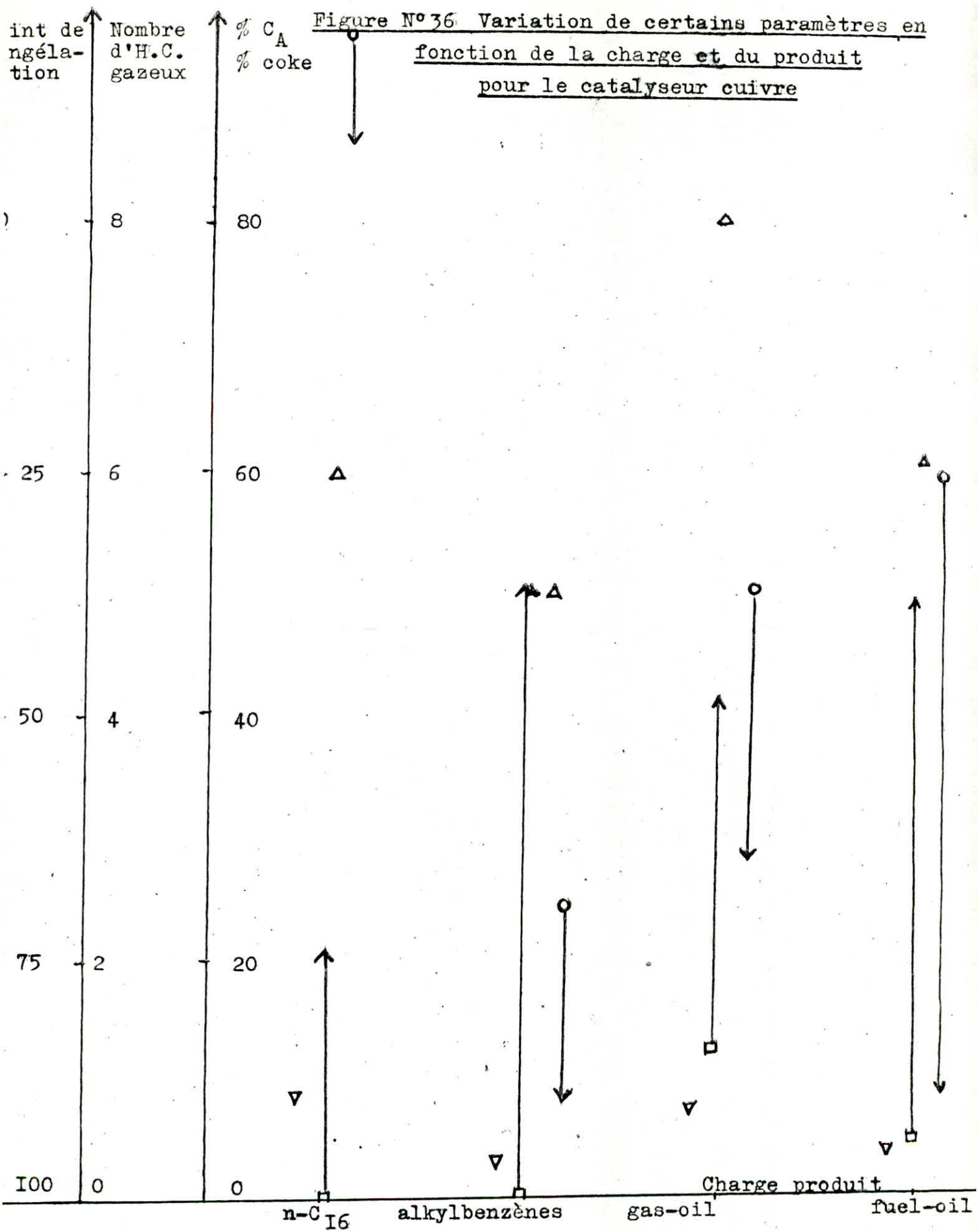


Figure N° 37

Variation de certains paramètres en fonction de la charge et du produit pour le catalyseur nickel

