

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIYNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Chimique

المدرسة الوطنية للصحة التكنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

Thème

**Elaboration de catalyseurs à base de
Bentonite et de Kieselguhr.
Application au craquage catalytique des
hydrocarbures et du Gas - oil**

Proposé par

**Pr. C.E
CHITOUR**

Etudié par

**BOUGHERRA
HADDA**

Dirigé par

**Pr. C.E. CHITOUR
Mme S. HADDOUM**

Promotion 2000/2001

SOMMAIRE



INTRODUCTION GENERALE.....

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : La catalyse

I-1. Généralités sur la catalyse.....	3
I-2. Types de catalyse.....	3
I-2-1. catalyse homogène.....	3
I-2-2. catalyse hétérogène.....	4
I-3. Mécanisme de la catalyse hétérogène.....	4

Chapitre II : Les catalyseurs

II-1. Généralités sur les catalyseurs.....	8
II-2. Les différentes classes des catalyseurs.....	8
II-2-1. les catalyseurs métalliques.....	8
II-2-2. les catalyseurs semi-conducteurs.....	9
II-2-3. les catalyseurs isolants.....	9
II-3. Elaboration des catalyseurs.....	12

Chapitre III : Les propriétés et caractéristiques d'un catalyseur

III-1. L'activité.....	13
III-2. La sélectivité.....	13
III-3. La stabilité.....	13
III-4. La résistance mécanique.....	13
III-5. La morphologie.....	13
III-6. La régénérabilité.....	14
III-7. Critères de sélection d'un catalyseur.....	14
III-8. Prix.....	14

Chapitre IV : Les supports

IV-1. Les argiles.....	15
IV-1-1. Généralité sur les argiles.....	15

IV-1-2. Généralité sur la structure des minéraux argileux.....	15
IV-1-3. acidité des argiles.....	17
IV-1-3-1. acidité de bronsted.....	17
IV-1-3-2. acidité de lewis.....	17
IV-1-4. classification des argiles.....	19
IV-1-4-1. la bentonite composition, structure et propriété.....	19
IV-1-5. L'espace interfoliaire.....	23
IV-1-6. La capacité d'échange cationique CEC.....	24
IV-1-7. Kieselguhr.....	25

Chapitre V : Le craquage catalytique

V-1. Généralités sur le craquage.....	26
V-2. Le craquage thermique.....	26
V-3. Le craquage catalytique.....	27
V-3-1. le craquage catalytique des différentes classes d'hydrocarbures.....	27
V-3-2. facteur influent sur le craquage catalytique.....	30
V-3-2-1. la nature de la charge.....	30
V-3-2-2. les catalyseurs.....	30
V-3-2-3. la pression.....	30
V-3-2-4. la température.....	30
V-3-2-5. le temps de contact.....	31
V-3-3. thermodynamique du procédé du craquage.....	31
V-3-4. procédés industriels de craquage catalytique.....	32
V-4. La désactivation du catalyseur par dépôt de coke.....	34
V-4-1. origine du coke.....	34
V-4-2. hydrocarbures précurseurs du coke.....	34
V-5. Empoisonnement du catalyseur.....	35
V-6. Régénération du catalyseur.....	35

PARTIE EXPERIMENTALLE

Chapitre I : Préparation des catalyseurs

I-1. Composition des supports.....	36
I-2. Préparation.....	37
I-2-1. activation thermique.....	37
I-2-2. activation acide.....	37
I-2-3. activation par échange cationique.....	38

I-3. Les métaux utilisés.....	40
I-3-1.cuivre.....	40
I-3-2.coblat.....	42

Chapitre II : Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

II- Introduction.....	45
II-1. Mesure du taux d'imprégnation.....	45
II-2. Mesure d'acidité.....	50

Chapitre III : Craquage catalytique des molécules sondes

III-1. Dispositif expérimental.....	53
III-1-1.appareillage.....	53
III-1-2.mode opératoire.....	54
III-1-3.remplissage du réacteur.....	56
III-1-4.conditions opératoires.....	57
III-2. Craquage catalytique des molécules sondes.....	57
III-2-1. craquage catalytique de l'heptane.....	58
III-2-2. craquage catalytique de cyclohexane.....	59
III-2-3. craquage catalytique de o-xylène.....	60

Chapitre IV : Craquage catalytique du gas-oil

IV- Introduction.....	62
IV-1. Caractéristiques du gas-oil	62
IV-2. Craquage catalytique du gas-oil	63

-CONCLUSION GENERALE.....67

-BIBLIOGRAPHIE

-ANNEXES

Table des tableaux

Tableau II-1 : Principaux métaux catalyseurs dans la classification périodique des éléments.....	8
Tableau II-2 : Les principaux types des catalyseurs.....	10
Tableau I-1 : Composition chimique de la bentonite.....	36
Tableau I-2 : Composition chimique du Kieselguhr.....	37
Tableau I-3 : Composition chimique du support élaboré.....	37
Tableau I-4 : Nomenclature des différents catalyseurs élaborés.....	40
Tableau II-1 : pourcentage de transmission de la première imprégnation.....	46
Tableau II-2 : pourcentage de transmission de la deuxième imprégnation.....	47
Tableau II-3 : Résultats d'analyse par colorimétrie.....	47
Tableau II-4 : Taux de fixation de la première imprégnation.....	48
Tableau II-5 : Taux de fixation de la deuxième imprégnation.....	48
Les principaux types des catalyseurs.	
Tableau II-6 : L'indice d'acidité des différents catalyseurs.....	51
Tableau III-1 : Propriétés physiques des molécules sondes.....	58
Tableau III-2-1 : Résultats du craquage de l'heptane.....	58
Tableau III-2-2 : Composition et nature chimique des produits du craquage de l'heptane.....	59
Tableau III-3-1 : Résultats du craquage de cyclohexane.....	60
Tableau III-4-1 : Résultats du craquage de o-xylène.....	61

Tableau IV-1 : Propriétés physiques du gas-oil utilisé.....63

Tableau IV-2 : Composition chimique du gas-oil.....63

Tableau IV-3 : Résultats du craquage du gas-oil.64

Tableau III-2-2 : Composition et nature chimique des produits du craquage du Gas-oil.....66

Table des figures

Figure I-1: Diminution de l'énergie d'activation dans une réaction catalytique.....5

Figure I-2: Les étapes d'une réaction catalytique.....5

Figure IV-1: Schéma d'une seule unité octaédrique.....16

Figure IV-2: Schéma d'un seul tétraédre de silice.....17

Figure IV-3: Association des feuillets Te-Oc-Te et de l'espace interfoliaire.17

Figure IV-4: Nature des sites acides superficiels dans les catalyseurs de craquage.....19

Figure IV-5: Structure de la montmorillonite (hydratée).....20

Figure V-1: Schéma réactionnel du craquage d'un alcane.....28

Figure V-2: Schéma de principe des procédés de craquage catalytique.....33

Figure I-1: Protocole de préparation des catalyseurs.....44

Figure II-2: Courbes d'étalonnage des différents métaux.....49

Figure III-1: Réacteur jumelé (type: OL-105/02) [catatest].....55

Figure III-2: Remplissage du réacteur.....56

DEDICACES

A ma chère mère

A mon cher père

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A la mémoire de ma grand-mère et grand-père

A la mémoire de mon oncle

A toute ma famille

Ainsi qu'à tous mes ami(es)

HADDA

REMERCIEMENTS



Le présente travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département chimique de l'école nationale polytechnique, sous la direction du professeur C.E.CHITOUR qui à proposé ce sujet et que je tiens à remercier en particulier sur leur suivi, conseillé encouragé tout au long de mes études.

Je remercie aussi ma promotrice M^{me} HADDOUM pour son aide, je tiens également à remercier M^r. HADJ SAID et M^r. HADDAD pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au niveau du département catalyse du CERYD.

Un remerciement est adressé à M^{elle} SKANDER pour les analyses de la chromatographie en phase gazeuse (C.P.G).

Je ne saurais oublier toute personne ayant de près ou de loin contribuer a ma formation et qui m'a aide technique durant ce travail.

ملخص

تقدّم تم تحضير المحفزات على أساس كل من البنتونيت و الكيسلغور و المنشطة بحمض الكلور و المشربة أولا بالكوبالت ثم النحاس و كذا بالنحاس ثم الكوبالت.
تقدّم أنجزت بعض المميزات الفيزيوكيميائية للمحفزات المذكورة ثم انتقلنا بعد ذلك إلى التكسير الحفزي للجزيئات النموذجية والتي مكنتنا بعد تحليل من اختيار أحسن المحفزات.
وأخيرا قمنا بتكسير الحفزي لزيت الغاز.

كلمات مفتاحية : المحفزات، الفيزيوكيميائية، التكسير الحفزي

Résumé :

Le travail réalisé concerne la préparation des catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr, activés à l'acide chlorhydrique puis imprégné premièrement par les sels précurseurs de cobalt puis de cuivre ainsi par des sels précurseurs de cuivre puis de cobalt.

La caractérisation physico-chimique a été effectuée sur les catalyseurs cités. Des tests de craquage catalytique sur des molécules sondes qui conduits après les analyses de choisir les meilleurs catalyseurs.

A la fin ont a fait le craquage catalytique du gas-oil.

Mots clés : catalyseurs, physico-chimique, craquage catalytique

Abstract :

The work that was undertaken concerns catalyst preparation, at bentonit and kieselguhr base, activated by acid and impregnated in the first time by copper then with copper. Physical and chemical characterizations were achieved on the formentioned catalysts. Catalytic cracking tests were conducted by using pure hydrocarbon molecules in ordre to select the most active catalysts.

In the last the Craking catalytic tests of diesel.

Key words : catalyst, Physical and chemical, Craking catalytic.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Jusqu'a présent, la majeure partie des produits chimiques sortant de l'industrie, est le fait de divers procédés chimiques au cours d'une ou plusieurs étapes de leur élaboration. Ainsi la quasi-totalité de l'industrie chimique et pétrochimique est tributaire de la catalyse et avant tout de la catalyse de contact ou catalyse hétérogène. Les catalyseurs sont en effet utilisés dans tous les domaines de l'industrie chimique, plus de 80%des produits chimiques sont synthétisés à l'aide de catalyseurs.

- Dans la chimie des engrais (synthèse de l'acide nitrique, acide sulfurique, ammoniac, éthanol, aromatiques.).
- Dans la pétrochimie (synthèse d'intermédiaires chimiques et de polymères).
- Dans le raffinage (craquage catalytique, isomérisation, hydrotraitement).
- Dans les techniques de dépollution (diminution des émissions de monoxyde de carbone, des oxydes d'azoteetc.).
- Dans la chimie fine et l'industrie pharmaceutique.

L'utilisation d'argile dans le domaine de la catalyse est très ancienne, les argiles été utilisées dans une grande variété de procédés mais on peut dire sans aucun doute, que les argiles ont trouvé leur application la plus importante dans les procédés de craquage catalytique utilisés dans la production des essences. Ces procédés sont devenus commerciaux dès 1938 quand Houdry résolu le problème de régénération du catalyseur. Ainsi, l'utilisation de catalyseurs argileux préparés principalement par traitement acide de la montmorillonite, s'est développé avec la naissance du raffinage catalytique.

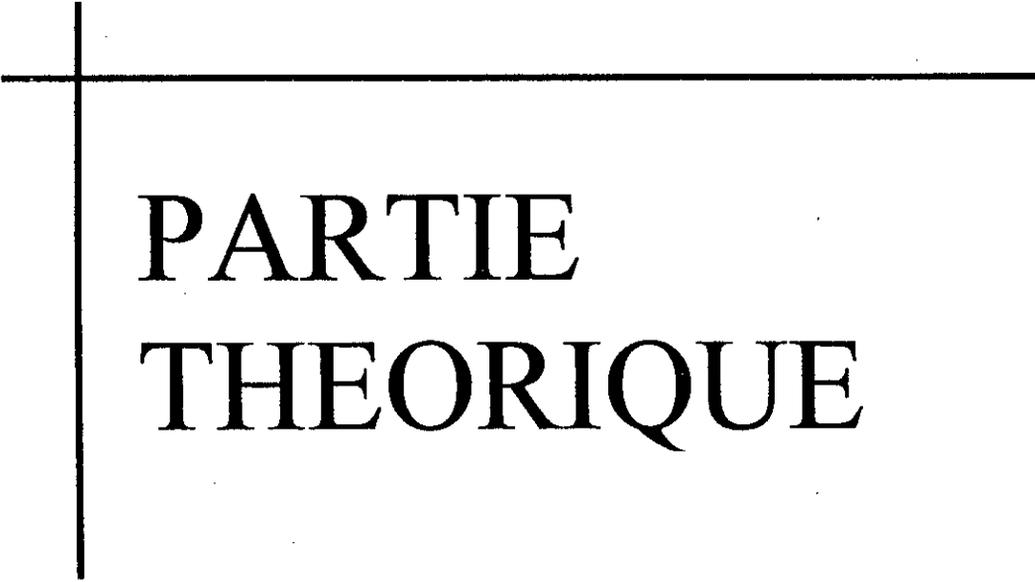
L'objectif de notre travail est de valoriser des fractions pétrolières pour l'obtention de quantités supplémentaires d'essence à haut indice d'octane.

La première partie a été consacrée à l'élaboration de catalyseurs utilisant un support mixte (**bentonite/kiéselguhr**) avec un rapport massique (**60/40**). Impregnés par deux métaux différents.

Le premier catalyseur est imprégné par un premier sel précurseur (Cu) puis par un deuxième (Co) ; par contre le deuxième catalyseur est imprégné d'abord par le Co puis par le Cu

Les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs ont été déterminées par deux méthodes (taux d'imprégnation, acidité...).

Dans la deuxième partie, des tests catalytiques ont été effectués dans un premier temps sur des molécules sondes (n-heptane, cyclohexane, o-xylène), qui représentent les trois familles d'hydrocarbures présentes dans le pétrole brut. Ensuite ces catalyseurs feront l'objet de tests catalytiques du gas-oil.



PARTIE
THEORIQUE

LA CATALYSE

I-1. Généralité sur la catalyse :

La catalyse est le moyen le plus efficace pour accélérer la plupart des réactions chimiques. Le domaine d'application des procédés catalytiques s'étend de plus en plus [1].

Dans l'industrie chimique, les catalyseurs ont une importance capitale, près de 90% des procédés chimiques industriels reposent sur l'existence d'un catalyseur approprié, sans ce dernier la réaction serait trop lente pour permettre une exploitation économique.

Il est impossible de noter qu'un catalyseur ne peut réaliser une réaction thermodynamiquement possible, si la réaction est possible, il n'influe pas sur les propriétés thermodynamiques de la réaction [2].

La catalyse accélère les réactions en abaissant l'énergie d'activation de l'étape déterminant la vitesse, il n'y a pas de modification de la composition du système à l'équilibre parce qu'il est déterminé par la thermodynamique. L'activité catalytique des surfaces repose en grande partie sur la chimisorption qui place au moins l'une des molécules du réactif dans une situation où elle peut rapidement effectuer une réaction.

I-2. Types de catalyse :

Il existe deux types de catalyse :

I-2-1. Catalyse homogène : on parle de ce type de catalyse dans le cas où toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel, cinétiquement actives, forment une seule phase gazeuse, liquide, généralement dissoute : dans ce type de catalyse, les individualités en présence sont bien connues, les vitesses sont généralement élevées, l'accroissement de la vitesse réactionnelle résulte du fait que les étapes intermédiaires du chemin réactionnel exigent moins d'énergie (**Figure I-1**), la catalyse homogène est préférée à l'hétérogène chaque fois que cela est possible [3].

I-2-2. Catalyse hétérogène : la catalyse est dite hétérogène, si le catalyseur constitue une phase distincte du milieu réactionnel (le plus souvent un solide) dans ce cas l'acte catalytique se produit à la surface de contact entre catalyseur et fluide, ainsi la séparation du catalyseur et produit de la réaction est très facile. Généralement ce type de catalyse est appelé le catalyseur de contact.

I-3. Mécanisme de la catalyse hétérogène : le mécanisme de la catalyse hétérogène est l'ensemble des processus élémentaires, cinétiquement parlant, qui mettent en jeu des intermédiaires adsorbés.

Quelque soit la réaction en cours, le mécanisme se fait en cinq étapes consécutives.

1. Diffusion des réactifs sur le catalyseur (transfert externe et interne).
2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
3. réaction chimique en phase adsorbée.
4. désorption des produits de la surface du catalyseur.
5. Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 3,4,5 (**Figure I-2**) relèvent de la cinétique chimique hétérogène.

Les étapes 1,2,6,7 (**Figure I-2**) relèvent de la cinétique physique.

1-Diffusion des réactifs et des produits : la diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Comme c'est au voisinage de l'interface que leur concentration sera la plus faible. Il s'établit donc un «courant de diffusion» vers la surface du catalyseur, ce déplacement des molécules est régi par la loi de diffusion (**loi de Fick**).

Dans cette étape, les réactifs doivent atteindre rapidement la surface active, tandis que les produits doivent s'en éloigner pour que cette surface- sur laquelle se déroule la réaction- soit constamment alimentée et épuisée de toute sa potentialité, c'est pourquoi cette étape peut être déterminante dans l'acte catalytique.

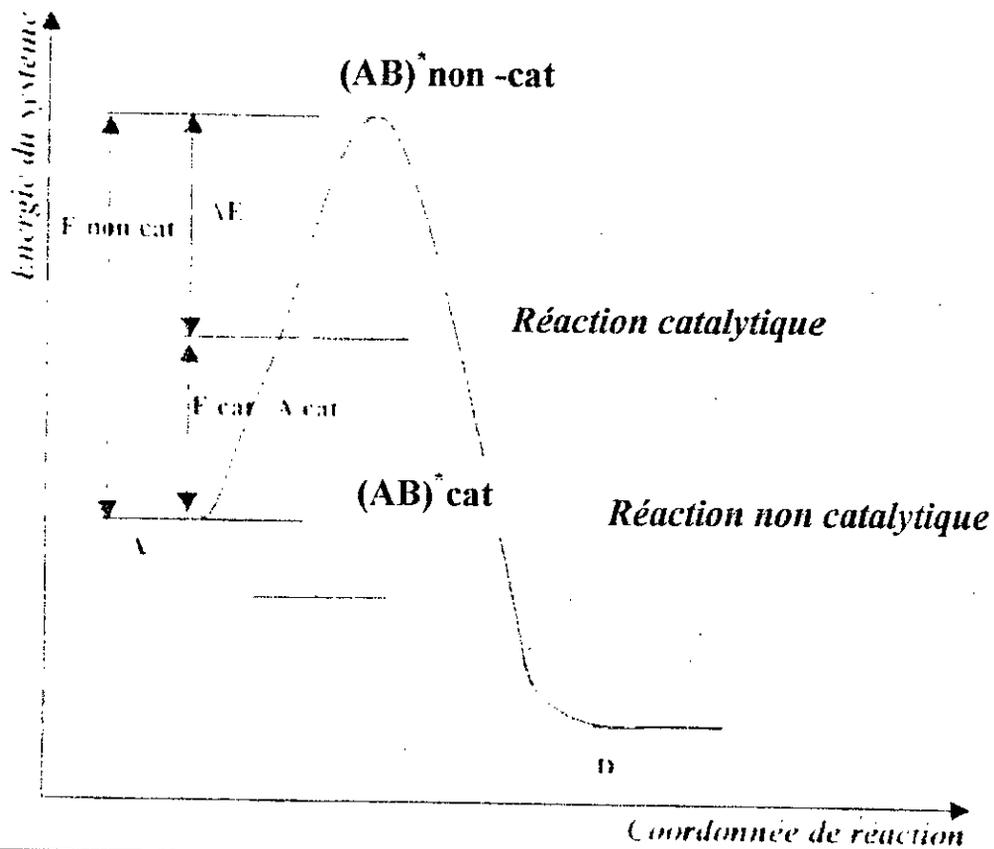


Figure I-1 : Diminution de l'énergie d'activation dans une réaction catalytique

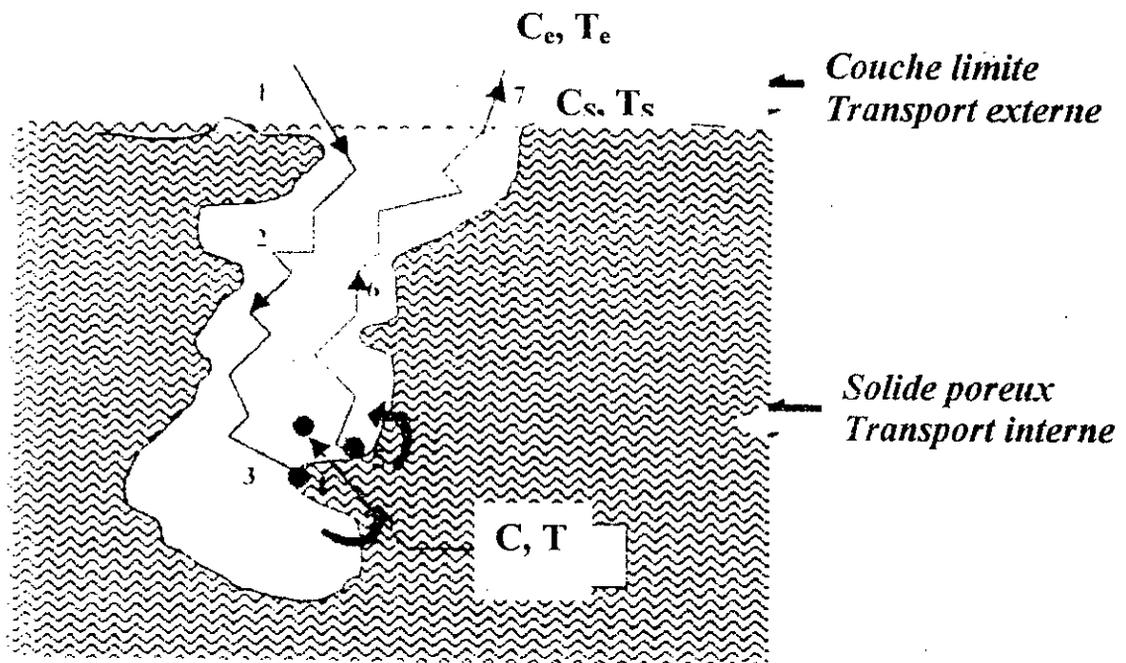


Figure I-2 : Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène

En pratique la diffusion s'opère en deux étapes :

A- Diffusion externe D_E : en régime permanent le grain de catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile, que le réactif doit franchir pour accéder à la surface externe du grain de catalyseur, ce film laminaire ou film limite oppose donc une résistance au passage des molécules de réactifs et provoque une diminution de concentration qui est la force motrice de la diffusion.

