

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : *Genie. Chimique*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CRACKING CATALYTIQUE
DES COUPES LOURDES
SUR CATALYSEURS
A BASE DE BENTONITE

Proposé Par :
M^r. S.E.CHITOUR

Etudié par :
N. DJELALI
M. LABIOD

Dirigé par :
M^{me}. A.MEFTI
M^r. S.E.CHITOUR

PROMOTION : *Janvier 88*

المدرسة الوطنية المتقدمة للثقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet
de fin
d'études

Dedicoaces

J'aimerais que mes parents
trouvent dans ce
modeste travail le fruit
de toute une vie de sacrifice
et de privation.

- A mon père que j'estime
beaucoup et a qui je lui
doit tout ;
- A ma mère qui demeure
toujours un trésor de
patience et qui a toujours
su me consoler
- A mes grands chers parents
- A mon frère et mes Soeurs
- A tous ceux qui me sont
Chers

Djéla

-oOo- /)) MEMBRES DE /URY -oOo-

Président : S.E. CHITOUR Professeur à l'E.N.P.

Examineurs : A. MEFTI Chargée de cours à l'E.N.P.
N. ABSI Maitre assistante à l'E.N.P.
M.K. BOUAMOUD Maitre assistant à l'E.N.P.
B. BENNIKOUS Maitre assistant à l'E.N.P.

REMERCIEMENTS



Ce travail fait partie d'un projet de recherche, sur le cracking catalytique des coupes lourdes - les catalyseurs étant à base de bentonite - au sein du laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département de génie chimique de l'école nationale polytechnique d'alger .

Au terme de ce modeste travail, qu'il nous soit permis de remercier Monsieur le professeur S.E. CHITOUR Directeur du laboratoire de recherches sur la valorisation des énergies fossiles, pour son aide, sa gentillesse et sa compréhension, tout au long de ce semestre, nous tenons à lui exprimer notre reconnaissance pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués .

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Madame A. MEFTI pour son aide précieuse et la bonne ambiance dans laquelle a été accompli ce travail .

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur le professeur S.E. CHITOUR pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury .

Egalement merci pour l'aide constant que nous trouvée en les personnes de Mademoiselle N. ABSI et Monsieur M.K. BOUAMOUD et pour avoir accepté de juger ce travail.

Nous remercions vivement Monsieur B. BENNIKOUS pour avoir bien voulu juger ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à tous les enseignants ayant contribué à notre formation.

Nos remerciement vont enfin à tous nos amis(es) pour l'amitié et le soutien qu'ils nous ont sans cesse témoignés

Que chacun trouve ici le témoignage de notre estime et notre gratitude.

1/1) MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
1/E COLEGE 1/1) NATIONALE 1/1) CHIMIQUE.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département : ... GENIE CHIMIQUE
Promoteur : M^r ... S.E. CHITOUR ET M^{me} A. MEFTI
Elèves Ingénieurs : N. DJELALI ET M. LABIOD.

ملاحظة
الموجهين
الهندسان

الهدف من هذا العمل هو دراسة تفاعلات الإنكسار بالنسبة
للمركبات المعقدة والثقيلة مثل المحروقات باستعمال تربة
"البنتونيت" المستخرجة من مناجم الغرب الجزائري وبالطبط. يستغانم
كمحفز ومنشط، محاولين بيان أثر بعض العوامل على نسبة
تحويل المادة السائلة الأولية

Sujet :

Résumé : ... Le but de ce travail est d'étudier le craquage
catalytique des coupes lourdes sur catalyseurs
à base de bentonite issus de l'ouest Algérien ou plus
précisément de Mostaganem; tout en essayant de
montrer l'influence de quelques facteurs sur
le taux de conversion de la charge.

Subject :

Abstract : The propose of this work is to contribute to
the characteristic for Algerien bentoniten
in sight of their use in order using it an catalyseur
for cracking catalytic; to permit sepation of hydrocarbons
and to exposed the influence of facteurs with the taux
of conversion.

INTRODUCTION GENERALE

1

PARTIE THEORIQUE

I - LA BENTONITE	
I.1 - GENERALITES	2
I.2 - STRUCTURE DE LA BENTONITE	2
I.3 - QUELQUES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA BENTONITE	6
I.4 - UTILISATIONS DE LA BENTONITE	8
I.5 - ACTIVATION DE LA BENTONITE	9
2 - LA CATALYSE	
2.1 - GENERALITES	10
2.2 - PRINCIPE DE LA CATALYSE	10
2.3 - TYPES DE LA CATALYSE	10
2.4 - CATALYSE HETEROGENE	11
2.5 - PROPRIETES D'UN CATALYSEUR SOLIDE	13
2.6 - CATALYSEURS CONVENTIONNELS DE CRACKING	15
3 - LE CRACKING	
3.1 - GENERALITES	16
3.2 - CRACKING DES PRINCIPALES FAMILLES D'HYDROCARBURES	16
3.3 - DONNEES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES	20
3.4 - FORMATION ET ELIMINATION DU COKE	20
3.5 - PARAMETRES D'INFLUENCE	21
4 - LES METHODES D'ANALYSE	23
4.1 - SPECTROSCOPIES D'ABSORPTION	23
4.2 - SPECTROMETRIE DE MASSE	23
4.3 - CHROMATOGRAPHIE	23
4.4 - DETERMINATION DES GANDEURS PHYSICO-CHIMIQUES	25

I - PREPARATION DES CATALYSEURS	
1.1 - Traitements préliminaires de la bentonite	28
1.2 - Traitements acides de la bentonite	29
1.3 - Mise en forme du catalyseur	30
2 - PREPARATION ET CARACTERISATION DES CHARGES	
2.1 - Caracterisation des charges utilisées	32
2.2 - Analyse par chromatographie en phase gazeuse	35
2.2.1 - Identification des composés	35
2.2.2 - Determination de l'indice d'octane	39
2.2.3 - Calcul de la conversion	42
3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX DU CRACKING	
3.1 - Méthodologie	43
3.2 - Description sommaire du dispositif experimental utilisé	44
3.3 - Bilan de matière	46
3.4 - Comparaison des produits de cracking	48
3.5 - Influence des différents paramètres. sur les performances du cracking	49
3.5.1 - Nature du cracking	50
3.5.2 - Nature de la charge	50
3.5.3 - La température et la V.V.H.	52
3.5.4 - Nature de l'acide utilisé pour l'activation	56
3.5.5 - Concentration de l'acide	57
3.5.6 - Forme du catalyseur	58
4 - ETUDE CINETIQUE	59
CONCLUSION GENERALE	65

Pour répondre à la demande croissante des produits légers, et notamment les essences de bonne qualité. Il est nécessaire de procéder à la transformation des coupes lourdes, largement exédentaires, en produits légers et en essence à haut indice d'octane.

Des procédés importants ont été développés, il s'agit en l'occurrence des unités de craquage catalytique.

D'autre part la littérature cite depuis une dizaine d'années l'utilisation d'argile comme masse catalytique de craquage.

Il nous a semblé intéressant de faire une étude sur le comportement d'une bentonite algérienne traitée, en tant que catalyseur du craquage.

Notre travail consiste en premier lieu, à préparer une série de catalyseurs à base de bentonite naturelle, réduite à une faible granulométrie et traitée par différents acides de différentes concentrations.

La seconde partie est consacrée à l'analyse préliminaire des différentes fractions pétrolières (gas oil, fuel oil, et résidu atmosphérique), que nous souhaitons transformer en produits légers.

Après la mise au point de l'appareillage, nous avons entamé l'étape du craquage catalytique proprement dite avec différentes conditions opératoires, et sur les différents catalyseurs préparés, en utilisant le fuel oil comme charge principale.

Les méthodes utilisées pour l'exploitation de nos résultats expérimentaux sont essentiellement l'analyse chromatographique en phase gazeuse et les méthodes d'essais pétroliers normalisés.

Enfin, nous avons effectué une étude cinétique pour tenter de définir les lois cinétiques qui régissent l'évolution des différents types d'hydrocarbures au cours du craquage catalytique.

PARTIE

THEORIQUE

LA BENTONITE

I.1 - GENERALITES SUR LA BENTONITE

La bentonite est l'une des dénominations techniques de la montmorillonite qui est son principal constituant minéralogique. Ce terme fut utilisé pour la première fois par KNIGHT pour désigner une argile particulière découverte vers la fin du XIV siècle à FORT-BENTON (Wyoming U.S.A.).

Cette argile a la propriété d'augmenter considérablement de volume quand elle est dispersée dans l'eau. Elle forme des gels thixotropes (c'est à dire qu'ils épaississent au repos prolongé et reprennent leur viscosité normale par simple agitation). L'usage de ce terme " bentonite " a été de nos jours généralisé à toute argile possédant les propriétés énoncées ci-dessus quelque soit son origine

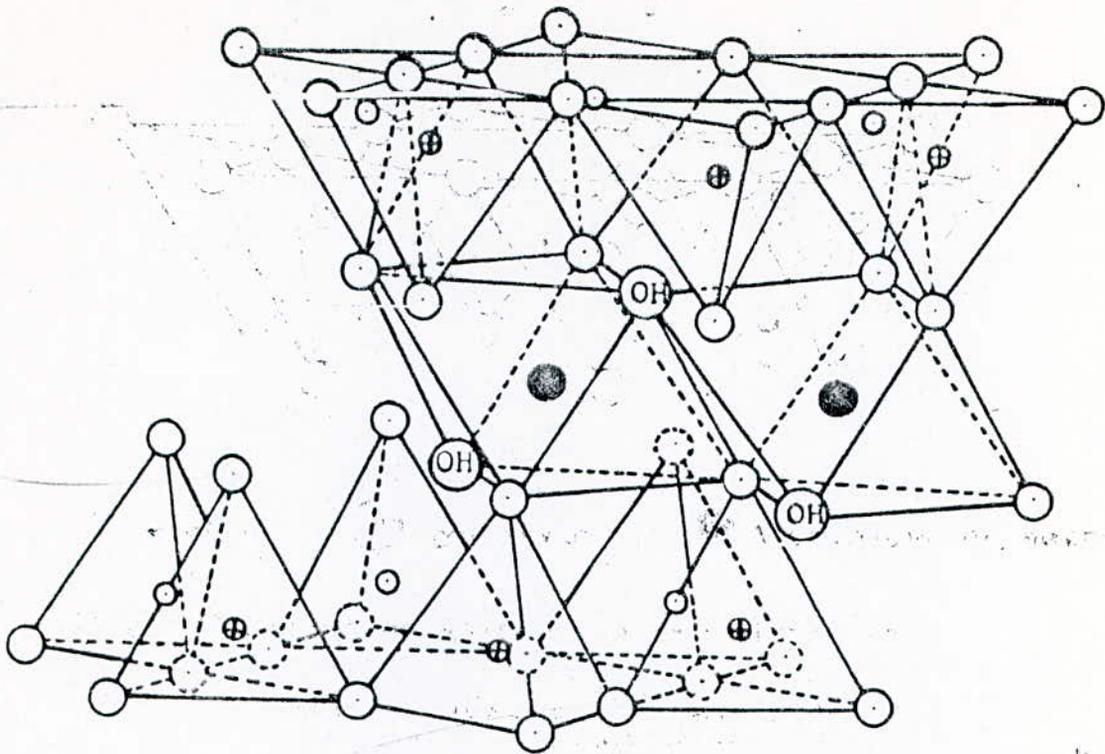
I.2 - STRUCTURE DE LA BENTONITE

Les cristaux de la montmorillonite sont des particules extrêmement petites, et ne donnent pas de diffractions au rayon X lorsqu'ils sont pris individuellement. Ils sont composés de feuilletés complexes à trois couches séparées par des molécules d'eau.

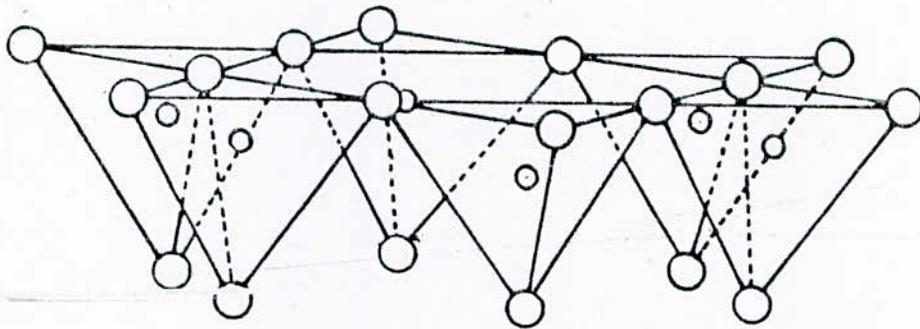
Cependant, la structure précise reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises . (1)

I.2.1 - Hypothèse d' HOFFMANN

Selon l'hypothèse d'HOFFMANN , ENDELL , et WILM chacun des trois feuilletés est constitué par une couche médiane d'octaèdres située entre deux couches externes de tétraèdres (fig. 1 et 2) Les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium



cations échangeables
x H₂O



○ Oxygène ⊙ Hydroxyle ● Aluminium; fer; magnésium

○ et ⊕ Silice, occasionnellement aluminium

Figure I Diagramme schématique de la montmorillonite

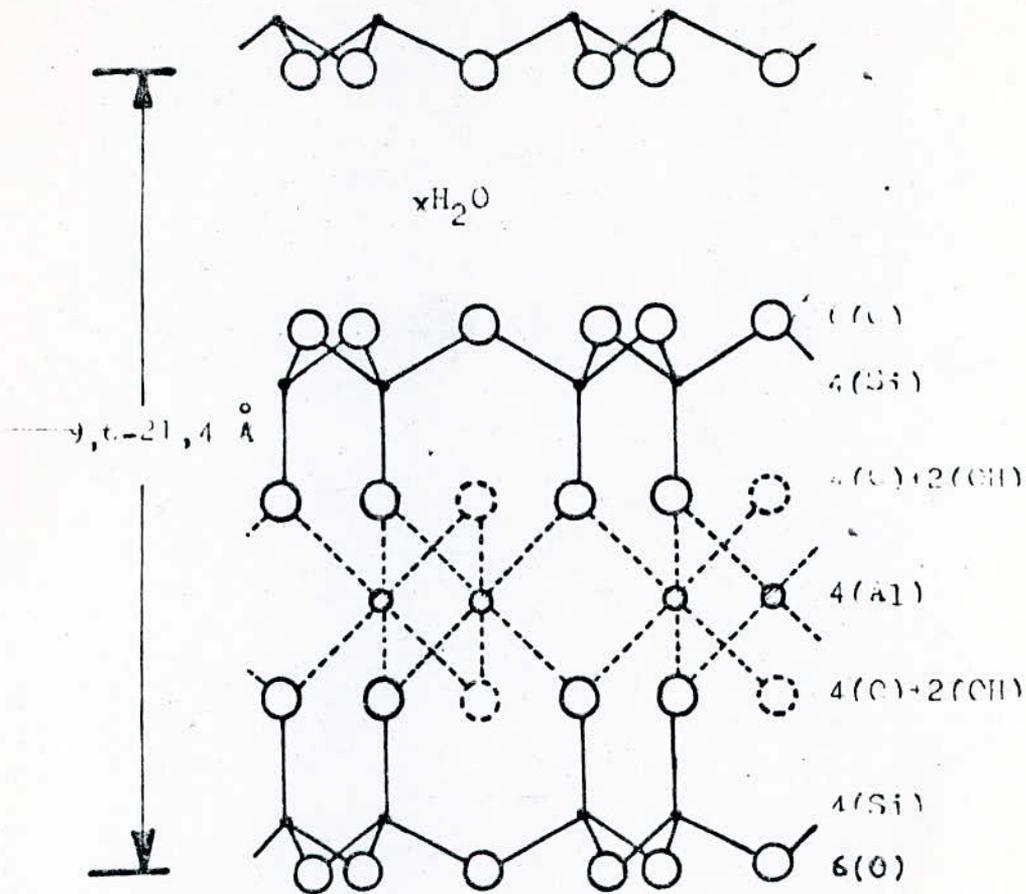


Figure 2 Structure de la montmorillonite
d'après HOFFMANN

central par des liaisons de coordinance .

Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence .

La projection horizontale de la " maille " unité donne les deux paramètres :

$$a = 5,19 \text{ \AA} \qquad b = 8,98 \text{ \AA}$$

La valeur de c définit la hauteur de la maille ou distance réticulaire (fig. 2), elle varie de $9,6 \text{ \AA}$ dans le cas où il n'existe pas de molécules polaires entre les couches jusqu'à la séparation complète dans le cas contraire .

Un petit nombre d'atomes d'aluminium dans la couche octaédrique étant remplacé par des atomes de magnésium , il en résulte un déficit de charges positives au sein du cristal, compensé par des cations H^+ , Na^+ , Ca^{++} , ... qui se placent dans les intervalles entre les feuillets sur la face plane , aux centres stériquement les moins encombrés et les plus proches des centres déficitaires. Ces atomes d'aluminium peuvent être parfois remplacés par Fe^{2+} (plus un cation compensateur comme pour le Mg^{2+}) et Fe^{3+} , mais là sans apparition de déficience ionique .

Les faibles liaisons ioniques créées par les cations compensateurs sont dissociables par l'eau qui pénètre entre ces feuillets en les écartant . (2)

I.2.2 - Hypothèse d' EDELMANN

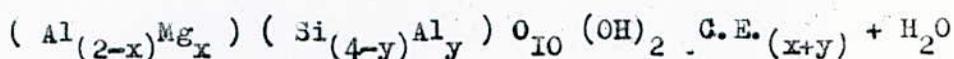
EDELMANN et FAVEJEE ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium des deux couches sont orientés dans des directions opposées. On obtient ainsi une couche externe dans laquelle des atomes d'oxygène se trouvent remplacés par des groupements hydroxyles (fig 3).

Ce modèle structural confère à la montmorillonite une capacité d'échange plus grande que celle observée expérimentalement. (3)

I.2.3 - Hypothèse de Mac DONALD

Mac DONALD se basant sur la deshydratation thermique a proposé récemment une structure dans laquelle un nombre variable d'ions d'oxygène de la couche silice sont remplacés par des groupements hydroxyles. Ces derniers pouvant ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion Si^{4+} ou Al^{3+} comme il l'est habituellement. (2)

La montmorillonite répond alors à la formule générale suivante :



C.E. : Cations échangeables

I.3 - QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA BENTONITE

La montmorillonite est un minéral onctueux qui se présente généralement en masses compactes, et dont la couleur varie du blanc gris au blanc légèrement teinté de bleu. La montmorillonite est infusible; les variétés saturées par le sodium fondent vers 1000 °C ; la densité est généralement variable de 2 à 3 ; les indices de réfraction sont variables selon la teneur en eau de 1,530 à 1,600 . Cette terre est douée d'un pouvoir gonflant considérable de 5 à 30 fois son volume initial dans l'eau . (1)

Ses propriétés colloïdales expliquent son application dans l'industrie pétrochimique pour faire des émulsions d'asphalte ; et des boues de forage ; la fraction colloïdale est constituée de particules très fines de diamètre compris entre 0,2 et 0,01 μm .

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains cations et anions , et de les retenir dans certaines conditions d'échange .

Cette propriété dépend dans une large mesure de la forme des liaisons des molécules d'eau avec la terre, on distingue :

- L'eau d'interposition : retenue par simple entrainement mécanique. On peut l'extraire par simple chauffage à 100 °C, par le vide ou par l'exposition dans une atmosphère desséchante .