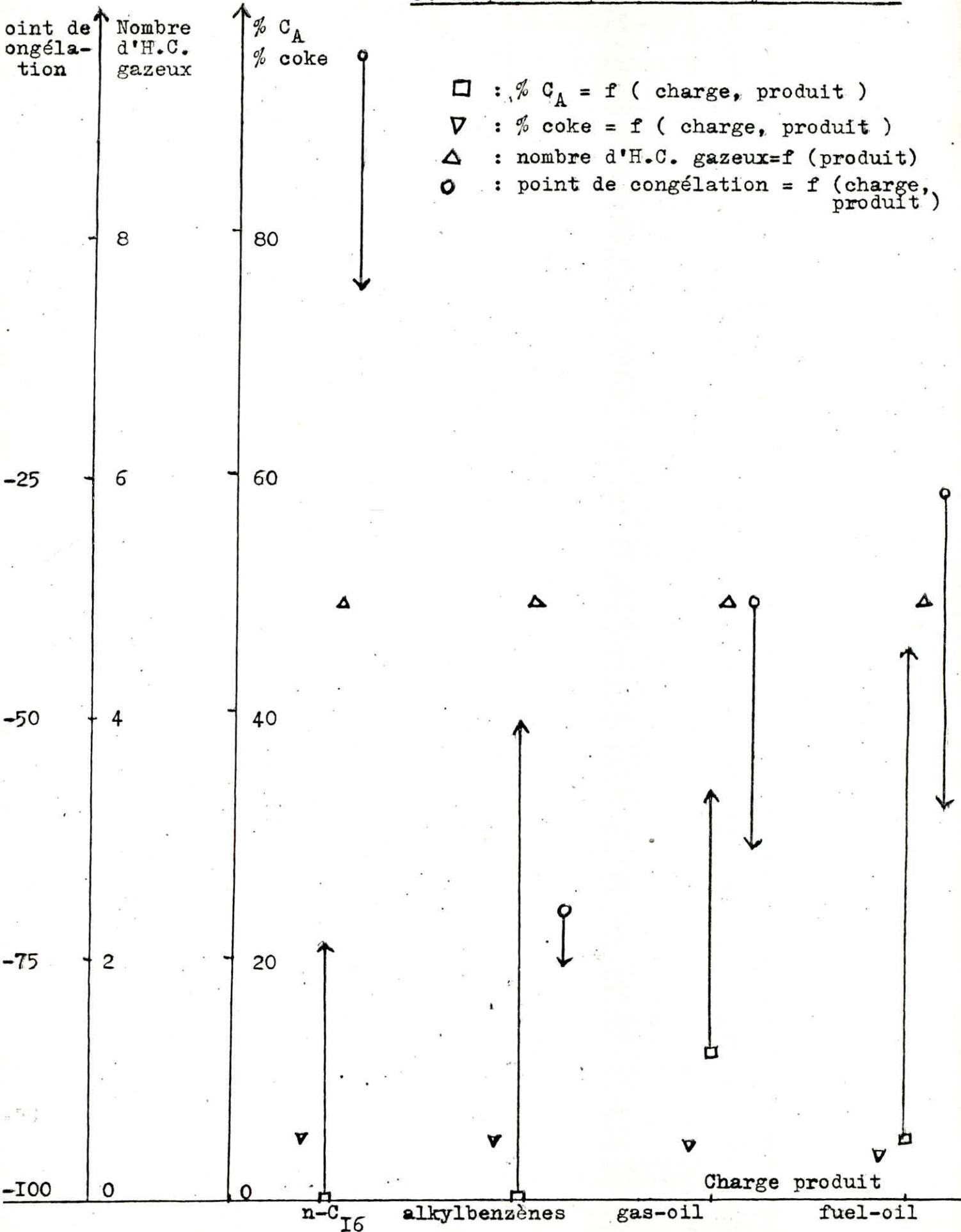