Pour une réaction du premier ordre isotherme et irréversible, la vitesse de la réaction s'écrit de la manière suivante :

$$r = C_R / (1/K_S * A_S + 1/K_C)$$

Avec C_R : concentration dans la phase homogène.

A_S : surface extérieure du catalyseur/unité de volume de lit catalytique.

K_S : coefficient de transfert de matière.

K_C : constant de vitesse.

B - Diffusion interne D_I : cette diffusion se fait à l'intérieur des pores de catalyseur elle permet aux molécules de réactifs l'accès à la surface interne des solides.

Ce type de diffusion qui est le plus difficile et le plus complexe se déroule suivant plusieurs mécanismes selon la dimension des pores du catalyseur c'est pour cette raison qu'il y a deux types de diffusion interne :

-la diffusion moléculaire.

-la diffusion de KNUDSEN.

Cinétique de la réaction catalytique : les cinq étapes précédentes forment un phénomène bien organisé, chaque étape est caractérisée par sa propre vitesse qui peut être différente des autres, mais mises ensemble, ces étapes forment un mécanisme réactionnel ayant une seule vitesse, celle de l'étape la plus lente[4].

Lorsque la vitesse de la 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 une **limitation diffusionnelle**[5].

On définit ainsi un facteur d'efficacité η qui représente le rapport de la vitesse réelle de la réaction et celle en absence de limitation diffusionnelle :

$$n = r/r^*$$

Avec r : vitesse réelle de la réaction.

r^* : vitesse sans limitation diffusionnelle.

2-Adsorption des réactifs : le processus d'adsorption est complexe ; une fois que les réactifs arrivent à la surface catalytique ils sont adsorbés, ce qui veut dire qu'ils réagissent avec les atomes de la surface du solide catalytique plus réactive, selon un processus réactionnel energetiquement plus favorable que celui impliqué en cas absence du catalyseur.

Selon le type de forces mises en jeu au cours de l'interaction entre ^{la} surface et ^{les} molécules, il existe deux types d'adsorption : physique ou chimique.

3-Désorption des produits : c'est l'étape inverse de l'adsorption et répond donc aux mêmes lois, néanmoins il faut noter que les produits de réaction ne doivent pas être fortement adsorbés sur la surface, car s'ils occupent celle-ci, il sera difficile aux réactifs d'accéder à cette surface active, joue un rôle de poisons de catalyseur. Dans le cas où on chercherait l'obtention d'un produit intermédiaire, il faut que celui-ci se désorbe rapidement pour que les dégradations ultérieures soient minimales.

LES CATALYSEURS

II-1. Généralité sur les catalyseurs :

II-2. Les différentes classes des catalyseurs : Il n'existe qu'un petit nombre de catalyseurs capables d'effectuer dans des conditions optimales une réaction donnée. Le catalyseur réel adapté à un procédé particulier est le plus souvent un solide complexe. Il comporte une phase active qui, pour développer une surface maximale, est déposée sur un support, parfois à dose très faible, s'il s'agit d'élément coûteux comme les métaux précieux. Cependant certains catalyseurs dits **massiques** sont uniquement constitués de phase(s) active(s).

Pour examiner les propriétés des catalyseurs, il est commode de classer les phases actives en grandes familles : -Les métaux.

-Les oxydes d'élément à valence variable.

-Les oxydes d'élément à valence fixe.

II-2-1. Les catalyseurs métalliques : Les métaux purs catalyseurs sont ceux des 4^{ème}, 5^{ème} et 6^{ème} période de transition et quelques métaux **IB** limitrophes

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

	IIIV	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A			IB
4^{ème}	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5^{ème}	Y	Zr	Nb	Mo	Ti	Ru	Rh	Pd	Ag
6^{ème}	La	Hf	T	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Les métaux VIII A, IB forment par la suite de leurs rayons atomiques voisins des alliages homogènes.

Tous, chimisorbent O_2 sauf (**Au**), H_2 sauf (**Ag** et **Au**). Le facteur commun que possèdent ces éléments est le fait que les niveaux s et p de leurs Couches électroniques externes ne sont que légèrement supérieures au niveau d de l'avant dernière couche, ces conditions favorisent le transfert d'électrons d'une couche à l'autre et peuvent produire des orbitales hybrides **d s p** partiellement remplies, il en résulte qu'une liaison covalente entre le gaz et le métal peut se former facilement par mise en commun d'électrons afin de remplir des orbitales.

Il semble que l'avantage de ce type de liaison est qu'elle ne soit pas trop forte. Par conséquent le métal au lieu de se combiner de façon permanente l'adsorbât, joue le rôle d'un intermédiaire chimique. L'activité et la sélectivité du métal peuvent dépendre de son habitus cristallin et sa dispersion.

II-2-2. Les oxydes d'éléments à valence variable : Ce sont les oxydes de métaux de transitions lourds qui présente des degrés d'oxydation stable. Leur caractère le plus remarquable est de pouvoir, sans changer de structure cristalline, s'écarter entre certaines limites de leur composition théorique par perte ou gain d'oxygène avec réduction ou oxydation. Ils deviennent ainsi des semi-conducteurs d'électricité.

On distingue deux types de semi-conducteurs :

- Semi-conducteur du type **N**(négative) lacune anionique ou le métal est en excès : **ZnO**, **CuO**.
- Semi-conducteur du type **p**(positive) lacune cationique ou il y'a un excès d'oxygène : **NO**.

II-2-3. Les oxydes d'éléments à valence fixe : Ce sont les oxydes solides des métaux **IA**, **IIA** et des métaux et métalloïde **IIB**, **IIIB**, **VB** légers, les oxydes des premiers sont basiques, ceux des seconds sont acides. Ils catalysent les même réactions que les acides et les bases en solution.

Cette famille ne compte en toute certitude qu'un petit nombre de membres : terres activées et gels mixte de silices et d'alumines ou magnésie. Puisqu'il s'agit d'isolants, les propriétés électriques de la phase active tridimensionnelle ne peuvent plus être invoquées.

Le centres actifs sont des centres de **LEWIS** et **BRONSTEDT**(cations) ou des centres basiques (anions). Les oxydes acides ont comme types 'alumine, mais on obtient des catalyseurs acides beaucoup plus actifs e associant l'alumine à la silice dans les oxydes mixtes amorphes, les aluminosilicates constituent donc de véritables acides solides[6].

Il faut savoir que les argiles naturelles sont des silicates d'alumines complexe, comme la montmorillonite.

TBLEAU II-2.Principaux types de catalyseurs.

	Métaux	Sulfures	Oxydes	Ions Supportés	Acides
Phase principale	Ni, Co Fe Pd, Rh,Rh Ru, Pt, Ir Cu, Ag	Ni ₃ S ₂ Co ₉ S ₈ MoS ₂ WS ₂	ZnO, CuO Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ V ₂ O ₅ MoO ₃	Ni ⁺² , Mo ⁺⁶ Cr ⁺³ , Ti ⁺³ Zr ⁺⁴ , Re ⁺⁷	Alumine modifiée(Cl, F) Silice-alumine Silice-magnésie Acide phosphorique supportée Zéolithes Résines sulfoniques
Réaction	Hydrogé- Ation Déshydro- -génation Hydrogé- nolyse	Hydrogé- nations Déshydro- Génations Hydro- génations	Oxydations Hydrogénations Déshydrogénati- ons Cyclisation	Oligomérisations Métathèses Polymérisations Oxydchlorations	Hydratations, Déshydrations Ethérifications Isomérisations Oligomérisations Alkylations Craquage Estérifications
Principales applications industrielles	Synthèse de l'ammoniac Raffinage pétrolier Hydrogénation chimique fine Postcombustions(1) Oxydation	Hydrotraitements en raffinage(2) Hydrocraquage	Oxydations Synthèse du méthanol Destruction de SO _x /NO _x Production d'oléfines	Dimérisation des Oléfine Métathèses Polymérisations de L'éthylène Polymérisations du propylène Polymérisation du chlorure de vinyle	Production d'éthers Composants de l'essence Craquage catalytique Alkylations de l'isobutane Par les oléfines Alkylations des aromatiques Isomérisations de paraffines et d'alkylaromatiques

ns ménagées Productio n du gaz de synthèse					
---	--	--	--	--	--

- (1) Pots catalytiques en automobile.
- (2) En particulier : - hydrodésulfuration(HDS)
 - hydrodésazotation(HDN)
 - **hydrodétallation(HDMe).**

Comme le montre le tableau, chacune de ces classes se rattache à un groupe de réactions catalysées. On peut aussi avoir besoin d'un catalyseur possédant plusieurs fonctions : ainsi les catalyseurs d'hydrocraquage comportent- ils une phase hydrogénante et un support très acide.

Les supports des catalyseurs doivent répondre à des exigences physiques d'une part(texture, résistance mécanique) et chimiques d'autre part, notamment s'ils doivent être portés à haute température en présence d'air ou de vapeur d'eau lors de la régénération. Les supports les plus employés sont l'alumine, la silice, le charbon actif, les silico-aluminates, les oxydes céramiques

De plus, on ajoute souvent au catalyseur des éléments ou des composés promoteurs, qui ont pour effet d'améliorer son activité, sa sélectivité ou sa résistance à l'empoisonnement.

II-3. Elaboration des catalyseurs :

La première étape dans l'élaboration d'un catalyseur est souvent l'obtention d'un oxyde à texture développée. Un tel solide peut constituer une phase active, telle la silice-alumine. Le plus souvent, il servira de support sur lequel on fixera ensuite une phase active. L'obtention d'un oxyde divisé implique d'abord une étape de **précipitation en phase aqueuse** ; le contrôle de cette étape et des suivantes permet de maîtriser la structure et, dans une certaine mesure, la texture du solide recherché. On distingue plusieurs types de processus, suivant la nature, amorphe ou cristallisée, du produit recherché.

- **Le Séchage** : réalisé à des températures allant de 100 à 200°C, élimine l'eau ou le

solvant contenus dans les pores du solide, sans provoquer de modifications de structure.

Cependant la texture évolue considérablement. Le séchage d'un gel rapproche les particules constitutives : leur diamètre et la surface spécifique restent inchangés.

- **La calcination** : effectuée à l'air et à une température supérieure à celle de tous les traitements ultérieurs, permet d'obtenir une structure bien déterminée du support et des phases actives éventuellement déposées. Elle provoque aussi un ajustement des propriétés texturales permettant d'obtenir une bonne résistance mécanique.

- **La calcination à l'air ou sous azote, décompose le précurseur.** Les cations de celui-ci perdent des ligands et se lient aux anions du support : une interaction spécifique ion-support est ainsi créé ou renforcé. Elle peut aller jusqu'à l'insertion d'une partie des ions actifs dans le support, par exemple sous forme d'aluminate. Si l'interaction ion-support est se regroupe en grains dont la taille croit avec la température. Les catalyseurs métalliques sont enfin réduits par l'hydrogène ou par CO et la dispersion du métal dans le catalyseur final est d'autant meilleure que les conditions de calcination et de réduction sont plus douces.

LES PROPRIÉTÉS ET CARACTÉRISTIQUES D'UN CATALYSEUR

Le catalyseur utilisé pour réaliser une transformation est un solide complexe, comportant au moins une phase active et un support, ses caractéristiques doivent répondre à un ensemble de conditions indiquées ci-après.

III-1. L'activité : L'activité d'un catalyseur est exprimée par la vitesse spécifique (par kg), ou par la vitesse intrinsèque (par m^2) ces grandeurs ne sont caractéristiques que s'il n'y a pas de limitation diffusionnelle.

III-2. La sélectivité : La sélectivité exprime, la proportion de réactif converti, dans une direction donnée. Une bonne sélectivité permet d'obtenir un bon rendement en produit désiré en réprimant les réactions parasites, concurrentes et consécutives.

III-3. La stabilité : Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération. En pratique, il est loin d'en être ainsi et parmi les causes d'évolution entraînant progressivement la perte d'activité, de sélectivité ou de solidité on peut citer :

- Le dépôt de coke sur certains catalyseurs.
- L'attaque des agents actifs ou du support par les réactifs, les produits ou les poisons.
- L'adsorption progressive de poisons présents dans la charge ou les produits.

III-4. La résistance mécanique : les résistances à l'écrasement, à l'attrition ou aux variations de pression, conditionnent le choix du support et sa mise en forme.

III-5. La morphologie : les caractéristiques morphologiques externes du catalyseur, c'est à dire sa forme et sa granulométrie devront être adaptées au procédé catalytique

correspondant ; pour un lit fluidisé par exemple on utilise une poudre de forme sphéroïdale si possible pour limiter l'attrition et avec une répartition granulométrique bien déterminée pour obtenir une bonne fluidisation

III-6. La régénéralité : cette propriété est essentielle aux catalyseurs, en effet le coke qui se forme lors de la réaction de craquage n'est qu'un poison temporaire et peut être éliminé par combustion dans des conditions très sévères de température. La régénéralion lui permet de retrouver la quasi-totalité de ses qualités initiales.

III-7. Critères de sélection d'un catalyseur : les principaux critères qui déterminent le choix d'un catalyseur sont les suivants :

- ✓ Une bonne activité catalytique.
- ✓ Une bonne sélectivité pour le produit désiré.
- ✓ Une bonne stabilité chimique vis à vis du milieu réactionnel.
- ✓ Une bonne stabilité thermique.
- ✓ Une bonne résistance mécanique.
- ✓ Une possibilité de régénéralion.
- ✓ Longue durée de vie (nombre élevé de régénéralions).
- ✓ Longue durée de cycle (longue utilisation entre deux régénéralions).

III--8. prix de revient : conduisent à éviter le plus possible de recourir à des constituants rares et chers ou à des formules catalytiques dont l'élaboration est longue et complexe.

Un dernier critère essentiel est la dépendance ou l'indépendance vis-à-vis de brevets : l'utilisation d'un catalyseur pour une application faisant l'objet d'un brevet nécessite une licence[7].

LES SUPPORTS

IV-1. Les argiles

IV-1-1. Généralité sur les argiles

Les premières utilisations de l'argile remontent à la préhistoire où elle fût, paré le silex et la pierre taillée, le matériau le plus utilisé. C'est grâce à sa plasticité qu'elle a permis de fabriquer d'innombrables objets que nous présentent l'archéologie tels les récipients nécessaires à la vie quotidienne et les diverses poteries.

A l'état humide, l'argile est plastique. Lorsqu'elle est sèche, elle reste douce au toucher, montre une certaine cohésion et happe à la langue, ce qui traduit son affinité pour l'eau[8].

L'argile demeure encore le matériau le plus utilisé notamment dans les domaines de la construction et des ciments, de la porcelaine, des absorbants, des filtres et catalyseurs, des boues de forge et enfin de la droguerie et de la pharmacie. Cependant, l'apparition sur le marché de catalyseurs à base de gel de silice-alumine entraîne une décroissance des argiles. Finalement, ces deux familles de catalyseurs argiles et silice-alumine, ont été remplacées par les zéolites (alumino silicates) qui outre une forte acidité, présentent une très bonne résistance aux traitements de régénération. Leur usage s'est limité alors à quelques recherches fondamentales et au niveau industriel en tant que support (considéré comme une phase peu active). Ces recherches concernent principalement des réactions d'isomérisation[9] et de polymérisation pour lesquelles beaucoup de travaux ont été publiés, dans toutes ces études, les argiles sont activées par traitement acide ou par échange avec des sels métalliques.

IV-1-2. Généralité sur la structure des argiles

Les argiles sont caractérisées par la présence d'une proportion importante de particules fines dont la taille supérieure est de $2\mu\text{m}$. Cette fonction est constituée par des minéraux spécifiques dits argileux qui sont des silicates possédant un réseau cristallin ou une structure cristalline parfaitement organisée suivant l'arrangement de certains ions.

Les minéraux argileux sont en général constitués de feuillets, d'où leur nom de phyllites. Ils appartiennent, comme les micas, au groupe des phyllosilicates. Chaque cristal ou phyllite, dont l'épaisseur se mesure en micromètres, est composé de quelques centaines de feuillets empilés qui se mesurent en unités mille fois plus petites, Les nanomètres. C'est la structure du feuillet élémentaire qui caractérise l'espèce minérale.

Il y a deux sortes de couche, selon que les oxygènes ou oxydriles sont associés en tétraèdres ou octaèdres. Les petits cations (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mg^{+2}) se logent dans les cavités des tétraèdres des octaèdres. Si les charges positives et négatives ne s'équilibrent pas, il en résulte une charge foliaire et d'autres cations viennent se loger entre les feuillets pour équilibrer l'édifice. Ici résident les capacités d'échange des argiles et leur pouvoir absorbant.

La classification des phyllosilicates se fait selon deux critères. D'abord selon le type d'arrangement des couches tétraèdres (**Te**) et octaèdres (**Oc**). Ensuite selon le remplissage des couches octaèdres c'est -à-dire la nature et la charge des cations dans cette couche. L'unité structurale est définie comme l'espace interfoliaire Plus le feuillet.

La couche octaédrique est composée de deux feuillets d'oxygène. Dans ces feuillets, des ions d'aluminium et de fer ou de magnésium sont incrustés dans une structure octaédrique (**Figure IV-1**). Si les cations sont trivalents, seuls deux octaèdres sur trois sont occupés et la couche est alors dioctaédrique.

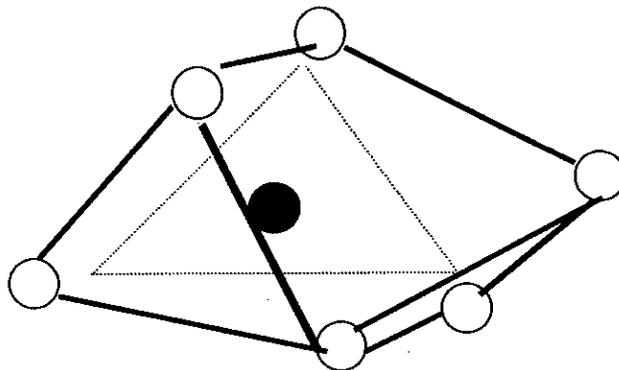


Figure IV-1 : Schéma d'une seule unité octaédrique

Les couches tétraédriques sont formées d'un atome de silice qui se trouve au centre d'un tétraèdre (**Figure IV-2**). Ceci à équidistance des atomes d'oxygène ou d'hydroxyle s'il est nécessaire d'équilibrer la structure. les minéraux argileux sont formés de différents rapports de couches silice/couche octaédrique, le groupe le plus important est celui ayant un rapport de deux à un.

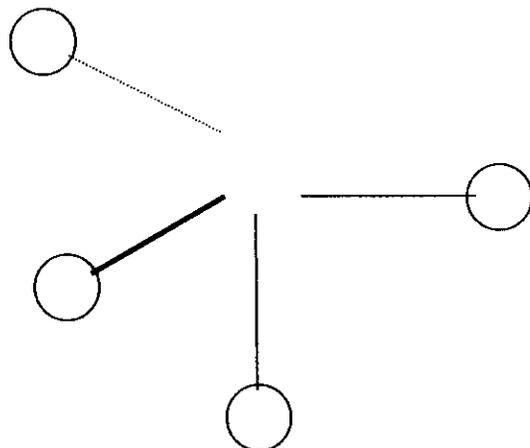


Figure IV-2 : Schéma d'un seul tétraèdre de silice

La **figure IV-3** illustre l'association des feuillets **Te-Oc-Te** et de l'espace interfoliaire.

IV-1-3. Acidité des argiles : Peut être du type Lewis ou de Bronsted.

IV-1-3-1. Acidité de Bronsted : Un acide de **Bronsted** est une substance capable de céder des protons en solution aqueuse. Dans les argiles, il existe deux sources de proton : les hydroxyles de constitution et l'eau absorbée. Dans la structure, les sites de bronsted sont représentés par les hydroxyles structuraux situés sur les arêtes ou dans les faces des particules.

IV-1-3-2. Acidité de Lewis : Un acide de **Lewis** est une substance acceptrice d'une paire d'électrons. Leur présence à la surface de l'argile est démontrée par leur capacité à oxyder des

Figure IV-3: Association des feuillets Te – Oc – Te et de l'espace interfolierai

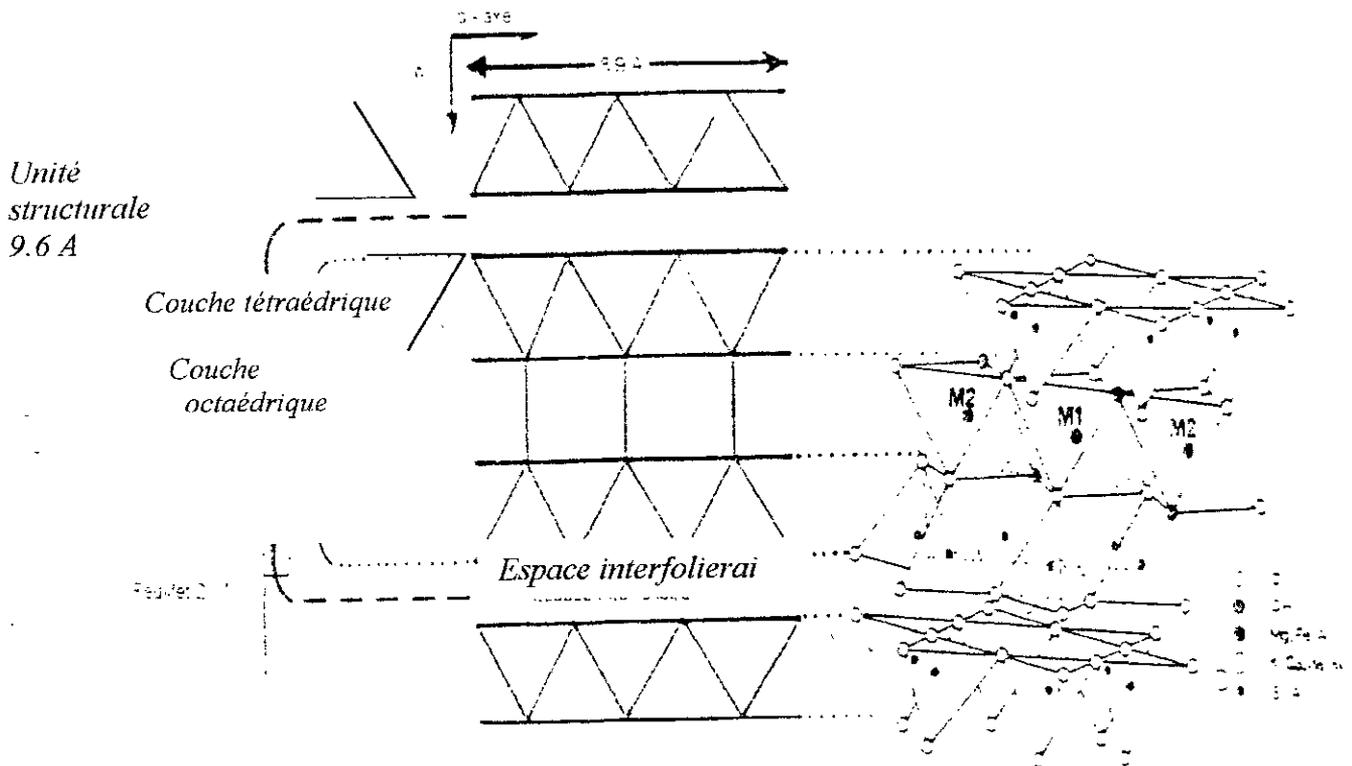


Figure IV-3: Association des feuillets Te – Oc – Te et de l'espace interfolierai

substances organiques. Pour les argiles les sites d'échange sont occupés par des cations communs (Na^{+1} , K^{+1} , Mg^{+2}) les principaux sites de Lewis proviennent des ions ferriques situés dans la structure, et des ions aluminium octaédriques situés aux arêtes des particules.

