

9/99

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Département Génie Chimique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état
en
GENIE CHIMIQUE

Thème

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

**CONTRIBUTION A LA MISE EN ŒUVRE D'UN
CATALYSEUR DE CRACKING CATALYTIQUE EN
LIT FLUIDISE**

Proposé par :
Pr. C.E.CHITOUR

Étudié par :
FETITA ABDERRAHMANE
MEHASSOUEL AMMAR

Dirigé par :
Pr. C.E.CHITOUR
Dr. A.MEFTI

Promotion 1998/1999.

ENP 10, AVENUE HASSEN BADI - EL HARRACH - ALGER

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Département Génie Chimique



Mémoire

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état
en
GENIE CHIMIQUE

Thème

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

**CONTRIBUTION A LA MISE EN ŒUVRE D'UN
CATALYSEUR DE CRACKING CATALYTIQUE EN
LIT FLUIDISE**

Proposé par :
Pr. C.E.CHITOUR

Étudié par :
FETITA ABDERRAHMANE
MEHASSOUEL AMMAR

Dirigé par :
Pr. C.E.CHITOUR
Dr. A.MEFTI

Promotion 1998/1999.

ENP 10, AVENUE HASSEN BADI - EL HARRACH - ALGER



DÉDICACE

*A ma très chère grand-mère
A mes parents,*

Eux qui par leur présence à mes côtés ont rendus chaque moment de ma vie un merveilleux passage dans le temps, pour l'éducation qu'ils m'ont inculquée, pour leur soutien moral et matériel dont j'ai bénéficié à chaque fois que j'en ai besoin, pour l'amour, le courage et le dévouement qu'il m'ont insufflés, pour leur énorme sacrifice; plus particulièrement à ma mère, elle qui s'est sacrifiée corps et âme pour m'offrir le repos et le bonheur, très chère mère je ne te remercierai jamais assez pour tes actes...

A mes frères et sœurs,

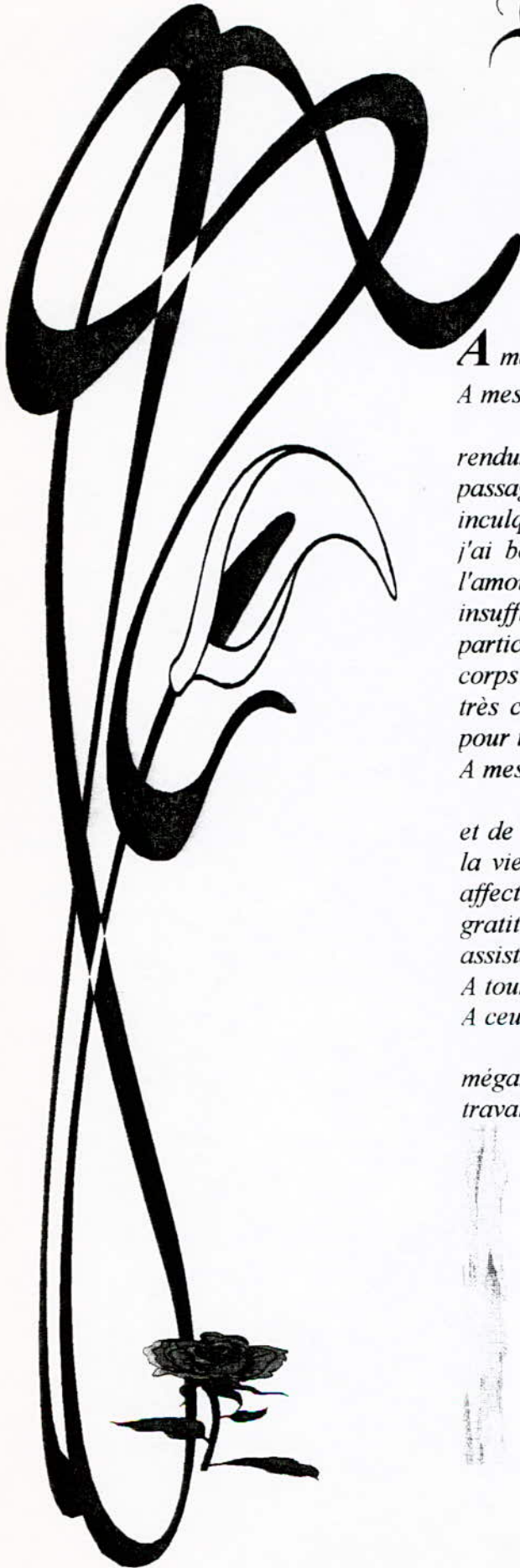
Qui m'ont fait profiter de leurs expériences et de leur savoir, eux qui m'ont appris le secret de la vie et le respect d'autrui, je leur témoigne mon affection, ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour leurs encouragements et leur assistance durant toute la période de mes études.

A tous mes ami(e)s.

A ceux qui me sont chères.

A toutes ces personnes, et à celle que par mégarde j'aurais oubliée, je dédie ce modeste travail.

ABDERRAHMANE





REMERCIEMENT

*L*a tradition mais aussi le devoir nous incitent à adresser nos vifs et sincères remerciements à tous ceux qui ont mis à notre disposition leur connaissance et expérience, et contribuer à l'élaboration de cette humble mémoire.

Nous tenons en premier lieu à remercier à remercier notre professeur Mr: C.E.CHITOUR qui nous a proposé le sujet et encouragé tout au long de ce travail par son entière disponibilité, son suivi, ses conseils et son apport pour l'aboutissement de ce projet.

Nous remercions aussi notre promotrice M^{me}: A.MEFTI pour son assistance, pour son aide précieux, son suivi constant et son encouragements soutenus qu'elle n'a cessées de nous prodiguer jusqu'à l'achèvement de ce travail.

Un remerciement particulier est adressé à Mr : A.ZAIED pour sa générosité, son aide et ses précieux conseils

Nous adressons également nos remerciements à: Mr: ALOUANI directeur du CRD de Sonatrach, nous avoir autoriser à réaliser la partie expérimentale dans les laboratoires, de l'ex CERHYD.

Nous remercions aussi Mr : BOUZETINE pour sa générosité, son apport bibliographique, ainsi que tout le personnel du département raffinage du CERHYD. en particulier Mr: HADDAD et HADJ-SAID du département Catalyse du CERHYD.

Que Mr: GERMOUCHE trouve ici notre sincère gratitude.

Nous remercions le président et les membres de jury pour nous avoir fait l'honneur d'évaluer notre travail.

Nous n'excluons pas de ces remerciements toutes les personnes qui ont contribuer de près ou de loin à notre formation.

ملخص

الهدف من هذا البحث هو دراسة مدى تأثير حجم جزيئات المحفز المحضر على اساس البنتونيث و الكيسلغور في عملية التكسير الحفزي.

الخاصية الوحيدة المقاسة على المحفز هي المساحة العنصرية

تجارب التكسير الحفزي على الجزيئات النموذجية الممثلة للعائلات الثلاث و زيت الغاز قد أنجزت من أجل البحث عن أحسن حجم لجزيئات المحفز .

تجارب على عملية التميع باستعمال مختلفة الأحجام قد أنجزت لمعرفة مدى تأثيرها.

الكلمات المفتاحية : المحفز، التميع، التكسير الحفزي.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de la granulométrie de catalyseur préparé à base de Bentonite et de Kieselguhr dans le cracking catalytique.

La seule caractérisation effectuée sur le catalyseur élaboré a été la mesure de la surface spécifique.

Des testes de cracking catalytique des molécules sondes et du gas-oil ont été menés pour la recherche du meilleur catalyseur.

Des essais de fluidisation sur différents matériaux ont été effectués afin de compléter l'étude concernant la taille des grains et son influence sur les différents paramètres physico-chimiques de l'opération.

Mots clés : le catalyseur, la fluidisation, le cracking catalytique.

Abstract

The purpose of this work is of studying the influence of the granulometric of catalyst prepared with Bentonite and kieselguhr in the cracking catalytic.

The only characterization done in the elaborated catalyst was the mesurment of the spécific surface.

Somme cracking catalytic tests of the molécules probs and of diesel, was led for the research of good catlyst.

Somme tests of fluidisation on different materials, was done, in order to complete the satdy regarding th size of the grains and its influence on the caractérisations of this opération.

keys words : the catalyst, the fluidisation, the cracking catalytic.

Introduction.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I : *La Catalyse*

I.1. Généralités sur la catalyse et les catalyseurs.....	2
I.2. Types de catalyse.....	2
I.2.1. Catalyse homogène.....	2
I.2.2. Catalyse hétérogène.....	2
I.3. Influence du phénomène de diffusion.....	4
I.3.1. Diffusion externe.....	4
I.3.2. Diffusion interne.....	5
I.4. La cinétique de la réaction catalytique.....	6

CHAPITRE II : *Les Catalyseurs*

II.1. Définition.....	8
II.2. Les différentes classes des catalyseurs.....	8
II.2.1. Les métaux.....	8
II.2.2. Les oxydes d'éléments à valence variable.....	9
II.2.3. Les oxydes d'éléments à valence fixe.....	8
II.3. Les supports.....	9
II.3.1. Généralités sur les argiles.....	9
II.3.2. La Bentonite.....	11
1) Propriétés de la Bentonite.....	11
2) Composition et structure des Bentonites.....	13
II.3.3. Le Kieselguhr.....	13
- Origine et composition.....	13
II.4. La masse catalytique.....	13
II.4.1. Les catalyseurs de craquage catalytique.....	14
II.4.2. Description des catalyseurs de craquage catalytique.....	14
a) Catalyseurs conventionnels.....	14
b) Catalyseurs zéolitiques.....	15

CHAPITRE III : *Préparation des Catalyseurs*

III.1. Composition des supports utilisés.....	17
III.2. Séchage, broyage et tamisage.....	18
III.3. Activation Acide.....	18
III.4. Filtration, lavage et extrusion.....	18
III.5. Séchage, tamisage et calcination.....	19

CHAPITRE IV : *Propriétés et Caractéristiques d'un Catalyseur*

IV.1. L'activité.....	21
IV.2. La sélectivité.....	21
IV.3. La stabilité.....	21
IV.4. La résistance mécanique.....	22
IV.5. La morphologie.....	22
IV.6. La régénéralité.....	22
IV.7. Le prix.....	22

IV.8. Critères de sélection d'un catalyseur.....	22
--	----

CHAPITRE V: *Caractérisation Physico-Chimique des Catalyseurs Préparés*

V.1. Mesure de la surface spécifique	23
V.2. Mesure de l'acidité de catalyseur	25
V.3. La résistance mécanique du catalyseur.....	26

2eme Partie: « La Fluidization »