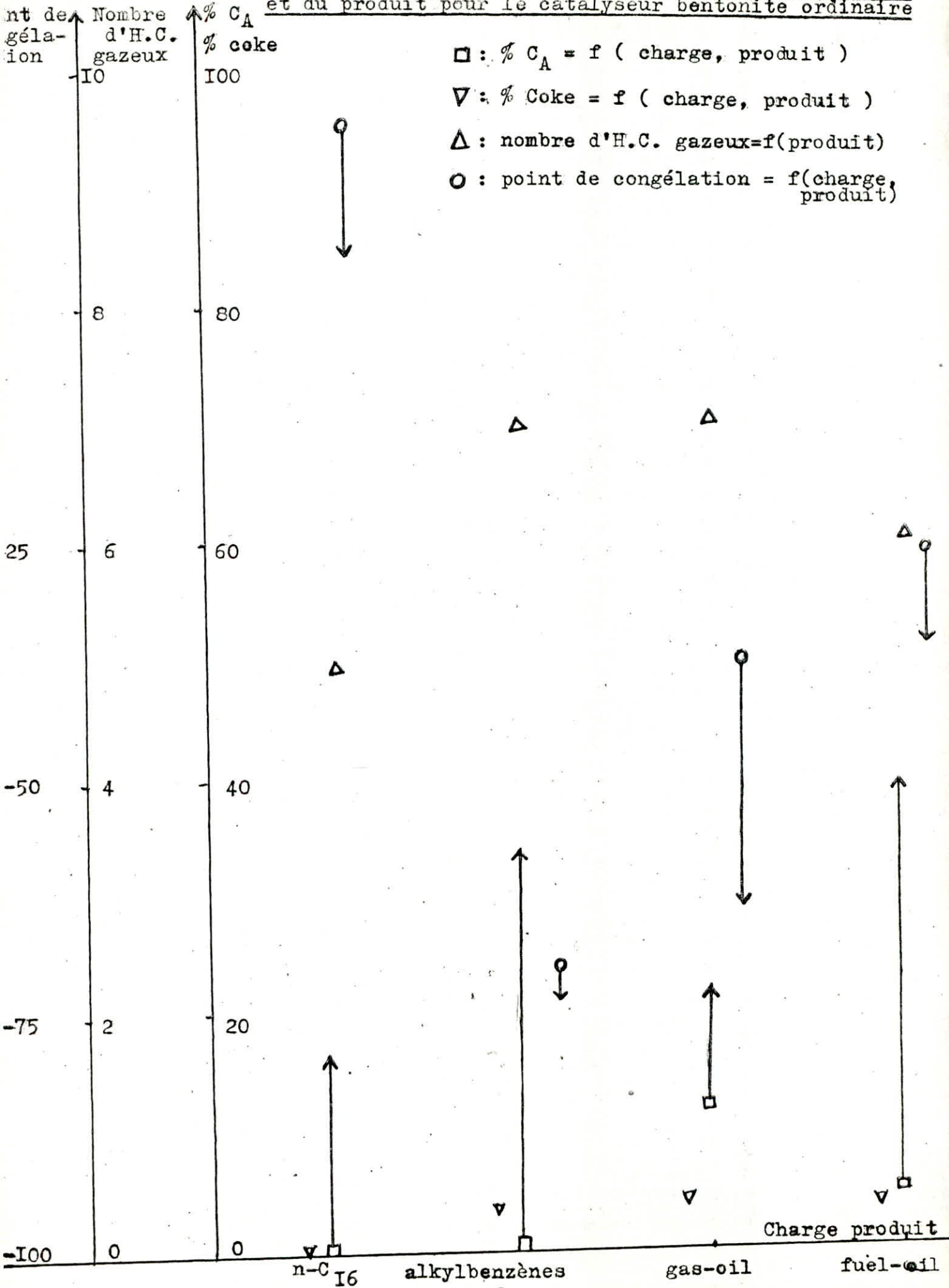