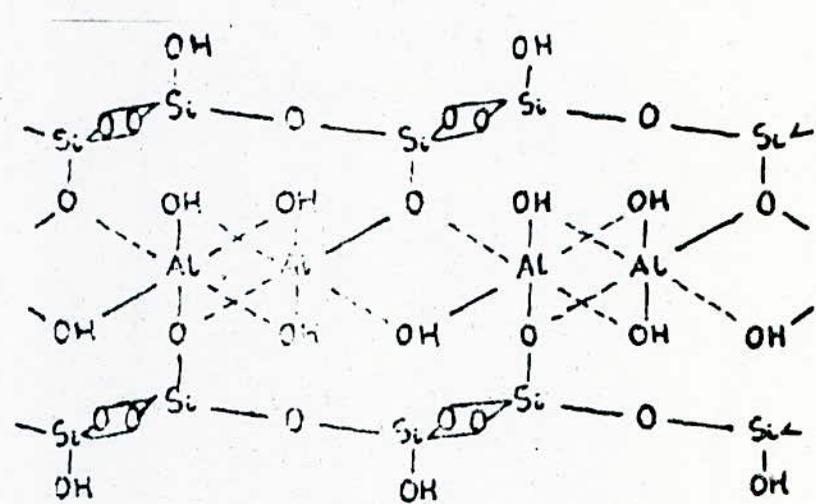


FIG. 3 Schéma d'Edelman et Favejée

- L'eau d'adsorption : eau liée par action de surface ou par des ions du réseau cristalin . Cette eau ne participe pas à la structure de la molécule .
- L'eau zéolitique : elle est liée à des composés cristallisés présentant des lacunes des réseaux de dimensions suffisantes pour loger des molécules d'eau . Ces composés constituent des hydrates non stoechiométriques dans lesquels les molécules d'eau sont distribuées de façon variable à travers un réseau permanent .
- L'eau de cristallisation : elle constitue l'eau des hydrates stoechiométriques. L'eau participe à la structure du cristal et son élimination détruit le cristal sans destruction de la molécule du corps .
- L'eau de constitution : en fait, il s'agit non pas de molécules d'eau , mais de groupements OH intégrés dans la structure cristalline et liés à la composition chimique du composé . (4)

I.4 - UTILISATION DE LA BENTONITE

Les argiles généralement et en particulier la bentonite ont la propriété de fixer des molécules et des ions, ce qui explique son utilisation ancienne dans le nettoyage des étoffes et le dégraissage des laines, aujourd'hui encore dans les campagnes marocaines et l'ouest Algérien , les habitants l'utilisent pour nettoyer leurs habits. Actuellement la montmorillonite est utilisée à grande échelle dans l'industrie pour la décoloration des huiles minérales, dans le craquage catalytique, la filtration des bières et vins, et dans la clarification des eaux .

La bentonite joue un rôle très important en agriculture . Les minéraux argileux adsorbent de nombreux ions minéraux libres du sol, et constituent ainsi une source d'éléments nutritifs pour les plantes. Certaines argiles servent de charges pour les produits plastiques de revêtement des sols, l'apprêt des tissus, et la pâte de papeterie.

I.5 - ACTIVATION DE LA BENTONITE

A l'état brut, la bentonite ne présente que peu d'intérêt pour son utilisation en catalyse. Pour améliorer sa capacité adsorptionnelle, il faut lui faire subir des traitements thermiques et chimiques. (5)

I.5.1 - Activation thermique

C'est la méthode la plus simple, le chauffage de cette argile à une température de 500 °C permet l'élimination de l'eau de constitution, et l'élimination de carbonate de calcium qui se décompose en chaux et en bioxyde de carbone.

Les particules des matériaux fondent, se contractent, entraînant une variation de la surface, et de la capacité d'échange.

Au delà de 900 °C, on assiste à une destruction de la structure cristalline de la montmorillonite.

I.5.2 - Activation acide

Le mécanisme d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études dans le monde. Cependant, il n'existe toujours pas de théorie universelle concernant son mécanisme physico-chimique car plusieurs facteurs varient en même temps.

Certains chercheurs, en se basant sur la structure proposée par HOFFMANN, expliquent l'amélioration de la capacité adsorptionnelle des bentonites par la formation des bentonites- H^+ qui résultent de la modification des liaisons octaédriques dans la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium. L'enlèvement de deux sur quatre, laisserait l'ensemble de treillis de la structure élémentaire avec une charge négative qui serait remplacée par un H^+ situé dans l'espace planétaire, et conférerait à la bentonite le caractère acide. (4)

LA CATALYSE

2.1 - GENERALITES

La catalyse est le moyen le plus efficace d'accélérer la plupart des réactions chimiques. Elle n'est pas uniquement le moyen d'accroître le rendement des appareils, c'est aussi un procédé permettant d'améliorer la qualité des produits obtenus. L'efficacité économique de la catalyse se manifeste dans le fait qu'un tel procédé est conduit, en général à une température plus basse, exigeant moins d'énergie, et aussi en utilisant une moindre quantité de matière première.

Les catalyseurs les plus employés par l'industrie sont des métaux tels que : Pt ; Fe ; Ni ; Co et leurs oxydes; oxyde de vanadium; alumino silicates; certains acides et sels minéraux. (6)

2.2 - PRINCIPE DE LA CATALYSE

On appelle catalyse l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques ou leur initiation par l'action de certaines substances dites catalyseurs, qui interviennent dans la réaction par une interaction chimique intermédiaire avec les réactifs, mais retrouvent leur composition chimique initiale, une fois l'acte catalytique terminé. Le principe de l'effet accélérateur des catalyseurs consiste à abaisser l'énergie d'activation de la réaction chimique par suite d'une modification du chemin réactionnel en présence du catalyseur ou du fait que le catalyseur amorce un mécanisme réactionnel en chaîne. (6)

2.3 - TYPES DE LA CATALYSE

D'après l'état d'agrégation des réactifs et du catalyseur on

distingue deux types principaux du catalyse : homogène et hétérogène

Lors de la catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs appartiennent à une même phase, gazeuse ou liquide. Dans le cas de la catalyse hétérogène, le catalyseur et les réactifs (ou les produits) présentent des états physiques différents. La catalyse microhétérogène est intermédiaire entre l'homogène et l'hétérogène : le catalyseur est y à l'état colloïdal .

2.4 - CATALYSE HETEROGENE

La grande partie des procédés catalytiques hétérogènes qu'on utilise à l'échelle industrielle ont pour base des réactions entre corps gazeux en présence d'un catalyseur solide, bien qu'on rencontre également d'autres combinaisons de phases.

Il existe plusieurs théories pour expliquer le mécanisme de la catalyse. La plupart de ces théories attribuent un rôle important aux centres actifs: sites inhomogènes de la surface présentant une activité accrue. Selon toutes ces théories, il y a formation d'un composé intermédiaire adsorbé à la surface du catalyseur. (6)

On peut représenter tout le processus catalytique sur catalyseur solide poreux sous forme de cinq étapes indépendantes, en les classant conventionnellement dans l'ordre suivant: (fig. 4)

1° Diffusion des espèces réagissantes à partir du courant vers la surface du grain catalytique et à l'intérieur des pores du grain.

2° Adsorption chimique (chimisorption) à la surface du catalyseur avec formation des composés superficiels intermédiaires
" réactif-catalyseur "

3° Réarrangement d'atomes conduisant à l'intermédiaire
" produit-catalyseur "

4° Désorption du produit de la surface du catalyseur.

5° Diffusion du produit à partir de la surface du catalyseur, d'abord à l'intérieur des pores, puis de la surface du grain vers le courant.

La vitesse globale de tout le processus est limitée par l'étape la plus lente . (7)

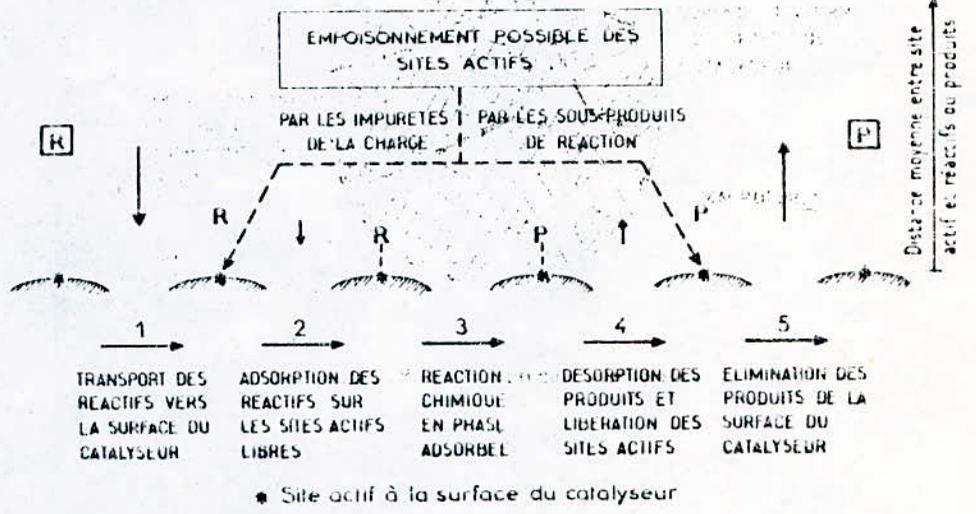


Figure 4 a. Les étapes élémentaires de la catalyse hétérogène.

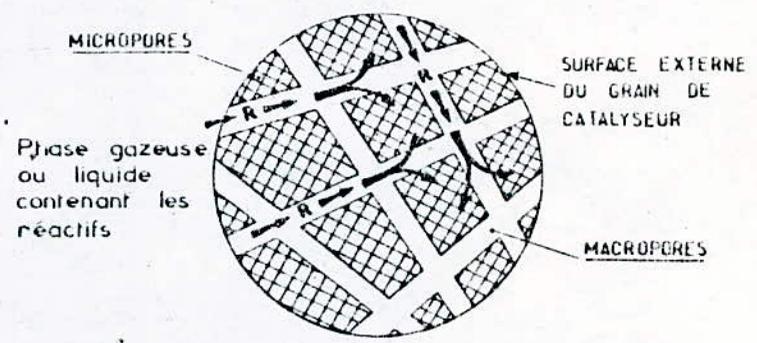


Figure 4 b. Porosité d'un catalyseur solide.

2.5 - PROPRIETES D'UN CATALYSEUR SOLIDE

On distingue deux types de propriétés : fondamentale et technique

2.5.I - LES PROPRIETES FONDAMENTALES

L'ACTIVITE : On définit l'activité catalytique, comme l'accroissement relatif de la vitesse de réaction .

Une grande activité, c'est à dire une vitesse de réaction élevée qui se traduira par une productivité élevée, et mise en oeuvre d'une faible quantité du catalyseur, donc réacteur de petit volume fonctionnant dans des conditions opératoires qui nuisent pas à la stabilité du catalyseur.(7)

Pour comparer l'activité du catalyseur d'une réaction chimique dans des conditions différentes, on exprime l'activité par la relation suivante: (6)

$$A = G / (v \cdot t)$$

Où G est la quantité de produit obtenue durant le temps t ;
v le volume occupé par le catalyseur (volume apparent).

LA SELECTIVITE : Elle est définie comme étant l'aptitude qu'a un catalyseur à favoriser dans une grande mesure la réaction désirée, en reprimant les réactions secondaires parasites, dans ce cas la texture du catalyseur (volume du catalyseur, distribution des pores) doit être bien étudiée pour limiter les étapes de diffusion.

La selectivité intégrale d'un catalyseur est donnée par:

$$I = G_p / (G_p + G_{par})$$

où G_p est la quantité du réactif de base transformée en produit désiré. G_{par} est la quantité de réactif de départ consommée dans les réactions parasites.(6)

LA STABILITE : Une bonne stabilité caractérise le fait que les propriétés catalytiques n'évoluent que très lentement au cours du temps dans les conditions de mise en oeuvre.

Un catalyseur peut perdre son activité quand sa surface active diminue par suite du frittage ou d'une fusion partielle de la surface.

catalytique ou encore, dépôt des produits solides de la réaction tels que le coke et autres poisons.

2.5.2 - LES PROPRIETES TECHNIQUES

LA MORPHOLOGIE : La forme et la granulométrie devront être adaptées au procédé catalytique, dans un lit fixe par exemple, on utilise des billes, des anneaux, des pastilles, des extrudés ou des écailles, il faut encore assurer une bonne distribution du fluide réactionnel, dans la totalité du lit catalytique.

LA RESISTANCE MECANIQUE : Une bonne solidité du catalyseur lui permettra de subir sans dommage, toutes les contraintes mécaniques au sein du lit catalytique.

LA RESISTANCE THERMIQUE : Une bonne conductivité thermique de la masse catalytique, permet de diminuer les gradients de température tant au sein du grain que dans le lit du catalyseur. Dans le cas du craquage catalytique, c'est la capacité calorifique qui est souhaitée, pour véhiculer une grande énergie dégagée lors de la régénération au sein du milieu réactionnel.

LA REGENERABILITE : Pratiquement tous les catalyseurs solides ne conservent pas leur activité et sélectivité de départ au cours du temps de leur fonctionnement (vieillissement). Pour régénérer les catalyseurs, on utilise généralement un balayage du gaz inerte sur la surface catalytique pour désorber les poisons réversibles, et aussi un brulage du carbone déposé.

LA REPRODUCTIBILITE : Il est important que la préparation des catalyseurs soit reproductible, et de plus la formule de sa mise au point au laboratoire soit exploitable à l'échelle industrielle.

L'ORIGINALITE : Il est important que juridiquement le catalyseur soit exploitable ceci ne peut se faire que dans un cas rare ou fréquent.

LE PRIX : Même si le catalyseur possède toutes les exigences requises, un dernier paramètre important qui est le prix, de lui dépend la mise en oeuvre ou non du procédé. Il ne faut pas que le catalyseur constitue une charge trop élevée pour le procédé. (7)

2.6 - CATALYSEURS CONVENTIONNELS DU CRAQUAGE

Les premiers catalyseurs utilisés dans l'industrie ont été des argiles naturelles : aluminosilicates amorphes du type montmorillonite. Ces catalyseurs sont peu stables thermiquement. Ils ne donnent pas un grand rendement, il était alors nécessaire de procéder à leur activation par attaque d'acides. Celle-ci entraîne des modifications importantes dans les propriétés physico-chimiques de ces argiles. (8) On observe un accroissement de leurs surfaces spécifiques et de leurs propriétés, provoqué par la dissolution d'atomes d'aluminium et de magnésium, qui s'accompagne de la réaction, par échange ionique des sites superficiels favorables aux réactions de craquage des hydrocarbures.

Toutefois, en raison de la présence d'impuretés comme le fer, ces catalyseurs manifestent une grande sensibilité à l'empoisonnement par les dérivés soufrés contenues dans les fractions pétrolières. 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. (9)

CHAPITRE TROIS

LE CRAQUAGE

3.1 - GENERALITES

Les unités du craquage catalytique constituent un outil précieux pour valoriser des coupes lourdes, qui sans traitement complémentaire, ne pourraient être utilisées qu'en tant que combustibles. Les charges fraîches qui y convergent proviennent d'unités diverses de la raffinerie : distillats atmosphériques et sous vide, gasoils de craquage thermique obtenus dans la réduction de viscosité des fuels ou la cokéfaction, extraits paraffiniques ou aromatiques qui constituent des sous produits de la chaîne de fabrication des huiles, fractions lourdes des produits du craquage catalytique, ces derniers ne présentant pas d'intérêt direct sont généralement renvoyés à l'entrée de l'unité afin d'accroître le degré de conversion de la charge en essence : c'est le recyclage.

En raison de cette grande diversité des charges il est indispensable, pour mieux appréhender les caractéristiques réactionnelles de charges complexes, d'envisager en premier lieu le comportement des grandes familles d'hydrocarbures.

Mais, le schéma réactionnel global du craquage des hydrocarbures reste toujours d'une grande complexité, quel que soit l'agent activant utilisé. (9)

3.2 - CRAQUAGE DES PRINCIPALES FAMILLES D'HYDROCARBURES

Les réactions du craquage catalytique des hydrocarbures suivent un mécanisme carbocationique en chaîne. En plus du craquage, les hydrocarbures participent aux réactions d'alkylation, d'isomérisation, de polymérisation, d'hydrogénation, et de désalkylation.

- PARAFFINES : Le craquage catalytique des paraffines lourdes conduit à un mélange d'hydrocarbures saturés et insaturés comportant au minimum trois atomes de carbones ; on doit donc en déduire que l'activation catalytique entraîne préférentiellement la rupture des liaisons C-C internes de la molécule paraffinique, la production de gaz incondensable (méthane, éthane, éthylène) qui résulterait de l'attaque des liaisons extrêmes demeure en effet très faible. Par ailleurs, on peut observer que les fragments produits présentent une structure fortement ramifiée. (tableau I)

- NAPHTENES : Les hydrocarbures naphténiques se comportent de manière analogue aux paraffines, le craquage proprement dit impliquant toutefois l'ouverture préalable des cycles carbonés. Il se manifeste en outre une légère tendance à la déshydrogénation donnant naissance à des cycles insaturés.

- AROMATIQUES : Les alkylaromatiques craquent en aromatiques et oléfines, la rupture intervenant principalement au niveau des cycles, le tronçonnage de la chaîne aliphatique latérale avec production du méthane se révèle peu important. Les aromatiques polycondensés ne comportant pas de chaîne latérale s'avèrent, quant à eux, quasi réfractaires au craquage, à cause de leur grande stabilité.

- OLEFINES : Parallèlement à la formation d'oléfines et de paraffines inférieures, le craquage catalytique des oléfines engendre des cycloparaffines et des aromatiques. Les molécules plus insaturées comme une dioléfine, entrent par oligomérisation et cycloaddition dans les processus de formation des polyaromatiques et du coke.

Les principales réactions intervenant dans le craquage catalytique des diverses familles d'hydrocarbures sont résumés dans le tableau 2.

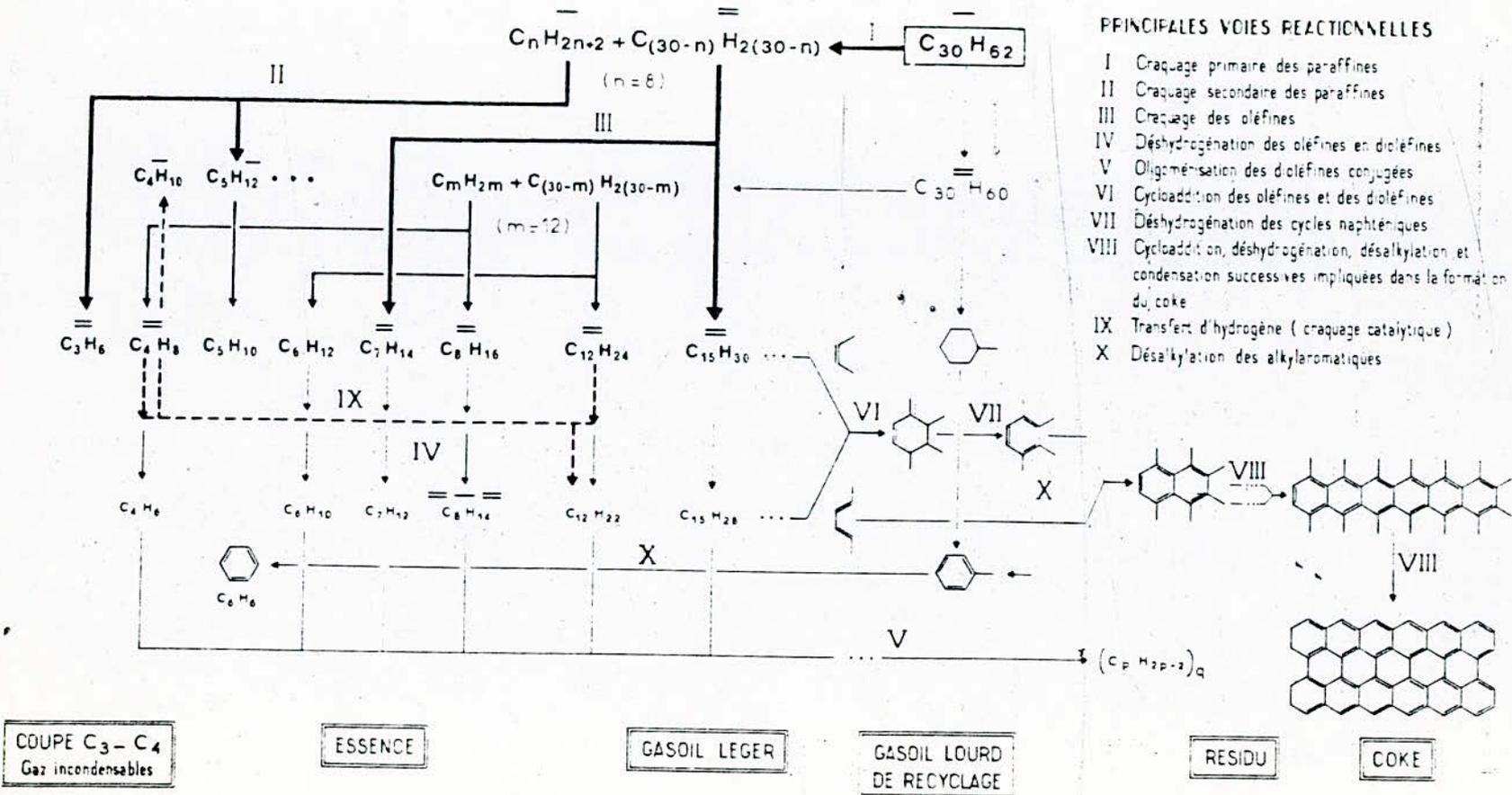
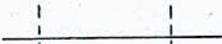
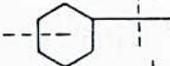
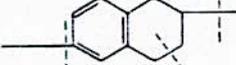
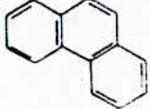
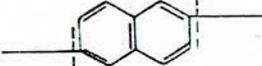


Tableau I. Schéma réactionnel du craquage d'un alcane.