CHAPITRE VI : *La Fluidisation*

VI.1. Généralités et définition	29
VI.2 Hydrodynamique des lits fluidisés.....	30
VI.2.1. La fluidisation particulaire.....	30
VI.2.2. La fluidisation agrégative.....	30
VI.3. Caractéristiques physiques des grains de catalyseurs.....	30
VI.3.1. Forme et taille	30
VI.3.2. Aire de surface par unité de masse et porosité	31
VI.3.3. Classification des solides vis-à-vis de fluidisation	31
VI.3.4. Les conditions de fluidisation d'une poudre.....	33
VI.4. Transfert de chaleur et de matière en lit fluidisé.....	34

CHAPITRE VII : *Principales caractéristiques des lits fluidisés*

VII.1. Vitesse superficielle minimale de fluidisation.....	36
VII.2. Expansion dans un lit fluidisé.....	36
VII.3. Vitesse terminale de chute des particules et vitesse d'entraînement.....	37

CHAPITRE VIII : *Essais de Fluidisation*

VIII.1. Appareillages et produits utilisées.....	39
VIII.2. Détermination de la vitesse minimale de fluidisation et l'expansion des couches fluidisées par un gaz.....	40
VIII.3. Détermination du degré de vide.....	41
Evolution de la perte de charge dans un lit fluidisés.....	41
VIII.4. Résultats.....	41

3eme Partie : « Le Cracking Catalytique »

CHAPITRE VIII : *Le Cracking*

IX.1. Généralités sur le cracking.....	46
IX.2. Craquage des différentes classes d'hydrocarbures.....	47
IX.3. Paramètres qui influent sur le cracking catalytique.....	50
IX.3.1. La nature de la charge.....	50
IX.3.2. Les catalyseurs.....	50
IX.3.3. La pression.....	50
IX.3.4. La température.....	51
IX.3.5. Le temps de contact.....	51

IX.4. Les procédés industriels de cracking catalytique.....	52
IX.4.1. Procédé à lit catalytique fixe.....	52
IX.4.2. Le procédé à lit mobile (Procédé T.T.C.).....	53
IX.4.3. Le procédé à lit fluidisé.....	53



CHAPITRE X : *Cracking catalytique des molécules sondes*

X.1. Dispositif expérimental	55
X.2. Remplissage du réacteur.....	56
X.3. Cracking des molécules sondes.....	59
X.3.1. Cracking du n-heptane.....	60
X.3.1. Cracking du Cyclohexane.....	61
X.3.1. Cracking du Toluène.....	62

CHAPITRE XI : *Le Cracking du Gasoil*

XI.1. Thermodynamique du processus de craquage.....	64
XI.2. La Désactivation des catalyseurs.....	65
XI.2.2. Origine du coke.....	67
XI.2.3. Hydrocarbures précurseurs de coke, Nature du coke.....	67
XI.2.4. Empoisonnement du catalyseur.....	67
XI.2.5. Régénération du catalyseur.....	68
XI.3. Craquage catalytique du gas-oil.....	68
XI.4. Résultats du cracking du gas-oil.....	70
Conclusion Générale.....	73
Bibliographie.....	74
Annexes	

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

*« On fait de la science avec des faits, comme on fait une maison
Avec des pierres ; mais une accumulation de faits n'est pas plus
une science qu'un Lot de pierres n'est une maison »*

POINCARÉ

INTRODUCTION

Dans le but d'approcher les idées sur l'importance de FCC, et sur l'optimisation des conditions opératoires qui l'entourent (telles que le débit de la charge, vitesse minimale et maximale de fluidisation...). Nous avons contribué dans le présent travail à la mise en oeuvre des catalyseurs appartenant à la groupes des particules classifiées par GELDART vis-à-vis de la fluidisation, dans le cracking catalytique d'une coupe pétrolière (Gasoil), et simultanément, voir l'influence de la taille des grains de catalyseur sur le taux de conversion et la qualité des produits issus de cracking.

Nous avons divisé l'étude en trois parties :

1. La première partie a été consacrée à l'élaboration des catalyseurs de forme sphérique, en utilisant un support mixte (Bentonite/Kieselguhr) de rapport massique égale (50/50), et activés à l'acide chlorhydrique. Les caractéristiques physico-chimiques (mesures de surfaces spécifiques, mesures d'acidité...) ont été effectuées.
2. La deuxième partie de ce travail a été réservée à l'étude de la fluidisation de certaines particules sphériques de caractéristiques (densité, diamètre) différentes en déterminant les conditions de leur mise en fluidisation (U_{mf} , U_t , ϵ ...), et l'évolution de ces dernières en fonction des caractéristiques du solide.
3. Dans la troisième partie, des tests catalytiques sur des molécules sondes (n-heptane, cyclohexane, toluène) ont été faits, pour apprécier l'effet de diamètre des catalyseurs sur la conversion de ces charges, et ensuite généraliser le résultat pour le cracking du gasoil Algérien.

Les essences ont été analysées par chromatographie afin de connaître la relation entre la nature de la charge et la qualité des produits obtenus.

1ère Partie

CATALYSE ET CATALYSEUR

*« Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement
de ce que les choses sont ce qu'elles sont »*

ARISTOTE

CHAPITRE I :

LA CATALYSE

La catalyse est l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques ou leurs initiations par l'action de certaines substances dites catalyseurs. Elle permet d'atteindre l'état d'équilibre plus rapidement sans pour autant modifier les possibilités réactionnelles qui sont fixés par la thermodynamique.

Si la transformation est exothermique elle ne sera totale que dans un domaine de température assez basse; dans lequel la vitesse de réaction homogène sera fréquemment très faible.

L'emploi d'un catalyseur s'avère alors indispensable notamment pour améliorer l'activité. Si la transformation est endothermique, elle sera totale dans un domaine de températures élevées, ou la vitesse de réaction homogène pourra être notable.

L'emploi d'un catalyseur reste néanmoins souhaitable dans de nombreux cas pour améliorer la sélectivité.

I.2.1. Catalyse homogène :

Dans ce cas le catalyseur est en solution dans le système à transformer (gaz ou liquide) : il ne forme qu'une seule phase.

Le mécanisme de l'action catalytique lors de la catalyse homogène consiste en la formation d'intermédiaires résultant de l'interaction entre les réactifs et le catalyseur.

L'accroissement de la vitesse réactionnelle résulte du fait que les étapes intermédiaires du chemin réactionnel exigent moins d'énergie (**Figure I.1**).

I.2.2. Catalyse hétérogène :

Dans ce cas le catalyseur se trouve à l'état solide dans le système à transformer (gaz ou liquide) : Il constitue une phase distincte de la phase réactionnelle.

Les réactifs vont réagir à la surface active d'un catalyseur, en général un solide poreux.

Elle met en jeu des phénomènes de surface (catalyseur de contact) qui sont plus complexes que les processus en phase homogène. D'une manière plus précise, au terme de catalyse hétérogène doit être accolé celui d'adsorption et l'on pourrait définir comme critère d'appartenance à ce type de réaction la nature de la forme active qui est ici la molécule adsorbée.

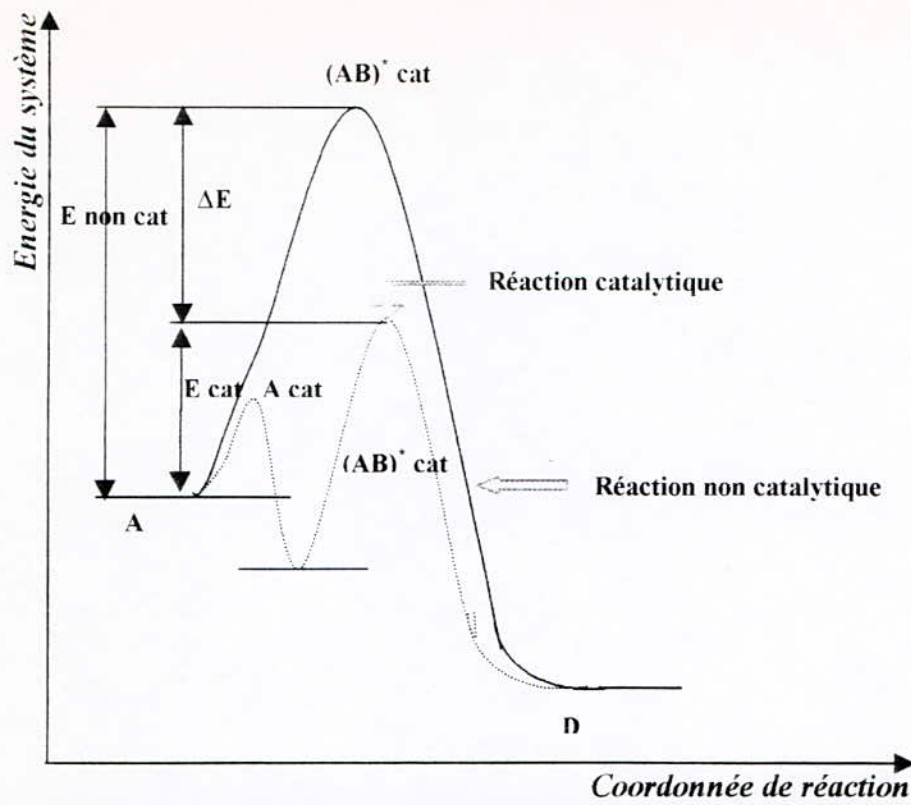


Figure I.1 : Diminution de l'énergie d'activation dans une réaction catalytique

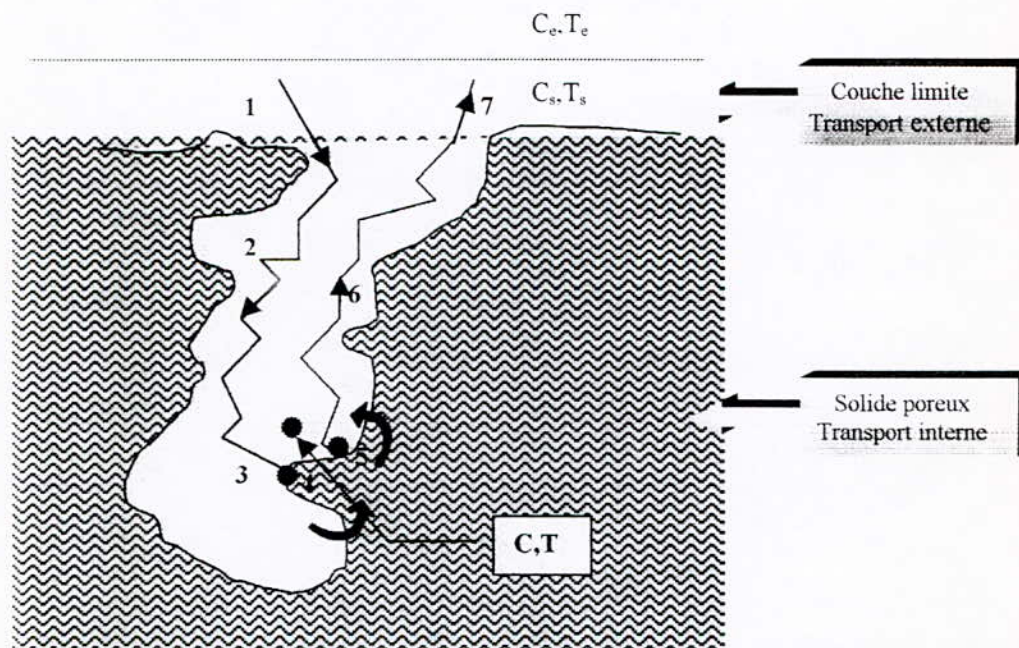


Figure I.2 : Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène

Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène :

- 1,7 : Transport externe ; (extragranulaire)
- 2,6 : Transport interne ; (intragranulaire)
- 3,5 : Adsorption / Désorption ;
- 4 : Réaction.