Figure N° 38 Variation de certains paramètres en fonction de la charge et du produit pour le catalyseur bentonite ordinaire

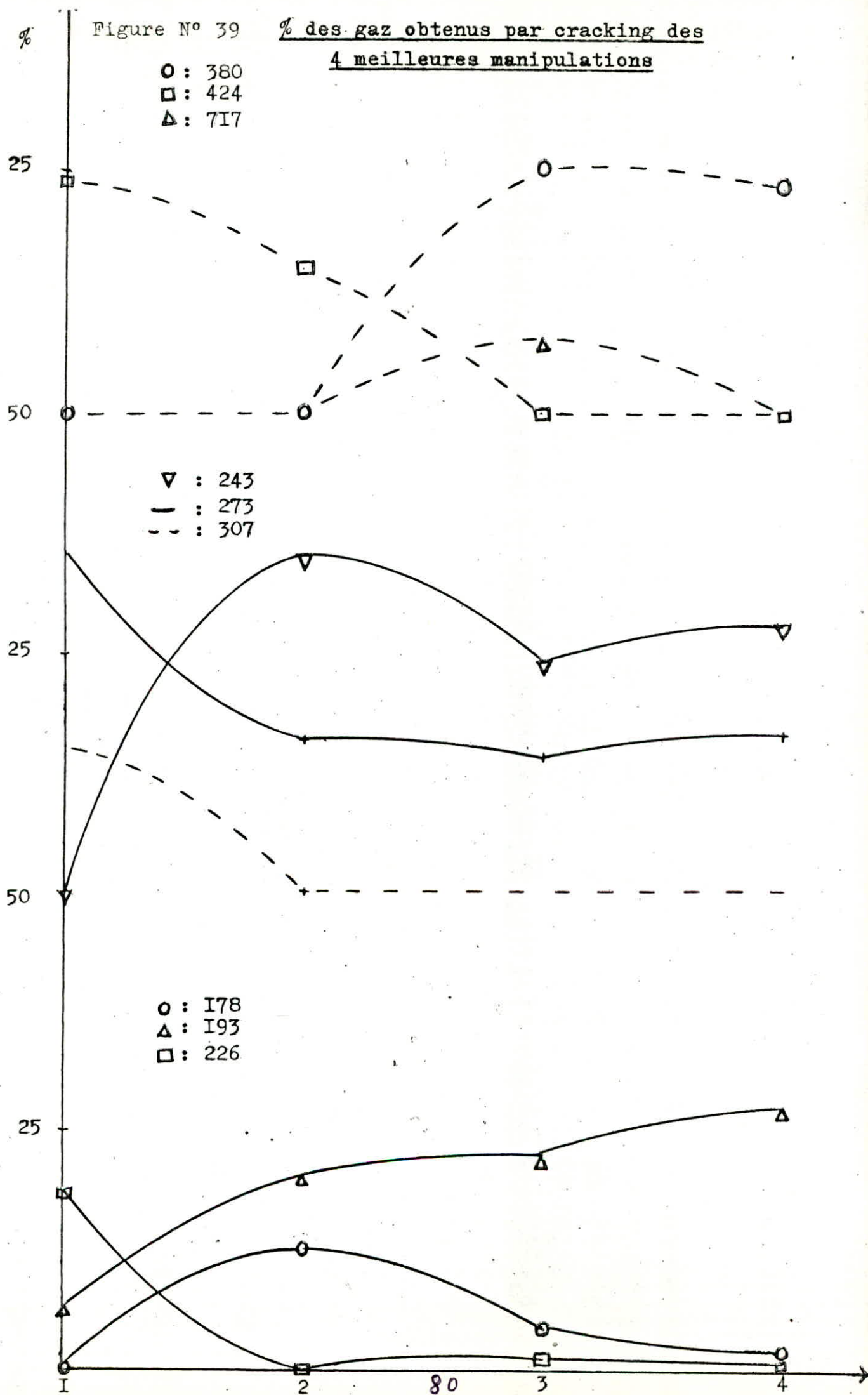


Charge:hexadécane	Charge alkylbenzène	Charge:gas-oil	Charge:fuel-oil
Catalyseur:nickel	Catalyseur:cuiivre	Catalyseur:cuiivre	Catalyseur:cuiivre
Température=600°C	Température=600°C	Température=600°C	Température=600°C
V V H = I	V V H = I	V V H = I	V V H = I
Volume de gaz = 8.500 cm ³	Volume de gaz = 7.400 cm ³	Volume de gaz = 3.850 cm ³	Volume de gaz = 8.200 cm ³
Temps de rétention (s)%	Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %	Temps de rétention (s) %
	178 12,367	178 14,419	178 1,791
193 6,317	193 20,532	193 22,22	193 27,344
226 18,617		226 1,619	226 1,001
	243 36,108	243 24,680	243 27,797
273 35,599	273 16,016	273 13,896	273 16,695
307 15,180			
		380 25,259	380 23,594
424 23,837	424 14,978		
		717 7,722	

T A B L E A U N° 18

Figure N° 39

% des gaz obtenus par cracking des
4 meilleures manipulations



9 Conclusions générales :

Le travail que nous avons entrepris avait pour but d'étudier les performances de catalyseurs à base de métaux (Cu, Ni) supportés par des bentonites Algériennes, dans les réactions de cracking catalytiques et ceci pour quatre charges différentes. L'influence des paramètres de réaction : nature du métal imprégné, la température, la vitesse spatiale, a été mesurée au moyen de diverses méthodes d'analyses : chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse, essais pétroliers normalisés, méthode n d P A et analyse en Infra-Rouge.