Tableau 2

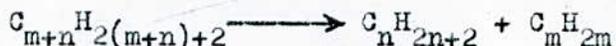
Principales réactions intervenant dans le craquage catalytique des diverses familles d'hydrocarbures.

Hydrocarbures	Structure chimique schématique	Nature des réactions prédominantes	Principaux produits obtenus
Paraffines (normales et iso)		Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points ; les ruptures en bout de chaîne sont défavorisées.	Paraffines et oléfines ramifiées comprenant au moins 3 atomes de carbone ; peu de méthane.
Naphtènes		Rupture des cycles et des chaînes latérales.	Paraffines et oléfines ; un peu d'aromatiques.
Naphtènes aromatiques		Ouverture du cycle naph-ténique ; rupture des chaînes latérales au niveau du cycle aromatique.	Paraffines, oléfines et aromatiques.
Aromatiques sans chaîne latérale		Craquage négligeable.	Coke
Aromatiques avec chaînes latérales		Rupture des chaînes latérales au niveau des cycles aromatiques.	Oléfines et aromatiques.
Oléfines		Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points.	Oléfines ramifiées ; un peu de paraffines.

D'après H.H. Voge, Catalytic Cracking, Catalysis, vol. VI, p. 407. Editions Reinhold, N.Y. (1958)

3.3. - DONNEES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES

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 :

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

$$\Delta H_T > 0$$

$$\Delta S_T > 0$$

Le craquage des paraffines est donc une réaction endothermique, par ailleurs l'accroissement d'entropie traduit l'augmentation du nombre de molécules qui accompagne la réaction. Il 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 > naphènes > paraffines > aromatiques polycondensés . (9)

3.4. - FORMATION ET ELIMINATION 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 hautement aromatisés. Il provient essentiellement de la déshydrogénation 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. (6)

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 .

3.5. - PARAMETRES D'INFLUENCE

- LA TEMPERATURE : Le rendement d'une réaction catalytique endothermique croît en même temps que la température conformément au principe de LE CHATELIER . En craquage catalytique l'élévation de la température favorise la conversion de la charge en produits légers, et en oléfines qui *provoque* l'amélioration de l'indice d'octane.

- LE TEMPS DE CONTACT : Le degré de conversion augmente avec le rapport de la quantité de catalyseur au débit de l'alimentation, ce facteur traduit en effet en bonne approximation le temps de contact du réactif avec le catalyseur , en pratique, on fait appel au rapport inverse ou vitesse spatiale pour caractériser le fonctionnement des réacteurs sur le plan cinétique, exprimé par :

$$\text{PPH (ou VVH)} = \frac{\text{débit en mass. (ou en vol) de la charge}}{\text{mass. (ou vol.) du catalyseur dans le réacteur}}$$

cette grandeur est en général donnée en tonnes de charge traitée par tonnes de catalyseur et par heure.

- LA PRESSION : L'augmentation de pression diminue le rendement en essence et en gaz, par contre favorise la formation du coke. Dans la pratique industrielle, la pression des réacteurs de craquage demeure voisine de la pression atmosphérique .

- LA CHARGE : Le craquage catalytique des coupes lourdes est beaucoup plus aisé, il donne de meilleurs rendements en essence qu'avec des coupes légères. D'autre part le craquage de charges comportant principalement des composés aliphatiques ou naphténiques s'avère plus aisé et sélectif que le craquage des coupes de nature aromatique .

- LE CATALYSEUR : Les catalyseurs de craquage catalytique sont des argiles naturelles de type montmorillonite ou plus fréquemment des aluminosilicates synthétiques, ces derniers sont beaucoup plus actifs que les premiers et plus sélectifs .
Mais quel que soit la nature du catalyseur, la conservation dans le temps de ses propriétés cinétiques reste étroitement liée à l'opération de régénération . (9)

CHAPITRE QUATRE

LES METHODES D'ANALYSE

4.1. - SPECTROSCOPIES D'ABSORPTION

Les spectroscopies d'absorption infrarouge, ultraviolette, visible, de résonance magnétique nucléaire ou de résonance paramagnétique électronique, se basent toutes sur l'absorption d'une onde électromagnétique par la substance à analyser. Lorsqu'une telle onde traverse la matière, elle ne pourra être absorbée que si elle produit une modification physique requérant une énergie correspondant exactement à celle du photon. Les modifications du niveau d'énergie électronique, de vibration, de rotation ou d'inversion de spin qui peuvent se produire dans une molécule sont quantifiées, comme la variation d'énergie associée à l'absorption d'un rayonnement électromagnétique est liée à la nature de la molécule, on dispose ainsi de puissants moyens d'analyse. (10)

4.2. - SPECTROMETRIE DE MASSE

Le principe de la spectrométrie de masse consiste en l'ionisation dissociative des molécules organiques par choc électronique, accompagnée de formation d'une série de fragments enregistrables qui caractérisent les molécules initiales. Cette méthode fut utilisée pour la première fois en 1940 à l'analyse des fractions pétrolières légères, mais, les possibilités d'application de cette méthode sont considérablement élargies, lorsqu'on a l'idée de la combiner à une séparation chromatographique préalable. (10)

4.3. - CHROMATOGRAPHIE

La chromatographie est une méthode physico-chimique de séparation, basée sur la répartition des composés entre deux phases: fixe

et mobile, cette dernière traverse en continu la phase stationnaire.

L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse permet dans certaines conditions, d'approcher la composition d'une fraction pétrolière, sous des conditions constantes de température et de pression, le volume ou temps caractéristique de cette substance.

On rencontre généralement dans les tables chromatographiques les temps de rétention relatifs, qui permettent d'identifier une substance par rapport à une autre quelles que soient le débit gazeux et la longueur de la colonne. (II)

4.3.1. - METHODE DES INDICES DE KOVATZ

Les indices de KOVATZ sont un paramètre fréquemment utilisé pour l'identification des composés :

$$I = 100 \frac{\log t_R - \log t_n}{\log t_{n+1} - \log t_n} + 100n$$

où t_n , t_{n+1} sont les temps de rétention corrigés pour les alcanes normaux à nombres égal respectivement à n et à $n+1$.

En utilisant ces indices, on compare le temps de rétention du composé étudié à celui des alcanes normaux, dont les indices de rétention sont posés égaux au nombre de carbones multiplié par 100. (8)

4.3.2. - DETERMINATION DE L'INDICE D'OCTANE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

L'indice d'octane est une grandeur qui présente un grand intérêt industriel, elle traduit la résistance d'un hydrocarbure à la température et à la pression.

Suite à la propriété additive de l'indice d'octane, on peut estimer sa valeur pour les fractions pétrolières par la formule :

$$NO = \sum_i x_i NO_i$$

où x_i est le % en poids de l'hydrocarbure i donné par le chromatogramme, et NO_i est l'indice d'octane de celui-ci donné par les tables. Parfois, on utilise les pourcentages volumiques et les valeurs d'indice d'octane d'hydrocarbures purs selon la formule suivante : (12)

$$NO = \frac{\sum_i V_i NO_i}{V_{total}}$$

4.4. - DÉTERMINATION DES GRANDEURS PHYSICO-CHIMIQUES

4.4. I. - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les méthodes expérimentales de détermination des propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières, sont normalisées dans le monde par les grandes sociétés et associations. Nous citons ci-dessous quelques grandeurs selon la norme française AFNOR :

- LA DENSITÉ : Pour les liquides, c'est le rapport en poids d'un volume de produit à 20 °C au même volume d'eau à 4 °C .

Cette grandeur varie en fonction de la température, pour la ramener à 20 °C on utilise la formule suivante :

$$d_4^{20} = d_4^t + K(t - 20) \quad K : \text{coefficient dépendant de la densité du produit}$$

- L'INDICE DE RÉFRACTION : C'est le rapport des sinus des angles d'incidence et de réfraction, d'un rayon monochromatique .

Cette grandeur dépend de la température et de la longueur d'onde .

Pour corriger les mesures effectuées à différentes températures on utilise la formule suivante :

$$n_D^{20} = n_D^t + 0,0004 (20 - t)$$

- LE POINT D'ANILINE : C'est la température la plus basse à laquelle deux volumes égaux d'aniline et de produit sont complètement miscibles. Le point d'aniline peut donner des renseignements sur la teneur en aromatiques .

- LA VISCOSITÉ : C'est la résistance interne à l'écoulement due aux frottements des molécules en mouvement. La viscosité cinématique est mesurée par le temps d'écoulement d'un volume fixe dans un tube capillaire calibré. Elle est exprimée par :

$$V = Ct + B/t$$

où V est la viscosité en centistokes ; C constante du viscosimètre ; B constante expérimentale ; et t le temps .

- LE POINT DE CONGELATION : C'est la température à laquelle un composé soumis au refroidissement dans un tube demeure immobile , lorsque le tube est incliné de 90°. Pour les fractions pétrolières cette propriété s'étend à un intervalle de température .

4.4.2. - METHODES EMPIRIQUES

- LE FACTEUR DE CARACTERISATION K u.o.p. : Ce facteur proposé par la société u.o.p. est donné par la formule :

$$K \text{ u.o.p.} = \sqrt[3]{T (^{\circ}R)} / Sp \text{ Gr}_{60}^{60}$$

Où T est la température moyenne d'ébullition en °R, et Sp Gr₆₀⁶⁰ est la " specifico gravity " à 60 °F .

Le facteur de caractérisation peut donner des renseignements sur la nature et la qualité des pétroles bruts : (I3)

K u.o.p. = I0	aromatiques
K u.o.p. = II	naphtènes
K u.o.p. = I2	hydrocarbures mixtes ou la chaîne et le cycle sont équi valents
K u.o.p. = I3	paraffines normaux et iso.

- LA MASSE MOLECULAIRE : C'est une grandeur physico-chimique très importante pour toute substance . Pour les mélanges complexes on fait appel à des corrélations ou abaques . L'une des abaques permettant la détermination de cette grandeur nécessite uniquement la connaissance de la densité, et de la température moyenne d'ébullition.

- LA COMPOSITION DES FRACTIONS PETROLIERES : Il existe plusieurs méthodes d'analyse permettant la détermination de la composition des fractions pétrolières , parmi eux des méthodes basées sur des formules empiriques, telles que les méthodes n.d.M ; n.d.PA ; et Riazi Daubert .

a - Méthode n.d.M :

Cette méthode permet la détermination de la distribution du carbone, et le taux des cycles dans les fractions pétrolières, elle nécessite la connaissance de la masse moléculaire, la densité, l'indice de réfraction, et la teneur en soufre, si elle est supérieure à 0,02 % . Cette méthode est appliquée pour des fractions lourdes, dont la masse moléculaire dépasse 200 g .

b - Méthode n.d.PA :

Cette méthode nécessite la connaissance de l'indice de réfraction, la densité, et le point d'aniline. Elle permet la détermination du taux de carbone des trois familles d'hydrocarbures (paraffines, naphtènes, et aromatiques) :

$$\%C_A = 1039,4 n_D^{20} - 4704 d_4^{20} - 0,35 PA - 1094,3$$

$$\%C_N = - 1573,3 n_D^{20} + 840,15 d_4^{20} - 0,4619 PA + 1662,2$$

$$\%C_P = 100 - (\%C_A + \%C_N)$$

PARTIE

EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DES CATALYSEURS

Les différents échantillons du catalyseurs que nous avons préparés sont à base d'une bentonite algerienne extraite du gisement de M'zila près de Mostaganem, à 10 mètres de profondeur .

I.1 - Traitement de la bentonite brute

- séchage de la bentonite brute à l'étuve à 105 °C et pendant 12 heures
- Broyage de cette argile à l'aide d'un mortier
- Les particules broyées ont été tamisés par trois tamis dont les diamètres des mailles sont respectivement 630 ; 450 ; et 50 μm . Nous avons ainsi obtenu quatre fractions de diamètres

- 1) $d > 630 \mu\text{m}$
- 2) $630 > d > 450 \mu\text{m}$
- 3) $450 > d > 50 \mu\text{m}$
- 4) $50 > d$

I.2 - Traitements acides de la bentonite

I.2.1 - Préparation des solutions acides

Nous avons préparé six solutions acides de différentes natures de telle façon à couvrir l'intervalle le plus large en vue de procéder à l'acidification des bentonites , les valeurs sont résumés dans le tableau I

Acide	ρ (g/cm ³)	C_I (%)	C (%)	M (g)	V_I (cm ³)	V_2 (cm ³)
HCl	1,19	37	5	400	45,4	346
HCl	1,19	37	10	300	63,2	219
H ₂ SO ₄	1,83	93	5	400	11,7	379
H ₂ SO ₄	1,83	93	10	300	17,6	268
HNO ₃	1,33	54	5	400	27,7	363
HNO ₃	1,33	54	10	300	41,6	245

(tableau I) Solutions acides préparées

ρ densité de la solution d'acide mère

C_I concentration de la solution d'acide mère

V_I volume de la solution d'acide mère

C concentration de la solution d'acide préparée

M masse de la solution d'acide préparée

V_2 volume d'eau ajouté

I.2.2 - Activation acide

Nous avons préparé à partir de chaque solution une suspension bentonite-acide dont le rapport massique (masse d'acide pur /masse d'argile) est de un . Le diamètre des grains de la bentonite est compris entre 50 et 450 μm .

L'agitation de la suspension se fait pendant six heures à température ambiante (20 - 25 °C) ,et est suivie d'une filtration sous vide ; le produit obtenu qui représente le catalyseur est ensuite séché tout en gardant une certaine humidité pour lui permettre d'être façonnée .

I.3 - Mise en forme du catalyseur

On procède à l'extrusion des catalyseurs; les extrudés obtenus sont de 1 mm de diamètre et de 3 à 5 mm de longueur .

Pour cela cette opération a été réalisée à l'aide d'un instrument conçu à cet effet. (fig.I)

Tandis que la mise en forme du catalyseur en billes a été faite manuellement .

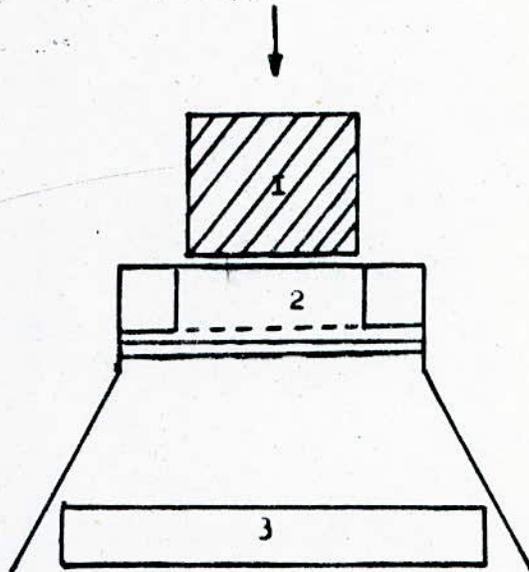


figure I : Instrument permettant l'extrusion du catalyseur

- 1 - Piston
- 2 - Plaque métallique perforée
- 3 - Cristallisateur

2. - PREPARATION ET CARACTERISATION DES CHARGES

2.1 - Caracterisation des charges utilisées

Les charges que nous avons utilisées sont des coupes pétrolières lourdes (gasoil et fueloil) , quant au résidu atosphérique son point d'écoulement élevé ne nous a pas perrmis de l'utilisé .

Nous les avons caracterisées comme suit:

a - Le gas oil

Distillation A.S.T.M. (fig 2) Norme M07 002

PI = 180 °C

PF(70%v) = 330 °C

Densité $d_4^{20} = 0,833$ T60 101

Point d'aniline PA = 69 °C M07 021

Indice de réfraction $n^{20} = 1,4620$

Point d'éclair PE = 103 °C M07 019

(Pensky-Martens)

Composition (par la méthode n.d.p.A.)

% C_A = 11,7

% C_N = 30

% C_P = 58,3

b - Le résidu atmosphérique

Densité $d_4^{20} = 0,910$ T60 101

Point d'éclair PE = 145 °C M07 019

Viscosité V = 116 Cst T60 100

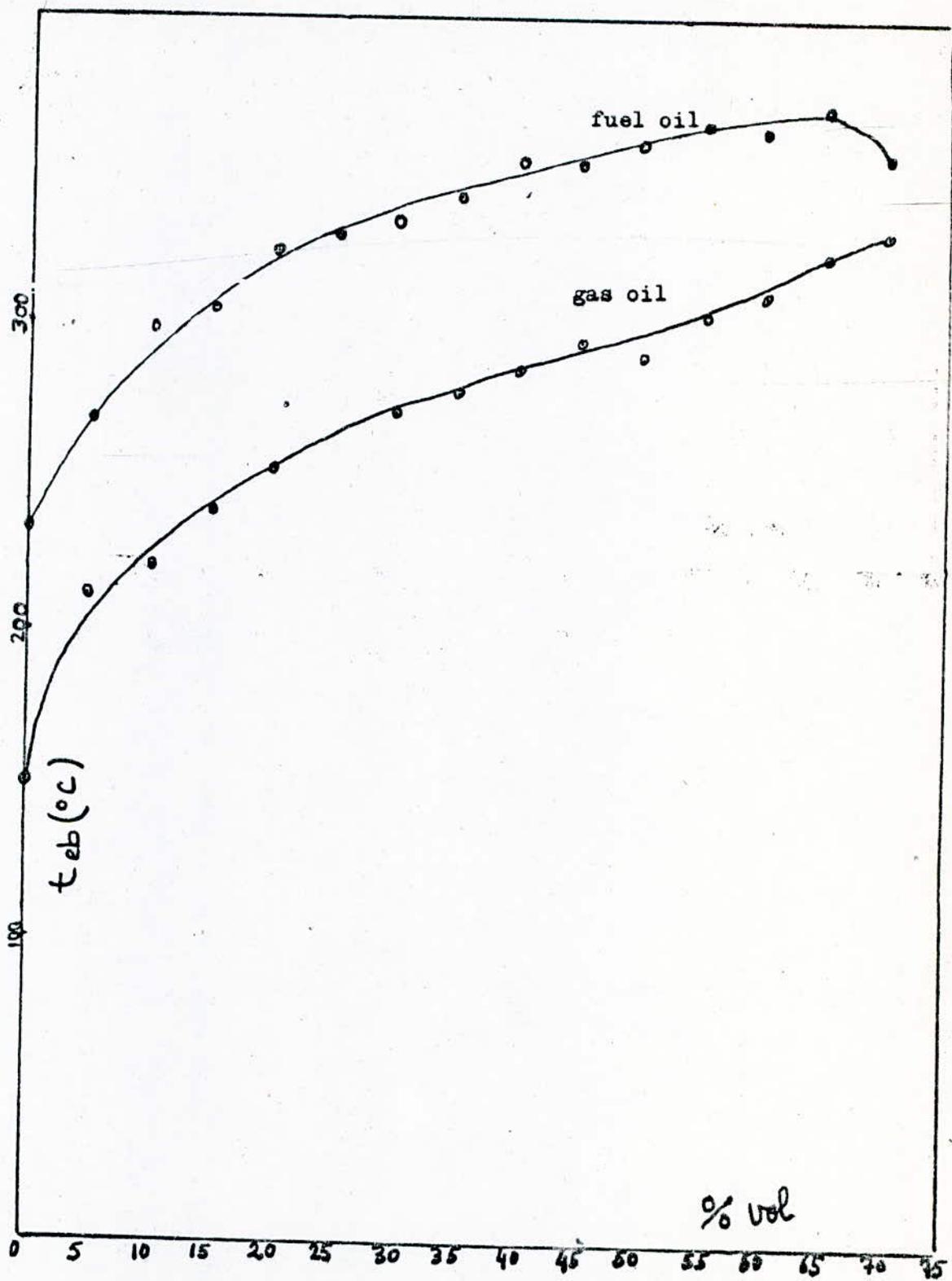


figure 2 : Distillation A.S.T.M. du fuel oil et du gas oil

Indice de réfraction $n^{20} = 1,4907$

Point d'écoulement PC = 14 °C

T60 I05

c - Le fuel oil

Distillation A.S.T.M. (fig2)

M07 002

PI = 233 °C

PF (70%v) = 355 °C

Densité $d_4^{20} = 0,910$

T60 I01

Indice de réfraction $n^{20} = 1,5404$

Point d'éclair PE = 142

M07 019

Viscosité à 20 °C = 93,5 Cst

T60 I00

à 50 °C = 70 Cst

Résidu conradson = 3,6 %

T60 II6

Masse moléculaire moyenne MM = 272

K u.o.p. = 11,47

Composition (par la méthode n.d.m.)