Concentration et température dans le fluide :

- C_e, T_e au sein du fluide interstitiel ;
- C_s, T_s à l'embouchure des pores, à la surface extérieure de solide ;
- C, T dans le pore, où a lieu la réaction.

Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation ces étapes sont les suivantes :

1. Diffusion des réactifs sur le catalyseur (transfère 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** de la **figure (I.2)** relèvent de la cinétique chimique hétérogène.

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

1.3. Influence du phénomène de diffusion :

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations dans un milieu non uniforme donnant lieu à un transport de molécules. Comme les grains de catalyseur possèdent une porosité interne accessible aux réactifs (le pouvoir adsorbant) la diffusion des réactifs s'opère en deux étapes.

1.3.1. Diffusion externe :

Dans le milieu entourant le grain de catalyseur en régime établi, 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.

En régime établi (permanent) et pour une réaction du premier ordre isotherme et irréversible, la vitesse de réaction r s'écrit de la manière suivante :

$$r = \frac{C_R}{\frac{1}{K_S * A_S} + \frac{1}{K_C}}$$

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 : Constante de vitesse.

- * Si $K_S, A_S \ll K_C$, les limitation diffusionnelles extragranulaires sont négligeables.
- * Si $K_S, A_S \gg K_C$, ce sont des phénomènes de transfert au niveau du film laminaire qui limitent le processus global.

1.3.2. Diffusion interne :

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 est plus complexe que la diffusion précédente en phase fluide, et se déroule suivant plusieurs mécanisme selon la dimension des pores du catalyseur : **diffusion moléculaire**, **diffusion de KNUDSEN** lorsque le diamètre moyen des pores est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des molécules, et **diffusion en phase adsorbée** pour certains réactifs mis en œuvre au voisinage de leur point de liquéfaction.

Entre la surface grain (C_S) du catalyseur et un point quelconque à l'intérieur du solide poreux, il se crée une différence de concentration $C_S - C$ due à la résistance qu'oppose le milieu poreux au transfert des réactifs mais due surtout au fait que le réactif se consomme par réaction chimique sur la surface active des pores.

D'autre part au voisinage de la surface catalytique, les réactifs sont adsorbés, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec la surface catalytique pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives. Ces espèces adsorbées réagiront entre elles suivant un processus réactionnel énergétiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas d'une simple activation thermique.

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

a) Adsorption physique :

Dans ce cas les réactifs sont attirés par des forces de type **VAN DER WAALS**, du même type qui assurent la cohésion des liquides, cette adsorption physique se caractérise également une chaleur d'adsorption très faible, aboutit à un équilibre réversible, elle réduit considérablement l'énergie d'activation de l'adsorption chimique subséquente.

b) Adsorption chimique :

Elle s'appelle aussi la **chimisorption**, elle correspond à la saturation de valences libres de la surface du solide c'est-à-dire qu'elle conduit à la formation entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes ou électrocovalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. En effet cette adsorption est très exothermique, et la valeur de la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure quantitative de la force d'adsorption, c'est-à-dire de la stabilité des liaisons qui se forment entre la surface du solide et les molécules adsorbées.

1.4. La cinétique de la réaction catalytique :

En catalyse hétérogène, les cinq étapes se succèdent et forment un processus bien ordonné. Prise séparément, 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 [27].

C'est le phénomène de limitation lorsque, par exemple, 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 **limitation diffusionnelle** [1]

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 :

$$\eta = r / r^*$$

Où r : Vitesse réelle de la réaction.

r^* : Vitesse sans limitation diffusionnelle.

Le module de **THIELE** [1], qui est un nombre adimensionnel, est une mesure de grandeur relative entre la vitesse de la réaction et la vitesse de la diffusion. Les faibles valeurs de ce module de THIELE définissent le domaine chimique alors que les valeurs élevées définissent le domaine diffusionnel ou physique [23].

$$\phi = d_p/2 \sqrt{\frac{v_i \cdot I_g \cdot s}{D_e}}$$

Où d_p : Diamètre de la particule solide (m).

v_i : Constante de vitesse intrinsèque.

I_g : Masse spécifique du solide. (g/m^3).

s : Surface spécifique du solide. (m^2/g).

D_e : Coefficient de diffusion effectif dans les pores.

Par exemple pour une réaction irréversible, isotherme d'**ordre 1** se déroulant en phase gazeuse sur un grain de catalyseur sphérique, l'évolution du facteur d'efficacité en fonction du module de THIELE est donnée par la suivante :

Il apparaît que η sera d'autant plus proche de l'unité que ϕ sera petit, c'est-à-dire, que les particules seront petites, que la réaction sera lente et que la diffusion sera aisée[2].

La conclusion pratique évidente est que les catalyseurs actifs (k_M élevé) seront toujours utilisés en dimension aussi petite que possible, compte tenu des autres contraintes à respecter (en particulier, perte de charge à travers le lit). Une autre conclusion pratique intéressante est que dans la couronne extérieure des grains poreux, renonçant ainsi à utiliser tout le volume de pores disponible.

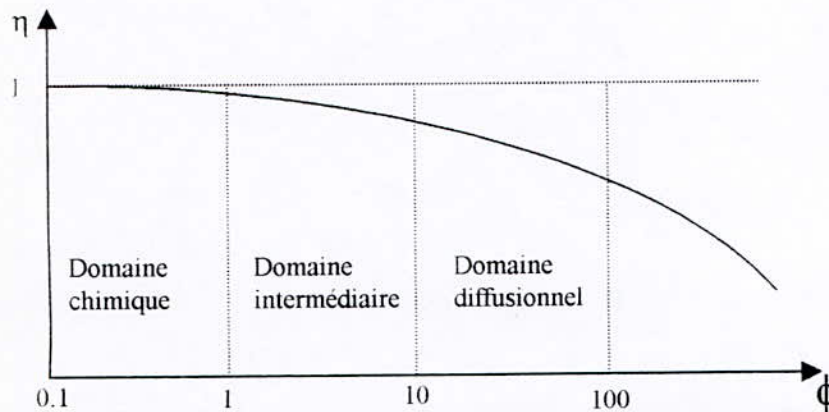


Figure I-3 : Évolution du facteur d'efficacité en fonction du module de THIELE

CHAPITRE II :

LES CATALYSEURS

II.1 Définition :

On appelle catalyseur toute substance ou composé chimique capable d'accélérer et d'orienter une réaction chimique sans paraître participer à cette réaction, cela veut dire qu'il n'est pas consommé pendant la réaction, et doit donc en principe se trouver intact en fin de réaction.

II.2 Les différentes classes de catalyseurs :

Les catalyseurs sont généralement divisés en trois classes qui présentent des caractères typiques. Ces trois classes sont :

- ❖ Les métaux (conducteurs).
- ❖ Les oxydes d'éléments à valences variable (semi-conducteurs).
- ❖ Les oxydes d'éléments à valences fixe (isolants).

Les solides qui se rattachent par leurs propriétés à plusieurs de ces classes sont des catalyseurs bi ou polyfonctionnels.

II.2.1 Les métaux :

les métaux purs sont ceux des 4^{ème}, 5^{ème} et 6^{ème} période de transition et quelques métaux IB limitrophes (**Tableau II.1**), les plus utilisés sont les triades du groupe VIII, ils sont actifs dans les réactions *d'hydrogénation, déshydrogénation, oxydation*, et ils chimisorbent des gaz simples (H₂, CO, O₂ ...) [1].

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

Période	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB
4 ^{ème} période	Sc.	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5 ^{ème} période	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6 ^{ème} période	La	Hf	Ta	W	Ra	Os	Ir	Pt	Au

Exemples :

⇒ Pour l'**hydrogénation de l'éthylène** (et oléines) à 300 K, l'ordre d'activité est le suivant :



⇒ Pour l'**hydrogénation du benzène** vers 373 K :

Pt > Ru > Pd > Co > Ni > Fe .

⇒ Pour la **décomposition de l'ammoniac** à 673 K :

Ru > Fe > Co > Ni > Rh > Re > Pt.

Du point de vue électronique la caractéristique est liée aux possibilités de chimisorption donc à la possibilité de comportement de l'élément correspondant comme catalyseur.

II.2.2 Les oxydes d'éléments à valence variable :

Ce sont les oxydes de métaux de transition ou de certains éléments B lourds, qui présentent plusieurs degrés d'oxydation stables.

Leur caractère le plus remarquable est de pouvoir, sans changer de structure cristalline, s'écarter entre certaines limites de leur composition théorique (non stœchiométrique), par perte ou gain d'oxygène avec réduction ou oxydation concomitante de cation. Ils deviennent conducteurs d'électricité, mais avec des conductibilités beaucoup moindres que celle des métaux (10^{-4} à 10^{-2} contre 10^4 à 10^6), on les appelle aussi les **semi-conducteurs**.

Les oxydes sont des catalyseurs *d'oxydation* et le spectre d'activation suivant, valable pour beaucoup de gaz réducteur (H_2 , CO, NH_3) est [6]:



II.2.3. Les oxydes d'éléments à valence fixe :

Ce sont les oxydes solides des métaux IA, IIA et des métaux et métalloïdes IIB, IIIB, VB légers. Les oxydes des premiers sont basiques, ceux des seconds sont acides. Ils catalysent les mêmes réactions généralement attribuables aux acides et aux bases en catalyse homogène : *isomérisation, déshydratation, hydratation, alkylation, cracking...*

Cette famille ne compte en toute certitude qu'un petit nombre de membres : terres activées et gels mixtes de silices et d'alumines ou magnésie. Parmi eux figurent les **bentonites** et les **kieselguhr** qui feront l'objet de nos expériences.