La **Figure IV-4** représente la nature des sites acides superficiels dans les catalyseurs de craquage.

IV-1-4. Classification des argiles : dans les minéraux argileux, on distingue sept grandes groupes, les six premiers groupes sont constitués de minéraux à feuillets (**phylosilicates**). Le septième est formé de minéraux en latte, il s'agit des groupes de la kaolinite, des micas, des illites, des montmorillonites, des chlorites, des vermiculites et des sépiolites ou attapulgites.

La figure IV-5 : Représente la structure de la montmorillonite (hydratée)

IV-1-4-1. bentonite compositions, structure et propriétés :

la bentonite (**montmorillonite**) est un minéral originaire de Montmorillon dans la Vienne (France) ou elle fut découverte pour la première fois. Elle a été décrite par Damour et Salvétat en 1847. La montmorillonite est plus connue sous son appellation technique et commerciale bentonite. Cette dénomination dérive du nom de **Fort BENTON** dans le **Wyoming (USA)** ou en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile. Dès lors, toute argile dont la montmorillonite constitue la principale partie est appelée bentonite.

Il existe deux types de bentonites naturelles : les bentonites sodiques sont les plus rares et ont un pouvoir de dispersion en eau douce élevée. Les bentonites calciniques rencontrées dans la plupart des gisements un pouvoir de dispersion beaucoup plus faible que les bentonites sodiques. La montmorillonite est un phylosilicate de type smectite elle possède la propriété de gonfler fortement en présence d'eau.

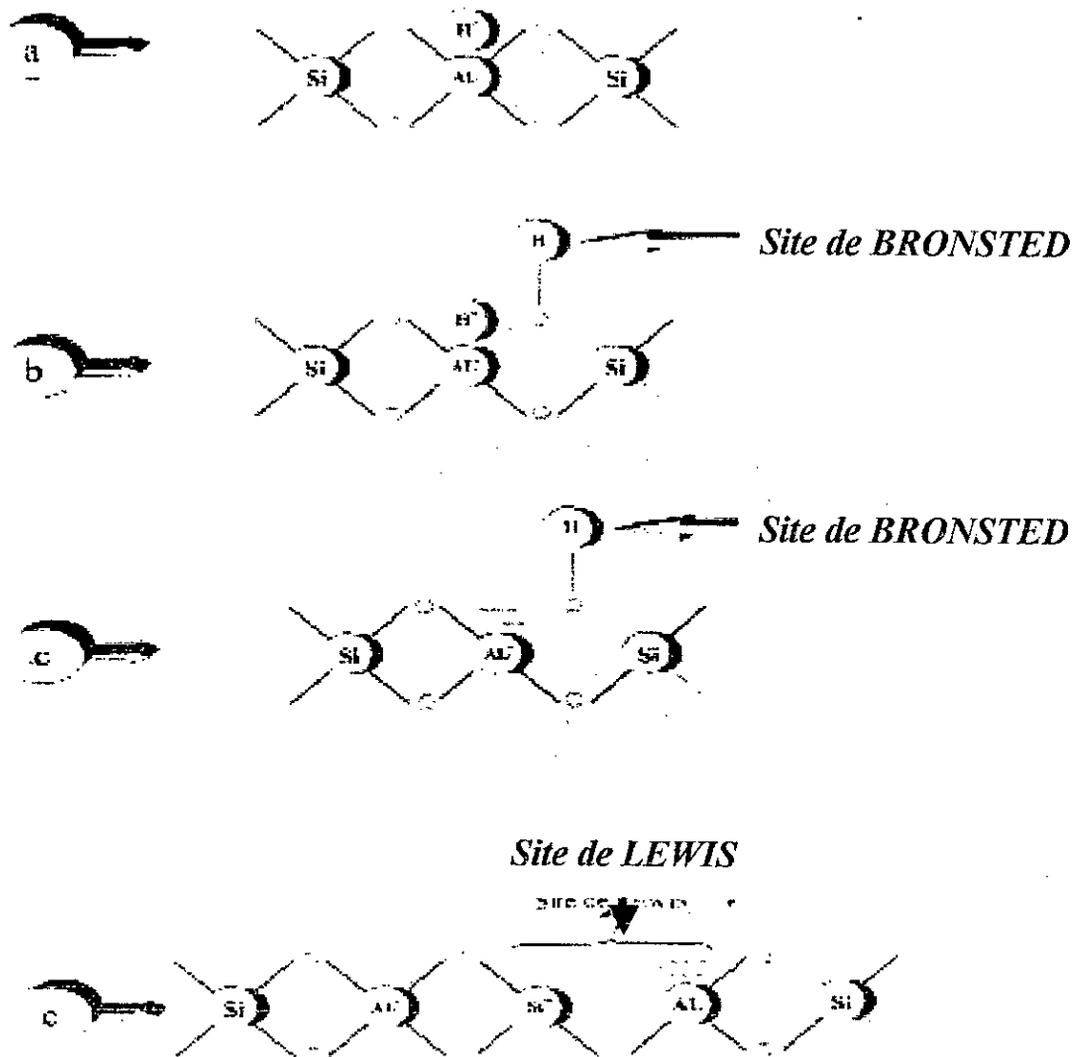


Figure IV – 4: Nature des sites acides superficiels dans les catalyseurs de craquage

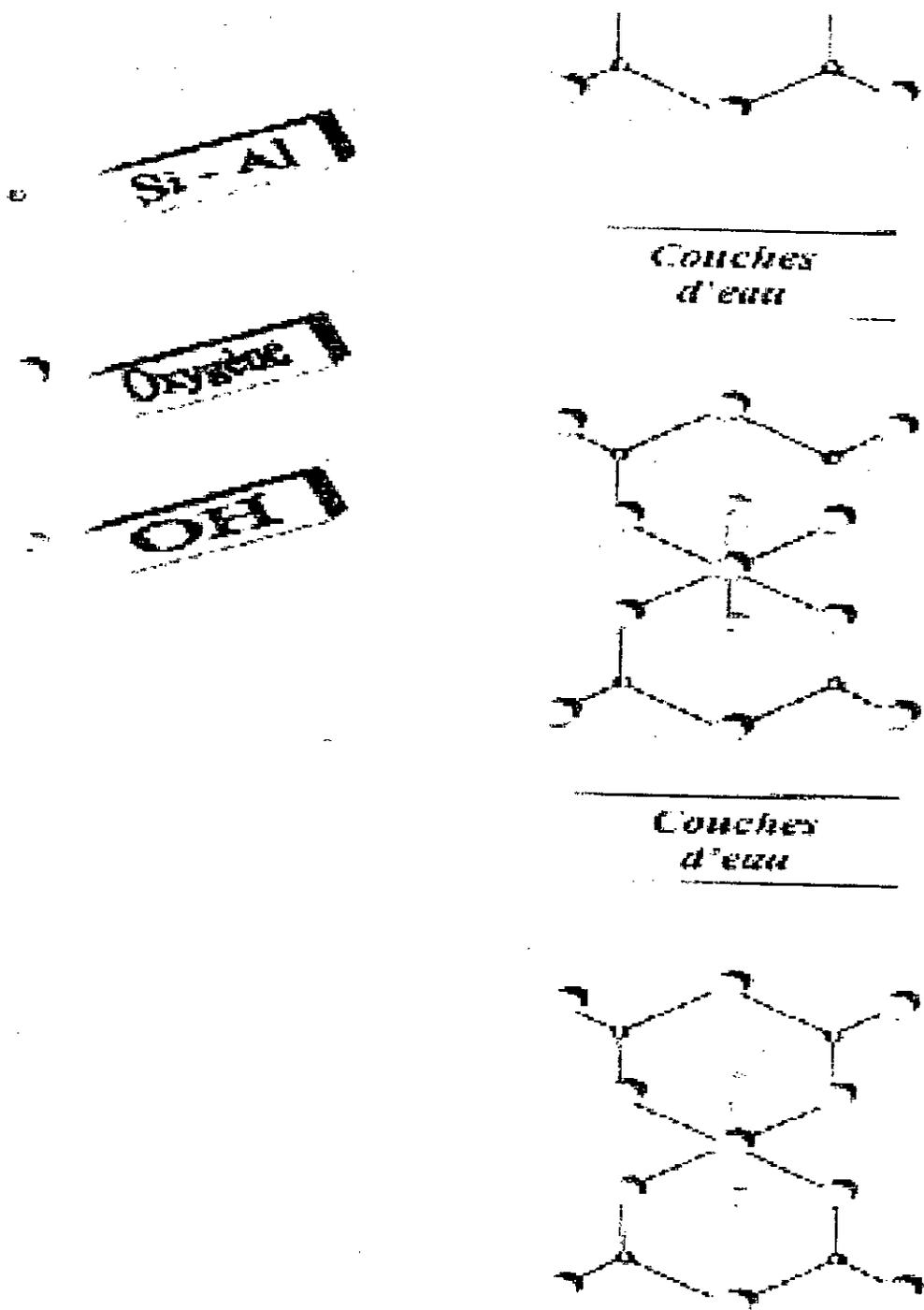
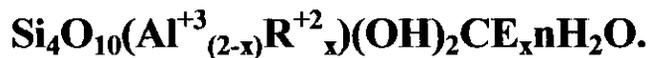


Figure IV-5 : structure de la Montmorillonite (hydratée)

La formule générale de la montmorillonite est (pour la demi-maille).



Avec :

R^{+2} : Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} .

Al peut être Fe^{+3} , Cr^{+3} .

x : charge du feuillet.

CE : Cation interfoliaire Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} .

Parmi les principales propriétés chimiques de la bentonite, on peut citer :

- Sa capacité d'échange des cations.
- Son pouvoir gonflant exceptionnel et sa colloïdabilité.
- Son affinité adsorptionnelle aux liquides polaires.

En effet pour améliorer cette dernière, il est recommandé de procéder à des activations

Activation thermique : selon certains auteurs[10] l'activation thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant et ce grâce à la libération des sites actifs occupés par l'eau d'adsorption. En effet le chauffage d'une argile à une température de 105°C , permet d'éliminer l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure. Une augmentation de cette de température jusqu'à 500°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telle que le carbonate de calcium, ce qui transforme les pores et la surface spécifique de l'argile et par conséquent sa capacité sorptionnelle.

Activation chimique : une amélioration de la capacité adsorptionnelle lors d'un traitement par les acides conduirai à la formation de «bentonite acide» qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale composée de quatre atomes d'aluminium. Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative qui serait immédiatement compensée par un ion H^+ , de l'acide de traitement qui confère le caractère acide aux argiles activées.

L'acide le plus utilisé est l'acide sulfurique car il présente un avantage particulier lié à sa pureté et à la solubilité de ses sels.

Activation par échange de cations : Les argiles généralement, et la bentonite en particulier, présentent une capacité d'adsorber certains cations et de les retenir dans les conditions d'échange [11]. Ils existe trois facteurs principaux qui favorisent l'échange de cations :

1. Les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'aluminosilicates, sont rompues, ce qui fait augmenter la proportion des charges libres.

Le broyage fin diminue la dimension des particules d'argiles et augmenter le nombre de liaisons cassées. Ainsi 30% de la capacité d'échange de bentonite dépend du broyage.

2. Le remplacement des cations de haute valence par des cations de plus faible valence, en laissant ainsi des charges libres (Al^{+3} peut être remplacé par Ca^{+2} , Mg^{+2}). Ce qui conduit à une structure non équilibrée, ceci donne lieu à des échanges cationiques très intéressants (80% des échanges sont dues à cette raison) pour la bentonite.
3. Présence des groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets qui pourront être parfaitement remplacés par d'autres cations.

Généralement, l'échange sur la surface est plus grand qu'entre les feuillets, puisque la pénétration des cations est gouvernée par la taille de celle-ci et la distance entre les feuillets.

Il existe d'autres modes d'activations tels que :

- L'activation hydrothermale.
- L'activation par les acides organiques.
- -L'activation par radioactivité.

IV-1-5. L'espace interfoliaire : le feuillet peut porter une charge qui sera compensée par d'autres cations (hydrate ou non) dans l'espace entre deux feuillets unitaires. Ceci est du aux substitutions isomorphes dans les tétraèdres et les octaèdres (Si^{+4} , Al^{+3} , Al^{+3} , Mg^{+2}).

L'espace interfoliaire peut également être occupé par des cations organiques. Les cations sont échangeables et confèrent aux argiles une propriété importante définie par la capacité d'échange cationique. Les techniques actuelles qui permettent de caractériser la nature et la structure des minéraux argileux sont : la diffraction $-RX$, l'analyse thermique différentielle, la microscopie électrique à balayage couplée à la microsonde, la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie Roman.

IV-1-6. La capacité d'échange cationique(CEC) : La bentonite présente une structure en feuillets. C'est grâce à des liaisons faibles, du type de Vander Waals, que ces feuillets sont solidaires. Ceci leur permet une certaine mobilité les uns par rapport aux autres, surtout sous l'action de liquides polaires(eau, alcools, glycols etc.) cela conduit au développement de la plasticité, l'une des propriétés fondamentales des argiles en général et des bentonites en particulier.

La montmorillonite, comme d'autres argiles, est capable d'échanger, suivant la nature ionique du milieu ou elle mise en suspension, les cations venus saturer les déficiences de charges dues aux substitutions des ions Al^{+3} par Mg^{+2} dans son réseau cristallin.

Le mécanisme d'échange cationique est constitué par le passage d'un cation de la solution à la surface du feuillet(ou adsorption) et d'un autre effectuant le passage inverse de façon à maintenir la neutralité électrique.

La capacité d'échange cationique(CEC) est définie comme étant le nombre de cations monovalents à substituer aux cations compensateurs pour annuler la charge électrique de **100g** de ce minéral calciné.

La capacité d'échange théorique dépend donc de la charge x du feuillet, pour les smectites on a $0.29 < x < 0.6$, dans l'intervalle $0.45 < x < 0.6$ une partie des cations sont non-échangeables. La rétention d'eau diminue si la charge augmente (>0.45) et devient constante pour une charge des feuillets supérieure à **0.6**. La CEC des argiles s'exprime en millième de charge rapporté à **100g** d'argile à **1000°C**. la CEC des bentonites se situe entre **60** et **120meq/100g** pour une bentonite commerciale à moyen rendement elle est de l'ordre de **80 meq/100g**.

IV-1-7.Kieselguhr :

Le kieselguhr, acide silicique, naturel, appelé encore silice fossile, farine fossile, terre de diatomées ou d'infusoires, diatomite, tripoli, terre de Moler(en raison de certaines provinces), il est constitué par l'amoncellement de microscopiques frustules de diatomées. Ces frustules sont elles-mêmes constituées de silice hydratée et sont mélangées d'une plus ou moins grande quantité d'argile[12].

Le kieselguhr est une roche blanche, plus ou moins claire, friable, très légère : elle contient environ **85%** de silice hydratée, d'oxyde de fer et de matières organiques. Il peut se présenter sous forme feuilletée ou compacte, on le trouve très fréquemment en liaison avec le désordre cristallin de la silice, on note une grande richesse en eau et aussi en cations étrangers en particuliers des oxydes de fer et d'aluminium.

Du fait de sa grande porosité et donc sa grande capacité d'adsorption jusqu'à **80%** de son poids, elle est donc utilisée dans l'industrie chimique, pharmaceutique et alimentaire, on l'utilise aussi comme catalyseur car il améliore la résistance mécanique du catalyseur.

Craquage catalytique

V-1. Généralité sur le craquage :

un grand nombre de molécules organiques utilisées dans la préparation de tout sorte de produits chimiques, de la pharmacie aux explosifs et des parfums aux polymères, proviennent du pétrole.

Le terme «**craquage**» s'applique à toute les réactions de décomposition des hydrocarbures. Dans l'industrie du pétrole on le réserve souvent à la décomposition des hydrocarbures lourds distillant au-delà de **220°C**.

Quand ce phénomène se déroule en présence de catalyseur, on parle de craquage catalytique[13].

Donc on peut définir le craquage comme étant le procédé de conversion par lequel, sous l'influence de chaleur, associée ou non à des catalyseurs, on transforme un mélange des hydrocarbures en mélange de plus faible masse moléculaire. Cette définition n'est que partiellement valable, en effet il est possible par le craquage de transformer une fraction lourde en fraction plus légère, il faut dès maintenant signaler que les réactions de scissions moléculaires s'accompagnent le plus souvent des réactions de condensation qui conduisent à des produits plus lourds que la charge.

V-2. Le craquage thermique : c'est la pyrolyse de fractions pétrolifères sous l'influence de la chaleur. Il s'agit d'une réaction endothermique conduisant à une forte augmentation du nombre de molécules qui sera donc favorisée par une augmentation de la température(**460 à 530°C**) et une pression de (**30 à 40 atmosphère**), cette opération peut être pratique sur une grande variété de charge allant du méthane à des résidus lourds. Elle met en jeu un mécanisme radicalaire[14] dans lequel le doublet d'électrons qui lie les noyaux de deux atomes de carbone, se sépare de telle sorte qu'un électron reste sur chaque noyau, il y a la formation de radicaux libres : $C:C \longrightarrow C^\bullet + C^\bullet$ ces réactions opérant dans des conditions sévères, ces procédés sont avèrent non efficaces avec un rendement de **40 à 45%** par rapport à la charge initiale et avec des indices d'octane entre **75 et 80** en plus les

essences obtenues présentent des caractères insaturés, vu la présence d'oléfines et de dioléfines leur conférant ainsi une mauvaise stabilité thermique. Ce type de craquage a été remplacé par le craquage catalytique.

V-3. Le craquage catalytique : La première unité industrielle de craquage catalytique au monde a donc été l'installation **HOUDRY** montée en **1936** à la raffinerie de **PAULASBORO** près de **PHILADELPHIE** au **U.S.A.**, ce procédé marque un nouveau tournant dans la transformation du pétrole brut en essence. En **1962** la capacité industrielle de craquage catalytique a atteint aux **U.S.A.** **50%** de capacité de raffinage. L'abandon progressif du craquage thermique s'explique par les nombreux avantages du procédé catalytique dans des conditions moins sévères de température et de pression, ce dernier permet d'obtenir plus d'essence de meilleure qualité et beaucoup moins de résidus lourds, les gaz produits sont très riches en **C₃** et **C₄** facilement polymérisable en essence.

Dans le craquage catalytique, le doublet d'électron 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 $C : C \longrightarrow C : +C^+$

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

Le craquage catalytique traite des charges dont les points de distillation extrêmes sont généralement compris entre **300°C** et **550°C** l'opération se déroule en phase vapeur vers **500°C** à une pression voisine de la pression atmosphérique[15].

V-3-1. Craquage des différentes classes d'hydrocarbures : le craquage catalytique des hydrocarbures a pour but de convertir un mélange d'hydrocarbures aromatiques et paraffiniques de points d'ébullition compris entre **300°C** et **550°C** en un produit gazeux constitué d'essence, de kérosène, et de fractions plus légères, le craquage est endothermique et conduit à un dépôt de coke sur le catalyseur, provoquant sa désactivation rapide.

Le catalyseur doit donc être régénéré et réchauffé en continu. A l'heure actuelle les catalyseurs mis en œuvre sont des combustibles pour moteur diesel avec comme sous produit des butanes et des molécules zéolites synthétiques se présentant sous formes de particules assez sphériques, de taille comprise entre **40** et **80µm**, de masse volumique de l'ordre **750kg/m³** qui appartiennent à catégorie A de la classification de Geldart (groupe A il

s'agit de poudres fines 20 à 150 μm et légères moins de 1500 kg/m^3 [16].

La **Figure V-1** représenter le schéma réactionnel d'un alcane.

V-3-1-1 Craquage des hydrocarbures saturés : paraffines et naphtés

La rupture de la chaîne fermée des alkylnaphtène est plus facile que celle des paraffines en chaîne droite.

a) le craquage des paraffines : le craquage des paraffines donne :



une nouvelle paraffine plus légère et une oléfine.



une oléfine et de l'hydrogène.

- par isomérisation des paraffines plus ramifiées : elle peut s'isomériser en produisant des chaînes ramifiées, cette modification améliore le nombre d'octane.

Du point de vue thermodynamique, l'isomérisation des paraffines est possible, la formation des isoalcane avec de grandes conversions et toutefois favorisée par des plus basses températures[17]. On peut obtenir une cyclisation des paraffines en aromatiques à température élevée ou en présence de certains catalyseurs

b) le craquage des naphtés : Le craquage des naphtés commence par une désalkylation et la chaîne droite ainsi détachée subira à son tour un craquage. Enfin, les naphtés se déshydrogènt assez facilement en présence de certains catalyseurs pour former des aromatiques, ce qui fait augmenter l'indice d'octane.

V-3-1-2.Oléfines : les oléfines sont plus facilement dissociables que les paraffines d'une même nombre d'atomes de carbone et l'isomérisent plus facilement que les paraffines[18].

Elle subisse ensuite les réactions secondaires de polymérisation, saturation, aromatisation.