% C_A = 58,5

% C_N = 25,4

% C_P = 16,1

2.2 - ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

2.2.1 - Identification des composés

(Méthode des indices de KOVATZ)

Pour pouvoir identifier les produits obtenues dans les essais de craquage catalytique , nous avons fait une analyse chromatographique en phase gazeuse pour chaque produit .

L'identification d'un composé d'une serie homologue peut être réalisé facilement puisque l'on constate qu'il existe une relation lineaire entre le logarithme du temps de rétention corrigé (t_R) , et une propriété croissante régulièrement dans la serie, par exemple le nombre d'atomes de carbone, le point d'ébullition sur une phase stationnaire déterminée. Comme on le remarque sur le diagramme ci-dessous, il suffit d'injecter 2 ou 3 composés de chaque serie pour établir la pente de la droite et identifier ainsi les autres termes de la serie à température fixe. Si la température varie, la pente de la droite variera ; on peut de même déterminer les températures de KOVATZ , en traçant $\log t_R$ en fonction de la température d'ébullition des normales paraffines (fig.4)

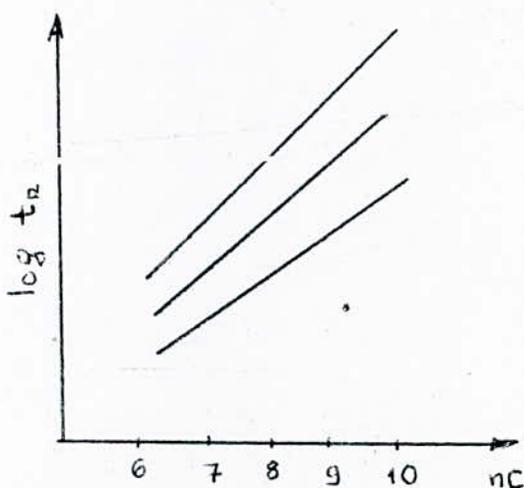


figure 3

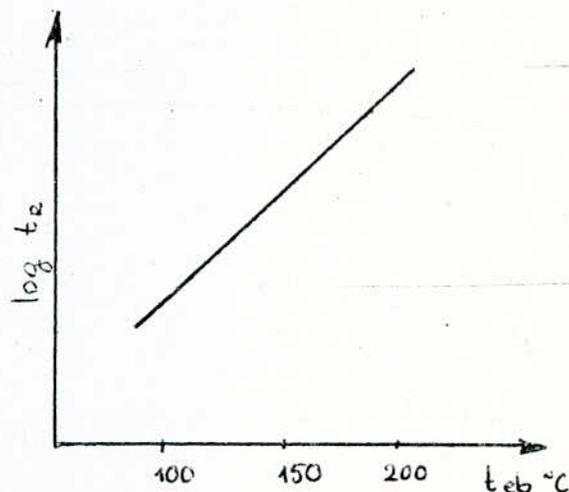


figure 4

Les conditions opératoires

- Chromatographe utilisé : type UNICAM 303
- Détecteur à ionisation de flamme
- Colonne : OV 17 longueur : m
- Débit d'azote (gaz vecteur) : 30 ml/mn
- Débit d'hydrogène : 33 ml/mn
- Débit d'air : 337 ml/mn

Dans l'analyse de nos produits de craquage ainsi que celle des charges , nous avons utilisé un mode de fonctionnement en programmation de température :

T (col) = 80 °C

T (inj) = 200 °C

T (det) = 300 °C

Temps initiale = 5 mn

Température supérieure = 220 °C

Vitesse de chauffe = 4 °C/mn

La connaissance du temps de rétention corrigé et une propriété par exemple la température d'ébullition, ou le nombre d'atomes de carbone . On peut à l'aide de la méthode ci-dessus déterminer à quelle famille un produit injecté appartient.

Pour pouvoir faire une identification nous avons du injecter dans les mêmes conditions des étalons :

- Les normales paraffines de C_7 à C_{19} sauf C_{13}
- Les aromatiques : benzène ; toluène ; éthylbenzène ; propylbenzène ; butylbenzène ; ainsi que d'autres aromatiques tels que l'o-xylène ; p-xylène ; phénylhexane I ; phénylheptane I ; phényloctane I ; phénylnonane I ; phényldécane I .

Cette méthode d'identification de KOVATZ nous a permis de situer la fraction essence de nos produits de craquage, et identifier en même temps les composés de la fraction .

Dans le tableau 2 nous donnons les composés susceptibles d'être présents dans les charges et dans les produits de craquage .

Remarque : Les composés donnés dans le tableau 2 n'existent pas forcément dans chacun des produits de craquage

temps de rétention t_R (mn)	température d'ébullition t_{eb} (°C)	noms des composés
0,81	36,08	n-pentane
0,84	49,3	cyclopentane
0,89	68,7	n-hexane
0,97	73	diméthyl 2-3 butène 2
1,01	80,8	cyclohexane
1,15	98,4	n-heptane
1,49	120,5	diméthyl 1-1 cyclohexane
1,52	221,7	cis-diméthyl 1-4 cyclohexane
1,81	132	éthylcyclohexane
2,09	110,6	toluène
2,28	146	cyclooctane
2,83	155,5	méthyl 1 éthyl 3 cyclohexane
3,42	138,4	p-xylène
3,77	164,7	triméthyl 1-3-5 benzène
4,19	144,4	o-xylène
4,33	174	n-décane
5,13	179	butylcyclohexane
8,25	198	tétraméthyl 1-2-3-5 benzène
11,0	215	diéthyl benzène

tableau 2 résultats obtenus par la méthode des indices de KOVATZ

2.2.2 - Détermination de l'indice d'octane

La littérature cite des méthodes rapides donnant une valeur approximative de l'indice d'octane, des tentatives de corrélation entre l'indice d'octane, et une constante diélectrique, ou avec des informations spectrales ont été faites avec succès, mais la majorité des travaux portent sur un essai de corrélation entre l'indice d'octane et la composition chimique du produit obtenu par analyse chromatographique .

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

$$NO = a_1 x_1 + a_2 x_2 \quad (I)$$

x_1 et x_2 sont les fractions volumiques de n-heptane et d'iso-octane dans le mélange

a_1 est nul : NO du n-heptane

a_2 est égal à 100 : NO d'iso-octane

L'équation (I) est généralisée pour des mélanges de n composés est donnée par la relation :

$$NO = \sum_{i=1}^n a_i X_i \quad (2)$$

X_i est la fraction volumique du composé i

a_i l'indice d'octane du composé i (donné par les tables)

Le tableau 3 donne l'indice d'octane des hydrocarbures et leur densité moyenne .

tableau 3

N° des groupes	densité moyenne	indice d'octane	principale classe des composés présents dans le groupe
I	0,5600	103,0	C ₄ isoparaffines et oléfines
2	0,5844	95,0	C ₄ n-paraffines
3	0,6000	85,5	C ₄ oléfines
4	0,6248	92,3	C ₅ isoparaffines
5	0,6557	90,0	C ₅ oléfines
6	0,6312	62,0	C ₅ n-paraffines
7	0,6540	92,0	C ₃ Oléfines et naphène, C ₆ oléfines et isoparaffines
8	0,6579	74,0	C ₆ isoparaffines
9	0,6910	98,0	C ₆ oléfines
10	0,6840	25,0	C ₆ n-paraffines
11	0,6780	93,0	C ₆ Oléfines et naphène, C ₇ oléfines et isoparaffines
12	0,8846	110,0	C ₆ aromatique
13	0,6780	93,0	C ₆ naphène, C ₇ oléfines, isoparaffines et naphène
14	0,6780	47,0	C ₇ isoparaffines
15	0,6915	75,0	C ₇ oléfines, naphènes et isoparaffines, C ₈ isoparaffines
16	0,6835	00,0	C ₇ n-paraffine
17	0,6935	73,0	C ₇ oléfines et naphènes, C ₈ isoparaffines
18	0,8719	120,0	C ₇ aromatique
19	0,6990	106,0	C ₈ isoparaffines
20	0,7021	25,0	C ₈ isoparaffines
21	0,7101	100,0	C ₇ et C ₈ naphènes, C ₉ isoparaffines
22	0,7068	00,0	C ₈ n-paraffines
23	0,7032	82,0	C ₉ oléfines, C ₈ et C ₉ naphènes C ₉ isoparaffines

24	0,8717	107,0	C ₈ aromatique
25	0,7000	85,0	C ₉ naphtènes et isoparaffines
26	0,8719	117,0	C ₈ aromatiques
27	0,7000	00,0	C ₉ isoparaffines et naphtènes
28	0,8848	100,0	C ₈ aromatique
29	0,7217	70,0	C ₉ naphtènes et n-paraffines
30	0,8900	90,0	C ₉ aromatiques, C ₁₀ isoparaffines, et naphtènes
31	0,8900	90,0	C ₉ et C ₁₀ aromatiques, C ₁₀ et C ₁₁ isoparaffines, et naphtènes

tableau 3 indice d'octane des hydrocarbures et leur densité moyenne

Exemple de détermination de l'indice d'octane par chromatographie du produit de cracking de l'expérience suivante :

conditions opératoires :

catalyseur : bentonite-HCl à 10 %

V.V.H. : I

température : 525 °C

durée du cracking : 30 mn

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4

N° du pic	% pds	V _i	NO _i	NO _i · V _i
1	4,201	5,927	98	580,8
2	7,581	12,106	0	0
3	8,414	9,706	120	1164,7
4	5,417	5,868	107	630,1
5	8,097	10,418	120	1250,2
6	6,604	7,994	107	855,4
7	5,948	7,519	95	714,4
8	4,929	5,697	90	512,7
9	7,444	9,308	98	912,2
10	4,258	4,704	90	423,4
11	8,163	8,389	98	822,2

$$V_T = 87,658$$

$$\sum_{i=1}^{11} V_i NO_i = 7866$$

$$NO = 7866 / 87,658 = 89,7$$

tableau 4 calcul de l'indice d'octane moyen du produit du cracking

2.2.3 - Calcul de la conversion

Nous avons défini la conversion totale de notre charge en produits de cracking, comme étant la somme des différences des pourcentages massiques obtenus par chromatographie entre le produit et la charge.

$$C = \sum_j (\% C_i - \% C_p)_j$$

ou C est la conversion totale, %C_i et %C_p sont respectivement les pourcentages massiques du chaque pic dans la charge et dans le produit. Le rendement en essence est calculé de la même manière, mais seulement pour les composés dont la température d'ébullition est comprise entre 36 et 220 °C.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX DU CRACKING

3.1 - Méthodologie

Les essais de cracking ont été effectués avec le fuel oil et le gas oil dans les conditions opératoires suivantes :

- débit d'hydrocarbure : de 30 à 90 cm³/h
- V.V.H. : de 1 à 3
- température du cracking : de 475 à 525 °C
- catalyseurs :
 - 1) Bentonite-HCl à 10% billes
 - 2) Bentonite-HCl à 10% extrudés
 - 3) Bentonite-HCl à 5% extrudés
 - 4) Bentonite-H₂SO₄ à 10% extrudés
 - 5) Bentonite-HNO₃ à 10% extrudé

Planing des expériences :

Pour chaque catalyseur cité ci-dessus nous avons effectué des expériences suivant la méthode de régression multiple, les paramètres intervenant sont : la température ; la V.V.H. ; la pression étant égale à pression atmosphérique pour tous les essais du cracking

N° d'essai	V.V.H.	Température du réacteur
1	1 min	475 min
2	1 min	525 max
3	2 moy	500 moy
4	3 max	475 min
5	3 max	525 max

tableau 5 essais du cracking effectués pour chaque catalyseur

3.2 - Description sommaire du dispositif experimental utilisé

Le système que nous avons utilisé au laboratoire de catalyse du département de genie chimique (figure 5), comporte deux reservoirs pour la charge d'alimentation reliés par des conduites métalliques à une pompe doseuse , qui assure l'écoulement de la charge vers un réacteur tubulaire, placé dans un four .

La sortie du réacteur est branchée à un réfrigérant, et les produits liquides sortant de celui-ci sont recueillis dans un erlen à la sortie duquel les gaz sont piégés dans un tube spécial trempé dans un dewar contenant de l'azote liquide .

- La pompe : c'est une pompe volumétrique fonctionnant par energie électrique, elle assure un débit constant qui peut être réglé . Comme ce débit dépend de la nature du liquide à transporter, il était nécessaire de faire un étalonnage pour chaque type de charge utilisé. (voir annexe)

- Le four : C'est un four tubulaire qui peut contenir deux tubes en parallèle , la chauffe est assurée par quatre résistances électriques placées en serie.

La température désirée peut être fixée dans un intervalle de zéro à 1600 °C, elle peut être atteinte rapidement .

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

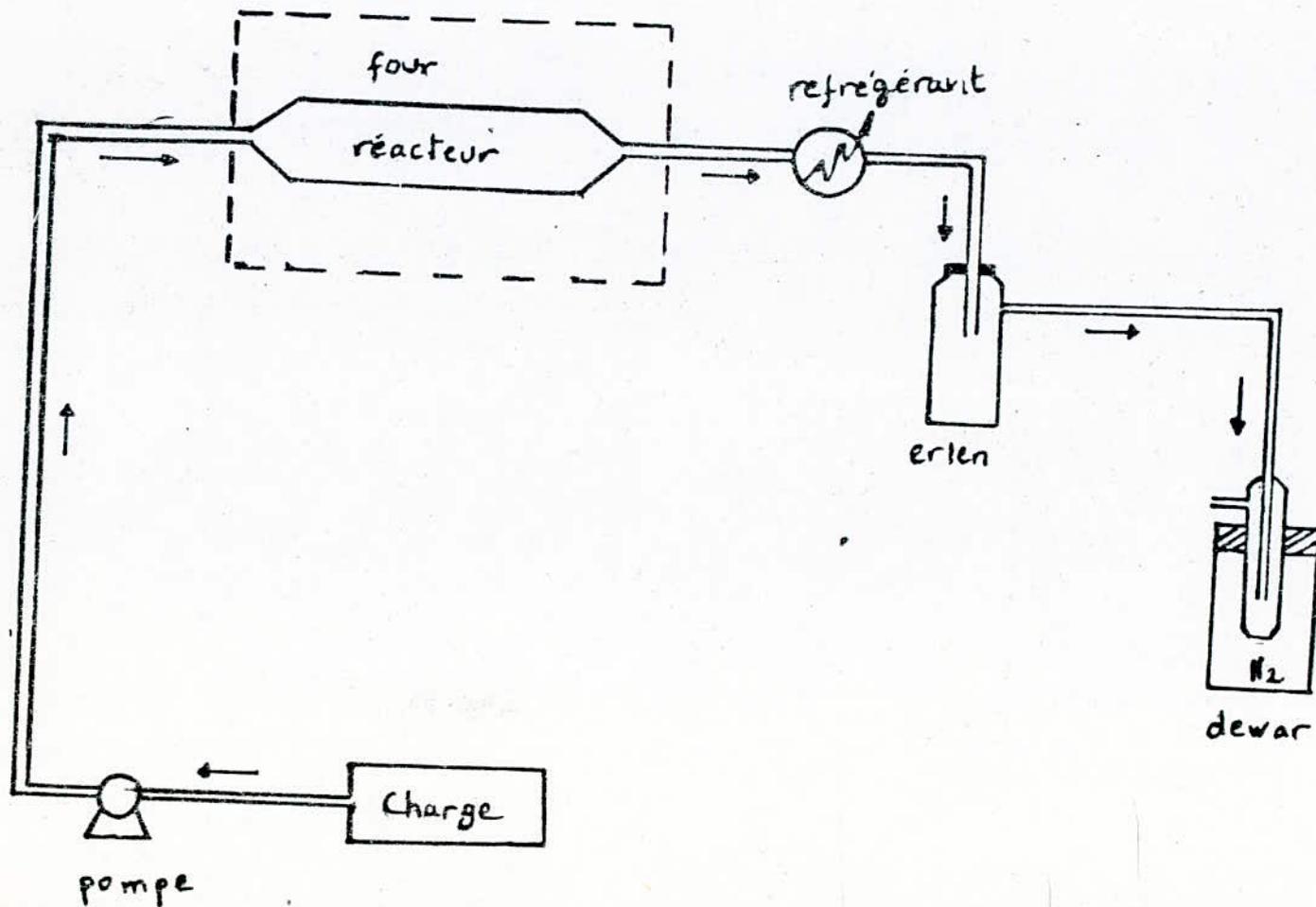
longueur : 0,39 m

diamètre interieur : 9 mm

épaisseur : 3mm

volume : 93 cm³

fig 5 : dispositif expérimentale utilisé



Le remplissage du réacteur se fait par le catalyseur et le support inerte qui est la pierre ponce suivant le schéma suivant :



zone I zone 2 zone 3

- zone I : 31 cm^3 de support inerte (pierre ponce)
- zone 2 : 31 cm^3 de support inerte + 5g de catalyseur
- zone 3 : 31 cm^3 de support inerte

3.3 - Calcul du bilan de matière

Nous avons effectué le calcul de bilan de matière des essais de craquage en ne considérant que les produits liquides; sans les gaz.

1 - Le flacon des produits est pesé avant et après l'essai et la différence du poids nous donne la masse du produit liquide obtenu.

2 - Nous calculons la masse de la charge d'alimentation à l'aide de la relation : $m = D \cdot t$
ou D est le débit massique d'alimentation, t la durée du craquage

3 - La masse du coke des gaz et des pertes est obtenue par la différence entre la masse d'alimentation et la masse du produit liquide pendant la durée du craquage .

Remarque : Nous n'avons pas déterminé de même la masse du coke déposé sur le catalyseur et le support, à cause de la difficulté de faire

sortir ces dernier du réacteur, avant de bruler le résidu du craquage qui reste dans le réacteur .