Les centres actifs sont des centres de **LEWIS** et **BRONSTED** (cation ou proton lié à l'anion) ou des centres basiques (anion). Les oxydes acides ont comme type l'alumine, mais on obtient des catalyseurs acides beaucoup plus actifs en associant l'alumine à la silice dans des oxydes mixtes amorphes, les **aluminosilicates** constituent donc un véritable acide solide (**figure II.1**) [7].

Notons que les argiles naturelles sont des silicates d'alumines complexes, comme la **montmorillonite**.

II.3. Les supports :

II.3.1. Généralités sur les argiles :

Les argiles sont composées d'une juxtaposition de minéraux (quartz, feldspath, mica,...) extrêmement petits, dont la taille est le plus souvent inférieure à deux microns [2].

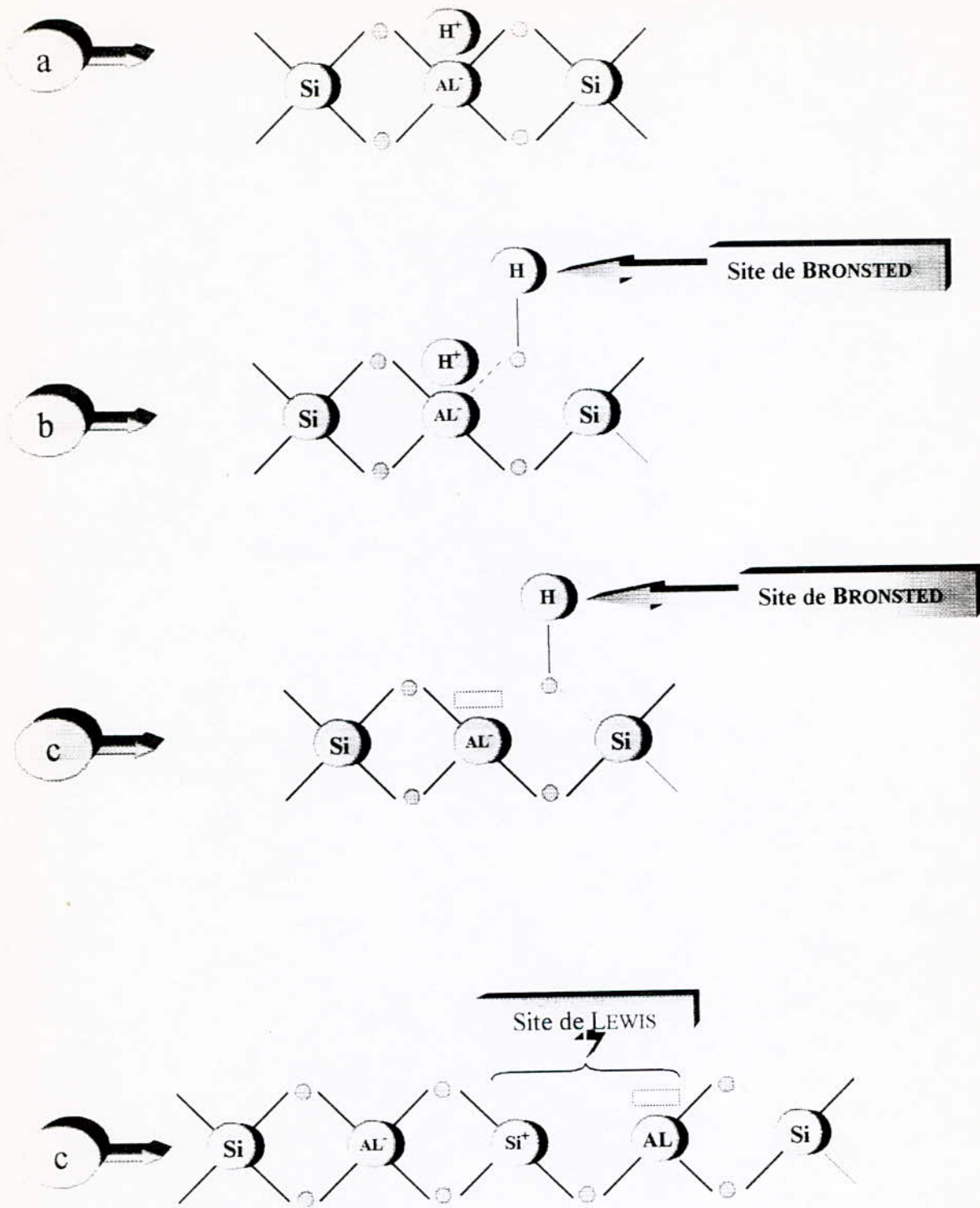


Figure II.1 : Nature des sites acides superficiels dans les catalyseurs de craquage

Les argiles sont constituées de minéraux argileux qui sont des silicates possédant un réseau cristallin ou une structure cristalline parfaitement organisée suivant *l'arrangement de certains ions (oxygène, aluminium, fer, magnésium, potassium)*, les argiles sont classées en groupes de minéraux qui eux sont partagés en espèces minérales.

Dans les minéraux argileux, il y a sept grand groupes et environ cinq espèces. Les six premiers groupes sont constitués de minéraux à feuillets (phyllosilicates), le septième groupe est formé de minéraux en lattes ce sont :

- groupe de la kaolinite ;
- groupe des micas ;
- groupe des illites ;
- groupe des **montmorillonites** ;
- groupe des chlorites ;
- groupes des vermiculites ;
- groupe des sepiollites ou des attapulgites.

II.3.2. la bentonite :

La bentonite est une dénomination technique et commerciale de la « Montmorillonite », argile qui fut trouvée dans la montagne Montmorillon (France) .

Très importante de part ses propriétés physico-chimiques, la bentonite est utilisée comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le domaine du génie civil, comme boue de forage, et en tant que catalyseur ou échangeur d'ions dans l'industrie pétrolière.

1) Propriétés de la bentonite :

La bentonite est une roche tendre, friable, présentant un aspect gras, très onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée de bleu.

Elle a un pouvoir gonflant considérable, de 3 à 30 fois sur volume initial, alors que ses propriétés colloïdales (gel et suspension) la mettent en pôle position dans l'industrie pétrolière pour préparer des émulsions d'asphalte et la préparation des catalyseurs.

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains cations et anions ainsi que la propriété de plasticité. Encore ; les gels de bentonite manifestent le phénomène de thixotropie ; ils s'épaississent durant un repos prolongé et reprennent leurs viscosité par simple agitation.

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

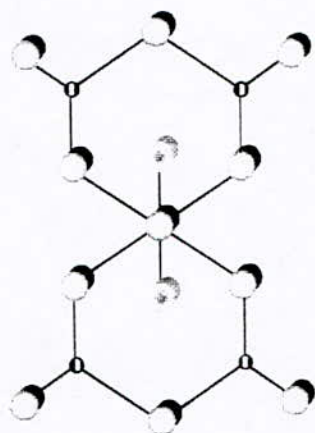
- Sa capacité d'échange des cations ;
- Son affinité adsorptionnelle aux liquides polaires ;

o **Si - Al**



Couches
d'eau

o **Oxygène**



Couches
d'eau

o **OH**

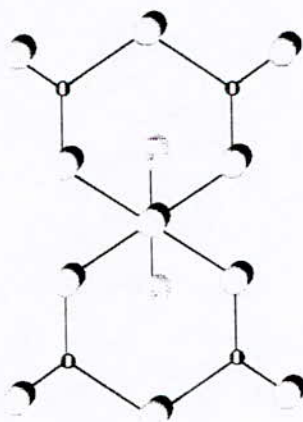


Figure II-2 : Structure de la Montmorillonite(hydratée)

- Son pouvoir gonflant exceptionnel et sa colloïdabilité.

2) Composition et structure de la bentonite:

Le rapport moléculaire des oxydes de silicium et d'aluminium représente un indice caractéristique des Montmorillonites, il est voisin de 3 à 4.

En fait la Montmorillonite, se compose d'unités structurales qui sont formées de deux couches de tétraèdres de silicium, entre lesquelles est disposée une couche centrale d'octaèdres d'aluminium. Les sommets des tétraèdres sont orientés vers la couche d'octaèdres (**Figure II.2**).

Les bentonites sont constituées feuillets d'épaisseur allant de 10 Å° à 19Å° avec des systèmes cristallins monocliniques de formule chimique générale $(\text{Si}_4\text{Al}_2\text{Mg}_3)\text{O}_{10}\text{2OH}$.[8].

II.3.3. le kieselguhr :

□ Origine et composition:

Le kieselguhr est une roche silicieuse, d'origine organique claire, légère et poreuse, meuble ou consolidée, formée entièrement ou presque de diatomées (dépôts géologiques silicieux), qui sont à l'origine du nom « diatomite » sont les restes de plantes unicellulaires microscopiques existant sous plus de dix milles formes tridimensionnelles, composés d'une structure en silice.

Le kieselguhr 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 particulier 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, il est utilisé dans l'industrie chimique, pharmaceutique et alimentaire, on l'utilise aussi comme abrasif, comme matière inerte pour stabiliser **la dynamite**, et comme produits filtrant et de colorant [2][3].

Le kieselguhr améliore la résistance mécanique du catalyseur, où Il est utilisé comme support.

II.4. La masse catalytique :

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, les catalyseurs de craquage catalytique occupent une place importante. Ce type de catalyseurs doit posséder des caractéristiques bien spécifiques tant au niveau de l'activité et de la sélectivité, qu'au niveau des propriétés physiques (texture poreuse, résistance, stabilité thermique), qui dépendent d'une part de la composition du catalyseur, d'autre part, de son procédé de fabrication.

Depuis les premières installations de cracking catalytique en lit fluidisé, la nature des catalyseurs utilisés en craquage catalytique a connu de nombreuses évolutions.

II.4.1. Les catalyseurs du craquage catalytique :

Les premiers catalyseurs solides utilisés pour le craquage sont des **argiles naturelles** du type bentonite dont le constituant principal est la Montmorillonite silicate d'aluminium hydraté renfermant peu de magnésie [19][20][7]

Les argiles naturelles, activées par des lavages d'acides, ont été rapidement remplacées par des catalyseurs constitués d'aluminosilicates amorphes. La découverte des Zéolithiques (aluminosilicates cristallisés) a provoqué un changement dans les catalyseurs utilisés, ils possèdent des propriétés craquantes beaucoup plus importantes que les aluminosilicates amorphes, du fait de la nature, de la répartition, et de la densité plus grande de leurs sites acides.

En 1941, Premiers catalyseur *synthétiques* à base de Silice-Alumine 15 - 17 %. Ils sont plus actifs et plus sélectifs et pas d'impuretés Ils sont sous forme de pastilles pour le craquage à lit mobile T.C.C et sous forme de poudre broyée pour le lit fluide (F.C.C).