V-3-1-3.Aromatiques : les noyaux aromatiques, très stables, ne s'ouvrent pas malgré l'influence du catalyseur. La séparation des chaînes alkylées a lieu au ras du noyau avec formation d'oléfines, la désalkylation se fait de la manière suivant



Chapitre V - Craquage catalytique

Principales voies réactionnelles

- I Craquage primaire des paraffines
- II Craquage secondaire des paraffines
- III Craquage des oléfines
- IV Déshydrogénation des oléfines en dioléfines
- V Oligomérisation des dioléfines conjuguées
- VI Cyloaddition des oléfines en dioléfines
- VII Déshydrogénation des cycles naphténiques
- VIII Cyloaddition, déshydrogénation, désallylation et condensation successives impliquées dans la formation du coke
- IX Transfert d'hydrogène (craquage catalytique)
- X Désalkylation des alkylaromatiques

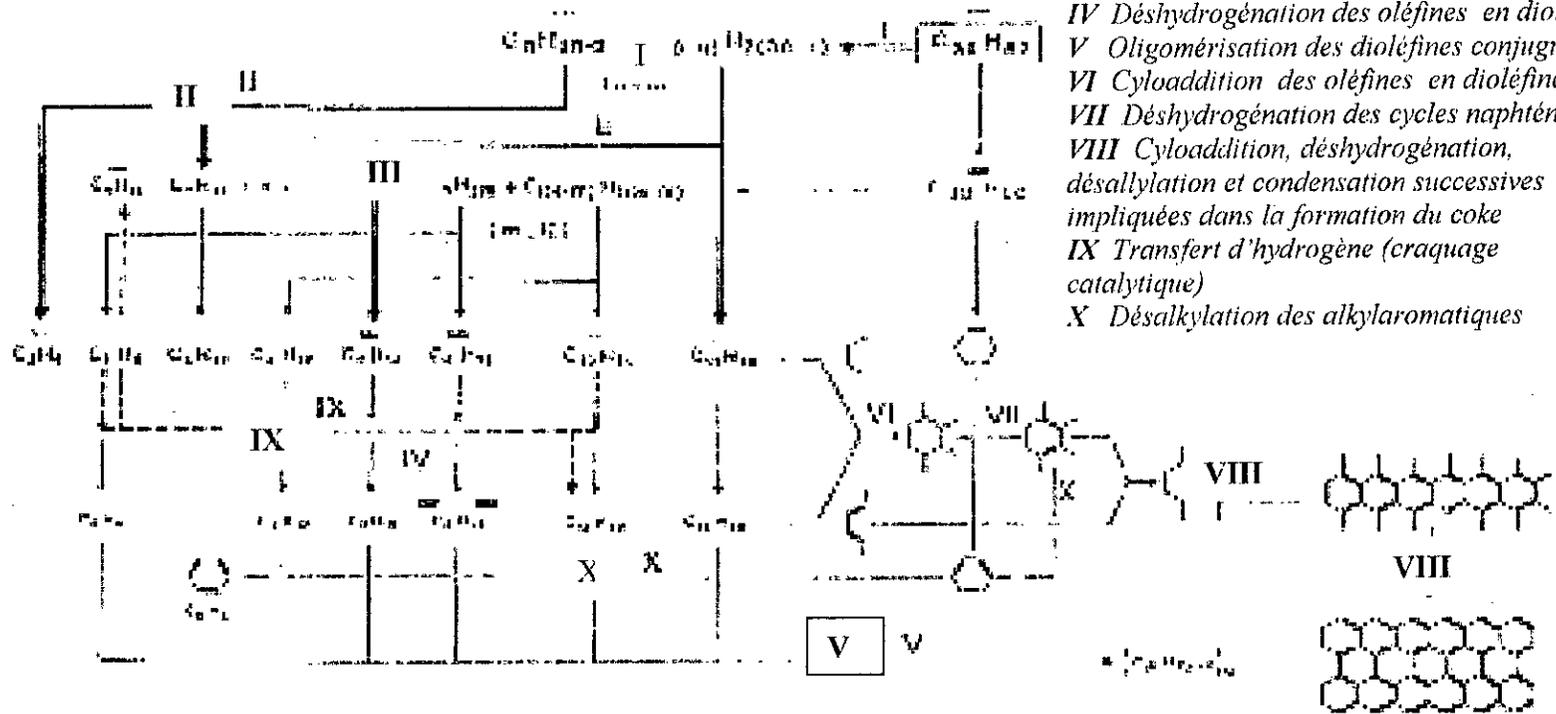


Figure V-1 : Schéma réactionnel du craquage d'un alcane

Eventuellement, les aromatiques peuvent se condenser en hydrocarbures polycycliques de poids moléculaires plus élevés pour donner du coke[19].

V-3-2.Facteurs influant sur le craquage catalytique : la qualité et la quantité des produits de craquage catalytique sont fonction de plusieurs facteurs, parmi lesquels on peut citer :

V-3-2-1.La nature de la charge : l'alimentation varie de la charge de naphta au distillat paraffineux lourd et le rendement en essence augmente tant qu'on tend vers les lourds.

V-3-2-2.Les catalyseurs : Les catalyseurs de craquage prennent part successivement à deux types de réaction :

- Les réactions de craquage qui sont des réactions endothermiques.
- Les réactions de régénération du catalyseur qui sont l'oxydation exothermique du coke déposé sur le catalyseur pendant l'opération de craquage.

Les réactions de craquage nécessitent un caractère acide du catalyseur et les opérations de régénération nécessitent une grande stabilité physique et chimique vis à vis des très hautes températures et des effort mécaniques auxquels il est soumis[20].

V-3-2-3.La pression : en général on opère à la pression atmosphérique, mais une augmentation de pression favorise la conversion, tout en abaissant le nombre d'octane de l'essence et la production du coke augmente.

V-3-2-4.La température : la température est un paramètre important du craquage catalytique car elle agit sur l'équilibre des transformations chimiques, qui sont des réactions endothermiques.

En outre la vitesse de craquage augmente avec la température à cause de la concentration croissante en radicaux.

Une augmentation de la température de craquage conduit notamment à :

- Une conversion plus important.
- Une augmentation de la production d'essence pourvu que la température atteinte ne provoque pas, par le craquage, la destruction de l'essence formée.

- Des rendements en gaz et coke plus élevé.
- Une modification de la nature chimique des produits.

Des proportions d'oléfines plus importantes dans les produits légers :

à partir d'environ 400°C les chaînes d'hydrocarbures sont coupées de préférence en leur milieu, lorsque la température croît, la scission se déplace vers l'extrémité de la chaîne, c'est à dire qu'elle conduit à la formation d'oléfines plus légères.

Des proportions d'aromatiques plus importantes conduisant en particulier à une augmentation du NO dans les produits moyens et lourds.

Les températures de craquage se situent généralement entre 450 et 550°C.

V-3-2-5. Le temps de contact : il s'exprime par la vitesse spatiale qui est le rapport du volume liquide des hydrocarbures, passant dans la zone de réaction pendant l'unité de temps, au volume du réacteur.

V-3-3. Thermodynamique et cinétique du procédé du craquage : toutes les opérations de craquage, donnent en réaction primaire des oléfines ($H < 0$). Elles nécessitent un apport de chaleur initial en utilisant des températures élevées et de basse pression, puis la température est maintenue par l'exothermicité de la réaction de craquage.

D'après l'étude du craquage d'hydrocarbures purs on remarque que :

- La stabilité thermique décroît lorsque le poids moléculaire augmente.
- Une double liaison confère plus de stabilité à la molécule.
- Thermiquement, la liaison C-C est plus stable que la liaison C-H pour les molécules courtes.
- Les isoparaffines sont plus faciles à déshydrogéner que les paraffines normales. Il en résulte, que l'on peut juger la facilité du craquage à partir de la nature de la charge, les paraffines sont plus craquer ; ensuite les naphténiques ; enfin les noyaux aromatiques qui sont très difficile à craquer.

Les pétroles bruts contenant des naphtènes donnent généralement par craquage de bon rendement en essence.

V-3-4. Procédés industriels de craquage catalytique

Plusieurs procédés se sont succédés après l'apparition du cracking catalytique au 19^{ème} siècle qui diffèrent par le type de lit et le mode d'alimentation en charge (le cycle).

V-3-4-1. Craquage catalytique à lit fixe : la première unité industrielle issue des travaux d'Eugène Houdry a été construite à la raffinerie de la Sun Oil Company à Marcus Hook New-Jersey (U.S.A) en 1937. Le procédé comprenait trois réacteurs travaillant alternativement en réaction puis en régénération. Le cycle complet durait 30mn qui se répartissent comme suit :

10mn pour le craquage.

10mn pour la régénération.

10mn pour le lavage à la vapeur d'eau.

V-3-4-2. Craquage catalytique à lit mobile : En 1941, le craquage catalytique thermofor T.C.C a été réalisé par la Socony Vacuum Oil Company afin de remédier aux problèmes des manœuvres cycliques nécessaires au passage du catalyseur sur traitement et sur régénération dans le craquage catalytique à lit fixe. Dans le procédé à lit mobile, le catalyseur circule en continu et traverse par gravité le réacteur et le régénérateur. Les techniques d'élévation diffèrent d'un modèle à un autre. Dans le modèle T.C.C air lift ne permet pas d'atteindre des vitesses de circulation importantes.

V-3-4-3. Craquage catalytique à lit fluide : dans ce procédé, le catalyseur utilisé est sous forme de poudre et circule comme un fluide entre le réacteur et le régénérateur. La circulation du catalyseur est assurée par la différence de pression existant entre ces deux capacités et par la différence de densité le long de chaque tube de transfert.

Le catalyseur chaud venant du régénérateur à 590°C est mélangé à la charge, ce qui la vaporise. Les vapeurs formées vont entraîner le catalyseur en poudre tout comme l'air comprimé le faisait dans le procédé T.C.C. le mélange vapeur d'hydrocarbure et le catalyseur se comporte comme un fluide en alimentant le réacteur où se fait également la séparation des vapeurs et du catalyseur.

La **Figure V-2** représente le schéma de principe des procédés de craquage catalytique.

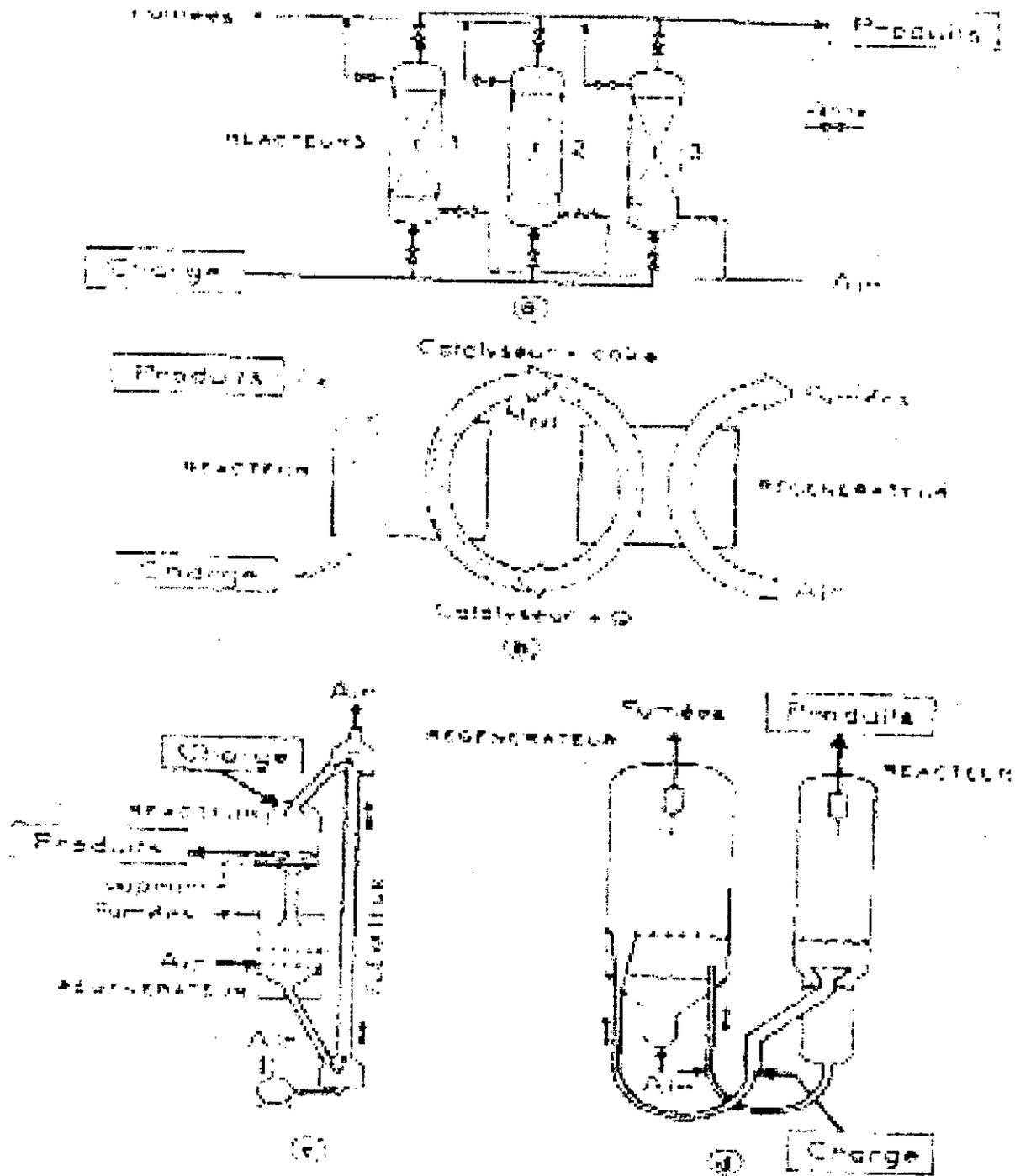


Figure V-2: Schéma de principe des procédés de craquage catalytique

V-4. La désactivation du catalyseur par dépôt de coke :

la désactivation d'un catalyseur de craquage par cokage est un phénomène rapide la figure montre que la durée pendant laquelle le catalyseur travailler de manière efficace et continue dans le réacteur est d'ordre de la minute, ensuite il faut de procédé de régénération. Les fourchettes de teneurs en coke avant et après régénération varient respectivement de 2 à 6% (% en poids) et de 0.05 à 0.5% poids.

V-4-1. Origine du coke : on reconnaît généralement quatre sources pour le coke présent sur le catalyseur à l'entrée du régénérateur[22].

1. Le coke catalytique qui résulte directement de l'acidité du catalyseur.
2. Le coke C/O(rapport pondéral des débits de catalyseur et de charge)qui résulte du stripage, incomplet des hydrocarbures du catalyseur à sa sortie du réacteur.
3. Le coke C_{add} (additive coke) directement relie au poids moléculaire et au carbone conradson de la charge, et qui peut être considéré comme d'origine thermique.
4. Le coke de contamination qui est dû aux poisons métallique déposés irréversiblement sur le catalyseur.

V-4-2. Hydrocarbures précurseurs du coke : tous les auteurs s'accordent à reconnaître[23][24][25] que le coke se forme plus rapidement à partir des molécules insaturés, oléfines, dioléfines et aromatiques, qu'à partir des paraffines ou des naphènes.

Le coke est une molécule de masse moléculaire élevée donc de dimension relativement importante.

Il est probable que les principales réactions responsables de la formation de coke sur les sites acides sont :

- La condensation des cycles aromatiques.
- Les transferts d'hydrogène qui ont lieu sur les oléfines, les naphènes ou les chaînes alkyles des aromatiques conduisent à des composés insaturés fortement réactifs qui pourront se polymériser, se cycliser ou s'aromatiser.
- L'alkylation des oléfines, produits primaires du craquage des paraffines et des naphènes, sur les cycles aromatiques avec fermeture en formation de nouveaux cycles.

V-5. Empoisonnement du catalyseur : l'empoisonnement peut avoir essentiellement deux causes :

- Une inhibition de la fonction acide par des composés basiques, hétérocycles azotés, métaux alcalins ou à un degré moindre, alcalino-terreux, dont l'action principale est de diminuer l'activité du catalyseur.
- Le dépôt de composés métalliques (Ni, V, Cu) qui influent surtout sur la sélectivité[26].

V-6. Régénération du catalyseur : des essais de régénérations ont permis de montrer que la combustion totale du coke à 500°C dans un courant d'air(4l/h) est possible. Une oxydation totale en CO₂ a été obtenue dans ces conditions en 30 minutes et la même activité catalytique initiale vis à vis de la réaction de méthylation a été retrouvée après régénération. Le suivi de la régénération a été effectué en analysant la teneur en CO₂ du gaz de combustion et celle-ci a été considérée comme totale lorsque la teneur en CO₂ des gaz issus du réacteur a atteint celle de l'air entrant[27].

**PARTIE
EXPERIMENTAL**

CHAPITRE I :

Préparation des catalyseurs

L'objectif de cette partie est l'élaboration d'un solide portant à sa surface une densité élevée de centres actifs spécifiques, afin d'atteindre une vitesse suffisante par unité de surface.

Nous présentons dans ce chapitre succinctement la composition chimique des supports ainsi que le protocole opératoire pour l'élaboration des catalyseurs utilisés dans la réaction de craquage catalytique.

I-1. Composition des supports :

Avant de décrire le protocole pour la fabrication des catalyseurs (figure I-1), nous présentons dans un premier temps les supports utilisés ainsi que la proportion choisie :

1. la bentonite 60%
2. le kieselguhr 40%

La bentonite que nous avons utilisés provient de la mine de Mostaganem, elle est fournie par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux (E.N.O.F) sa composition chimique est donnée dans le tableau I-1

Tableau I-1 : Composition chimique de la bentonite

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	Ti₂O	PAF
65.20	17.25	2.1	3.1	1.2	2.15	0.6	0.2	8.20

Le rapport SiO₂/Al₂O₃ est 3.78

Le kieselguhr est produit par l'ENOF il est extrait de la mine de Sig. Sa composition chimique est donnée dans le tableau I-2

Tableau I-2 : Composition chimique du kieselguhr

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	CaO	H₂O	CO₂	PAF
58.52	2.65	1.12	1.96	12.32	1.85	9.73	12

Le rapport SiO₂/Al₂O₃ est 22.08

Compte tenu des travaux déjà faits concernant le craquage catalytique et dans le but d'orienter de futures recherches pour la détermination de la composition optimale, nous avons choisi un support mixte (**bentonite, kieselguhr**) de rapport massique (60/40).

La composition chimique du support est calculée en faisant une moyenne pondérée à partir de celles de la bentonite et du kieselguhr, elle est donnée dans le tableau I-3

Tableau I-3 : Composition chimique du support élaborée

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	TiO₂	PAF	H₂O	CO₂
62.53	10.35	1.71	2.64	5.65	2.15	0.6	0.2	9.72	1.85	9.73

Le rapport SiO₂/Al₂O₃ est 6.04.

I-2. PREPARATION

Dans un premier temps, les deux roches de bentonite et de kieselguhr sont broyées puis tamisées de façon à retenir que les particules à diamètre inférieur à **140 μm** , par la suite, diverses activations sont réalisées.

I-2-1. Activation thermique :

Les fractions recueillies sont séchées dans une étuve à **120°C** pendant **12h** afin d'éliminer l'humidité initiale contenue dans les supports puis mélangés de telle manière à obtenir le rapport massique voulu(**60/40**)

Après avoir réaliser les deux autres activations (acide et par échange cationique), le catalyseur est calciné à **500°C** pendant **8h** afin d'assurer une bonne résistance mécanique.

I-2-2. Activation acide :

On met en contact dans chacune bêcher **100g** supports (**60g bentonite+40g kieselguhr**) et **200ml**d'acide chlorhydrique (**HCl à 20%** en poids, cette concentration a été optimisée lors des travaux précédants).

Le mélange est soumis ensuite à une agitation magnétique pendant **48h** à température ambiante, puis nous procéderons à une filtration suivie d'un lavage avec de l'eau distillée jusqu'à élimination des ions chlorures (Cl⁻ testé par les nitrates d'argent **AgNO₃**).

I-2-3. Activation par échange cationique :

Cette opération consiste à disperser un agent actif sur le support qui possède lui-même une activité catalytique. Le cuivre et le cobalt sont introduits sous forme de sels $\text{CuN}_2\text{O}_6,3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$

protocole opératoire :

On a pris $M(\text{g})$ de sel, contenant $m(\text{g})$ de métal auquel, on a ajouté 100g de support et un volume $V(\text{ml})$ de l'eau distillée, le tout mis dans un bêcher sous agitation magnétique pendant 24h, la solution est filtrée, lavée. Le filtrat est analysé par colorimétrie afin de déterminer la quantité de métal qui s'est fixé.

Les masses et les volumes prises sont résumées dans le tableau suivant :

Métal	M(g)	m (g)	V(eau dist) en ml	Notation
Cu	19	5	125	S_{Cu}
Co	24.68	5	125	S_{Co}

M : masse de $\text{CuN}_2\text{O}_6,3\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$.

m : masse du cuivre contenu dans $\text{CuN}_2\text{O}_6,3\text{H}_2\text{O}$ et de cobalt contenu dans $\text{Co}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$.

La pâte ainsi obtenue de la filtration finale de S_{Cu} et de S_{Co} et aussi imprégnée mais dans ce cas en fait le contraire c'est –t dire la pâte obtenue à partir de S_{Cu} est imprégnée par Co et la pâte obtenue à partir de S_{Co} est imprégnée par Cu.

Les masses et les volumes prises sont résumées dans le tableau suivant

Pâte	M(g)	M(g)	V(eau dist) en ml	Notation
S _{Cu}	24.68	5	125	S _{CuCo}
S _{Co}	19	5	125	S _{CoCu}

Les pattes finales obtenues sont mises sous formes d'extrudés qui seront séchées à 120°C pendant 12h puis calciné à 500°C pendant 8h.

La nomenclature des catalyseurs préparés est résumée dans le tableau suivant :

Tableau I-4 : Nomenclature des différents catalyseurs élaborés

Catalyseur à base de bentonite et kieselguhr(60/40) traité à l'acide	KBA
Catalyseur imprégné au Cu puis au Co	KBACuCO
Catalyseur imprégné au Co puis au Cu	KBACoCu

I-3. Les métaux utilisés :

Le cuivre et le cobalt sont introduits sous forme de $\text{CuN}_2\text{O}_6,3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$.

I-3-1. Le cuivre :

Le cuivre est le 29^e élément de la classification périodique ($Z=29$). C'est le premier élément de la colonne I_B, où il précède Ag et Au. Sa structure électronique est $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^1$. Il a ses trois premières couches (K, L, M) complètes, et un seul électron sur la couche externe.

Tous les composés du cuivre colorent la flamme de vert. Le cuivre ordinaire est un mélange de deux isotopes :



Son rayon atomique est 1.27\AA ° voisin de celui du fer, et par conséquent faible, comme pour les métaux de transition.

Les rayons ioniques sont 0.96\AA ° pour l'ion Cu^+ (cuivreux), 0.83\AA ° pour l'ion Cu^{+2} (cuivrique) ; ils sont un peu supérieurs à ceux des ions Fe^{+2} et Fe^{+3} .