Le tableau suivant représente les résultats du calcul du bilan de matière pour l'essai du craquage sur catalyseur bentonite-HCl à 10%,

V.V.H. (h ⁻¹)	T(°C)	durée du craquing (mn)	masse du prod. liq (g)	masse de fuel(g)	gaz + pertes (%)
I	475	30	13,66	13,18	3,4
I	525	30	13,66	12,77	6,4
2	500	30	27,31	26,85	1,7
3	475	30	40,97	40,20	1,9
3	525	30	40,98	40,11	2,1

tableau 6

D'après ces bilans il s'avère que la quantité de gaz produite au cours de la réaction est faible ce qui nous permet de ne pas en tenir compte dans la suite de nos investigations.

Cependant pour avoir une idée de la composition de ce gaz nous les avons recueillis et avons tenté de les analyser.

Si l'azote liquide nous a permis de récupérer les gaz issus du cracking, les conditions opératoires d'analyse ne nous donnent pas une bonne séparation malgré qu'on ait travaillé à température ambiante et que le débit du gaz vecteur ait été faible, tout ceci peut s'expliquer par le manque de colonne adaptée à l'analyse des gaz, de même l'identification par le temps de rétention devient approximative.

3.4 - Comparaison des produits de cacking par la méthode n.d.p.a.

Dans le but d'avoir une idée sur la composition globale de chaque produit de craquage à différentes conditions opératoires nous avons appliqué la méthode empirique n.d.p.a.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableau 7 et 8

nature	% C _A	% C _N	% C _P
gas oil	11,7	30	58,3
produit de craquage thermique	10,5	28,2	61,3
produit de craquage catalytique (catalyseur B-HCl à 10%)	7,5	18,2	74,3

tableau 7 résultats du cracking d'une charge gas oil

nature	% C _A	% C _N	% C _P
Fuel oil	58,5	25,4	16,1
produit de craquage catalytique (catalyseur B-HCl à 10%)	26,4	6,6	67
produit de craquage catalytique (cat. B-H ₂ SO ₄ à 10%)	29	2,6	68,4
produit de craquage catalytique (cat. B-HNO ₃ à 10%)	23,2	7,5	69,3

tableau 8 résultats du cracking d'une charge fuel oil

Remarque : Pour la détermination de la composition du Fuel oil nous avons appliqué la méthode empirique 'n.d.M.', car la détermination du point d'aniline est difficile, du fait de la couleur sombre du Fuel oil.

On obtient moins d'aromatiques pour le cracking, mais leur température d'ébullition est plus faible, ils peuvent faire partie des essences dont le but est d'augmenter le rendement et l'indice d'octane. Tandis que la présence des paraffines dans les produits de cracking devient plus importante.

Il est à remarquer que les méthodes n.d.M. et n.d.pa. ne permettent pas de dissocier paraffines et oléfinés ; d'où l'imprécision de ces méthodes qui seront complétés par la suite à l'aide d'une analyse chromatographique fine.

3.5 - INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LES PERFORMANCES DU CRACKING

3.5.1 - Nature du cracking

Suivant que le cracking se fait sous l'effet de la température ou en présence de catalyseur, on parlera respectivement de cracking thermique ou de cracking catalytique.

Nous avons réalisé expérimentalement les deux types de cracking afin de delimitier le rôle du catalyseur ;

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- charge : Gas oil
- température du cracking : 475 °C
- débit d'hydrocarbure : 30 cm³/H
- catalyseur : B-HCl 10%
- durée du cracking : 30 mn

Les résultats sont regroupés dans le tableau 9 .

Nature du cracking	Cracking thermique	Cracking catalytique
Rendement en essence (%)	20,2	25
Rendement totale (%)	33	42,2
Fraction essence		
% C _A	73,6	69,7
% C _P	5,9	11,9
% C _N	17,1	18,4
% C _O	3,4	-
Indice d'octane	75	82

tableau 9 Influence de la nature du cracking

Commentaire : D'après les résultats nous pouvons dire que le cracking catalytique assure une meilleure conversion totale et un rendement en essence plus élevé avec un meilleur indice d'octane que ceux du craquage thermique ;

Tout ceci indique le rôle important joué par le catalyseur dans l'amélioration du procédé du cracking .

3.5.2 - Influence de la nature de la charge

Nous avons choisi de travailler avec des charges telles que Gas oil et Fuel oil, dans le but de valoriser ces charges moyenne et lourde. D'autre part l'étude comparative de ces deux charges peut s'avérer intéressante .

Les essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

température du cracking : 475 °C

V.V.H : I

catalyseur : B-HCl 10%

durée du cracking : 30 mn

Les résultats sont donnés par le tableau 10

Charge	Fuel oil	Gas oil
Rendement en essence (%)	53,4	25
Rendement total (%)	86,2	42,2
Fraction essence :		
% C _A	65,6	69,7
% C _P	15,7	11,9
% C _N	15,4	18,4
% C _O	3,3	-
Indice d'octane	90,2	82,4

tableau 10 : Influence de la charge

Commentaire : Ce tableau montre que selon la matière première le rendement en essence varie, ce rendement augmente au fur et à mesure que la fraction est plus lourde ; donc le cracking catalytique des fractions lourdes permet d'obtenir de meilleur rendement en essence qu'avec un distillat léger.

D'autre part l'indice d'octane est meilleur pour les produits issus du cracking du Fuel que pour ceux issus du cracking de Gas oil. La différence entre les deux produits se situant au niveau des isoparaffines beaucoup plus nombreuses dans le cas du Fuel oil. Tout ceci nous porte à choisir dans nos expériences ultérieures le Fuel oil comme charge principale du cracking catalytique .

3.5.3 - Influence de la température et de la V.V.H.

La température et la V.V.H. sont deux paramètres importants en cracking catalytique

Nous avons donc procédé à l'étude préalable de ces deux paramètres. Les résultats sont donnés par les tableaux II et I2 pour une charge de fuel oil

a - température :

Les conditions opératoires :

catalyseur : B-HCl 10%

V.V.H. : 3

durée du cracking : 30 mn

(°C)			
Température du cracking	475	500	525
Rendement en essence (%)	43,2	47,2	49,8
Rendement total (%)	83,8	77,2	72,6
Fraction essence			
% C _A	44,7	40,6	35,1
% C _P	-	2,3	5,9
% C _N	55,3	49,2	46,1
% C _O	-	7,8	12,9
Indice d'octane	89,8	86,1	84,4

tableau II Influence de la température sur le cracking

b - La V.V.H.

Les conditions opératoires :

catalyseur : B-HCl 10%

température du cracking : 525 °C

durée du cracking : 30 mn

V.V.H.	I	2	3
Rendement en essence (%)	54	51,7	49,8
Rendement total (%)	85	78,2	72,6
Fraction essence			
% C _A	43,1	41,6	35,1
% C _P	9,7	6,8	5,9
% C _N	41,1	44,3	46,2
% C _O	5,4	7,3	12,9
Indice d'octane	89,7	87	84,4

tableau I2 Influence de la V.V.H. sur le cracking

Commentaire : D'après ces résultats il ressort que les conditions optimales de travail sont une température de 475 °C et une V.V.H. de 1 h⁻¹.

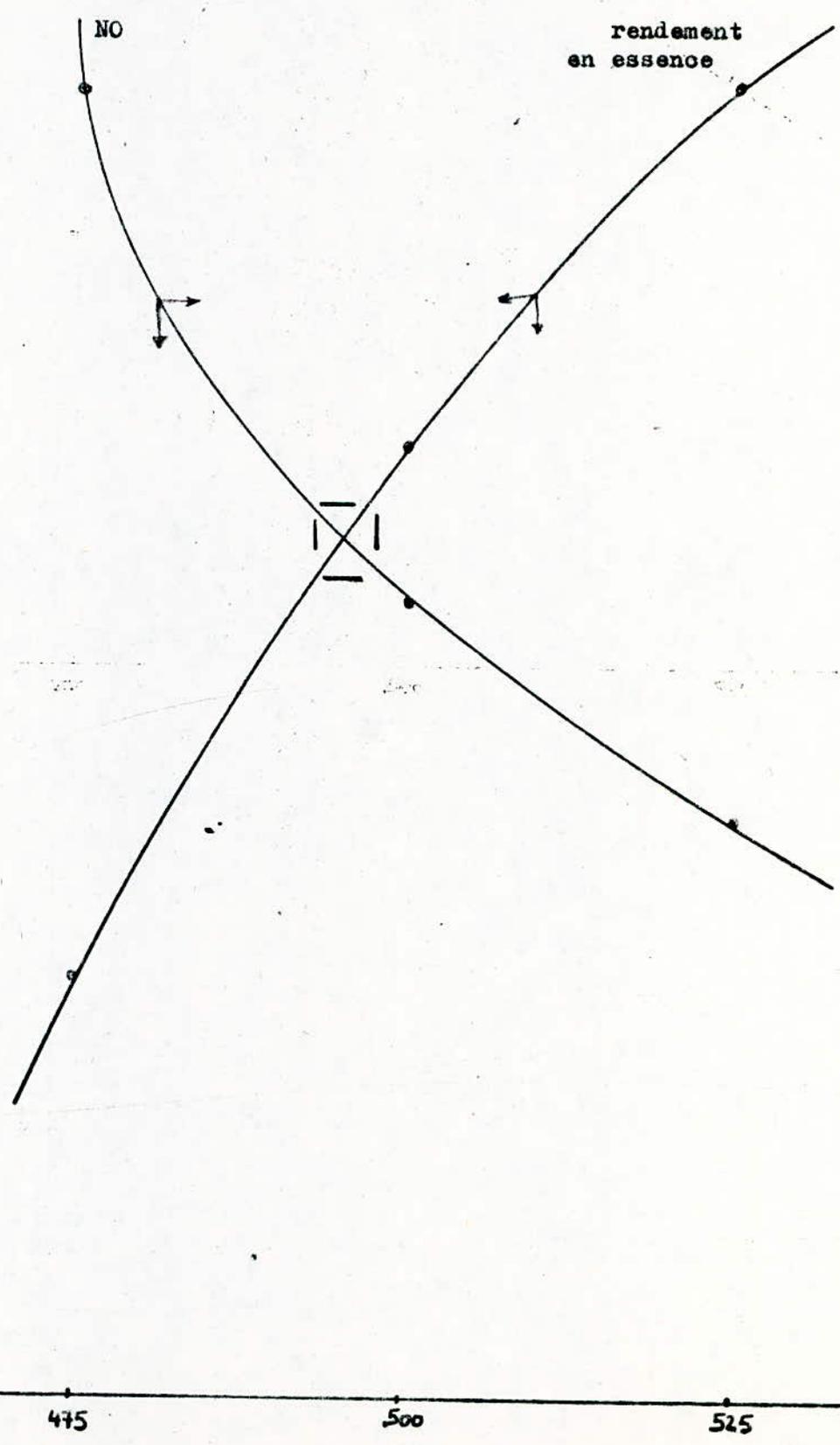
Le fait de limiter la température à 475 °C (P = 43,2 % ; NO = 89,2) apparemment en contradiction avec la théorie s'explique par le fait qu'à plus haute température on favorise aussi bien la formation des composés recherchés (fraction essence) que celle de sous produits tels que gaz et surtout le coke lequel conduit à un empoisonnement du catalyseur .

On peut cependant travailler à un optimum de rendement et de NO si on travaille à 495 °C ce qui menerait à un rendement plus élevé P = 46,5 % mais avec un NO = 86,5 un peut plus faible comme le montre la figure 6 .

figure 6 : Rendement en essence et indice d'octane en fonction de la température pour le cracking catalytique

rendement en essence

rendement en essence



85

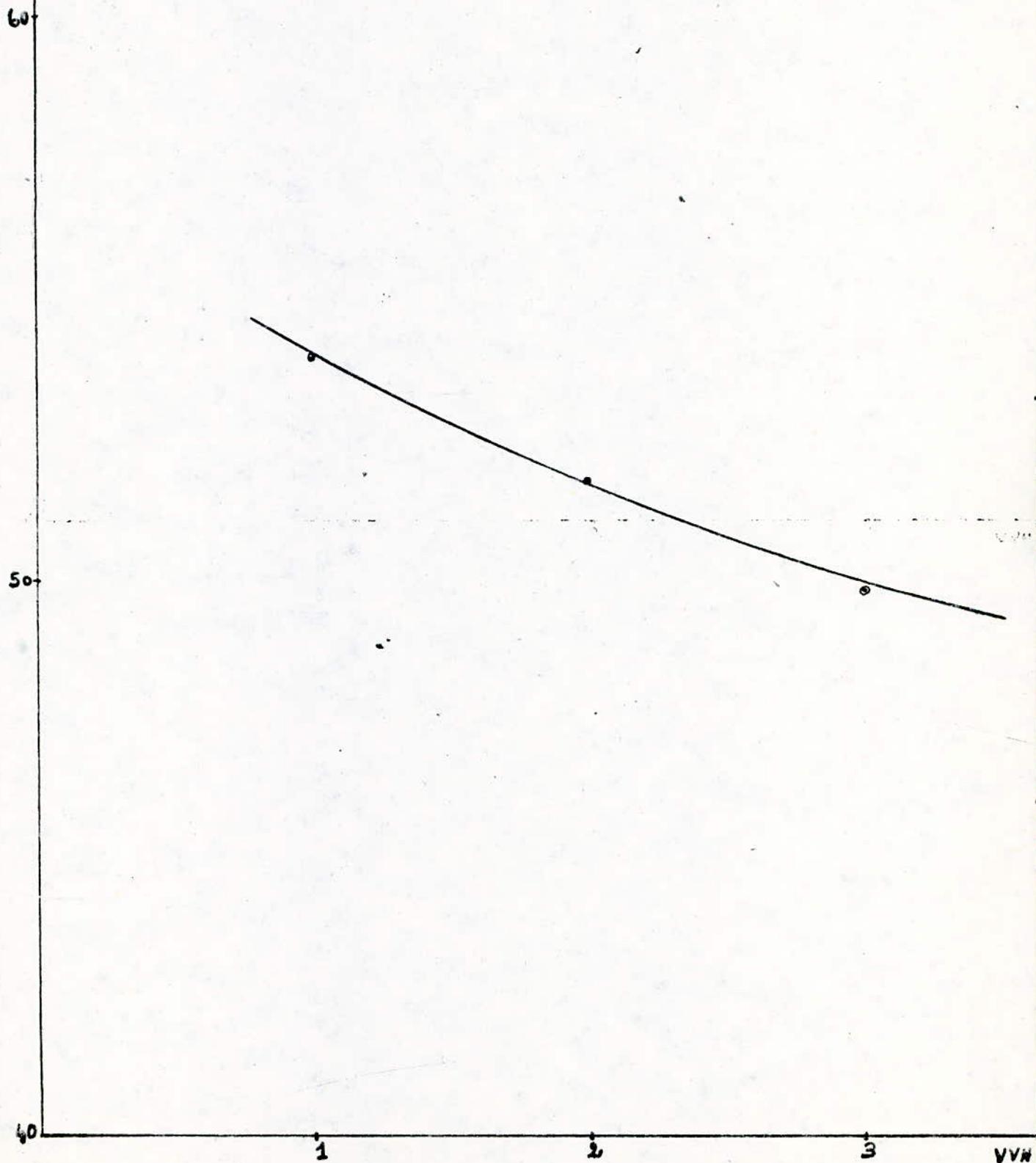
90

85

T

Rendement en
essence

figure 7 : Rendement en essence en fonction de la
V.V.H.



3.5.4 - Influence de la nature de l'acide utilisé pour l'activation

Les catalyseurs utilisés au cours de nos expériences sont à base de bentonite activée par traitement acide .

Nous avons effectué plusieurs essais de craquage avec des catalyseurs activés avec différents acides HCl ; H₂SO₄ ; et HNO₃ dans le but de comparer l'efficacité de ces différents acides.

Les résultats sont regroupés dans le tableau I3

Les conditions opératoires :

catalyseur : B-HCl 10%

température du cracking : 475 °C

V.V.H. : I

durée du cracking : 30 mn

charge : fuel oil

Nature d'acide	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
Rendement en essence (%)	53,4	36,6	30,2
Rendement total (%)	86,2	83,9	77,3
Fraction essence			
% C _A	65,6	57,7	48,2
% C _P	15,7	10,6	9,2
% C _N	15,4	22,8	30,1
% C _O	3,3	8,7	12,5
Indice d'octane	90,2	86,3	84,2

tableau I3 Influence de la nature de l'acide utilisé pour l'activation de la bentonite

Commentaire : On constate d'après ces résultats une différence du comportement de ces catalyseurs vis à vis du cracking . Le catalyseur traité à l'acide chlorhydrique semble être le plus performant qu'il donne un meilleur rendement total , un meilleur rendement en essence , et aussi un meilleur indice d'octane de la fraction essence .

3.5.5 - Influence de la concentration de l'acide

Pour étudier l'effet de la concentration de l'acide d'activation nous avons effectué des essais sur des catalyseurs activés à l'aide de solutions à différentes concentrations .

Les conditions opératoires sont les suivantes :

V.V.H : I

température du cracking : 525 °C

durée du cracking : 30 mn

catalyseur : bentonite activée par HCl

charge : fuel oil

% de la solution d'acide	5	10
Rendement en essence (%)	49,1	54
Rendement total (%)	52,8	85
Fraction essence		
% C _A	34,7	43,1
% C _P	11,3	9,7
% C _N	44	41,1
% C _O	9,9	5,4
Indice d'octane	85	89,7

tableau I4 Influence de la concentration de l'acide

Commentaire : Nous remarquons que le rendement total augmente avec la concentration de l'acide, l'indice d'octane suit la même évolution du fait que la fraction essence a un meilleur pourcentage en aromatiques.

La question qui se pose est de savoir si l'on a atteint l'optimum d'activité avec une solution à 10% HCl. Autrement dit s'il est possible d'améliorer les performances du catalyseur en utilisant des solutions d'acides plus concentrées.

3.5.6 - Influence de la forme de catalyseur

En dernier lieu nous avons jugé utile d'étudier l'influence de la forme du catalyseur sur les résultats du cracking catalytique. Nous avons effectué des expériences sur des catalyseurs de deux formes différentes : extrudés (1 mm de diamètre et de 3 à 5 mm de longueur) et billes (de 1 à 2 mm de diamètre)

Les conditions opératoires sont les suivantes

V.V.H. : I

catalyseur : B-HCl 10%

température du cracking : 525 °C

durée du cracking : 30 mn

charge : fuel oil

Forme du catalyseur	bille	extrudé
Rendement en essence (%)	63,8	54
Rendement total (%)	89,3	85
Fraction essence		
% C _A	20,6	43,1
% C _P	-	9,7
% C _N	68,0	41,1
% C _O	11,1	5,4
Indice d'octane	78	89,7

tableau 15 Influence de la forme du catalyseur

Commentaire : Les résultats trouvés sont notablement différents dans le premier cas nous avons de meilleurs rendement , dans le second un meilleur indice d'octane de la fraction essence .

Il reste à expliquer ces différences qui seraient dues non seulement à la forme mais aussi à la dimension des grains du catalyseur .