En 1950, Production des catalyseurs atomisés pour le F.C.C microsphère de 60 μ m de diamètre ce qui implique une augmentation de la fluidisation et diminution de l'attrition.

En 1954, Un catalyseur *synthétique* Al₂O₃-SiO₂ avec forte teneur en alumine 25 - 30%, avec plus d'activité que le précédent. Production d'autres catalyseurs, mais les problèmes de stabilité et de sélectivité les ont fait abandonner.

En 1962/1963, catalyseurs *zéolithiques*, augmentation de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité thermique.

En 1984, nouvelle génération de catalyseurs *Synthétiques Z.S.M.5* : nouvelle zéolithe élaborée par *SOCONY MOBIL COMPANY*, plus résistant thermiquement[21]

II.4.2. Description des catalyseurs du craquage catalytique :

a) Catalyseur conventionnel :

Pour les catalyseurs conventionnels aluminosilicates, le motif structural élémentaire est tétraédrique, porte à chacun de ses sommets un atome d'oxygène alors que la position centrale est occupée par un autre atome tétravalent qui peut être soit le Silicium soit l'aluminium chargé négativement (**Figure II-3-a**)[7]. Ces tétraèdres sont associés suivant les trois axes dimensionnels par mise en commun des atomes d'oxygène qui se trouvent ainsi chacun lié comme l'exige leur caractère bivalent à deux atomes de silicium ou d'aluminium (**Figure II-3-b**)[7].

Pour assurer la neutralité électronique de la structure, les charges négatives portées par les ions aluminium Al⁻ doivent de plus être compensées par des cations qui sont généralement des Sodium présents dans les précurseurs alcalins de l'hydrogel⁽¹⁾. Dans la pratique la forme sodique des aluminosilicates ainsi obtenus présente une activité, une sélectivité et une stabilité des plus médiocres. Afin d'améliorer ces propriétés fondamentales d'emploi, la préparation des catalyseurs industriels comprend une étape d'échange d'ions conduite sur l'hydrogel à des pH compris entre 3.5 et 8.5 en présence d'un acide H₃O⁺ ou d'un sel d'ammonium NH₄⁺.



Ainsi, la teneur en sodium comptée en Na_2O peut être ramenée au-dessous de 0.25% en poids.

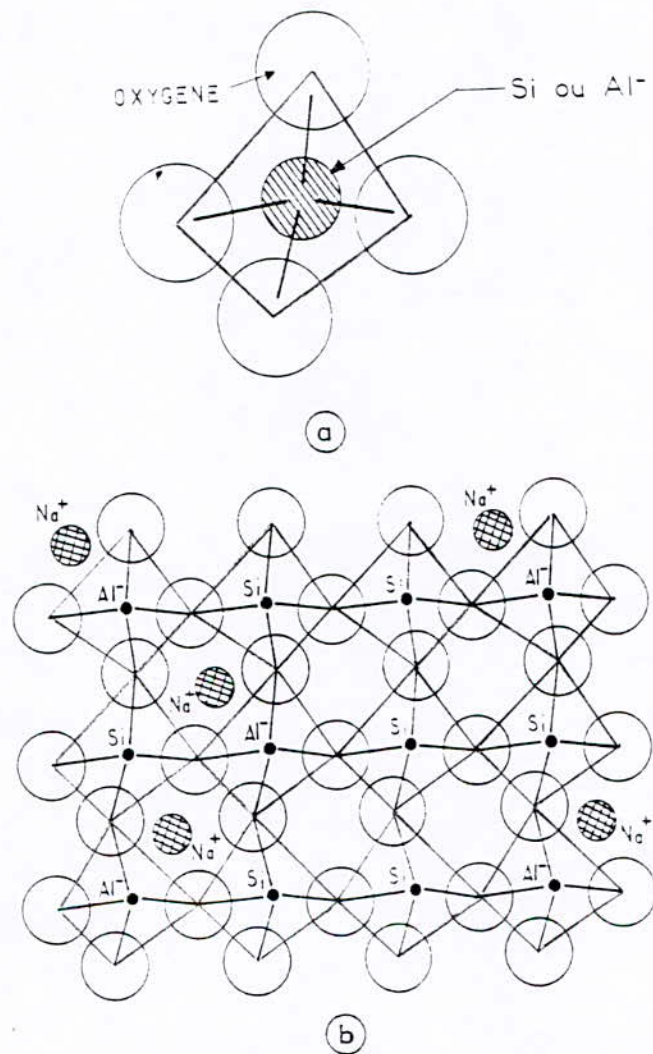


Figure II-3 : Structure chimique des aluminosilicates

b) Catalyseurs zéolitiques :

La structure des catalyseurs est constituée d'une charpente de tétraèdre unis par leurs sommets et centrés sur un atome de silicium ou sur ion d'aluminium tétravalent. Les zéolites de nature cristalline sont, de plus caractérisés par une organisation tridimensionnelle à longue

distance réalisée par répétition selon des axes privilégiés de motifs structuraux identiques. Ils sont constitués à partir de la cage sodalitique octaèdre tronquée, creuse dont la surface comprend huit (8) cycles hexagonaux à six (6) tétraèdres et six (6) cycles carrés à quatre (4) tétraèdres. Voir **Figure II-4-a** [21].

L'assemblage de ces cages sodalitiques entre elles peut s'effectuer par l'intermédiaire soit de tétraèdres portés par les faces hexagonales **les zéolites X, Y.**(**Figure II-4-b**) soit par ceux

des faces carrées **zéolite A** (**Figure II-4-c**). La neutralité est assurée par des cations provenant des sels précurseurs, contrairement aux catalyseurs amorphes où l'échange unique se fait avec des ions H^+ ou ammonium. Dans les cas des zéolites, l'échange ionique se fait avec ces mêmes ions et conduits à des zéolites qui tendent à se décomposer et à perdre leur cristallinité. Ainsi, l'échange ionique est réalisé avec des ions bivalents (Ca^{++} , Mg^{++} , Mn^{++}) et les terres rares qui augmentent le diamètre des pores et le nombre de sites actifs [22].

Les industries chimiques et pétrochimiques font appel à l'alumine et aux silico-alumines comme catalyseur ou supports de catalyseurs en raison de leur grande résistance chimique et thermique, de leur porosité et de la modicité relative de leur coût, en plus elles offrent des sites d'acidité capables de catalyser certains types de réactions chimiques telles que celles de cracking.[7].

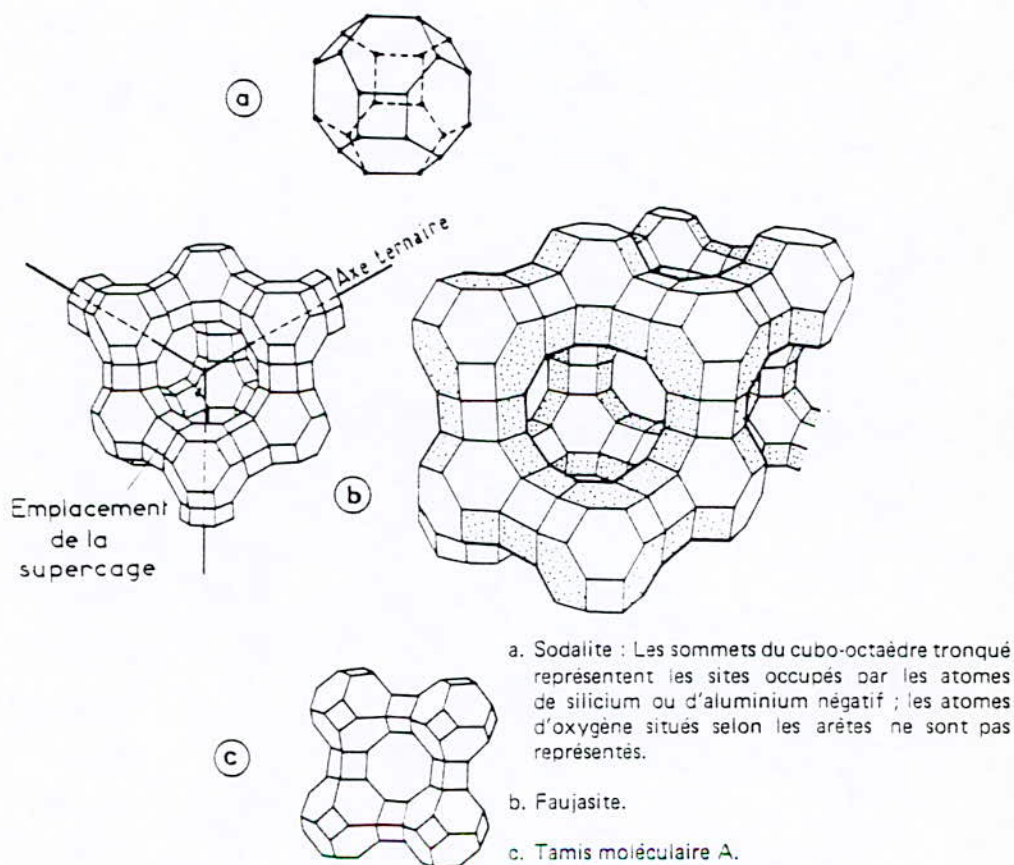


Figure II-4 : Structure chimique des zéolites

CHAPITRE III :

PRÉPARATION DES CATALYSEURS

Dans le but d'élaborer un solide portant à sa surface, une densité élevée de centres actifs spécifiques, afin d'atteindre une vitesse suffisante par unité de surface (la texture finale du solide est en fonction du support utilisé et du mode de préparation), nous présentons dans ce qui suit des travaux effectués dans *le laboratoire de Valorisation des Énergies Fossiles*, relatifs à la composition chimique des supports ainsi qu'au protocole opératoire pour l'élaboration de catalyseurs utilisés en craquage catalytique.

III.1. Composition des supports :

Avant de décrire la démarche préconisée pour la fabrication de catalyseur, nous présentons dans un premier temps les supports utilisés : la bentonite et le kieselguhr.

Les échantillons de catalyseurs que nous avons préparés sont à base de **bentonite Algérienne** issue du gisements de **MOSTAGANEM** et de **kieselguhr** extrait de la mine de **SIG**.

La composition chimique de la bentonite et du kieselguhr nous à été fournie par l'entreprise nationale des matériaux non ferreux (ENOF).