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées ; l'arête de la maille est $a=3.60\text{\AA}$ °.

C'est un métal dense : $\mu=8960\text{kg/m}^3$, du fait de l'arrangement c.f.c compact et de son faible rayon atomique.

Il est légèrement coloré en rouge. Il fond à 1083°c ; le cuivre fondu difficile à mouler. Il bout à 2310°c environ, en donnant une vapeur vert.

Sa résistivité électrique $\xi =1,72.10^{-8}.\text{m}$ à 20°c (28), le classe parmi les meilleurs métaux conducteurs, immédiatement après l'argent : on l'utilise pour faire de nombreux conducteurs électriques. De faibles quantités de certaines impuretés(As, P, Fe...) accroissent considérablement sa résistivité, de sorte qu'il doit, pour cet usage, être obtenu très pur : cuivre électrolytique à 99.99% au moins.

La résistance à la traction est faible et l'allongement est important. Pour le transport de force ont été mis au point des câbles à âme d'acier. La résistance à la traction est améliorée par différents éléments : le zinc(laiton), l'étain(bronze), l'aluminium(bronze d'aluminium....).Il est diamagnétique.

C'est un métal peu oxydable à froid, il s'oxyde à chaud en donnant Cu_2O à haute température, CuO à moyenne température. Il est assez réactif à chaud et s'unit à pas mal d'éléments, au chlore, au soufre, au phosphore....

Il est réagit avec les acides : d'après sa position dans la classification électrochimique, le cuivre ne devrait pas réagir sur les acides en déplaçant l'hydrogène puisque H se trouve au-dessus de lui. En fait ces réactions s'expliquent. L'attaque par NO_3H à froid, par SO_4H_2 à chaud, est le fait des propriétés oxydantes de ces acides qui sont réduits (vapeur nitreuse, SO_2).

L'attaque par HCl résulte d'un autre mécanisme : au moment où le cuivre entre en contact avec HCl , se forment quelques ions Cu^+ qui donnent immédiatement des ions complexes ; pour conséquent la concentration en Cu^+ est très faible et la tension Cu/Cu^+ peut s'élever au-delà de la valeur de l'hydrogène H/H^+ .

Le cuivre donne de nombreux complexes de coordination 3, 4, 6. L'ion Cu^{+2} sera :

- Lorsqu'il est anhydre, blanc jaunâtre, relativement peu coloré.
- lorsqu'il est hydraté $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)^{+2}$, fortement coloré en bleu.

I-3-2. Le cobalt :

A la température ordinaire, le cobalt ($\alpha\text{-Co}$ ou h-Co) est de structure hexagonale compacte $a=2.51$, $c=4.10$, $r=1.26$. Sa chaleur de transformation est très faible : 1cal/gr.env.

Le cobalt fond à 1480°C . ses propriétés mécaniques sont bonnes, assez voisines de celles du fer : sa rareté fait qu'il ne peut être envisagé comme base d'alliages. Il est bon conducteur de l'électricité et de la chaleur.

Ses propriétés chimiques sont voisines de celles du fer. Il réagit à chaud avec les électro-négatifs halogènes, oxygène soufre... , il est attaqué par les acides plus bas $-0.28V$ au lieu de $-0.44V$ (29). Il résiste bien aux bases il forme de nombreux alliages avec les métaux de transition.

Le cobalt présente essentiellement les états d'oxydations +2 et +3 : les dérivés de Co^{IV} sont peu nombreux. L'état +5 que laisse prévoir sa structure électronique n'est pas connu. Aux états +2, +3, correspondent de nombreux complexes.

L'ion Co^{+2} possède un rayon de $0.82A^\circ$ et une charge de +2. Les liaisons seront assez nettement ioniques : les dérivés de Co^{+2} ressemblent aux dérivés ferreux. Les sels dérivant de la base assez forte $Co(OH)_2$ seront ionisés et peu hydrolysés.

L'état anhydre, l'ion Co^{+2} est bleu ou rose : la couleur semble dépendre de la pureté des liaisons ioniques. Le complexe $(Co(H_2O)_6)^{+2}$ l'ion Co^{+2} hydraté rose.

Chapitre I : Préparation des catalyseurs

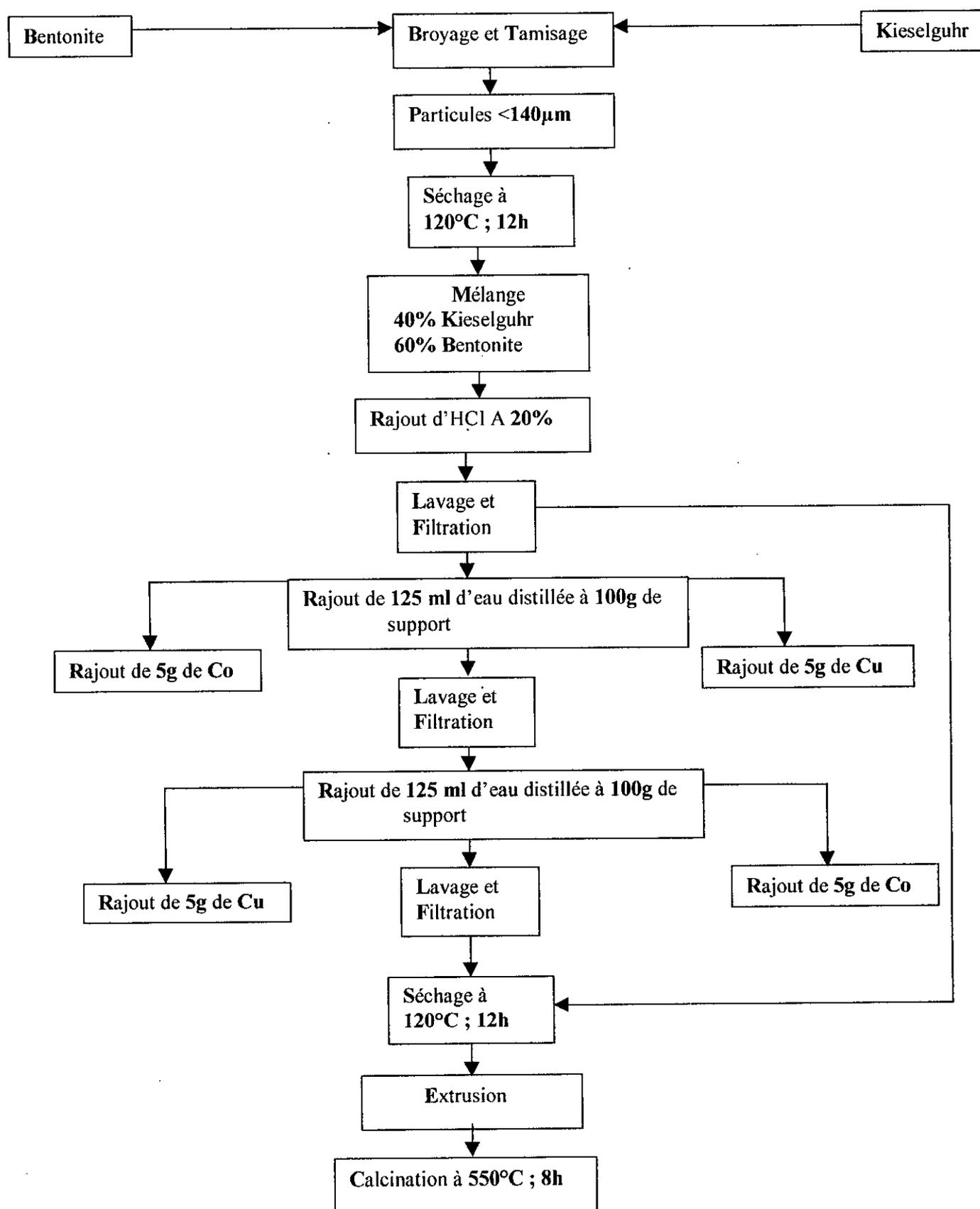


Figure I-1 : Protocole de préparation des catalyseurs

Chapitre II:

Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

II-Introduction :

Dans le but de caractériser les catalyseurs préparés et donc de mieux interpréter leurs performances, nous avons procédé à :

- La mesure du taux de fixation du métal.
- La mesure d'acidité.

II-1.Mesure du taux d'imprégnation:

Afin de doter le catalyseur de certaines fonctions, nous l'avons mis en contact avec des solutions métalliques, il serait donc intéressant de mesurer le taux de fixation de chaque cation métallique, pour cela, nous procéderons après chaque filtration, à une analyse de filtrat recueilli par colorimétrie.

Mécanisme d'imprégnation:

Le support est préalablement rempli avec le solvant de la solution d'imprégnation jusqu'à saturation.

En deuxième lieu, le sel précurseur migre progressivement vers le cœur des grains du support, sous l'action d'une force motrice qui résulte du gradient de concentration entre la solution extragranulaire et le front d'avancement du soluté, tant que le gradient est maintenu, l'imprégnation diffusionnelle continue, ceci conduit à deux types de fixation du métal sur le support:

- Fixation dans les pores (pénétration).

-Fixation à la surface (dépôt en surface).

Afin d'éviter les limitations diffusionelles, la solution est soumise à une agitation. Le métal en solution se fixe sur la surface du support jusqu'à un taux d'occupation des sites disponible qui est fonction des conditions choisies pour l'imprégnation (PH, concentration, température...).

Plusieurs types d'interaction entre support et précurseur peuvent être rencontrés, dans notre cas il s'agit de: formation de liaisons chimiques entre le support et le précurseur métallique avec déplacement de ligand $(M(H_2O)_y)^{n+}$. La fixation sur la surface se fait par élimination de molécules d'eau de la sphère de complexation.

Analyse des filtrats :

Ayant la concentration initiale du métal dans la solution, et par analyse du filtrat, on peut déduire la quantité non adsorbée par le support, et cela après avoir tracé la courbe d'étalonnage par dilutions successives. En faisant la différence entre la concentration initiale et la quantité ainsi obtenue, on déduit la quantité du métal fixée sur le support. Les pourcentages de transmission de chaque filtrat obtenus à partir de la première imprégnation sont donnés dans le tableau II-1

Tableau II-1 : Pourcentage de transmission de la première imprégnation

N°de filtrat	Filtrat de cuivre(S_{Cu})			Filtrat de cobalt(S_{Co})			
	1	2	3	1	2	3	4
N° du filtre	42	42	42	42	42	42	42
% de transmission	47.5	91	94.5	56	92	95	97

Par contre les pourcentages de transmission obtenus à partir de la **deuxième impregnation** sont résumés dans le tableau II-2

Tableau II-2 : Pourcentage de transmission de la deuxième imprégnation

N°de filtrat	Filtrat de cuivre(S _{CoCu})			Filtrat de cobalt(S _{CuCo})		
	1	2	3	1	2	3
N° du filtre	42	42	42	42	42	42
% de transmission	36	87	94.5	60	93	100

Courbe d'étalonnage :

Nous prenons une masse connue de métal contenue dans le sel précurseur et nous procédons à des dilutions successives, on obtient les résultats suivant :

Tableau II-3 : Résultat d'analyse par colorimétrie

Cu (g/l)	3	6	9	12	15	20	25	30	38
% trans	75.5	63.5	57.5	50	47.5	44.5	41.5	40	38
Co (g/l)	3	6	9	12	15	20	25	30	38
% trans	82	78	72	67	62	58.5	53.5	51.5	49.5

A partir des courbes d'étalonnage tracées, nous pouvons déduire les taux d'imprégnation correspondant à chaque métal.

Les résultats obtenus à partir de la **1^{er} impregnation** sont représentés dans le tableau II-4

Tableau II-4 : Taux de fixation après première imprégnation

Métal	Cu(S _{Cu})	Co(S _{Co})
Taux de fixation	62.5	43.5

Et les résultats obtenus à partir de la 2^{ème} imprégnation sont représentés dans le tableau II-5

Tableau II-5 : Taux de fixation après deuxième imprégnation

Métal	Co(S _{CuCo})	Cu(S _{CoCu})
Taux de fixation	55	0

Commentaires:

Les résultats obtenus lors de la première imprégnation montrent que pour des supports et des conditions opératoire identiques, la fixation du cuivre (Cu) est plus importante que celle du cobalt (Co) ceci est dû à:

La fixation du métal hydraté sur le support s'effectue par déplacement de ligand

$[M (H_2O)_y]^{+n}$ avec départ d'une molécule d'eau, il est claire que le cation $[Cu (H_2O)_3]^{+2}$ est moins volumineux que le cation $[Co (H_2O)_6]$, ce qui facilite leur insertion et par conséquent leurs fixations.

Après la deuxième imprégnation, nous constatons que contrairement aux résultats obtenus lors de la première imprégnation, la fixation du Cu devient impossible du fait que toutes les sites existant à la surface sont occupés par le Co, alors que la fixation du Co est possible car tous les sites ne sont pas occupés.

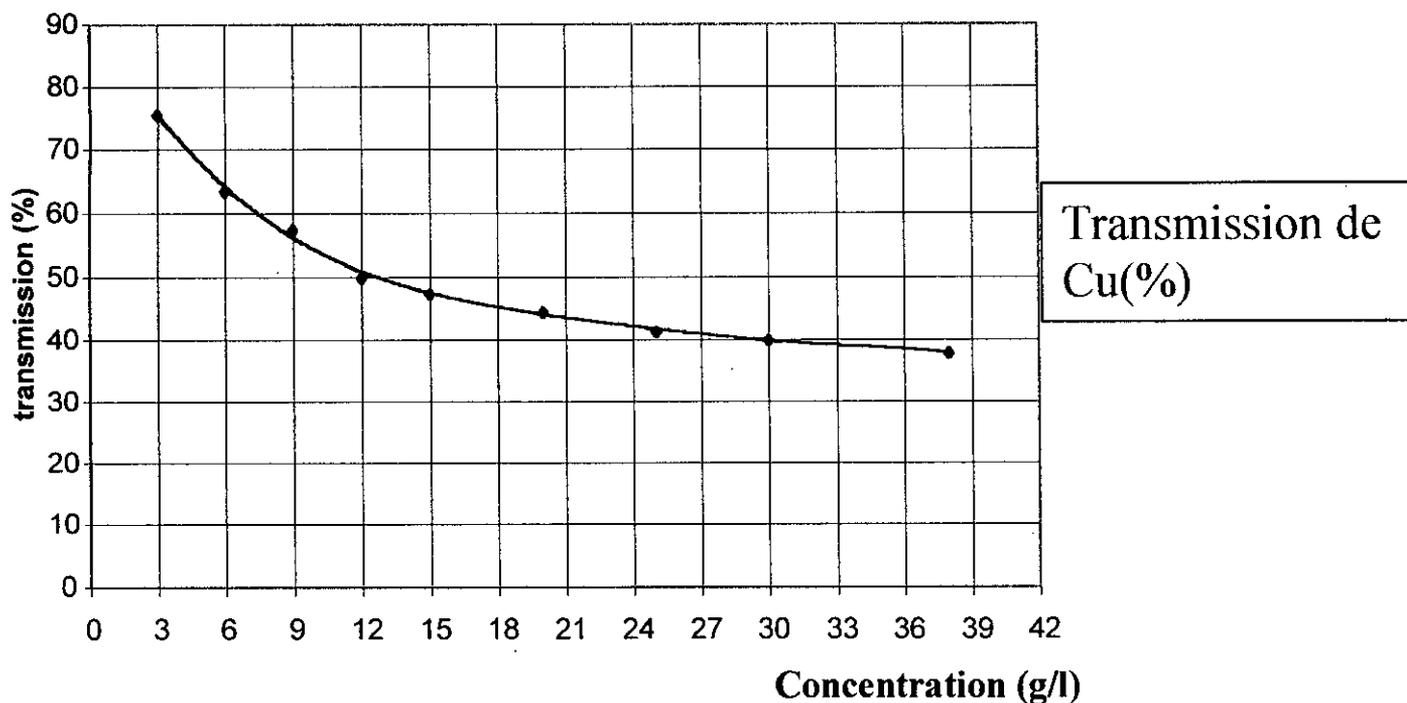
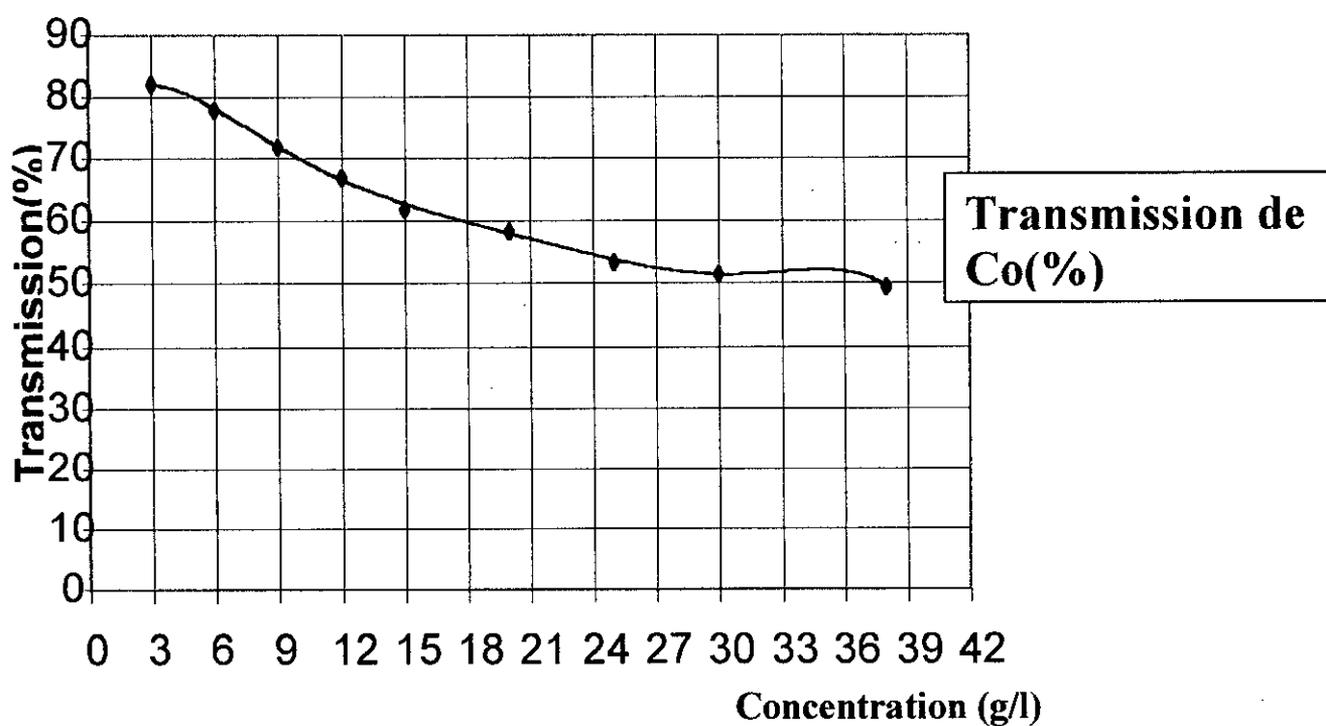


Figure II-2 : Courbes d'étalonnage des différents métaux



II-2. Mesure d'acidité :

L'acidité d'un catalyseur est l'un des principaux critères de l'activité catalytique. Dans notre travail nous avons choisi une technique classique pour mesurer ce critère.

Cette technique consiste en l'imprégnation dans un solvant organique apolaire de poudre de catalyseur avec des bases. L'utilisation comme base d'un excès d'amine de basicité bien déterminée permet de neutraliser une partie ou la totalité de l'acidité de surface. Ainsi, en fonction de l'amine utilisée, il est possible de doser les acidités présentes.

A-Principe :

L'argile ayant un caractère acide réagit avec le n-butylamine. L'excès de base est dosé par l'acide perchlorique (HClO_4) en utilisant la méthode acido-basique.

B-Réactifs utilisés :

- HClO_4 (0.1N).
- n-butylamine 0.1N(dans le benzène).
- Butanol à 98.5%.
- Rouge de méthyl.

C-Mode opératoire :

Dans un bêcher, on met 1g du catalyseur, on y ajoute 5ml de n-butylamine préparé dans du benzène, le tout est soumis à une agitation pendant 24h, temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base et ce à température ambiante. Ensuite on transvase la solution dans un erlenmeyer de 200ml, on y ajoute 5ml de butanol et on titre par HClO_4 (0.1N) préparé dans du butanol.

D-Méthode de calcul :

L'acidité de nos catalyseur est déterminée par la relation suivante :

$$I_a = (V_1N_1 - V_2N_2) / m$$

I_a : indice d'acidité exprimé en meqH⁺/g.

V_1N_1 : sont respectivement le volume et la normalité de départ.

V_2N_2 : sont respectivement le volume et la normalité de HClO₄.

m : Prise de catalyseur en gramme.

II-3-1.Résultats :

Le dosage d'acidité des catalyseurs préparés nous a permis d'accéder aux résultats illustrés dans le tableau II-6

Tableau II-6 : L'indice d'acidité des différents catalyseurs

Catalyseurs	KBA	KBACuCO	KBACoCu
I_a (meqH ⁺ /g de catalyseur)	0.45	0.40	0.44

Commentaires :

Le traitement à l'acide ainsi que l'imprégnation par un mélange des métaux sont basés sur un phénomène d'échange ionique. Il y'a donc concurrence pour l'occupation des sites libérés par les cations Na⁺ et Ca⁺² initialement contenu dans les argiles.

L'acidité est légèrement différente d'un catalyseur à un autre, la plus grande valeur est enregistrée pour le catalyseur **KBA** n'ayant subi qu'un traitement à l'acide, suivi par le catalyseur **KBACoCu** puis le **KBACuCo**.

Ceci est probablement dû au remplacement des ions monovalents Na^+ par H^+ pour le **KBA** et par $(\text{Co}^{+2}, \text{Cu}^{+2})$ pour les autres catalyseurs, on remarque que l'acidité de **KBACoCu** est légèrement supérieure à celle du **KBACuCo** du fait les cations insérés peuvent libérer par la suite des protons H^+ par le biais de la réaction suivante



De plus le cation $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ est moins adsorbé que le cation $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$.

Chapitre III:

Craquage catalytique des molécules sondes

Dans le but de mieux comprendre le phénomène qui se déroule, nous avons été amenés à craquer trois molécules des trois familles d'hydrocarbures, sachant que les fractions pétrolières contiennent les trois familles.

III-1. Dispositif expérimental :

III-1-1.Appareillage :

L'appareil utilisé est : **le réacteur jumelé de type OL-105/02**

Ce type de système sert à l'étude des processus catalytiques, homogène ou hétérogène.