Nos résultats montrent que pour les différentes charges utilisées, les meilleurs résultats sont réalisés pour les mêmes conditions opératoires à savoir une température maximale et une faible vitesse spatiale. La production des naphènes est favorisé par une faible valeur de vitesse spatiale et de température.

En commençant par une molécule simple (n-hexadécane), la conversion paraît faible et la meilleure expérience est réalisée avec le nickel comme catalyseur. Pour toutes les autres charges, le meilleur catalyseur est le cuivre.

Le craquage d'une charge alkylbenzènes conduit à des chaînes alkylées plus courtes, quant au noyau aromatique il reste stable compte-tenu du niveau relativement peu élevé de la température.

Pour des charges pétrolières gas-oil et fuel-oil, il semble que le craquage du gas-oil conduit à une bonne conversion et une grande production d'aromatiques. En ce qui concerne l'analyse du fuel-oil (charge et produit) on s'est contenté de la méthode n d P A et l'analyse en Infra-Rouge à cause de sa viscosité et son poids moléculaire élevé.

Tous ces résultats montrent s'il en était besoin la nature complexe des phénomènes qui doivent probablement se passer; il semble que des mécanismes radicalaires favorisent la formation de chaîne courte, certaines fois une cyclisation se produit, d'autres fois la déshydrogénation se continuant, des oléfines sont signalées.

Nous retenon enfin, que les analyses de gaz, si elles étaient faites auraient pu même nous renseigner sur le mode de scission.

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

- I - Etudes des propriétés catalytiques d'une bentonite algérienne et son utilisation comme catalyseur de reforming.
Thèse de magister présentée à Alger octobre 1986 par Mme DEMRI.
 - 2 - Contribution à l'étude des bentonites algériennes. Application à la décoloration des huiles.
Thèse de magister présentée à Alger 1982 par A. BENDJAMAA.
 - 3 - Préparation d'argiles acides et à piliers de bonne stabilité thermique, application au craquage catalytique.
Thèse de magister présentée à Alger 1985 par B. BENNIKOUS.
 - 4 - Elaboration d'un catalyseur à base de bentonite et son utilisation en craquage catalytique.
Projet fin d'étude Alger 1987 de B. ARIFI et M. DENINE.
 - 5 - Cracking catalytique de produits sous-vide lourds. Influence du temps de contact et de la température.
Projet fin d'étude 1973 de A. KHELIFFATI.
 - 6 - Utilisation des bentonites algériennes comme catalyseurs de cracking.
Projet fin d'étude 1981 de N. KANOUN.
 - 7 - Cracking catalytique des coupes lourdes sur catalyseurs à base de bentonite.
Projet fin d'étude Alger 1988, de N. DJELALI.
 - 8 - S.E. CHITOUR : Chimie des surfaces, introduction à la catalyse.
 - 9 - S.E. CHITOUR : Raffinage du pétrole tome I.
 - 10 - D. DECROOQ : Le craquage catalytique des coupes lourdes éditions Technip Paris 1978.
 - 11 - D. DECROOQ : La chimie organique, bases fondamentales et applications.
 - 12 - LE PAGE. Catalyse de contact : conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels (Institut Français du Pétrole).
 - 13 - NELSON : Petroleum Refinery (Fourth edition).
 - 14 - G. LEFEBVRE : Chimie des hydrocarbures, éditions Technip Paris.
 - 15 - X. NORMAND : Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole tome I, éditions Technip Paris 1976.
 - 16 - MAXWELL : Data book on hydrocarbons.
 - 17 - CLAUDEL : Catalyse au laboratoire et dans l'industrie.
 - 18 - WUITHIER : Raffinage, pétrochimie, génie chimique tome I.
 - 19 - VELLINGER : Institut du pétrole.
- Reuves : - Techniques de l'ingénieur
- Oil and gaz journal janvier 1990.
- Revue de l'Institut Français du Pétrole 1979.
- Hydrocarbon processing octobre 1989.