La composition chimique pondérale de ces supports est donnée dans les tableaux suivants :

Tableau III-1* Composition chimique de la bentonite de Mostaganem *

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P.A.F
65.2	17.25	2.10	3.10	1.20	2.15	0.60	0.20	8.20

Le rapport SiO₂/Al₂O₃ = 3.77

Tableau III-2* Composition chimique de kieselguhr *

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	H ₂ O	CO ₂	P.A.F
58.52	2.65	1.12	1.96	12.32	1.85	9.73	12

Le rapport SiO₂/Al₂O₃ = 22.08

Nous avons choisi de préparer un support mixte (bentonite / kieselguhr) de rapport massique (50/50).

La composition chimique du support est calculée à l'aide d'une moyenne pondérée à partir de celle de la bentonite (**Tableau III-1**) et du kieselguhr (**Tableau III-2**). On obtient le tableau suivant :

Tableau III-3* Composition chimique du support (50% bentonite , 50% kieselguhr) *

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	CO ₂	TiO ₂	P.A.F
61.86	9.95	1.61	9.53	6.76	1.075	0.30	0.925	4.865	0.10	10.10

Le support ainsi préparé a un rapport SiO₂ / Al₂O₃ de l'ordre de 6.217. Nous constatons que ce support est plus proche de la bentonite.

III.2. Séchage, Broyage et Tamisage :

Le kieselguhr et la bentonite sont d'abord séchés à 120C° pendant 12 heures avec différentes pesées intermédiaires jusqu'à la stabilisation de la masse de l'échantillon pour éliminer l'eau d'adsorption, le départ de l'eau va entraîner, grâce à la libération de surface active un changement du pouvoir adsorbant.

Enfin, le Kieselguhr et la bentonite sont broyés puis tamisés de manière à retenir les fractions dont les diamètres des particules sont inférieurs à 140 µm.

III.3. Activation Acide :

L'activation des argiles par attaque acide a fait l'objet de nombreuses études, en effet, il a été démontré que l'activation acide entraînait des modifications importantes dans les propriétés physiques et chimiques des argiles il s'opère notamment **un accroissement de leur surface spécifique** et de leur **porosité**; provoquées par la dissolution d'atomes d'Aluminium et de magnésium. Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre donne à l'ensemble de la structure une charge négative qui sera composée par un ion H⁺ provenant de l'acide, ceci s'accompagne de la création, par échange ionique, de sites superficiels favorables aux réactions de cracking des hydrocarbures[1].

Dans la présente étude, l'activation acide a été effectuée par l'acide chlorhydrique dont la composition optimum (20 %) a été déterminée lors des travaux précédents.

◆ Mode opératoire :

On mélange un échantillon de 100g de support, avec l'acide chlorhydrique à 20% (rapport massique de support et d'acide pur égale à 1). Le mélange est soumis à une agitation pendant 12 heures, la suspension est filtrée puis la boue obtenue est lavée à l'eau distillée jusqu'à élimination complète des chlorures (testés par Nitrate d'argent AgNO₃).

III.4. Filtration, Lavage, Extrusion :

La filtration est une opération qui consiste à séparer d'un mélange hétérogène fluide (gaz ou liquide) les particules solides au moyen d'un médium filtrant ou toile.

La pâte ainsi obtenue subira un lavage, cette dernière opération doit atteindre plusieurs objectifs :

- ❖ Remplacer dans les pores et espaces interparticulaires la solution mère par de l'eau pure de façon à éliminer les solutés ioniques ou moléculaires inutiles ou indésirables
- ❖ Désorber par dilution certains ions ou molécules adsorbés sur la surface du solide ou mélangés au solide à l'issue de la précipitation et du mûrissement.
- ❖ Echanger certains ions indésirables ou inutiles par d'autres ions facilement décomposables à la calcination. Parmi ces ions indésirables Cl^- et SO_4^{2-} qui consistent des poisons pour le catalyseur[1].

Les catalyseurs préparés sont mis sous formes extrudés.

III.5. Séchage, tamisage et Calcination :

III.5.1. Séchage et tamisage :

Le séchage des extrudés se fait à 120 C° pendant 12 heures, il consiste en élimination de l'eau contenue dans les pores du solide et éventuellement l'eau physisorbée.

Les catalyseurs séchés sont tamisés de telle manière à obtenir des particules sphériques de diamètre **1 et 4mm**.

III.5.2. Calcination :

A ce stade de préparation, intervient la mise en forme ; la position chronologique des opérations de calcination et de mise en forme dépend des cas considérés :

☞ Si la calcination engendre des bouleversement textureux importants, elle détruira une mise en forme prématurée : C'est le cas des précurseurs cristallisés qu'il vaut mieux mettre en forme après calcination et éventuellement recalculer la mise en forme, pour améliorer la **résistance mécanique**.

☞ Si la calcination ne bouleverse pas la texture, elle peut précéder la mise en forme ; c'est le cas des extrudés.

La Calcination s'opère à 540 C° , pendant 8 heures : l'objectif est l'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support, l'ajustement en parallèle de la texture, c'est-à-dire de la surface et du volume poreux, et enfin l'obtention d'une bonne résistance mécanique.

Le protocole de préparation est résumé dans le schéma ci-après (**Figure III-1**) :

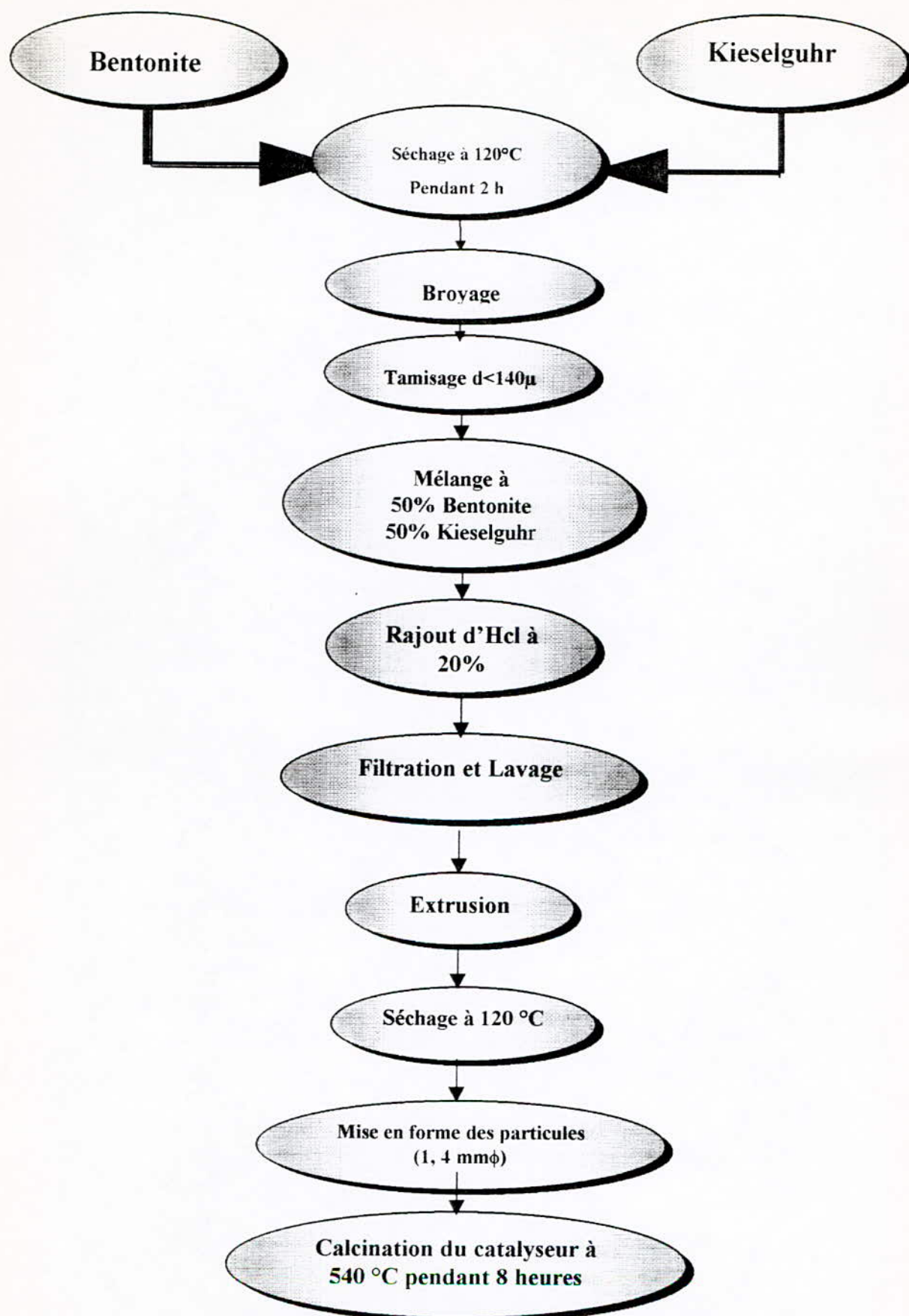


Figure III-1: *Protocole de préparation des catalyseurs*

CHAPITRE IV :

**PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES
D'UN CATALYSEUR**

L'activité, sélectivité, stabilité et régénéralité sont les propriétés fondamentales que doit posséder le catalyseur pour le bon fonctionnement du procédé. mais d'autres propriétés jouent aussi un rôle important et qui sont la reproductibilité, caractéristiques morphologiques, mécaniques (résistance à l'écrasement, à l'attrition, à l'érosion, à l'abrasion) thermiques (chaleur spécifiques, conductibilité thermiques) et prix.

On peut définir les propriétés fondamentales comme suit.

VI.1. L'activité :

L'activité d'un catalyseur mesure son efficacité à accélérer les réactions souhaitées. Une activité élevée permet de réduire le temps de contact entre la charge et le catalyseur ; elle se traduira soit par une productivité élevée, un réacteur de faible volume et la mise en œuvre d'une faible quantité de catalyseur, soit par un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères et en particulier à une température relativement basse permettant d'opérer avec une bonne stabilité dans un domaine thermodynamique éventuellement plus favorable.

VI.2. La sélectivité :

La sélectivité d'un catalyseur caractérise son aptitude à favoriser les réactions qui conduisent aux produits recherchés au détriment de celles qui génèrent des sous-produits moins valorisables ou gênants pour les procédés. Ainsi dans le cas du craquage catalytique on recherche des catalyseurs produisant le maximum d'essence et le minimum de gaz légers et de coke.

VI.3. La stabilité :

Une bonne stabilité se caractérise par le fait que le catalyseur n'évolue que lentement au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénéralion. En pratique, il est loin d'en être ainsi, une perte d'activité et de sélectivité résulte d'une désactivation pour les réactifs ou les produits. En effet, en cas d'empoisonnement, la disparition progressive des centres actifs est due à l'adsorption d'une impureté présente dans la charge (les composés sulfurés et les composés azotés). En cas d'encrassement, les réactions secondaires peuvent former des corps absorbables qui bloquent les centres actifs (dépôt de coke).