Aussi, industriellement de nombreux procédés font appel à ce type de réacteur dont on peut décrire les plus importants :

- ❖ la désulfuration catalytique de benzine, du kérosène, des gas- oils
- ❖ l'hydrocraquage catalytique.
- ❖ préparation des différentes synthèses dans l'industrie chimique organique et pharmaceutique.

Le système réacteur jumelé permet l'exécution simultanée du même procédé technologique aux différents paramètres expérimentaux.

Il est constitué d'une :

- ❖ l'armoire de régulation placée entre les deux réacteurs, comporte les instruments de mesures, d'enregistrements de régulation de la température et des débits de gaz et liquides envoyés dans le réacteur.
- ❖ les deux réacteurs placés de part et d'autre de l'armoire.

Les systèmes réacteurs ajustés symétriquement à droite et à gauche se composent de trois étages :

1. Sur l'étage supérieur sont placés les manomètres et les enregistreurs de pression, en dos du montant, on trouve le réacteur, relié à sa sortie à un réfrigérant. Le réacteur est de type tubulaire et de volume de **250cc**, son chauffage est assuré par des résistances dont la puissance est de **1Kwat**, embobinés aux extrémités inférieures et extérieures de telle façon que la température de la partie du milieu du réacteur soit uniforme. La température intérieure du réacteur est mesurée à l'aide d'un détecteur de température interne placé dans une gaine de protection de bas en haut, soudé dans le couvercle inférieur.

2. Sur l'étage du milieu sont placés les récipients d'alimentation de liquide, le rota-mètre, le compteur de gaz et le séparateur.

3. Sur l'étage inférieur, on trouve la pompe d'alimentation de liquide et le compresseur.

III-1-2. Mode opératoire :

Les différentes ~~Les~~ opérations sont les suivantes :

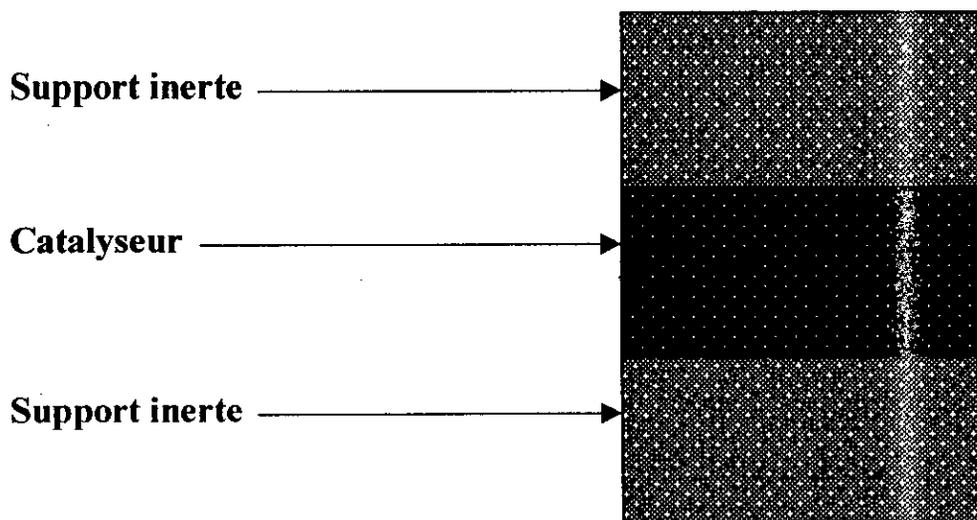
- ❖ remplir le réacteur de catalyseur et de support inerte, le fermer et le placer ensuite dans le four.
- ❖ raccorder le réacteur au réfrigérant par le bas, et par le haut au refoulement de la pompe.
- ❖ raccorder ensuite le flacon de récupération des produits liquides au réfrigérant.
- ❖ mettre le four en marche et régler la température désirée, puis mettre le réfrigérant en marche.
- ❖ régler la pompe pour l'obtention du débit désiré.

- ❖ dès que la température désirée est atteinte et stabilisée, relier le système de vases communicants au flacon de récupération.
- ❖ mettre la pompe en marche.
- ❖ au cours de l'expérience, régler le niveau d'eau dans les vases pour travailler à pression atmosphérique.
- ❖ dès que le temps de réaction est écoulé, arrêter la pompe.
- ❖ débrancher le four.
- ❖ arrêter le réfrigérant quelques minutes après.
- ❖ noter le volume de liquide et de gaz.
- ❖ attendre que le réacteur se refroidit pour le démonter et le vider.
- ❖ déduire la masse de coke.

III-1-3. Remplissage du réacteur :

Pour assurer un bon transfert de chaleur et de matière à l'intérieur du réacteur, le catalyseur est mélangé avec des piles de verre qui jouent le rôle du support inerte.

L'ensemble est placé dans le réacteur de la façon suivante :



FigureIII-2 : Remplissage du réacteur

III-1-4. Conditions opératoires :

Dans notre étude, nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes.

- ❖ température de réaction **500°C.**
- ❖ vitesse spatiale **V.V.H=1h⁻¹.**
- ❖ volume du lit catalytique=**20cc.**

Ces conditions ont été inspirées des travaux déjà réalisés dans le Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles concernant le craquage catalytique.

III-2. Craquage catalytique des molécules sondes :

Dans le but de voir l'effet des catalyseurs préparés sur la transformation des hydrocarbures nous avons opté pour trois molécules sondes représentatives de trois familles du pétrole brut.

- 1. Le n-heptane.**
- 2. Le cyclohexane.**
- 3. Le o-xylène.**

Les propriétés physiques de ces molécules sont données dans le tableau **III-1**
Pour comparer les capacités sorptionnelles des différents catalyseurs, nous avons évalué le taux de conversion pour chaque charge.
La chromatographie en phase gazeuse(C.P.G)donne directement la composition massique des produits n'ayant pas réagi, ainsi le taux de conversion se déduit par la relation :

$$\text{Taux} = C_0 - C_f$$

Avec : C_0 : % massique initial de l'hydrocarbure introduit.

C_f : % final du produit n'ayant pas réagi.

Tableau III-1 : Propriétés physiques des molécules sondes

Hydrocarbures	MM(g)	Teb(°c)	d ₂₀	n ₂₀	Pureté %
n-heptane	100.20	98	0.69	1.388	99
Cyclohexane	84.16	80.7	0.7785	1.425	99.5
o- xylène	106.17	144	0.8795	1.5055	98

III-2-1. Craquage catalytique de l'heptane :

III-2-1-1. Résultats du craquage :

Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite précédemment aux conditions opératoires déjà définis. Une charge de 20cc d'heptane, de pureté 99% et de densité 0.69 est introduite dans le réacteur.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III-2-1

Tableau III-2-1 : Résultats du craquage de l'Heptane

Catalyseur	R _L	R _C	R _G +pertes	d _L	n ₂₀	%Final	%conv.
KBA	39.5652	0.9420	59.4928	0.6423	1.3936	79.423	20.577
KBACoCu	67.9710	0.1449	31.8841	0.6468	1.3956	96.278	3.722

Avec : R_L : rendement massique en liquide.

R_C : rendement massique en coke.

R_G : rendement en gaz.

d_L : densité de la recette liquide.

III-2-1-2. Résultats d'analyse par C.P.G

La chromatographie en phase gazeuse a donné les résultats suivants :

Tableau III- 2-2 : Composition et nature chimique des produits du craquage de l'heptane

Catalyseur	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	P	O	N	A
KBA	92.41	1.541	-	6.047	85.47	1.541	12.989	-
KBACoCu	96.278	1.256	2.465	-	97.318	-	2.468	0.213

Commentaires :

D'après les résultats, on note un meilleur rendement en liquide pour le KBACoCu donc un pourcentage en gaz faible par rapport au KBA, cependant ce dernier donne le pourcentage le plus élevé en coke.

Du point de vue conversion le KBA présente un taux de conversion élevé par rapport au KBACoCu, malgré que le taux de conversion est très faible (inférieur à 22%) pour les deux catalyseurs. D'autre part et de point de vue sélectivité le KBA présente une sélectivité légèrement supérieure à celle de KBACoCu.

Pour pouvoir classer les deux catalyseurs par ordre d'efficacité nous avons tenu compte de deux paramètres (La conversion et le % en oléfines) qui sont en rapport direct avec la qualité de l'essence dans ce cas le KBA est plus efficace que KBACoCu

III-2-2. craquage catalytique du cyclohexane :

III-2-2-1. Résultats du craquage :

Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite précédemment aux conditions opératoires déjà définis.

Une charge de 20cc du cyclohexane, de pureté 99.5 % et de densité 0.7785 est introduite dans le réacteur. Les résultats obtenus sont représentés dans

Le tableau suivant :

Tableau III-3-1 : Résultats du craquage de cyclohexane

Catalyseur	R _L	R _C	R _G +pertes	d _L	n ₂₀
KBA	66.4739	0.8991	32.6270	0.7961	1.4281
KBACoCu	46.8850	2.3121	50.8029	0.8111	1.4261

Commentaires :

D'après les résultats nous remarquons un meilleur rendement en liquide pour le catalyseur KBA, qui présente aussi le mauvais rendement en coke et en gaz par rapport au KBACoCu.

III-2-3. Craquage catalytique de o- Xylène :

III-2-3-1. Résultats du craquage :

Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite précédemment aux conditions opératoires déjà définis.

Une charge de 20cc du cyclohexane de pureté 98% et de densité 0.8795 est introduite dans le réacteur. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III-4-1 : Résultats du craquage de o-xylène

Catalyseur	R _L	R _C	R _G +pertes	d _L	n ₂₀
KBA	80.0454	0.7390	19.2156	0.8405	1.5041
KBACuCO	65.719	2.4210	31.86	0.8562	1.5031
KBACoCu	56.2251	1.0801	42.6948	0.8241	1.5041

Commentaires :

D'après les résultats, on note un meilleur rendement en liquide pour le KBA, cependant ce dernier donne le pourcentage la plus faible en coke et aussi en gaz par rapport au autres catalyseurs.

Chapitre IV :

Craquage catalytique du gas-oil

IV-Introduction :

Après avoir procédé au craquage des molécules sondes et tant compte du comportement de chaque catalyseur préparé, vis à vis des différentes familles d'hydrocarbures, il nous a paru important de généraliser les résultats obtenus à des charges pétrolières réelles pouvant par suite du craquage, donner lieu à des coupes légères du type essence.

La charge choisie est de gas-oil, Les résultants obtenus à partir du craquage catalytique du gas-oil nous permettront la sélection du catalyseur donnant les meilleures performances.

IV-1. Caractéristiques du gas-oil :

Le gas-oil se présente généralement comme un produit jaune clair, légèrement visqueux et distillant entre 190 et 300°C. utilisé par excellence comme combustible dans les moteurs Diesel rapide, le gas-oil est soumis à des contraintes de fabrication qui lui sont spécifiques. Les caractéristiques du gaz-oil utilisé sont les suivantes :

Tableau IV-1 : Propriétés physiques du gas-oil utilisé

n_{20}	d_{20}	PA(°c)
1.4621	0.83977	77.345

Pour connaître la composition chimique du gas-oil utilisé la méthode n.d.PA qui basée sur trois formules suivantes :

$$CA=1039.4.n-470.4.d-0.315.PA-1094.3$$

$$\%CN=-1573.3.n+840.15.d-0.4619.PA+1662.2$$

$$\%CP=100\%-\%CA-\%CN$$

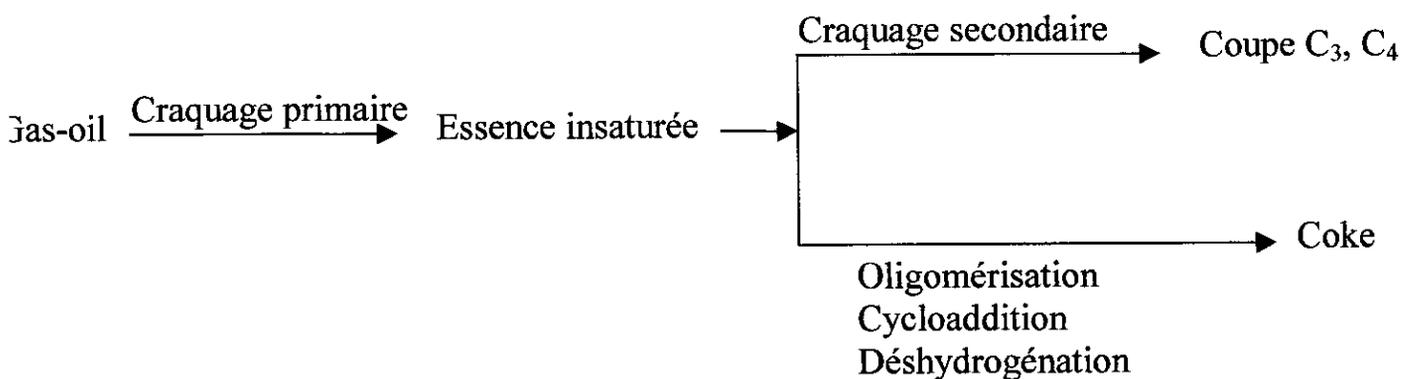
le tableau donne les résultats suivants :

Tableau IV-2: Composition chimique du gas-oil

%CP	%CN	%CA	
62.31	31.68	6.01	Méthode n.d.PA

IV-2.Craquage catalytique du gas-oil :

Le craquage du gas-oil donne naissance à une essence insaturée qui est généralement le produit recherché, mais cette dernière peut réagir à son tour, soit par craquage secondaire pour obtenir les coupes C₃ et C₄, soit par oligomérisation et cycloaddition et aussi la déshydrogénation qui conduit généralement au coke comme le montre le schéma suivant :



Le craquage catalytique du gas-oil est très difficile à cause du grand nombre de composés et des réactions qu'il présente [30].

Les produits obtenus après le craquage du gas-oil sont de trois types: gazeux, liquide et solide, ce dernier est constitué de coke

IV-2-1. Resultats du Craquage:

Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite au **chapitre III** (craquage des molécules sondes).

Les conditions opératoires retenues sont celles données par les études précédentes réalisées au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, donc:

-T=500°C.

-Volume de la charge introduite =20cc.

-VVH=1h

Les résultats des tests de craquage sur les deux catalyseurs sont rapportés dans le tableau suivant:

Tableau IV-3: Résultats du craquage du gas-oil

Catalyseur	R _L	R _C	R _G +pertes	d _L	n ₂₀	%conv.
KBA	81.3317	0.9526	17.7157	0.8035	1.4606	22.21
KBACuCO	97.2885	1.3215	1.390	0.8170	1.4616	22.46
KBACoCu	95.8595	0.5358	3.6047	0.8050	1.4601	27.42

Pour le gas-oil la conversion sera calculée en considérant tous les hydrocarbures qui éluent avant le **n dodecane**(point final théorique des essences) elle est calculée comme suit :

Industriellement est calculée par la formule suivant.

$$\tau = 100 - y$$

avec τ : est le taux de conversion (rendement en essence).

y : est le pourcentage en volume de l'huile distillant après 220°C.

D'autre part la conversion est calculée par la formule suivant :

La conversion (%poids) = (rendement en essence/charge) + % gaz

Le rendement en essence/charge = (rendement en essence/produit) * %liquide

Le rendement en essence/produit est calculé en sommant les aires relatives au corps sortant avant 200°C mais il faut tenir compte des hydrocarbures à 13 atomes de carbone pour les aromatiques et 14 atomes de carbone pour les paraffines.

IV-2-2. Résultats d'analyse par CPG :

La chromatographie en phase gazeuse a donné les résultats suivants:

Tableau IV-4 : Composition et nature chimique des produits du craquage du Gas-oil

Catalyseur	C ₅	C ₆	C ₇	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	%P	%O	%N	%A
KBA	0.51	0.69	2.95	5.57	10.8	1.23	8.32	3.31	1.38	1.72	11.38
KBACoCu	0.82	1.23	3.65	7.92	19.8	2.03	11.3	4.55	1.81	1.72	11
KBACuCo	0.3	1.83	2.87	3.52	12.3	2.3	11	2.6	1.32	1.62	9.14

Commentaires :

Les catalyseurs présentent une conversion de même ordre de grandeur, le catalyseur **KBACoCu** en a la plus grande, il a pu convertir la charge mieux que les autres catalyseurs ceci est du probablement à la densité élevée de sites actifs, de plus il donne le mauvais rendement en coke et un rendement élevé en liquide.

De point de vu composition le craquage catalytique du gas-oil nous a donné des quantités élevées en aromatiques par rapport au autres produits, la plus grande valeur est enregistré pour le catalyseur **KBA** qui présente aussi avec **KBACoCu** la grande valeur au naphènes, ce dernière présente un pourcentage en olifènes supérieur à celle de **KBACuCo** et **KBA**, et aussi un pourcentage élevé en paraffines.

CONCLUSION GENERALE

Dans le travail présent, nous avons élaboré des catalyseurs à partir de matières premières naturelles tels que la bentonite et le kieselguhr avec un rapport massique (60/40) lesquels ont été activés par l'acide chlorhydrique de concentration massique 20% puis imprégnés par des sels de métaux.

Leurs caractérisations physico-chimiques ont été faites par deux méthodes (taux d'imprégnation et acidité). Sachant que l'acidité est une des caractéristiques les plus importantes des aluminosilicates.

Les catalyseurs élaborés ont été utilisés dans un premier temps dans des réactions de craquage catalytique de molécules sondes (**n-heptane, cyclohexane, o-xylène**).

Les résultats obtenues n'ont pas permis le choix des meilleurs catalyseurs ce qui nous a conduit à réaliser la réaction de craquage catalytique du gas-oil en présence ^{des} trois catalyseurs. Vu les résultats obtenus nous suggérons, pour améliorer les performance de nos catalyseurs de changer certains paramètres notamment ~~la~~ la masse de sel métallique et ~~au~~ ^{le} temps d'agitation qu'il faudrait augmenter.

CONCLUSION GENERALE

6000000000

01

01

01

01

01

01

01

01

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1]- SELMI EL HACHEMI

Etude des catalyseurs a base de bentonite et de kiéselguhr pour le craquage catalytique de coupes lourdes des pétroles Algeriens. **Thèse de Magister E.N.P 1996.**

[2]-DAOUDI.HOUARI

Contribution a l'élaboration de catalyseurs a basse de Tuff pour le cracking catalytique de coupes lourdes. **P.F.E , E.N.P 1991.**

[3]- B.CLAUDEL

Catalyse au laboratoire et dans l'indstrie.

Macon et Cie PARIS 1967.

[4]-C.E.CHITOUR

Chimie des surfaces, introduction à la catalyse.

Edition O.P.U, ALGER 1981

[5]-D.DECROOCQ

Le craquage catalytique des coupes lourdes.

Edition Technip, PARIS 1978.

[6]- LEPAG

Catalyse de contact.Collection Recherche et Témoignage

Edition Technip, PARIS 1978.

[7]-DANIEL.CORNET

Technique de l'ingénieur, J1 J1250 19; 1992.

[8]-SIDI-BOUMEDIENE

Contribution à l'amélioration des caractéristiques d'une bentonite Algérien
P.F.E, E.N.P 1998.

[9]-R.ISSAADI

Comportement catalytique du palladium associé à des supports acides utilisation de la montmorillonite pontée à l'aluminium et au zirconium comme support.
Thèse de doctorat d'état 2001 BILDA

[10]-H.VAN.POLPHEN

Introduction to clay colloid chemistry
EDITION AWILAY INTERSCIENCE 1977.

[11]-G.SARDAN,G.MILLOT,M.BONIFAS.

sur l'origine des gisements d'argiles bentoniques de Lalla Maghina(oran),
Bull.serv.cart.Géol.Algérie,vol.5,213-234 (1954)

[12]- I.BELKHODJA

Craquage catalytique des coupes lourdes.

P.F.E, E.N.P 2000.

[13]-X.NORMAND

Leçons sommaires sur l'industrie du pétrole.
TECHNIP, PARIS 1976.

[14]-LEFEBVRE

Chimie des hydrocarbures.
EDITION TECHINIP,PARIS 1978.

[15]-S.LADOUL

Contribution à l'élaboration d'un catalyseur de cracking à base Bentonite et Kieselguhr (80/20). Application au cracking catalytique du gaz-oil et du bitume.

P.F.E, E.N.P 1999.

[16]- J.E.GERMAIN

Technique de l'ingénieur, J1250; 1988.

[17]-S.E.CHITOUR

Raffinage du pétrole, tome I. Third edition pp156-166.1948

O.P.U ALGER 1983.

[18]- G.EGLOF, MORELL, J.C.THOMAS C.I et BLOCH

J.AM. Chem.Soc.1939.

[19]- DANIEL.CORNET

Catalyse de contact.

Technique de l'ingénieur, J1180 et J1 1812, 1992.

[20]-AB.FETITA, A.MEHASSOUL

Contribution a la mise en oeuvre d'un catalyseur de cracking catalytique en lit fluidise.

P.F.E, E.N.P 1999.

[21]-C.E.CHITOUR

Les procédés petrochimiques (le steam-cracking).

ALGER : Mai 2000

[22]-C.MARCILLY

Evolution en cours de fonctionnement du catalyseur industriel de craquage de coupes lourdes.

Revue de L'I.F.P.(Sept-Oct 1980).

[23]VENUTO(P.B.) et HABIB (E.T.)

Catalysis. Rev,Sci.Eng.18(1),1-150 (1978).

[24]-EBERLY, Jr,KIMBERLIN et DRUSHEL

Symp.A.C.S.Atl city 1965.

[25]-VOLTZ,NACE, WGEKMAN

J.r.I.E.C., P.R.D 1971.

[26]-C.LACROIX, A.DELUZARCHE, AKIENNEMANN,A.BOYER

Etude de l'alkylation du toluène en ethylbenzène et styrène.

Journal de chimie-physique, 1984.

[27]-A.ROCHEFORT et F.LE PEMTIER

Les petites particules métalliques supportées.

Revue de L'I.F.P. VOL46, N°2, Mars-Avril 1991.

[28]-A.MICHEL, J.BENARD

Chimie minéral 1964.

[29]-GAY-MASSIEN

Chimie minéral 1966.

[30]- J.TRUSCOTT ,S.LIMITED

The pétroleum Hand book.

Third edition pp156-166.1948

[31]-T.BENTAMIN, SBROOKS,J.R.KURTZ,C.E.BOORD LOUIS SCHERLING.

The chemistry of petrolieum hydrocarbons, vol 1.

Reinhold publicashing corporation(1954).

[32]- C.E.CHITOUR

Thermodynamique de pétrole, Tome2.