4 - ETUDE CINÉTIQUE

Le cracking catalytique des hydrocarbures implique un schéma réactionnel global d'une grande complexité. Nous avons envisagé en premier lieu d'étudier le comportement des grandes familles d'hydrocarbures en prenant trois composés différents - triméthylbenzène 1,3,5 ; cycloheptane ; n-pentane - appartenant chacun à une famille différente. Pour chaque composé nous avons étudié l'évolution de sa concentration avec le temps durant le cacking tableau I6

temps (mn)	concentration (mole/cm ³). 10 ⁵		
	n-heptane	cycloheptane	triméthyl 1,3,5 benzène
0	62	0	85,5
3	52,5	23	73,2
8	42,1	49,2	58,5
18	31,4	80,1	44
28	71,3	95,3	41,2
38	99,3	99,1	41,8
48	26	86,5	39

tableau I6 évolution de la concentration de trois composés durant le cracking (cat. B-HCl 10% ; T=475 ; V.V.H = 1)

A partir de ces données brutes de cinétique nous avons déterminé la loi de vitesse qui suit chaque composé

a - triméthyl 1,3,5 benzène :

La loi de vitesse la plus simple correspond à une réaction du premier ordre

... d'arriver à la valeur de la constante de vitesse graphiquement.

$$- \frac{d(A)}{dt} = K(A)$$

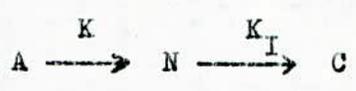
ceci se transforme en $-\frac{1}{(A)} d(A) = K dt$
 d'où on tire la valeur de la constante de vitesse graphiquement.

$$K = \frac{dC}{C dt} = \text{constante} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{mn}$$

En conclusion la loi de vitesse qui régit l'évolution de la concentration de ce composé correspond à une réaction du premier ordre . (figure8)

b - cycloheptane :

A partir de l'allure de la concentration en fonction du temps (figure9) nous pouvons prévoir des réactions consécutives qui se font avec formation d'un intermédiaire comme dans l'enchaînement suivant :



nous pouvons obtenir les caractéristiques de ces types de réactions en posant les equations de vitesse pour la formation et la disparition des trois espèces comme le montre la figure ci-dessous :

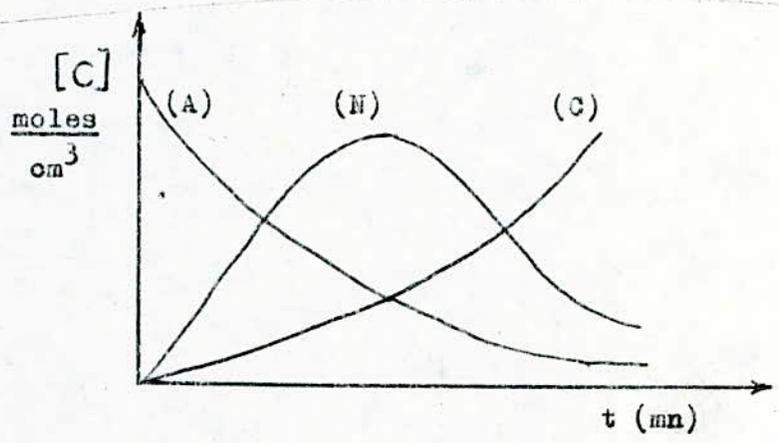
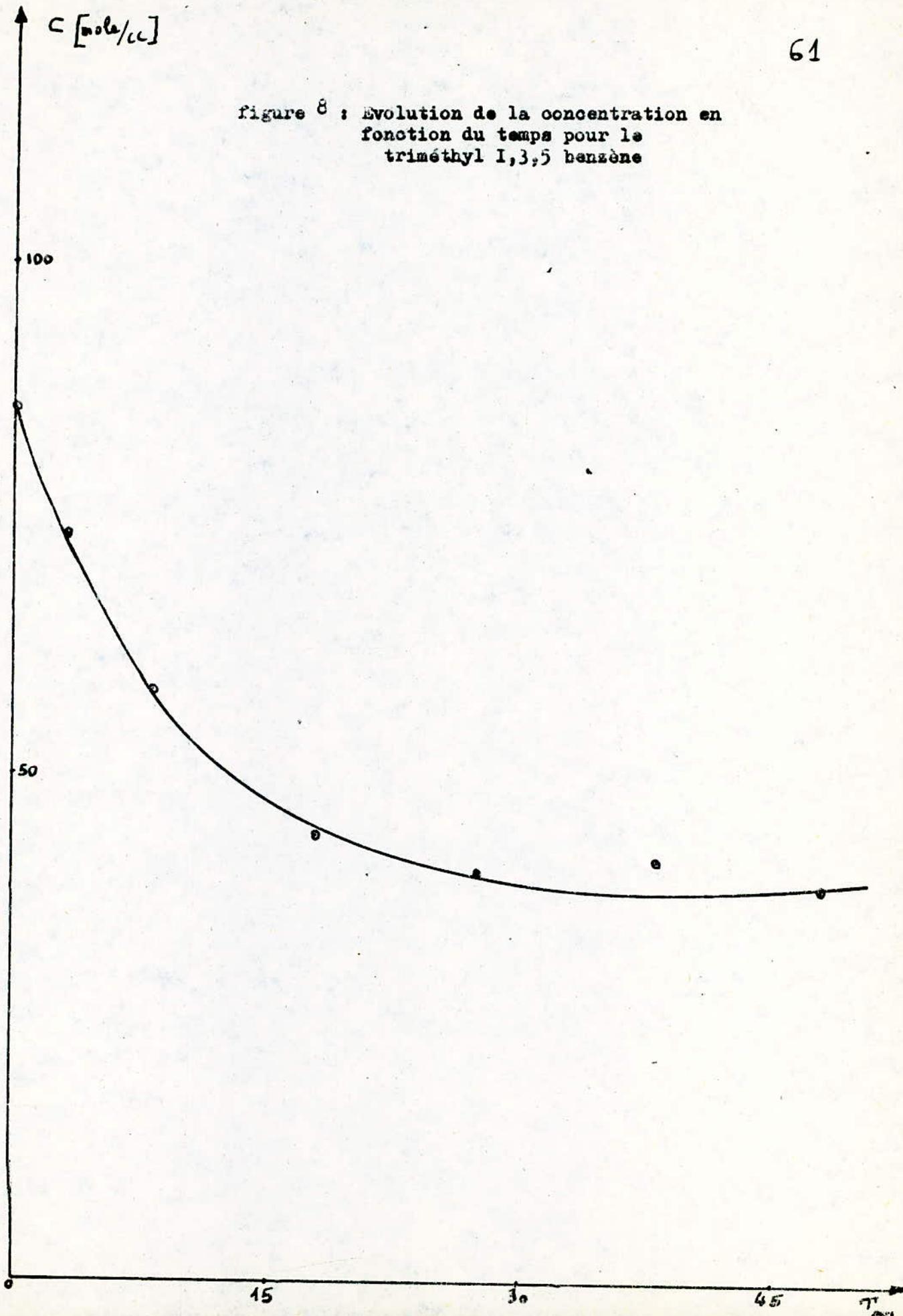


figure 8 : Evolution de la concentration en
fonction du temps pour le
triméthyl 1,3,5 benzène



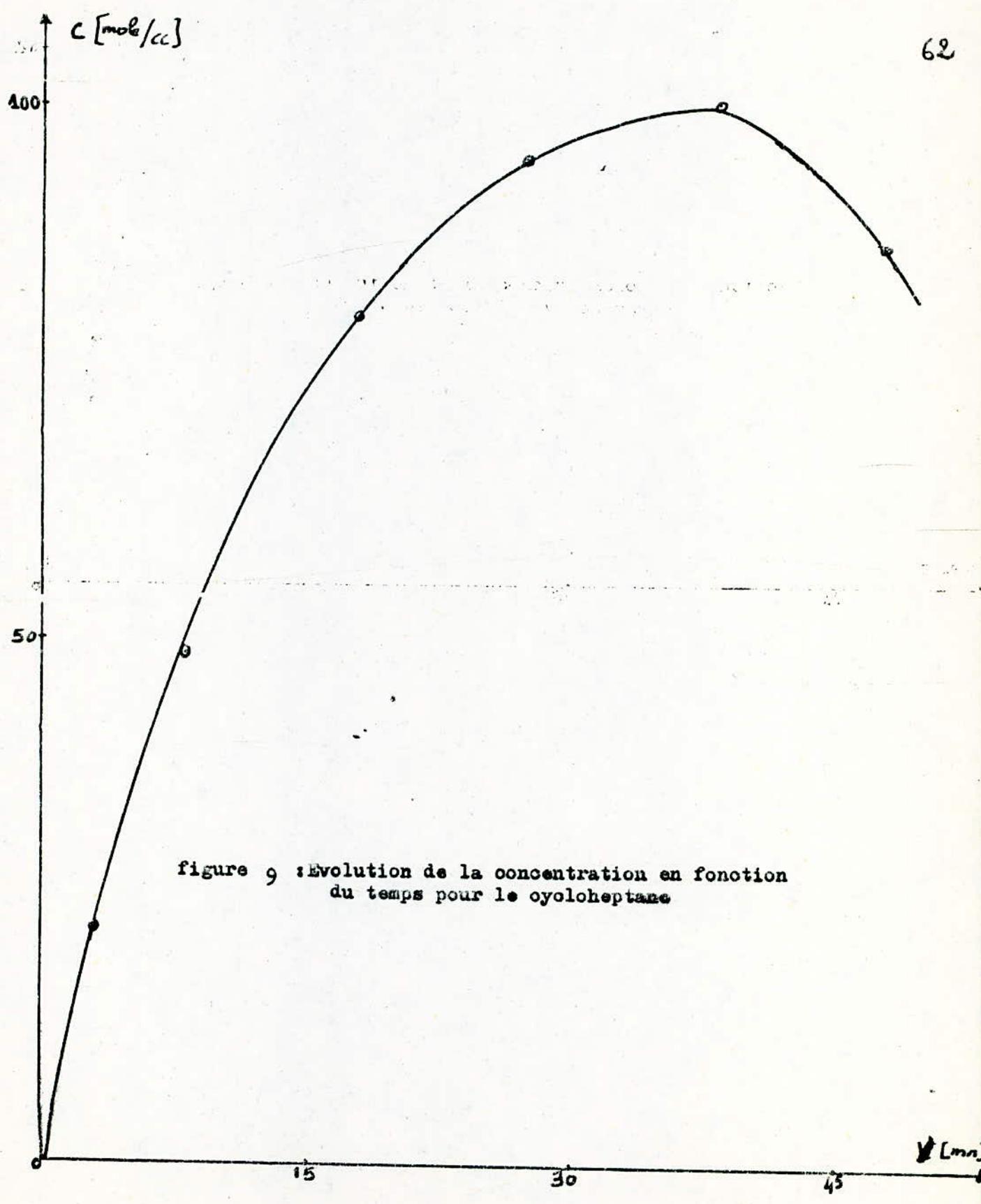


figure 9 : Evolution de la concentration en fonction du temps pour le cycloheptane

(A) disparaît à la vitesse : $d(A)/dt = -K(A)$ (1)

L'intermédiaire N dans notre cas le cycloheptane est formé lorsque A disparaît en donnant N qui à son tour disparaît pour donner C :

$$d(N)/dt = K(A) - K_I(N) \dots\dots(2)$$

et enfin C se forme par la destruction d'ordre un de N :

$$d(C)/dt = K_I(N) \dots\dots(3)$$

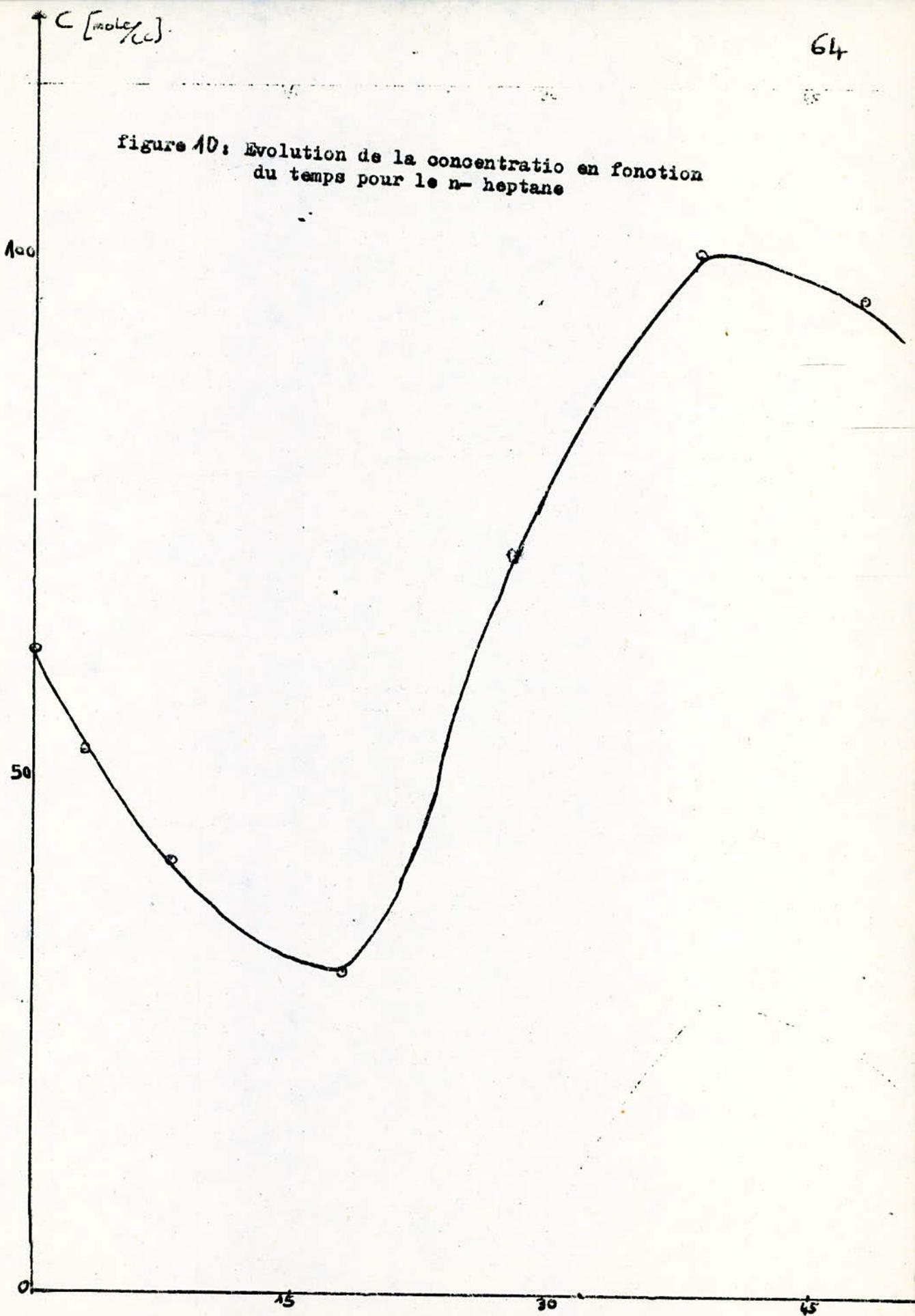
En conclusion, le cycloheptane est un produit intermédiaire entre un réactif A qui disparaît et un produit C qui se forme, ceci étant en accord avec l'allure de la figure .

c - n-heptane :

On remarque d'après la figure 10 que la concentration du n-heptane décroît pendant les dix huit premières minutes puis croît avant de décroître de nouveau à partir de la 38^{ème} minute.

On peut donc conclure que le n-heptane est détruit pour donner d'autres composés tandis qu'il se forme dans un autre intervalle du temps .

figure 10: Evolution de la concentration en fonction du temps pour le n- heptane



CONCLUSION

Le travail que nous avons entrepris avait pour but principal d'étudier les performances de catalyseurs à base de bentonite algérienne, dans les réactions de cracking catalytique. L'influence de différents paramètres de préparation et de réaction : nature et concentration de l'acide, température, vitesse spatiale nature de la charge, forme du catalyseur a été observée au moyen de méthodes d'analyse et de calcul chromatographie en phase gazeuse, ~~essais~~ pétroliers, méthodes n.d.PA et n.d.M, calcul d'indice d'octane ...

Nos résultats montrent tout d'abord un meilleur rendement pour le cracking catalytique de fuel oil comparé à celui de gas-oil. D'autre part les indices d'octane des essences obtenues dans le premier cas sont meilleurs. Il est à noter la tendance ^{aromatique} ~~naphténique~~ du fuel oil traité, et chose à priori suprenante, le cracking catalytique ne diminue pas la teneur en paraffines, tout en améliorant le rendement en essence et l'indice d'octane de celle-ci. De plus il semble que le fuel oil donne peu d'oléfines par cracking. L'explications que l'on peut donner à ces observations serait que les catalyseurs acides utilisés favorisent l'isomérisation des paraffines normales en isoparaffines, les aromatiques et les naphtènes restent peu transformés si ce n'est pas désalkylation. L'étude de l'effet de la nature et de la concentration de l'acide a montré une meilleure activité catalytique pour les catalyseurs préparés à l'aide d'acide chlorhydrique et dont la concentration était maximale.

Enfin nous avons tenté d'élucider la cinétique des réactions mises en jeu au cours du cracking.

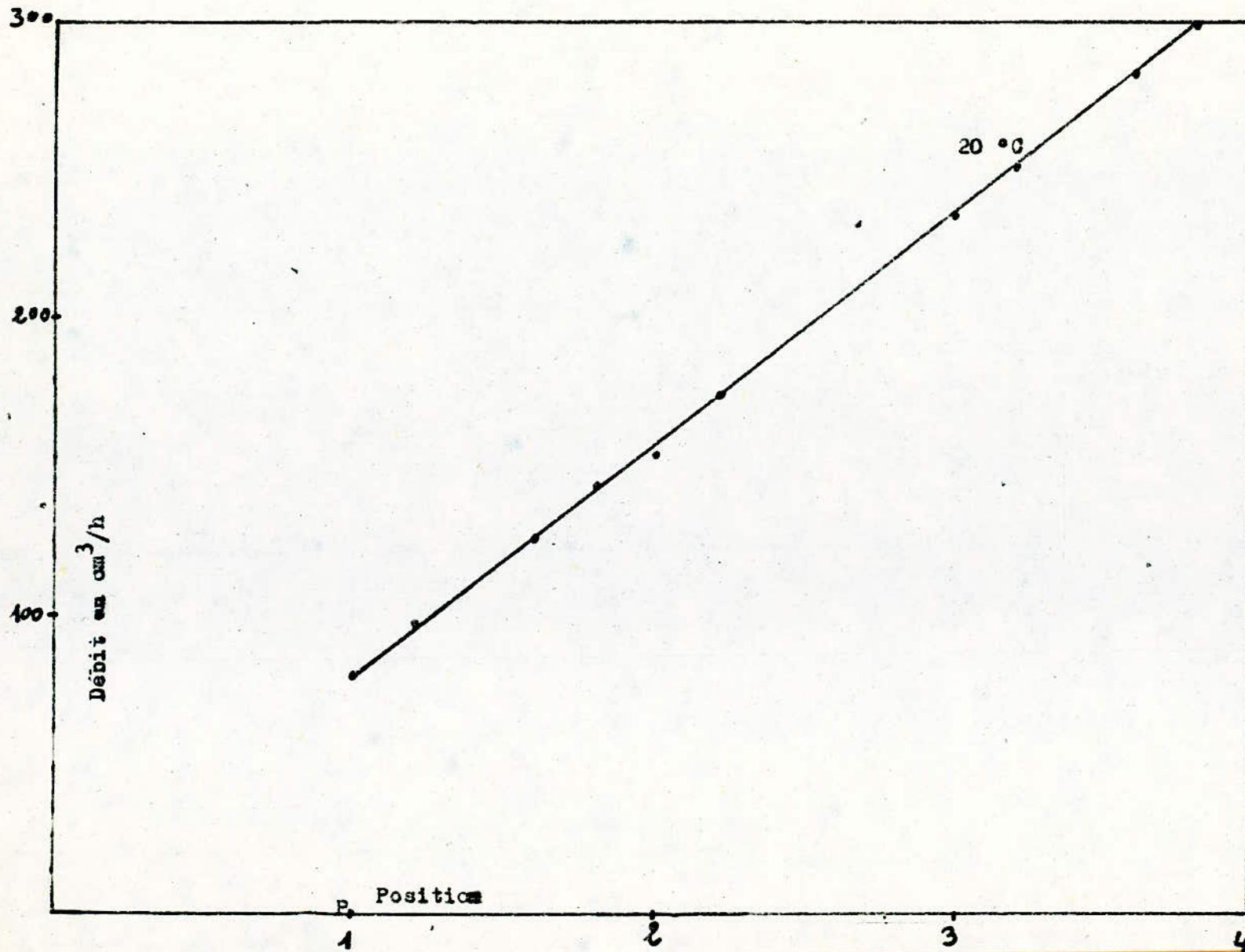
L'intérêt de ce travail a été démontrer qu'à partir de méthodes simples de préparation et d'investigation il est possible de mettre au point un cracking catalytique permettant de valoriser

une fraction lourde issue du pétrole brut. Le point noir reste cependant le cokage du catalyseur qui est rapide et limite la durée de son utilisation à une demi-heure pour palier à cet inconvénient il serait souhaitable de procéder à des régénérations, par traitement sous air à haute température, alternées avec les périodes de réaction . L'autre solution consistait à opérer sous pression d'hydrogène, dans ce cas ça serait de l'hydrocracking .