Une perte d'activité peut être aussi provoquée par une désactivation physique qui est due à une augmentation de température qui entraîne la diminution de la surface du catalyseur par soudures des grains élémentaires en particules plus grosse ou de pression qui peut entraîner le bouchage du réacteur ou la perte de matière première par attrition ou éclatement.

VI.4. La résistance mécanique :

Une bonne résistance mécanique évite au catalyseur l'écrasement dû à son poids et aussi aux différentes contraintes mécaniques résultant du déplacement entre réacteur et régénérateur et aussi évite l'abrasion des grains, qui par frottement les uns contre les autres, produisant des fines particules qui peuvent créer une augmentation des pertes de charges dans le lit catalytique.

VI.5. La morphologie :

Les caractéristiques morphologiques externe du catalyseur, c'est-à-dire sa forme et sa granulométrie devront être adaptées au procédé catalytique correspondant, pour un lit fluide, on utilise une poudre de forme sphéroïde si possible pour limiter l'attrition et de répartition granulométrique bien déterminée pour obtenir une bonne fluidisation. Dans un lit fixe, on utilise des billes, des anneaux, des pastilles, des extrudés, des écailles. [1].

VI.6. La régénéralité :

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

VI.7. Le prix :

Même si le catalyseur possède toutes les propriétés et caractéristiques qui viennent d'être cités, il doit supporter à performance égales, la comparaison avec les catalyseurs ou procédés concurrents en ce qui concerne le prix.

VI.8. Critère 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 (pour les solides : résistance à l'effritement ou à l'écrasement) ;
- ◆ Possibilité de régénéralité (régénéralité) ;
- ◆ Longue durée de vie (nombre élevé de régénéralités) ;
- ◆ Longue durée de cycle (longue utilisation entre deux régénéralités) ;

CHAPITRE V :

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

L'interprétation des performances d'un catalyseur nécessite l'étude des caractères physico-chimiques des solides. nous avons procédé aux analyses suivantes :

V.1. Mesure des surfaces spécifiques :

Une des applications principales de l'adsorption physique est la détermination des aires superficielles des solides finement divisés et des solides poreux

La connaissance de l'aire massique d'un échantillon appelée couramment surface spécifique, présente une grande importance en physico-chimie, notamment dans les domaines de la catalyse, d'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides [48].

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique

Nous nous limiterons à la seule méthode utilisée méthode **B E T**.

⊗ Principes fondamentaux du procédé :

Lorsqu'un gaz est en contact avec un solide une partie des molécules se fixent à la surface du solide en s'y adsorbant.

L'interaction relativement faible entre un solide et un gaz, appelée adsorption physique est réalisée aux basses températures. La quantité de gaz adsorbée physiquement à une pression donnée augmente avec la température décroissante. La méthode est basée sur le recouvrement de la couche monomoléculaire, bimoléculaire[33].

Du point de vue pratique, on fait adsorber sur une masse de catalyseur donnée et sous vide, une quantité d'azote à 77K sous une pression variant de zéro à la pression de saturation.

La théorie de B.E.T conduit à une équation donnant le volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression **P** telle que :

$$P/[V_{ads}(P_s - p)] = 1/V_m \cdot C + (C - 1)/V_m \cdot C * P/P_s$$

Où :

V_{ads} : est le volume adsorbé à une pression **P** (exprimé en cm^3/g à TPN)

V_m : est le volume correspondant à la formation d'une **monocouche** (exprimé en cm^3/g à TPN).

P_s : est la pression de vapeur saturante de l'adsorbât à la température de l'expérience.

C : est une constante caractéristique du couple adsorbât - adsorbant.

Le tracé de $P/V_{ads}(P_s - p)$ en fonction de P/P_s est une droite de pente $(C - 1)/V_M.C$ et d'ordonnée à l'origine $1/V_M.C$, lesquelles conduisent à la détermination de V_m et C .

La valeur de V_m permet de calculer la **surface spécifique** du solide étudié telle que

$$S(m^2/g) = \sigma.N.V_m/V_M$$

Où :

σ : est l'aire de la section moyenne de la molécule adsorbée exprimée en Å^2 (16.2 Å^2 pour N_2).

N : est le nombre d'avogadro.

V_M : est le volume molaire ($=22400\text{cm}^3$ à TPN).

□ Appareillages:

L'analyse de la surface spécifique a été faite au Laboratoire de Chimie de surfaces à l'université de Béchar sur l'appareil mensionné par:

MICROMETRICS Accusorb 2100E

📄 Résultats et commentaires :

La mesure des aires spécifique par la méthode décrite précédemment a fourni les résultats reportés sur le tableau :

Catalyseur	KBA(ϕ 1 mm)	KBA(ϕ 4 mm)
Surface spécifique (m^2/g)	37.63	37.63

📄 Commentaires :

Des travaux faits au HCR, ont donné de grandeurs des surfaces spécifiques de la Bentonite (21 à 22 m^2/g) et du Keselguhr (24.88 m^2/g).

Notre catalyseur présente une surface spécifique faible mais meilleure du fait du traitement acide qui provoque l'élimination des impuretés telle que le gypse et la calcite et qui fait augmenter la surface spécifique.

La valeur de la surface spécifique donnée dans le tableau permet de constater l'échange ionique avec l'acide chlorhydrique qui confère le caractère acide aux catalyseurs duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption.

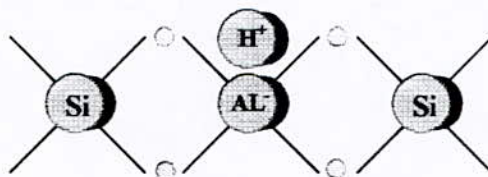
V.2. Mesure de l'acidité d catalyseur :

V.2.1. Introduction :

La propriété acide des catalyseurs de craquage a été mise en évidence pour la première fois par GAYER en 1933 [7]. C'est ainsi que certains indicateurs appropriés solubles en phase hydrocarbonée donnent lieu, lorsqu'ils sont adsorbés sur les aluminosilicates naturels ou synthétiques en suspension à un virage de leur coloration, ainsi on peut régler le point de neutralisation.

Actuellement une autre méthode de détermination de l'acidité des catalyseurs est basée sur l'affinité qu'ils présentent envers certaines bases azotées comme l'ammoniaque ou la pyridine engagées en phase gazeuse

On sait qu'un composé acide peut échanger avec un substrat basique soit des protons H^+ (acide de BRONSTED) soit des électrons (acide de LEWIS). Or les aluminosilicates actifs dans les réactions de craquage renferment notamment des protons qui compensent les charges négatives conférées au réseau tridimensionnel par l'aluminium tétravalent.



D'après certains auteurs, l'acidité des catalyseurs augmente avec **sa teneur en alumine** et son activité est proportionnelle à cette acidité[7].

V.2.2. Principe :

L'argile ayant un caractère acide réagissant avec le butylamine, l'excès de base est dosé par l'acide $HClO_4$.

□ Réactifs et appareillages :

- $HClO_4$: 1N ;
- Butylamine : (0.1N dans le benzène) ;
- Orange de méthyle ;
- Microburette ;
- Pipette ;
- Erlen-meyer ;
- Agitateur magnétique ;

□ Mode opératoire :

Peser 0.1g de catalyseur dans un tube à essai, verser 5ml de butylamine 0.1N préparée dans du benzène, fermer hermétiquement et porter à agitation pendant 15 heures, temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base.

Transvaser les solutions dans un erlenmeyer de 200ml, ajouter 5ml de butanol et quelques gouttes de méthyl, titrer à l'aide d'une microburette par HClO₄ 1N préparé dans un butanol, noter le volume de HClO₄ au virage.

□ **Mode de calcul :**

L'indice d'acidité est calculé par l'équation suivante :

$$IA = (N_1V_1 - N_2V_2)/m$$

IA : l'indice d'acidité exprimé en milliéquivalent gramme de butylamine par gramme de catalyseur.

N₁, V₁ : normalité et volume de la base.

N₂, V₂ : normalité et volume de l'acide

M : masse de catalyseur.

V.3. La résistance mécanique du catalyseur :

V.3.1. Essai de résistance à attrition au tube tournant (Méthode de SPENCE) :

Cette méthode a pour but de déterminer l'usure d'un support de catalyseur, provoquée par frottements interparticules ou par des effets de parois.

Une quantité déterminée de l'échantillon à tester est placée dans un tube métallique soumis à un mouvement rotationnel pendant une heure. En fin d'essai, on tamise les fines et on pèse le refus de tamis. La différence de poids donne la perte par attrition.

V.3.2. Description de l'équipement :

L'appareillage d'essai d'attrition au tube tournant comprend :

- Un axe supportant 4 tubes en acier inox, fermés aux extrémités par des bouchons à vis ;
- Un moto-réducteur – gamme de vitesse .0 – 100 tours/minute ;
- Un embrayage à commande électrique.

Les tubes sont soumis à une vitesse de rotation de 25 tours/minute. Les 4 tubs, disposés deux par deux tournent dans deux plans perpendiculaires à l'axe de rotation. Il est possible de faire simultanément deux déterminations d'attrition, chaque mesure étant effectuée en double.

V.3.3. Mode opératoire :

⇒ Peser environ 100g de catalyseur que l'on placera dans une capsule à l'étuve pendant environ 2 heures à 300°C. Laisser ensuite refroidir dans un dessiccateur.

⇒ Après refroidissement, tamiser le produit.

⇒ Peser environ 25g (avec une précision de 0.05g) de granulés non défectueux. Placer les grains dans le tube d'attrition. Fermer le tube, puis le faire tourner pendant une heure à raison de 25 tours/minute.

• Choix du tamis :

En règle générale, on choisira un tamis dont l'ouverture est égale à **2/3** de la grandeur caractéristique inférieure du catalyseur.

• Résultats :

L'Attrition **A%** sera donner par l'expression :

$$A\% = \frac{P1 - P2}{P1} * 100$$

Où **P1** : Le poids du solide avant essai.

P2 : Le poids de refus de tamis après

2ème Partie

LA FLUIDISATION

« L'imagination est plus importante que la connaissance »
EINSTEIN

HISTORIQUE

Le cracking catalytique est connu depuis le milieu de 19^{ème} siècle, mais, son réel essor ne date que du début de 20^{ème} siècle, en vue de satisfaire une demande croissante en produits légère, notamment des essences à haute indice d'octane.

Le cracking catalytique à lit fluidisé (FCC) face aux autres technologies de raffinage (lit fixe, lit mobile,...), affronte quelques uns de ses défis les plus durs. Le FCC est devenu le processus majeur d'extension du raffinage, parce qu'il est simple, relativement moins chère à construire et opéré, et il est flexible.