Edition OPU(Alger 1999).

[33]-P. WUITHIER

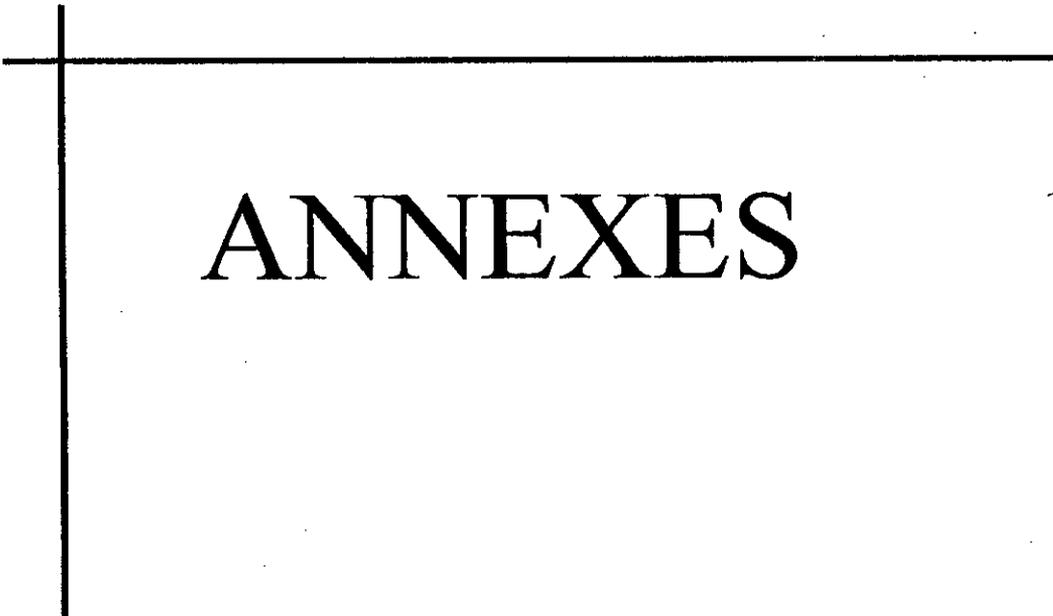
Raffinage et génie chimique, Tome I.

Edition Technip PARIS 1972.

[34]- PERRY and CHILTON

Chemical engineering hand book.

Edition Mac Graw Hill, NEW YORK 1984.



ANNEXES

ANNEXES

Détermination des grandeurs utilisées

❖ La Densité :

La densité est le rapport du poids d'un volume d'échantillon à une température donnée sur le poids du même volume d'eau à une température standard à 4°C. pour les vapeurs, nous faisons appel soit à la masse volumique Kg/m^3 ou la densité par rapport à l'air, la densité se mesure à 20°C et a pour symbole (d_{4}^{20}).

Nous pouvons ramener la valeur de la densité à 20°C en partant d'une densité mesurée à une température (t) de l'échantillon moyennant cette formule de correction:

$$d_{4}^{20} = d_{4}^{t} + a(t - 20)$$

a: est un coefficient dépendant de la dilatation volumique,

❖ L'Indice de réfraction :

Les rayons lumineux, en passant d'un milieu à l'autre de nature différente, changent de vitesse et de direction, ce phénomène est appelé la réfraction, le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction, nous donne l'indice de réfraction noté **n** donc $n = \frac{\sin r}{\sin i}$ ou

r : l'angle de réfraction.

i : l'angle d'incidence.

Cet indice est mesuré à une température T , et constant pour une irradiation donnée et deux milieux bien définis.

Sa détermination est faite également par rapport à la raie D jaune à 20°C (289.3nm), on le note n_D^{20} . L'indice de réfraction varie avec la température par la relation suivante :

$$n_D^{20} = n_D^T - k(20 - T)$$

Avec $K=0.00045$

❖ **Les Rendements** des différents produits de craquage catalytique sont calculés de la façon suivante :

$$R_i = \frac{\text{Quantité de produit } i \text{ formé}}{\text{Quantité de la charge introduite}}$$

$$R_G + \text{perte} = 100 - (R_L + R_C)$$

❖ **Le point d'aniline :**

Le point d'aniline a été définie pour caractériser l'aromaticité des produits pétroliers, il représente la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de et de produit sont complètement miscibles.

La méthode de mesure du point d'aniline des produits pétroliers est régie par des normes **ASTM.D61164** et **NFM07021**.

Le principe de mesure du point d'aniline consiste à chauffer deux volumes d'aniline et de produit dans un tube agité mécaniquement et ce jusqu'à l'obtention d'une seule phase, le refroidissement à une vitesse constante du mélange homogène entrainera l'apparition d'un trouble net à une température donnée correspondante au point d'aniline.

Le point d'aniline précédent (77.345°C) a été obtenu à partir des corrélations
parmi ces corrélations ont : Corrélation de **LIPKIN et MARTTIN [31]**

$$n_{D=20}^{20} = \frac{69.878.d - 0.4044.A.d - 0.797.A + 136.566}{5.543.d - 0.746.A + 126.683}$$

Avec n_{20} : Indice de réfraction.

d : Densité à 20°C.

A partir de cette corrélation on détermine la valeur de A car on a les valeurs de n_{20} et d_{20} .

Et à partir de la relation entre A et M on calcule la valeur de M .

$$A = \frac{3516}{M+12}$$

Avec :

M : Masse molaire.

A partir de la valeurs de M , n_{20} , d on calcul le point d'aniline par la corrélation de **M.ROBRERT [32]**.

$$PA = [M - (1705.45.n + 792.93.d - 3287)] / 4.5$$

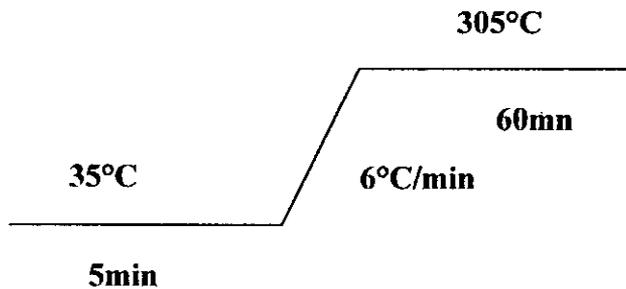
Analyse chromatographie par C.P.G

(Chromatographie en phase gazeuse)

1-les conditions opératoires :

-Appareil utilisé : chromatographe du type **CHROMPACH Cp9001**.

- Colonne : colonne C_p-sil5(50m de longueur et 0.32mm de diamètre).
- DéTECTEUR à ionisation de flamme(FID) de température 320°C.
- Injecteur on -colonn.
- Température du four : 35 à 305°C(6°C/min).



2-Etalonnage par la méthode de KOVATZ :

2-1. Principe :

Cette méthode permet d'identifier les pics chromatographiques en tenant compte de l'élution du produit en deux alcanes normaux pris comme référence.

Cette méthode est basée sur le fait qu'il existe une relation linéaire entre **Log(Tr)** (temps de rétention) et l'indice de **KOVATZ**. L'indice de **KOVATZ** d'un alcane normale est égal à **100Z**, avec **Z** : nombre d'atomes de carbone dans la molécule.

Après avoir injecté un mélange d'étalon de **n** alcane, nous avons mesuré le temps de rétention et nous avons tracé la droite **Log(Tr)** en fonction de **I_k** et connaissant la température d'ébullition de chaque alcane injecté nous avons tracé la courbe **I_k** en fonction de la température d'ébullition.

Les valeurs d'étalonnage sont données dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Etalonnage par la méthode de KOVATZ

N° pic	Nom de l'alcane	Tr(mn)	Log(Tr)	Ik	Teb(°c)
1	n-C ₆	4.554	0.658	600	68.7
2	n-C ₇	7.068	0.849	700	98.5
3	n-C ₈	10.644	1.027	800	125.7
4	n-C ₉	14.283	1.154	900	150.5
5	n-C ₁₀	17.658	1.246	1000	174.1
6	n-C ₁₁	20.628	1.315	1100	194.5
7	n-C ₁₂	23.478	1.370	1200	216.3
8	n-C ₁₄	28.497	1.454	1400	252.3
9	n-C ₁₆	32.943	1.517	1600	287.5

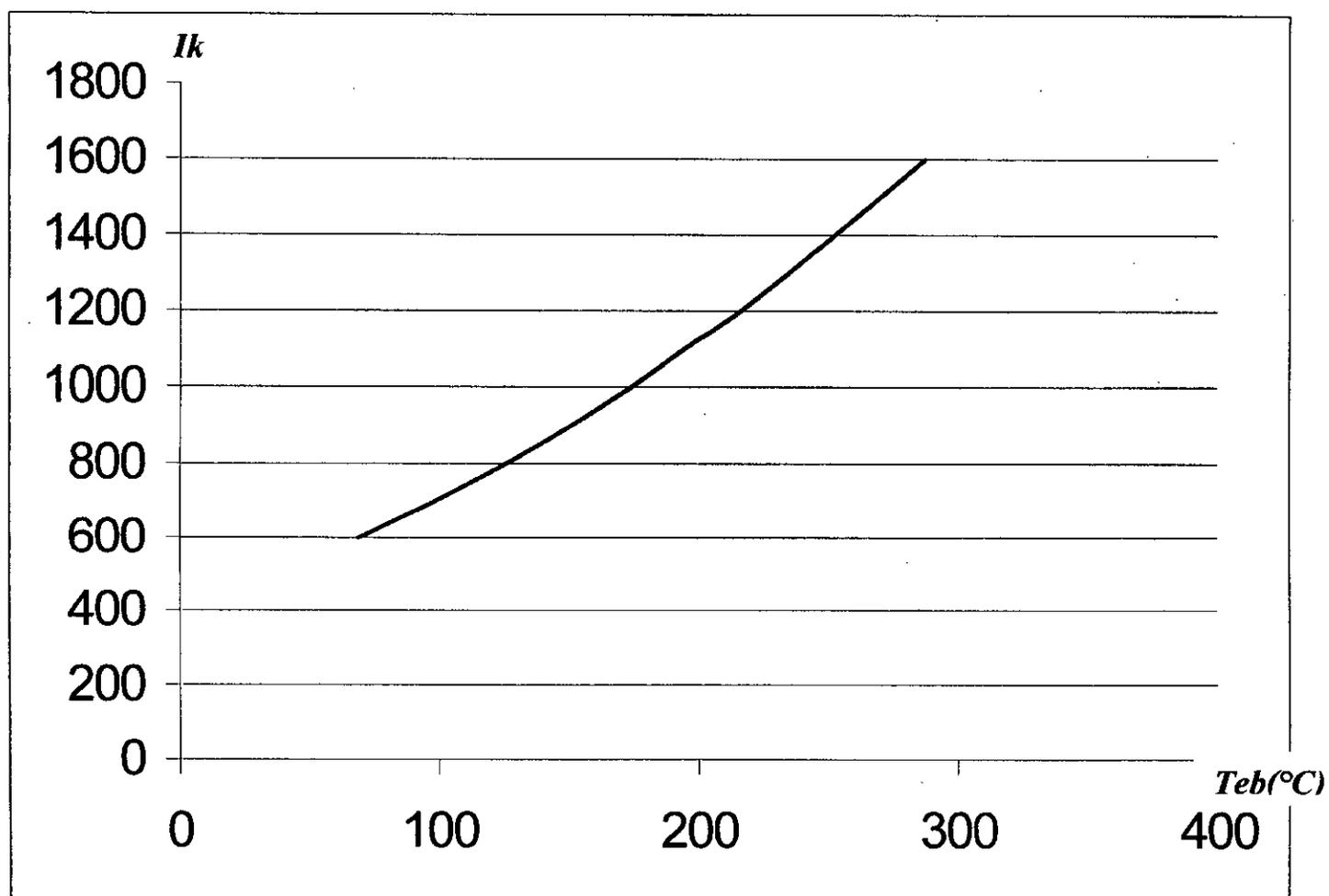


Figure-1 : Courbe d'étalonnage de KOVATZ

On injecte nos échantillons dans les même conditions que le mélange étalon
On mesure le temps de rétention de chaque pic apparu en utilisant les deux courbes (1,2).
On détermine la température d'ébullition de la molécule correspondant au pic, en se référant à la littérature [33], [34], nous déterminons le nom de la molécule d'hydrocarbure.

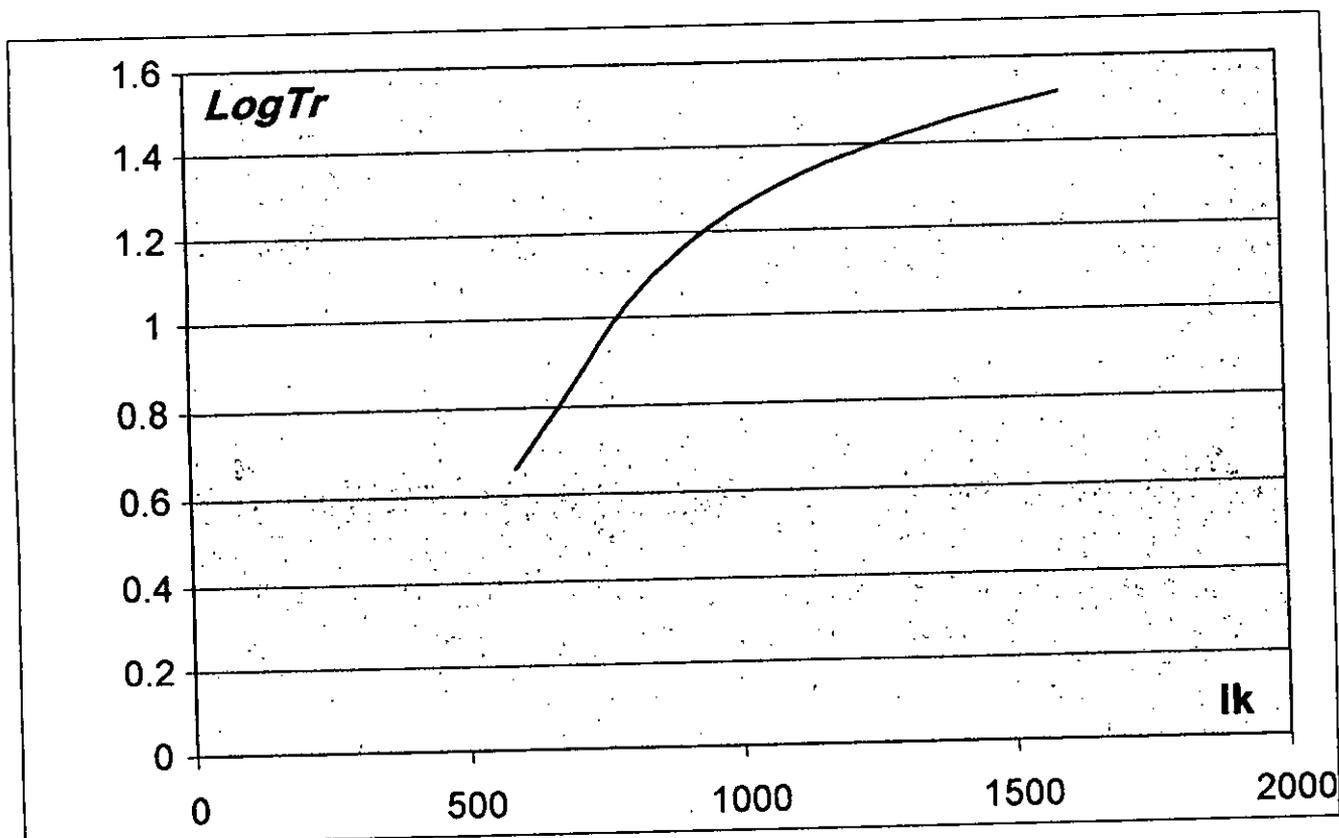


Figure-2 : Variation de Log(Tr) en fonction de l'indice de KOVATZ

Résultats du craquage de l'heptane

KBA

N°Pic	%Mass	Tr(min.)	Ik	T _K (°C)	T _{eb} (°C)	Identification	nC	Nat chim
1	79.423	7.125	701.68	98.95	98.50	n-heptane	7	P
2	12.989	7.269	706.74	100.33	100.5	Méthyle cyclohexane	7	N
3	1.541	7.647	719.10	103.69	104	3,5dimethyl hexène	8	O
4	6.047	13.635	884.25	146.59	147	Diméthyl-2,2 éthyle-4	10	P

KBACoCu

N°Pic	%Mass	Tr(min.)	Ik	T _K (°C)	T _{eb} (°C)	Identification	nC	Nat chim
1	96.278	7.482	714.04	102.31	98.50	n-heptane	7	P
2	0.489	7.749	722.47	104.61	104.81	Trimethyl 1.1.2cyclopentane	8	N
3	0.767	9.021	759.55	114.69	114.70	2,3,3trimethyl pentane	8	P
4	0.273	12.879	864.56	141.79	142	Méthyle-4 octane	9	P
5	1.979	13.518	881.10	145.81	145.20	1,1,2trimethyl cyclohexane	9	N
6	0.213	14.376	903.37	151.29	152.2	Isopropyl-benzène	9	A

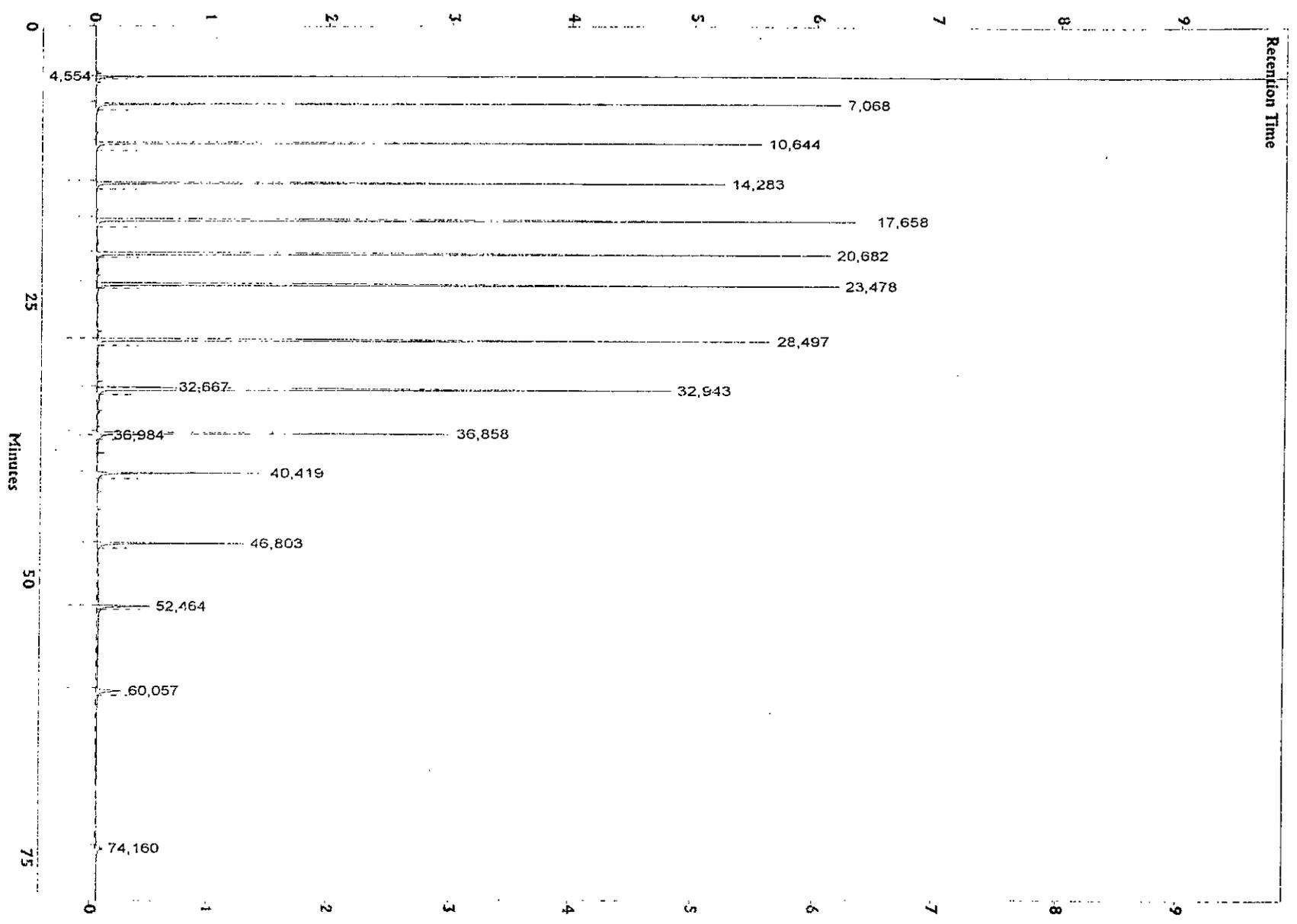
KBACuCo

N°pic	% Mass	Tr(min)	Ik	Tk(°C)	Teb(°C)	Identification	NC	Nat Chimi
1	0.307	7.044	698.32	98.46	98.5	n-heptane	7	P
2	0.450	14.214	899.01	150.48	150.5	n-nonane	9	P
3	0.230	16.311	962.82	165.28	165.7	Methyl 4 nonane	10	P
4	0.225	16.605	970.68	166.19	167.47	Cis-1 propényl benzène	9	A
5	0.456	17.043	983.48	170.19	169.9	Méthyl-1 éthyl-4 benzène	9	A
6	1.222	17.583	998.81	173.78	173.34	Sec buthyl benzène	10	A
7	0.344	18.278	1022.95	178.70	178.8	Methyl-1 2-isopropyl benzène	10	A
8	0.317	19.137	1051.85	184.55	184.60	2-décyne	10	O
9	0.226	19.308	1057.86	185.87	185.78	Dimethyl 1-4 ethyl 2 benzène	10	A
10	0.257	19.518	1063.42	186.78	186.91	Diméthyl 1,3 ethyl 2 benzène	10	A
11	0.314	19.707	1070.01	188.38	188.41	Diméthyl 1,3 ethyl 2 benzène	10	A
12	1.653	20.634	1110	197.91	198.04	1,2,3,5 tetraméthyl benzène	10	A
13	0.352	21.375	1126.92	200.31	200.45	Methyl 1tertbuthyl benzène	11	A
14	0.303	21.537	1132.45	201.52	201.50	Amyl cyclohexane	11	N
15	0.310	21.837	1143.20	203.98	204	Methyl 3 naphthalènes	11	A
16	0.460	22.119	1153.69	205.85	206.6	1,2,3,4 tetra propyl benzène	11	A
17	0.295	22.254	1157.5	206.45	207	Dimethyl 2,3 decane	12	P
18	0.265	22.374	1163.42	208.12	208.3	Methyl-7 indène	10	A
19	0.268	22.554	1168.99	209.32	209	7-méthyl indène	10	A
20	1.781	23.415	1195.87	215.63	215.8	Trimethyl 1,2,3 ethyl 5 benzène	11	A
21	0.310	24.396	1238.83	222.90	222	Hexyclohexane	12	P
						Tétraline	14	N