ANNEXE

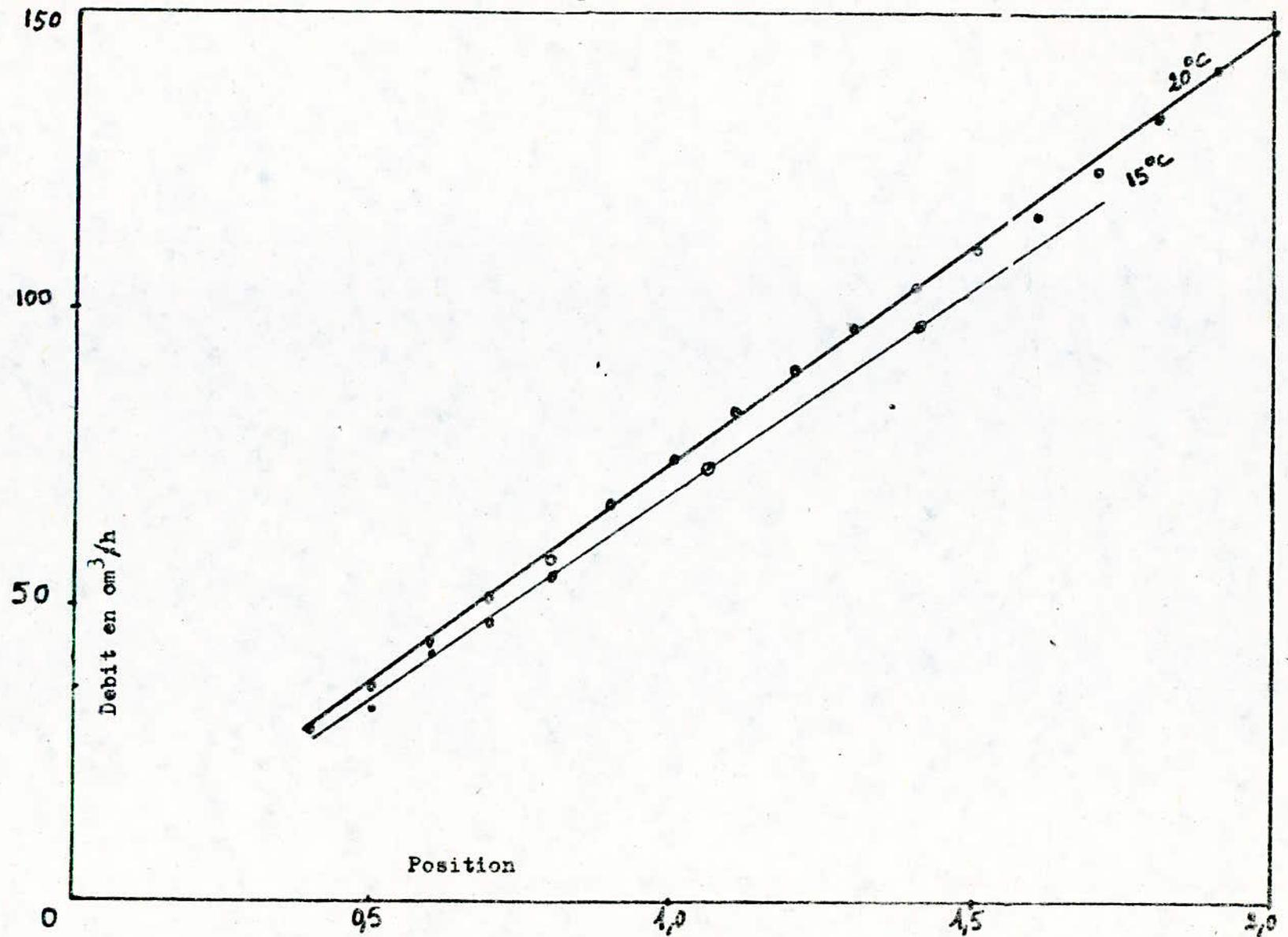
ANNEXE

figure I



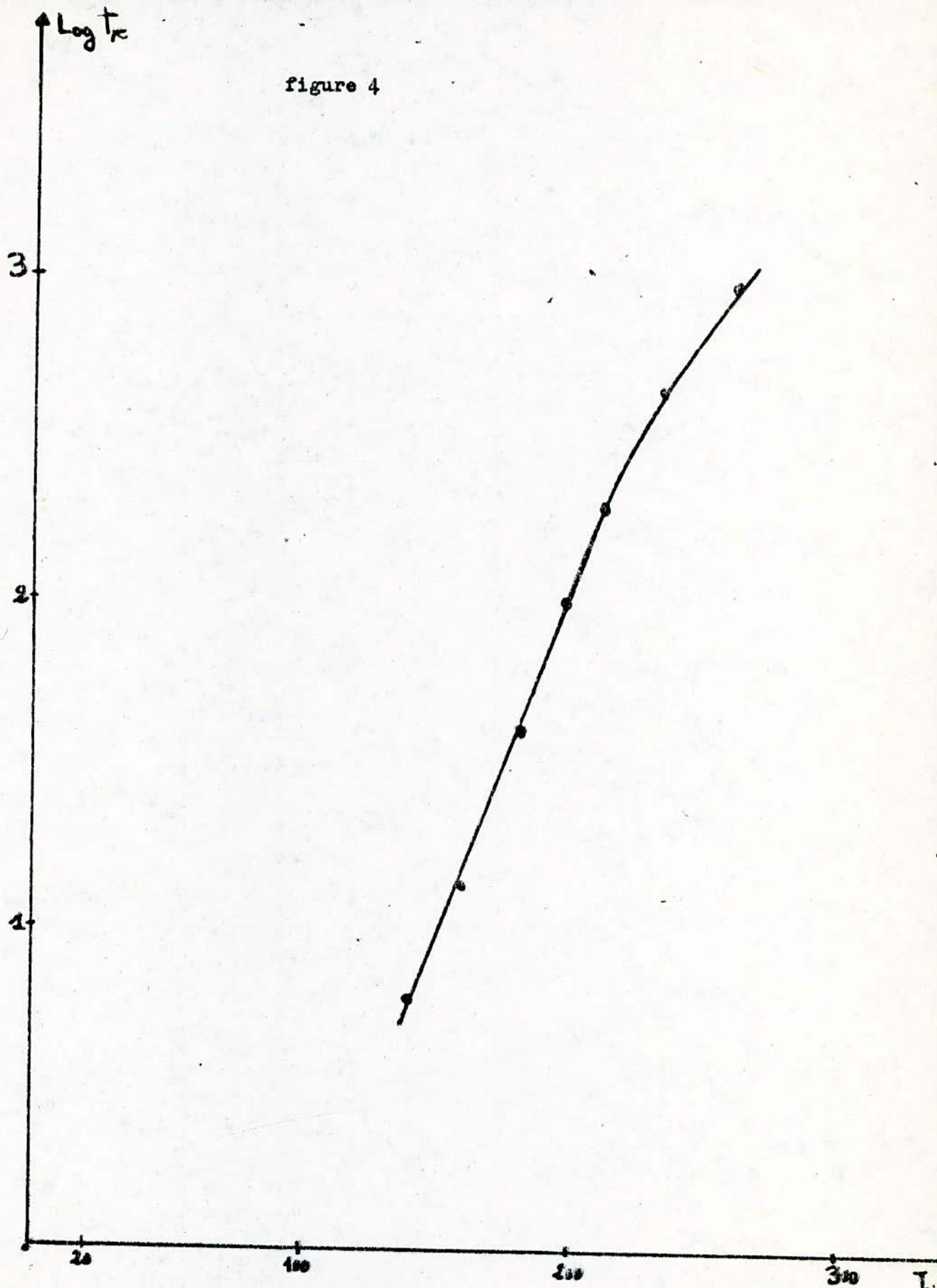
courbe d'étalonnage de la pompe (charge : gasoil)

figure 2



courbe d'étalonnage de la pompe (charge : fuel oil)

figure 4



courbe donnant $\log t_R$ en fonction de la température
d'ébullition (en programmation de température)

$\log t_R$

figure 3

3

2

1

C₁

C₂

C₃

C₄

C₅

C₆

C₇

C₈

C₉

C₁₀

C₁₁

C₁₂

C₁₃

C₁₄

C₁₅

C₁₆

C₁₇

C₁₈

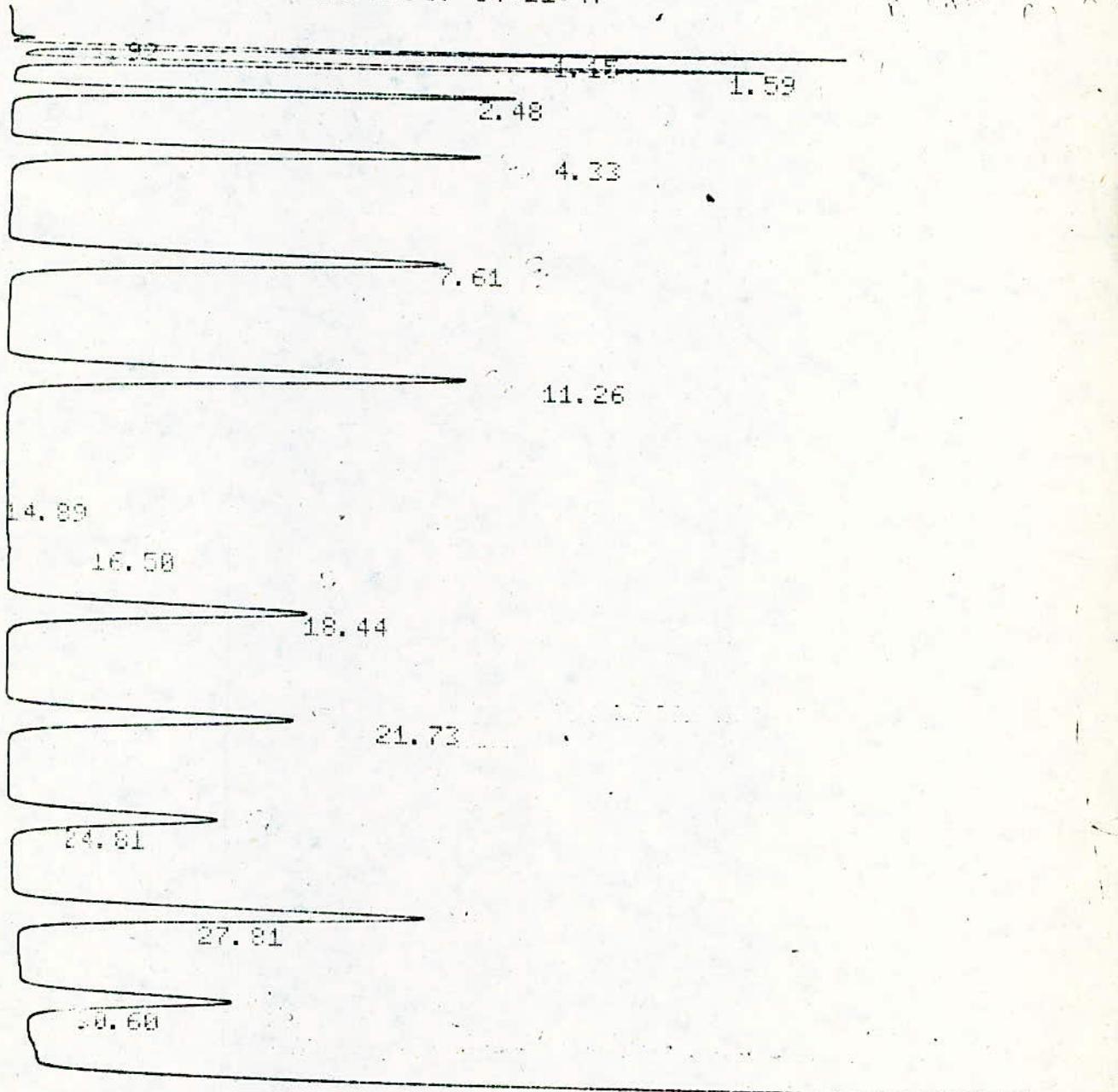
courbe donnant $\log t_R$ en fonction du nombre d'atomes de carbone
(en programmation de température)

1030PT EVAL:
PT= 312.
1014PT EVAL:
PT= 29.
1012 1012 1011PT EVAL:
PT= 12.
RT= 153:
1012PT EVAL:
PT= 12.

VI

CHANNEL A INJECT 26.12.87 04:11:47

V. P. ...



33.70

normales paraffines (étalons)

26.12.87 04:11:47

CH= "R" PS=

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 10	INDEX 10
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.061	0.92	3135 02
2	2.319	1.15	118931 02
3	3.032	1.59	150450 03
4	3.25	2.48	166678 01
5	5.309	4.22	272255 01
6	6.203	7.61	318892 01
7	6.692	11.26	342166 01
8	0.015	14.69	766 01
9	0.051	16.5	2632 01
10	4.243	18.44	222695 01
11	4.122	21.73	211371 01
12	3.027	24.01	155280 02
13	5.947	27.01	304353 02
14	3.042	30.6	156001 02
15	52.586	33.7	2696603 03
TOTAL	100.		5127968

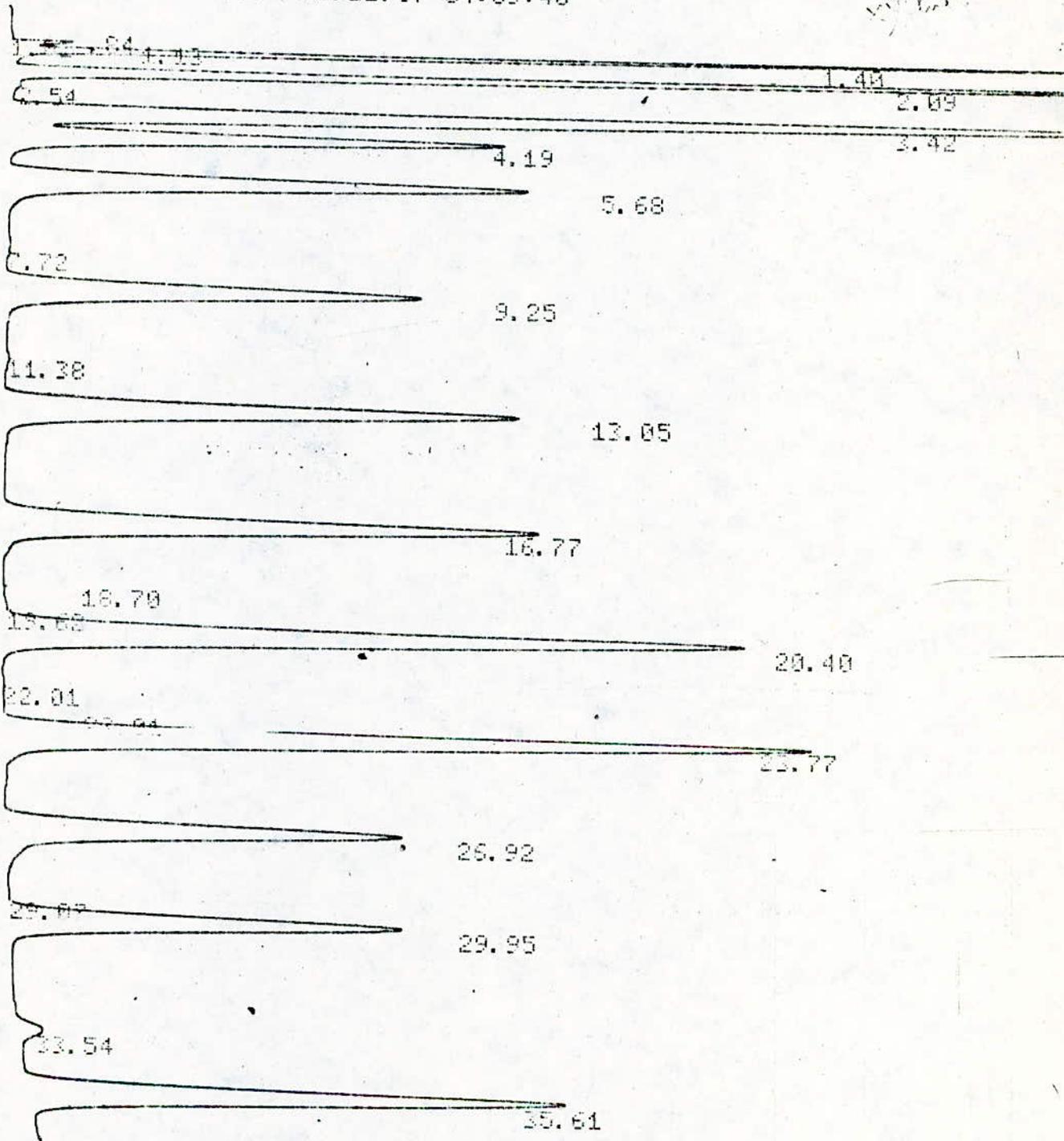
normales paraffines (étalons)

V

Serie

1011PT EVAL:
PT= 12.
1011PT EVAL:
PT= 12.