KBA

N°pi	% Mass	Tr(min)	Ik	Tk(°C)	Teb(°C)	Identification	NC	Nat Chimi
1	0.675	7.053	698.65	98.48	98.5	n-heptane	7	P
2	0.628	14.229	899.72	150.49	150.5	n-nonane	9	P
3	0.249	16.323	963.12	165.14	165.7	Methyl 4 nonane	10	P
4	0.216	16.407	966	166	167.47	Cis-1 propényl benzène	9	A
5	0.376	16.614	970.98	166.29	169.9	Méthyl-1 éthyl-4 benzène	9	A
6	0.368	17.037	983.11	170	169.9	Méthyl-1 éthyl-4 benzène	9	A
7	1.968	17.604	998.88	173.80	173.34	Sec buthyl benzène	10	A
8	0.290	17.916	1009.08	175.93	176.08	Triméthyl 1,2,3 benzène	9	A
9	0.278	18.291	1023	178.78	178.8	Methyl-1 2-isopropyl benzène	10	A
10	0.381	18.468	1028.81	179.86	180	Tétraméthyl 1,2,4,5 benzène	10	A
11	0.511	19.038	1048.83	183.97	184	Méthyl-1 propyl benzène	10	A
12	0.374	19.146	1051.98	184.60	184.60	2-décyne	10	O
13	0.354	19.323	1057.96	185.98	185.78	Diméthyl 1-4 ethyl 2 benzène	10	A
14	0.441	19.422	1060.83	186.48	186.5	Diméthyl 1-4 ethyl 2 benzène	10	A
15	0.410	19.533	1063.74	187.08	186.87	Diméthyl 1,3 ethyl 2 benzène	10	A
16	0.532	19.716	1070.81	188.48	188.41	Diméthyl 1,3 ethyl 2 benzène	10	A
17	0.433	19.863	1075.36	189.47	189.52	1,2 diméthyl 4 éthyl benzène	10	A
18	0.410	20.961	1118.12	198.43	198.04	1,2,3,5 tetraméthyl benzène	10	A
14	0.441	21.387	1126.96	200.39	200.45	Methyl 1tertbuthyl benzène	11	A
15	0.354	21.552	1132.5	201.59	201.50	Amyl cyclohexane	11	N
16	0.374	21.831	1143.19	203.96	204	Methyl 3 naphthalènes	11	A
17	0.511	22.143	1154	206.1	206.6	1,2,3,4 tetra propyl benzène	11	A
18	0.381	22.260	1157.61	206.47	207	Diméthyl 2,3 décane	12	P
19	0.278	22.386	1163.58	208.20	208.3	Methyl-7 indène	10	A
20	0.290	22.566	1168.99	209.32	209	7-methyl indène	10	A
21	1.968	23.436	1197.79	215.82	215.8	Triméthyl 1,2,3 ethyl 5 benzène	11	A
22	0.368	24.408	1240	223.20	222	Hexyclohexane	12	P
						Tétraline	14	N

Etalon de n-paraffines
c:\maitre\chrom\Crack.007, Channel B

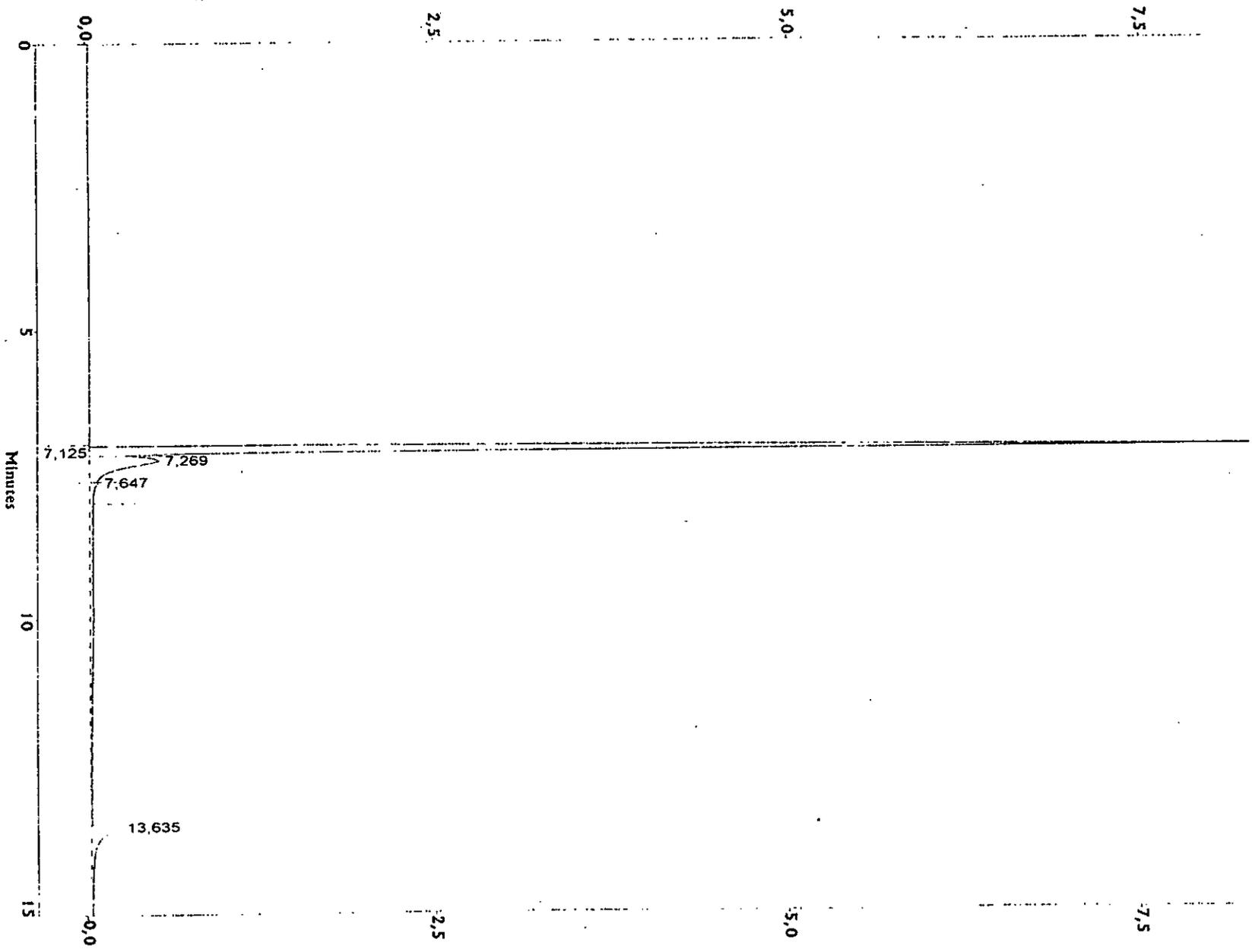


V
o
l
u
m

V
o
l
u
m

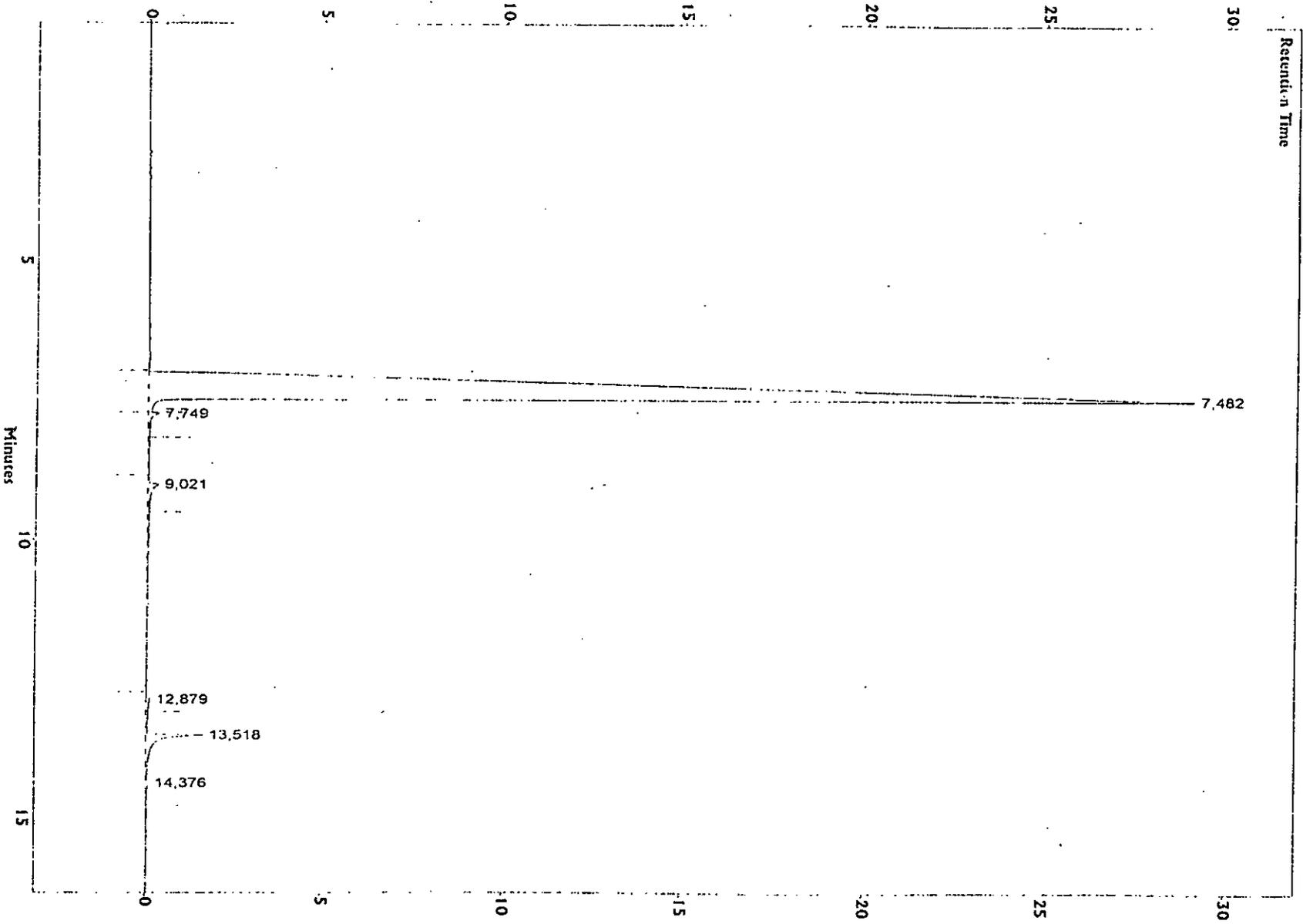
M. ~~Butane~~ c:\nature\chrom\crack.002, Channel B KBA

Retention Time



m. Barta
c:\mature\chrom\crack-001, Channel B

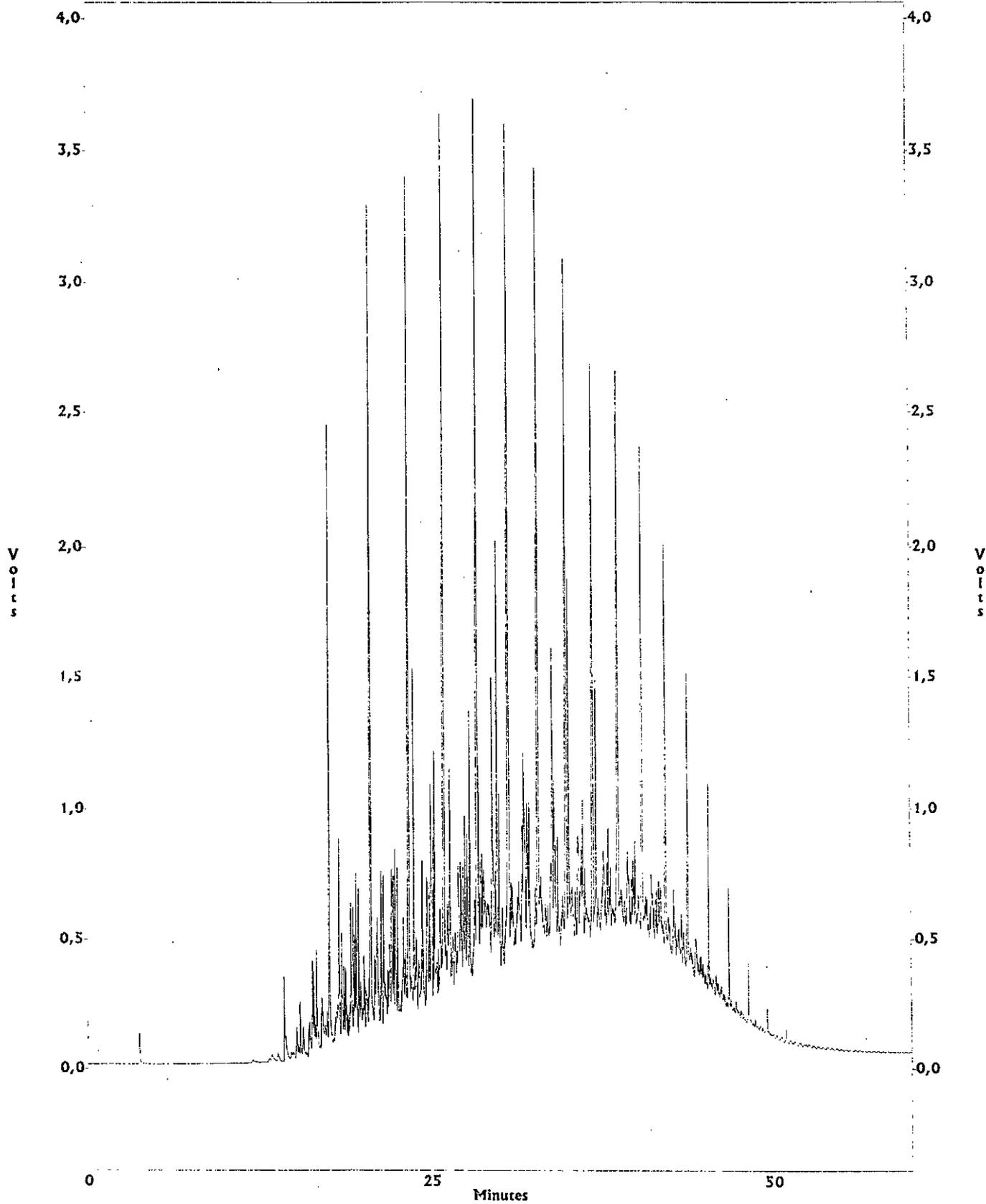
KBA Co. ca



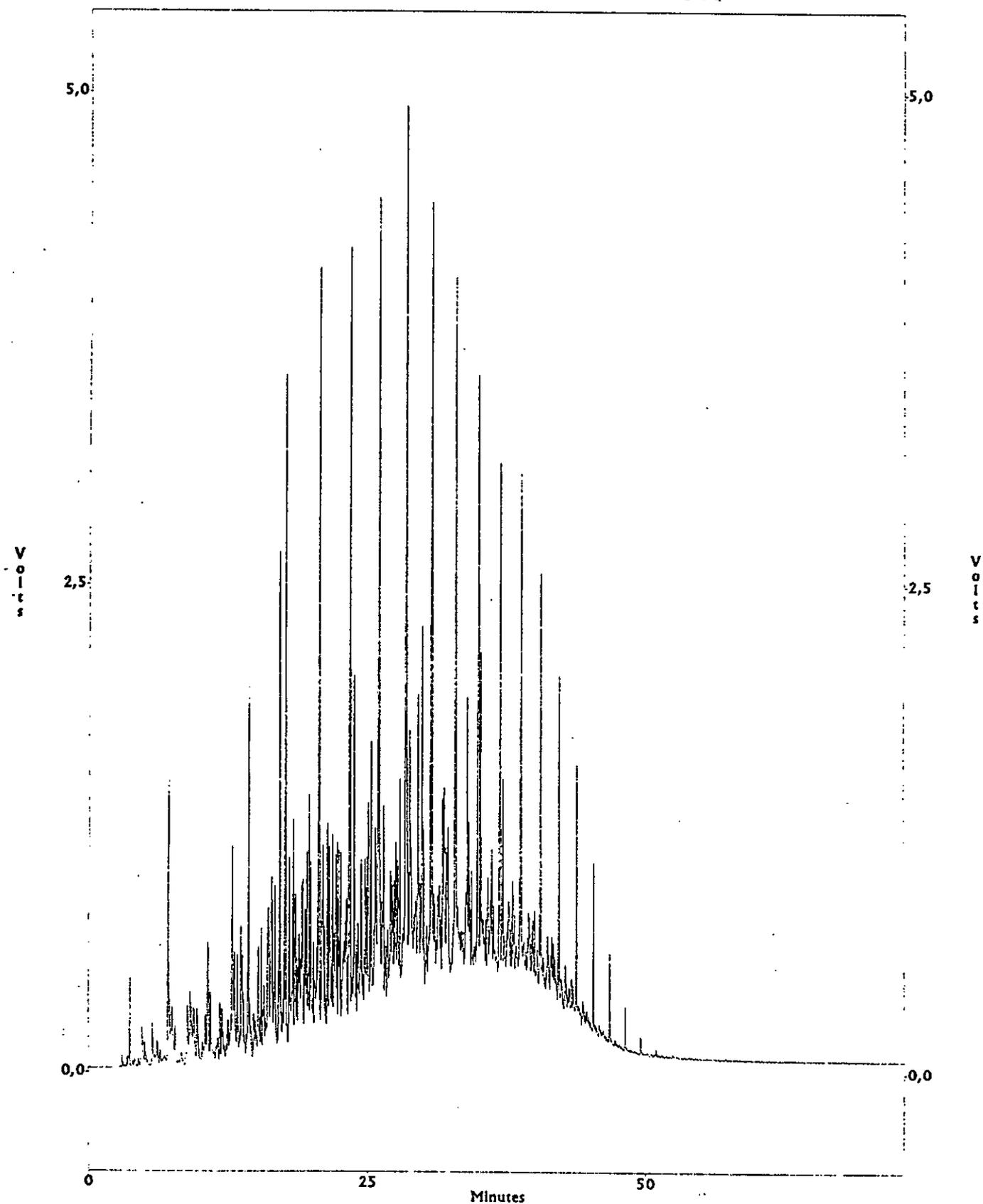
V
0
1
1
1
5

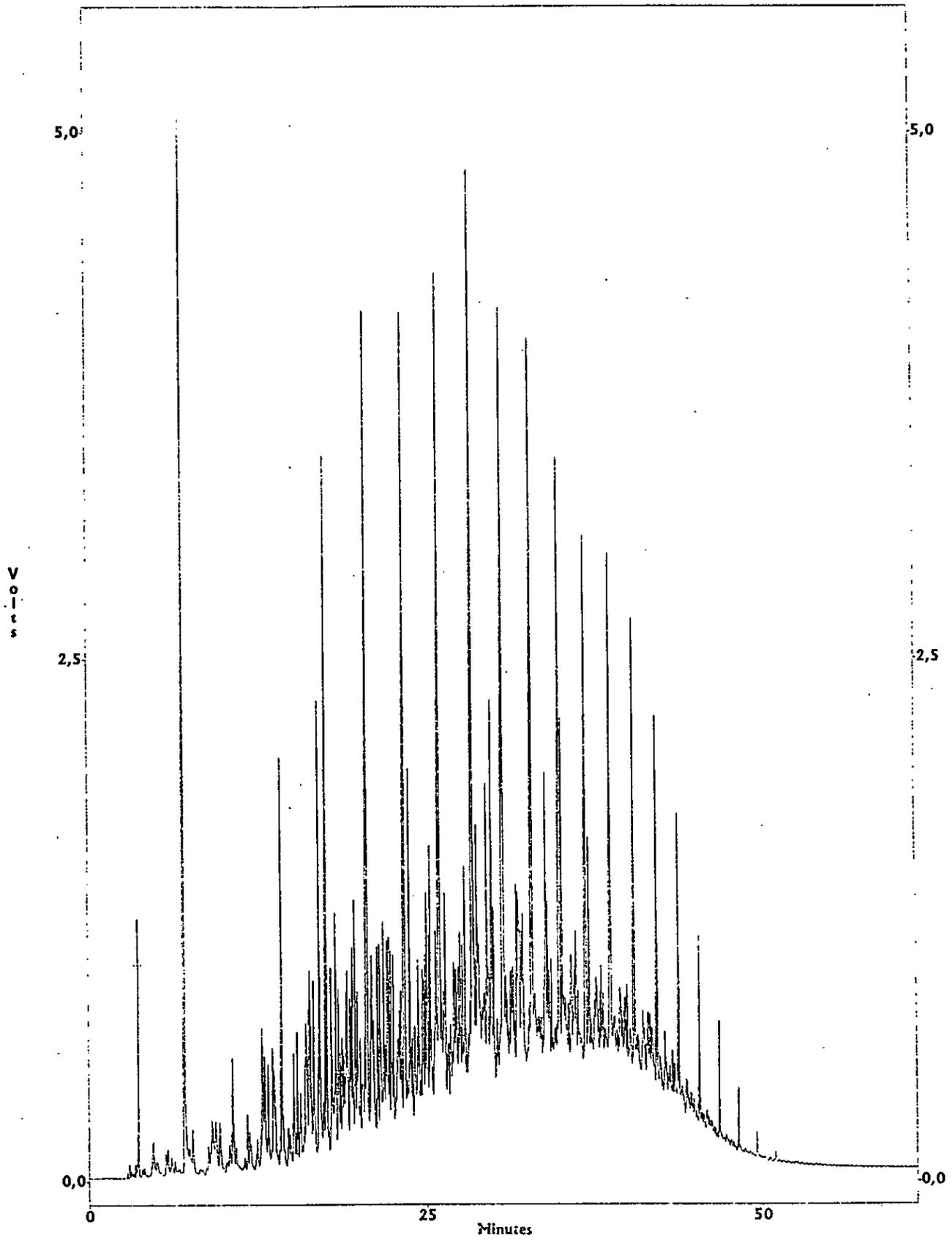
V
0
1
1
1
5

Gas oil (charge)



c:\maitre\chrom\crack.003, Channel B **KBA**





c:\maitre\chrom\crack.004, Channel B

KBACULO