CHANNEL A INJECT 26.12.87 04:59:40



aromatiques (étalons)

V

26.12.87 04:59:40

CH= "R" PS=

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 11	INDEX 11	
PEAK#	AREA%	RT	AREA	GC
1	0.004	0.84	220	02
2	0.000	1.01	331	02
3	0.216	1.13	12664	02
4	3.503	1.4	205784	02
5	6.426	2.09	377547	02
6	0.064	2.54	3755	02
7	11.506	3.42	675984	02
8	5.451	4.19	320253	02
9	7.12	5.68	418326	03
10	0.06	7.72	3501	01
11	5.875	9.25	345159	01
12	0.051	11.38	3015	01
13	7.64	13.05	448883	01
14	8.288	16.77	486912	08
15	0.019	18.7	1102	06
16	0.009	19.62	515	06
17	11.094	20.4	651774	02
18	0.021	22.01	1244	02
19	0.016	23.01	945	02
20	12.318	23.77	723724	03
21	6.173	26.92	362684	08
22	0.005	29.07	301	06
23	5.828	29.95	342381	03
24	0.286	33.54	16814	02
25	8.024	35.61	471407	03
TOTAL	100.		5875225	

Benzene
 Toluene
 Xylène
 Oxytène
 Ethyl benzène
 Propyl benzène
 butylbenzène
 Phenyl Hexane
 Phenyl Heptane
 Phenyl octane
 Phenyl nonane
 Phenyl décane
 Phenyl dodécane

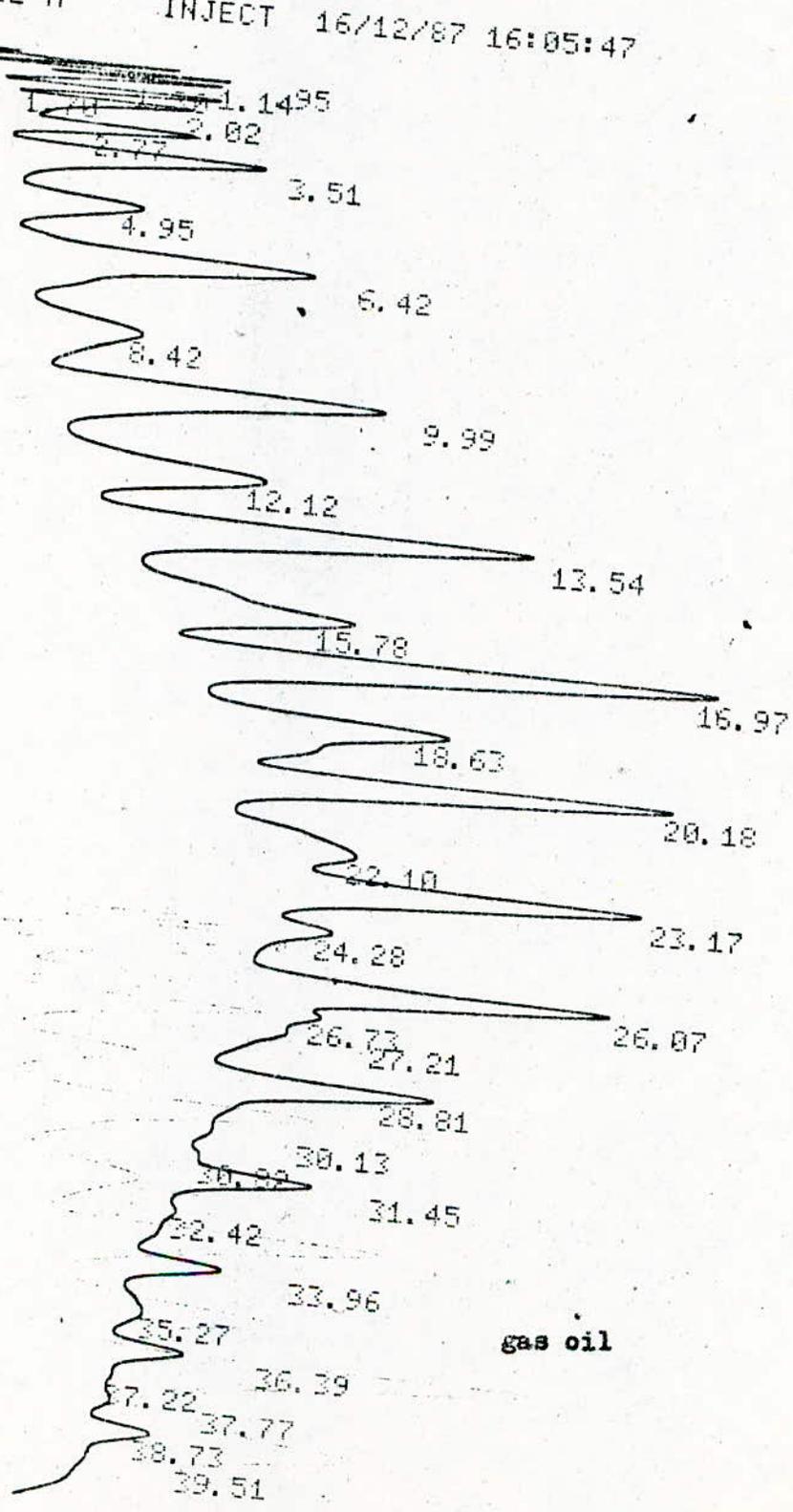
aromatiques (étalons)

CHANNEL A

INJECT 16/12/87 16:05:47

93

602-010



gas oil

H

16/12/87 16:05:47

CH= "A" PS= 1

FILE 1.	METHOD	0.	RUN	6	INDEX	6
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC		
1	0.351	0.95	11613	02		
2	0.369	1.14	12184	02		
3	0.544	1.3	17993	02		
4	0.647	1.7	21383	02		
5	1.015	2.02	33543	02		
6	1.051	2.77	34754	02		
7	2.227	3.51	72626	02		
8	1.755	4.95	58033	02		
9	3.742	6.42	123706	02		
10	2.619	8.42	86569	02		
11	4.186	9.99	138399	02		
12	3.718	12.12	122923	02		
13	5.445	13.54	180013	02		
14	5.488	15.78	181414	02		
15	6.539	16.97	216169	02		
16	6.795	18.63	224644	02		
17	6.048	20.18	199931	02		
18	5.291	22.1	174927	02		
19	6.489	23.17	214523	02		
20	4.125	24.28	136360	02		
21	6.07	26.07	200661	02		
22	1.824	26.73	60308	02		
23	2.728	27.21	90190	02		
24	5.936	28.81	196232	02		
25	0.862	30.13	28491	02		
26	0.978	30.82	32345	02		
27	2.804	31.45	92695	02		
28	2.309	32.42	76329	02		
29	1.818	33.96	60107	02		
30	1.764	35.27	58319	02		
31	1.727	36.39	57101	02		
32	0.239	37.22	7903	02		
33	0.785	37.77	25946	02		
34	1.22	38.73	40318	02		
35	0.491	39.51	16216	03		

TOTAL

100.

3305868

gas oil

RT= 4

1000PT EVAL:

PT= 17.

PT EVAL:

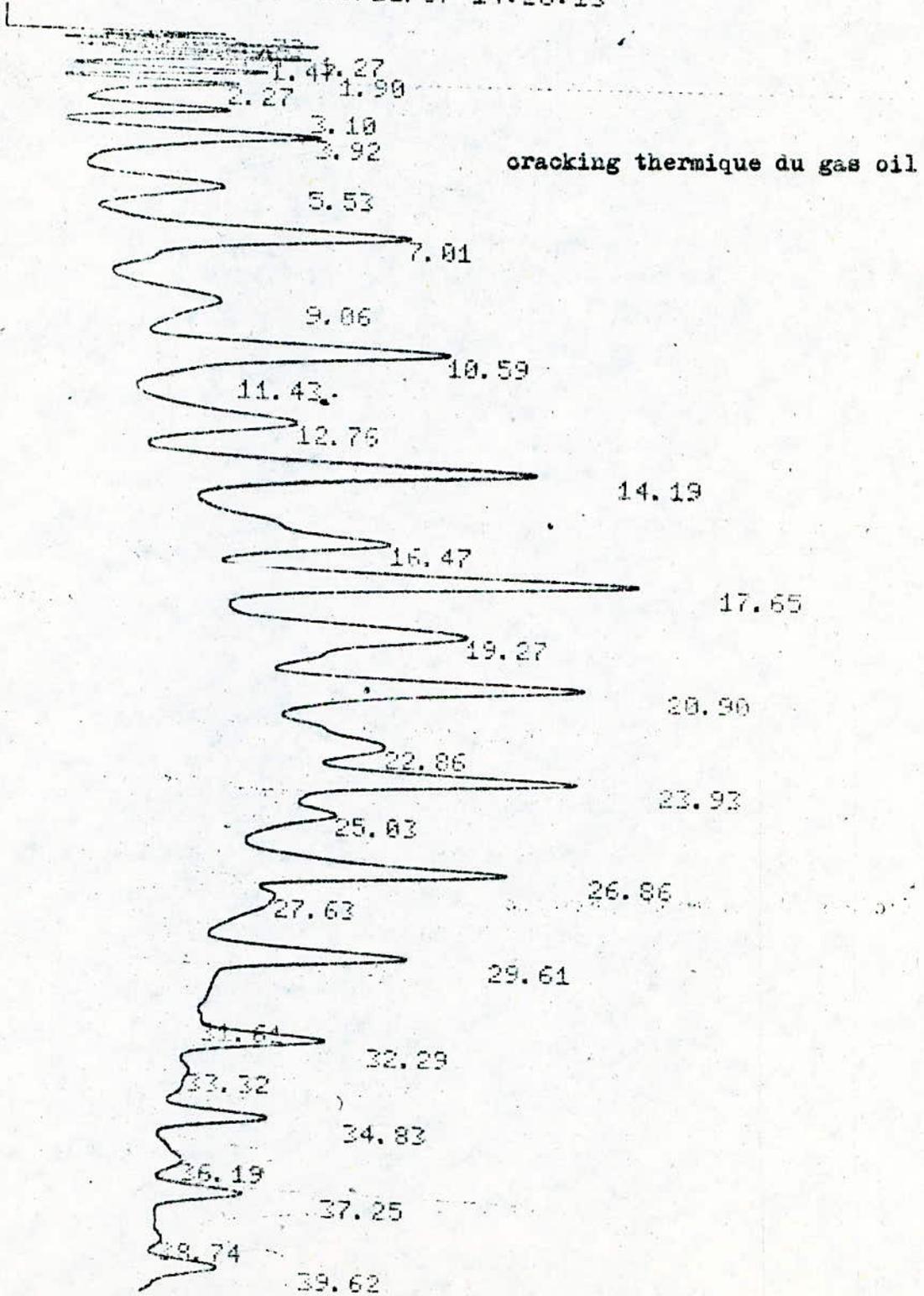
PT= 25.

PT EVAL:

PT= 12.

Cracking Thermique

CHANNEL A INJECT 16/12/87 14:26:13



16/12/87 14:26:13

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 4 INDEX 4

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.271	0.73	5254	02
2	0.164	0.78	3176	02
3	0.316	0.88	6127	02
4	0.754	1.07	14622	02
5	0.766	1.27	13694	02
6	1.209	1.47	23447	02
7	1.177	1.9	22834	02
8	1.72	2.27	33351	02
9	1.647	3.1	31947	02
10	3.763	3.92	72987	02
11	3.052	5.53	59202	02
12	6.228	7.01	120786	02
13	4.145	9.06	80394	02
14	5.613	10.59	108870	02
15	0.344	11.43	6678	02
16	4.296	12.76	83316	02
17	6.689	14.19	129743	02
18	6.949	16.47	134776	02
19	6.961	17.65	135008	02
20	8.119	19.27	157476	02
21	7.609	20.9	147579	02
22	5.771	22.86	111924	02
23	6.152	23.93	119313	02
24	3.007	25.03	58319	02
25	4.948	26.86	95970	02
26	1.783	27.63	34584	02
27	2.272	29.61	44066	03
28	0.049	31.61	954	02
29	1.301	32.29	25236	03
30	0.068	33.32	1310	01
31	0.945	34.83	18333	02
32	0.383	36.19	7431	02
33	0.76	37.25	14733	03
34	0.09	38.74	1743	02
35	0.739	39.62	14331	03

TOTAL 100. 1939514

cracking thermique du gas oil

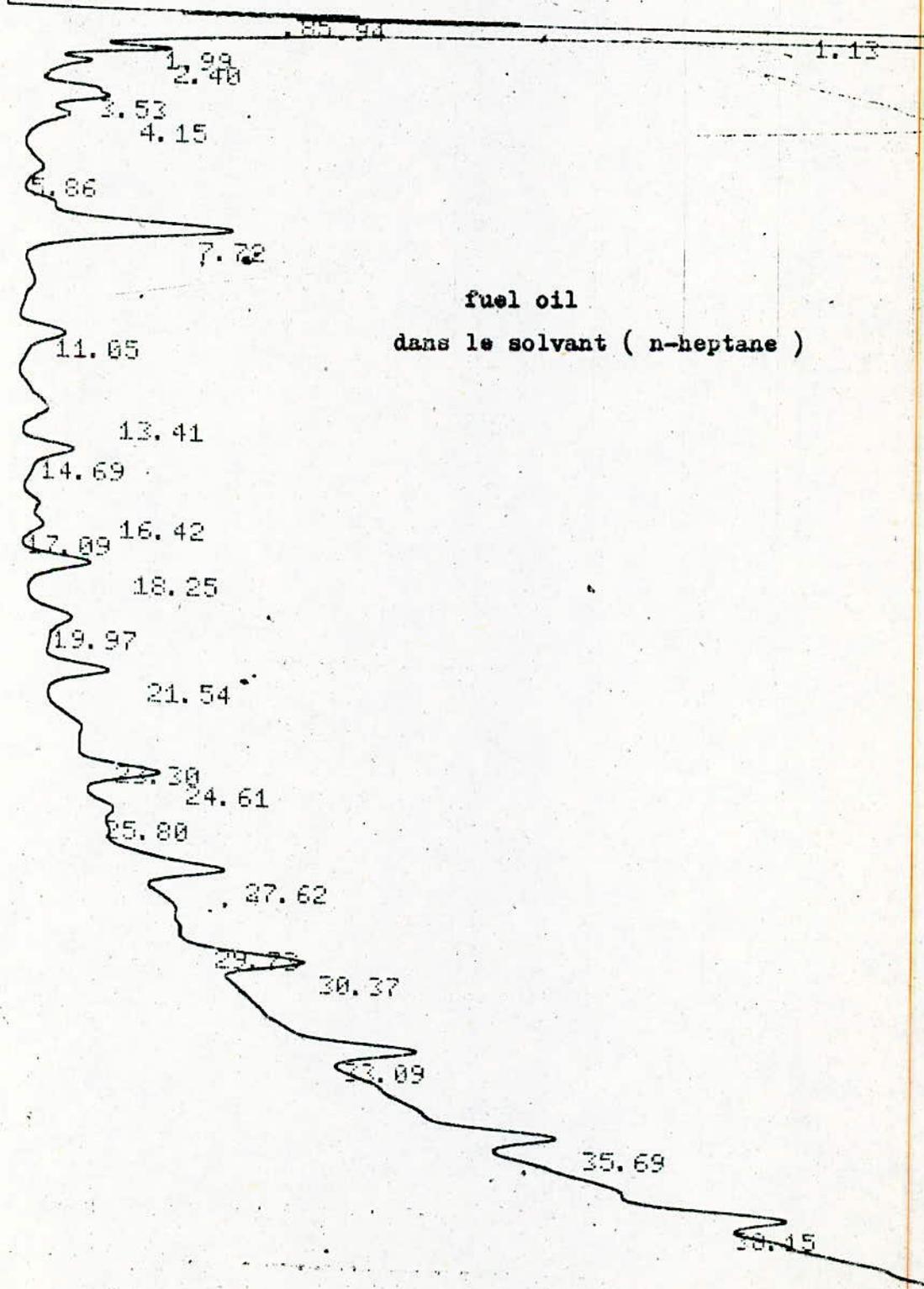
VII

RT= 1
1012PT EVAL:
PT= 12.

CHANNEL A

INJECT 26.12.87 06:25:11

Fuel



26.12.87 06:25:11

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 13 INDEX 13

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.087	0.85	2246	02
2	0.138	0.94	3559	02
3	96.132	1.13	2475184	08
4	0.056	1.99	1443	05
5	0.02	2.4	522	01
6	0.138	3.53	3542	02
7	0.052	4.15	1342	03
8	0.045	5.86	1157	02
9	0.491	7.72	12640	03
10	0.092	11.05	2368	01
11	0.094	13.41	2415	02
12	0.131	14.69	3383	02
13	0.044	16.42	1122	02
14	0.039	17.09	994	02
15	0.126	18.25	3248	03
16	0.111	19.97	2860	02
17	0.124	21.54	3198	02
18	0.065	23.3	1676	02
19	0.148	24.61	3823	02
20	0.025	25.8	643	02
21	0.163	27.62	4201	02
22	0.043	29.73	1100	02
23	0.18	30.37	4641	02
24	0.178	33.09	4585	02
25	0.172	35.69	4437	02
26	0.418	38.15	10775	02
27	0.687	40.29	17685	03

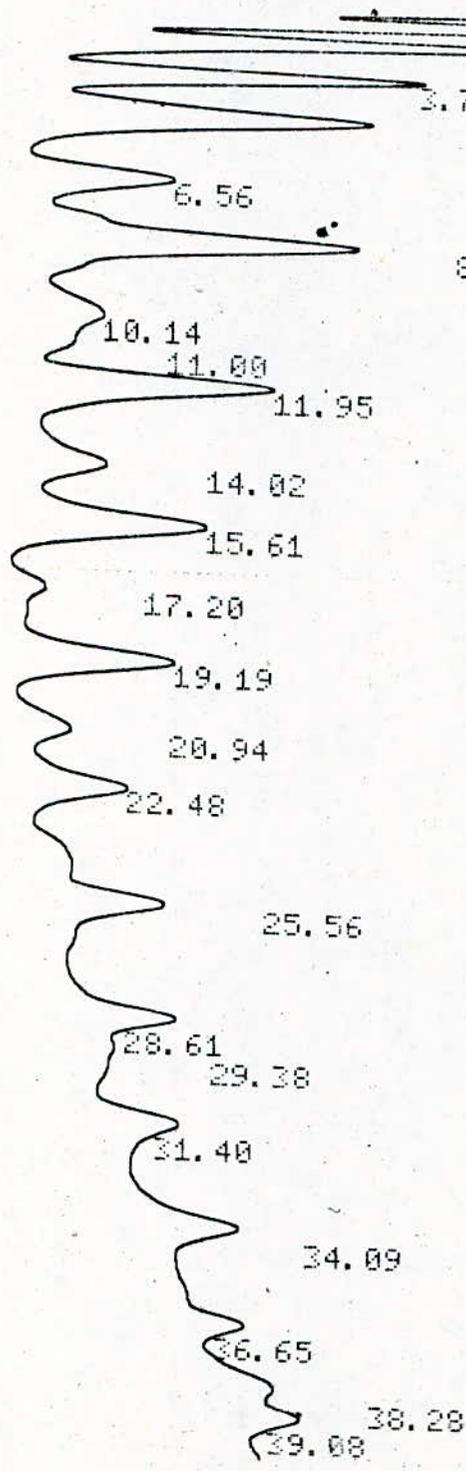
TOTAL 100. 2574789

fuel oil dans le solvant (n-heptane)

RT= 4
CS=
0.5
1015 1011 1012 1012PT EVAL:
PT= 16.
1012 1012PT EVAL:
PT= 12.

11-4
E₂
III

CHANNEL A INJECT 26.11.87 22:16:07



cracking catalytique du fuel oil
cat. : B-HCl 10%
T : 500
V.V.H : 2

26.11.87 22:16:07

CH= "A" PS= 1

FILE 1. METHOD 0. RUN 3 INDEX 3

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	4.201	0.97	69918 02
2	7.581	1.08	126191 02
3	8.414	1.32	140057 02
4	4.517	1.52	75184 02
5	8.097	1.81	134780 02
6	6.604	2.28	109925 02
7	5.948	2.83	99001 02
8	4.929	3.77	82051 02
9	7.444	4.89	123900 02
10	4.258	6.56	70868 02
11	8.163	8.25	135874 02
12	3.889	10.14	64741 02
13	0.587	11.	9776 02
14	5.208	11.95	86684 02
15	2.943	14.02	48985 02
16	3.891	15.61	64768 02
17	0.922	17.2	15352 02
18	2.493	19.19	41504 02
19	0.745	20.94	12399 02
20	1.553	22.48	25856 03
21	1.154	25.56	19203 01
22	1.345	28.61	22389 02
23	0.431	29.38	7172 02
24	1.047	31.4	17428 02
25	1.365	34.09	22721 02
26	0.706	36.65	11749 02
27	0.791	38.28	13162 02
28	0.773	39.08	12875 03

TOTAL 100. 1664513

cracking catalytique du fuel oil

1) L. REASA

Etude, préparation, et propriétés de la bentonite algérienne organophile .

(projet de fin d'étude) juin 1983

2) A. BENDJAMAA

Contribution à l'étude des bentonites algériennes

(thèse de magister) Alger 1982

3) C. EDELMANN , J.C.L. FAVEJEE

On the oristal sructure of montmorillonite and hallosite

ed. Kriste

1940

4) D. DEMRI

Etude des propriétés catalytiques d'une bentonite algérienne et utilisation comme catalyseur de reforming

(thèse de magister) Setif 1986

5) B. BENNIKOUS

Préparation d'argiles acides et à piliers de bonne stabilité thermique , application au craquage catalytique

(thèse de magister) Alger 1985

6) I. MOUKHLENOV

Principes de la technologie chimique

ed. Mir

Moscou 1983

7) S.E. CHITOUR

Chimie des surfaces , introduction à la catalyse

O.P.U

Alger 1981

8) V. PROSCOURIAKOV

La chimie du pétrole et du gaz

ed. Mir

Moscou 1981

9) D. DECROOCCQ

Le craquage catalytique des coupes lourdes

ed. Technip Paris 1978

10) D. DECROOCCQ

La chimie organique : bases fondamentales et applications
industrielles

ed. Ciaco Louvain-la-Neuve 1984

11) J. TRANCHANT

Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse

ed. Masson et Cie Paris 1964

12) W. YAICI

Comparaison de courbes de distillation T.B.P. expérimentales
par chromatographie en phase gazeuse

(projet de fin d'étude) 1980

13) S.E. CHITOUR

Raffinage du pétrole "Tome I et II"

O.P.U. Alger 1983

14) P.W. ATKINS

Chimie physique

Volume 2 , seconde ed. 1982