Une date importante dans la commercialisation de FCC, était le 9 mai 1940 pour la première installation du cracking construite par Jersey, appelée (Powder Catalyst). Cet événement est rapidement amélioré à cause au besoin critique en *Butadiene*, en *Essence* de l'aviation et autres matières nécessaire pendant la deuxième guère mondiale.

Quelques récents développements dans le FCC incluent des véritables changement tels que; alimentation /catalyseur, le temps de contact, la diversité des appareils utilisés (réacteur, régénérateur, cyclone...) et l'élimination du problèmes de cracking thermique.

Les systèmes catalytiques en FCC ont devenu de plus en plus sophistiqués, le temps actuel compte sur l'unique *Zioblite Y*, en utilisant un mélange de nombreux éléments.

CHAPITRE VI :

LA FLUIDISATION**VI.1. Généralités et définition :**

La fluidisation des solides consiste à leur conférer des propriétés physiques particulières, grâce à leur mise en suspension par la circulation ascendante d'un ou plusieurs fluides. On pourra donc distinguer, selon la nature des fluides :

- ❖ Les lits fluidisés gaz-solide.
- ❖ Les lits fluidisés liquide-solide.
- ❖ Les lits fluidisés gas-liquide-solide (dénommé lits bouillonnants).

Le mouvement aléatoire des particules engendré par la circulation des fluides ne pourra être obtenu que si la vitesse ascendante du fluide dépasse une certaine limite. On appelle généralement cette limite **la vitesse minimale de fluidisation V_{mf}** . Au-delà de cette vitesse, le lit se met en mouvement et subit une expansion.

Le choix d'un réacteur à lit fluidisé pour mettre en œuvre un catalyseur dépendra d'un certain nombre de considérations qualitatives que l'on pourrait classer en avantages et inconvénients [34][35].

a) Les avantages :

- Les lits fluidisés permettent d'obtenir des milieux homogènes du point de vue température.
- Possibilité de soutirage et de réintroduction de solide de manière continue. Ceci est particulièrement apprécié dans les cas où le catalyseur se désactive rapidement (c'est le cas en cracking catalytique).
- Suppression de tous phénomènes de diffusion intraparticulaire, et des gradients interne et externe de concentration et de température.
- Les coefficients de transfert de chaleur au niveau des surfaces immergées dans le lit sont élevés

b) Les inconvénients :

- L'expansion du lit entraîne, pour un même poids de catalyseur, une augmentation de volume.
- L'entraînement inévitable de particules solides oblige à prévoir une zone de désengagement importante « freeboard » et un dispositif de recyclage des fines (cyclones). Les particules solides friables sont entraînées par le fluide et doivent être remplacées.

- Le mélange rapide des particules et du fluide conduit à des temps de contact variés, entre fluide et solide, donc à des temps de réaction très différents dans un même réacteur.
- L'hydrodynamique et la modélisation de ces réacteurs sont très complexes; aussi leur extrapolation posera de sérieux problèmes.
- L'érosion des parties internes.

VI.2. Hydrodynamique des lits fluidisés :

D'une manière générale, on distingue deux régimes de fluidisation:

VI.2.1. la fluidisation particulière :

Dans ce cas le lit présente une densité moyenne de particules à peu près constante d'un point à un autre. A l'échelle macroscopique, on peut considérer qu'il est **homogène**; il n'existe pas de zone solide, et pas de **bulles**.

Ce type de fluidisation se rencontre surtout lorsque le fluide est liquide ou lorsque la fluidisation par gaz est réalisée avec de très **fines particules**.

VI.2.2. La fluidisation agrégative :

Dans ce cas il y a apparition des bulles pratiquement exemptes de solide. C'est la fluidisation gaz-solide et dans le cas des lits bouillonnants.

VI.3. Caractéristiques physiques des grains de catalyseurs :

VI.3.1. Forme et taille :

Le grain de catalyseur est d'abord caractérisé par sa forme et ses dimensions.

Lorsque les particules ne sont pas toutes de même dimension, qu'elles soient sphériques ou non, on définit **un diamètre moyenne d**

$$d = \frac{\text{Volume total des particules dun échantillon moyen}}{\text{Surface extérieur total des particules dun échantillon moyen}}$$

Le diamètre **d** peut être obtenu à partir de la courbe de répartition numérique cumulée.

Les formes de grains les plus fréquentes sont :

- ⇒ La sphère.
- ⇒ La pastille constitue par un cylindre de hauteur égale au diamètre $D=H$.
- ⇒ L'extrude consiste par des cylindres dont la longueur égale 1 à 5 fois le diamètre.

VI.3.2. Aire de surface par unité de masse (surface spécifique) :

Le deuxième caractéristique du grain est la **surface sphérique** $S_p(m^2/g)$. Plus cette aire spécifique est élevée (et pour autant que les sites actifs puissent s'y établir partout), plus le catalyseur est actif.

C'est-à-dire, plus l'unité de masse est capable de transformer de matière par unité de temps.

La relation qui lie la **porosité** du catalyseur θ et la masse volumique ρ_p du grain et du solide constitutif ρ_s :

$$\theta = 1 - \rho_p / \rho_s \qquad \rho_p < \rho_s$$

VI.3.3. Classification des solides vis-à-vis de la fluidisation :

Toutes les poudres ne sont pas aptes à être correctement fluidisées et même celles qui sont susceptibles de l'être peuvent se comporter différemment vis-à-vis de la fluidisation.[4]

D.GELDART[37] a pu classer les solides en poudre en quatre catégories selon leur aptitude à la fluidisation. Les paramètres pris en considération pour ce classement sont :

- La masse volumique apparente des grains $\rho_p \cdot \rho_f$.
- Le diamètre moyen équivalent d_p .

Les quatre groupes sont les suivants (**Figure VI-1**) :

- **Groupe A :**

Il s'agit de poudres relativement fines (20 à 150 μm) et légères (moins de 1500 Kg/m^3), pour lesquelles **la vitesse minimale de bullage**, U_{mb} est toujours supérieur à **la vitesse minimale de fluidisation** U_{mf} . Entre U_{mf} et U_{mb} , la fluidisation de ces particules est aisée, et elle est de type **particulaire** avec une forte expansion par rapport à l'état fixe et parfois une légère tendance à la formation de canaux préférentiels (**renardage**).

Lorsqu'on arrête l'alimentation en gaz, la défluidisation est lente ; Ces poudres restent longtemps fluides.

L'exemple type est représenté par les catalyseurs de **craquage d'hydrocarbure**.

- **Groupe B :**

Ce sont des particules dont la taille moyenne est généralement comprise entre 80 et 800 μm et la masse volumique entre 1500 est 4000 Kg/m^3

Le bullage apparaît dès la mise en fluidisation ($U_{mf} = U_{mb}$) et les risques de renardage sont faible.

La plus part des bulles montent plus vite que le gaz interstitiel et le diamètre des bulles augmente avec la hauteur du lit et l'excès de gaz ($U - U_{mf}$).

La fluidisation est facile et rapide (l'exemple type est le **sable**).

La frontière entre les groupes **A** et **B** est donner par l'équation :

$$\rho_p - \rho_f = 44000 (\rho_f^{0.1} \mu_f) / g d_p$$

- **Groupe C :**

Il rassemble des poudres très fines ($d_p < 30 \mu\text{m}$) et très cohésives dont les meilleurs exemples sont la farines, talc et ciment.

Ces poudres sont difficiles à fluidisée à cause de développement du renardage dans les lits de grand diamètre ou de pistonnages dans les lits de petite section. Les forces de cohésion interparticulaires sont supérieurs à celle que le fluide peut exercer : charge électrostatiques importante, humidité, solide « mou », particules qui « collent », de forme très régulière.

La fluidisation doit être assistée soit par agitation de la couche, soit par vibration. L'expansion des couches est faible.

La frontière entre les groupes **A** et **C** n'est pas bien définie, elle dépend notamment de *l'humidité du gaz* et de *la résistivité* et de *la permittivité relative* des particules.

- **Groupe D :**

Ce sont des matériaux fluidisables, mais le plus souvent denses et de taille importante ($d_p > 800 \mu\text{m}$); En général, il est préférable d'utiliser des techniques particulières telles que les lits à jets (spouted bed). Elles se caractérisent par une vitesse de fluidisation élevée et une fluidisation turbulente avec explosion de bulles en surface du lit.

La frontière entre les groupes **B** et **D** est corrélée par l'équation :

$$\rho_p - \rho_f = d_p^2 \times 10^{-3}$$

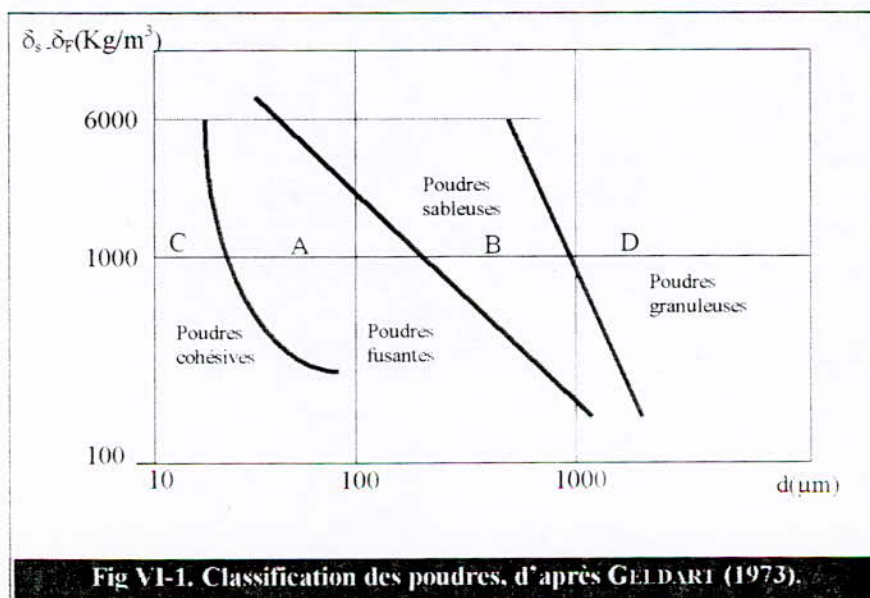


Fig VI-1. Classification des poudres, d'après GELDART (1973).

On trouve dans le tableau VI-1 les conclusions et résumés concernant la présentation proposée par GELDART [24] :

Groupe	C	A	B	D
Caractéristiques évidente	Cohésive, difficile à fluidisé	Pas de bulle au stade de fluidisation	Formation des bulles au U_{mf}	Grosses solides
Solides type propriétés	Farine, ciment	Catalyseur de craquage	Sable, sel de la table	Calcaire écrasé, fèves du café
Expansion du lit	Faible au renardage Elevé au fluidisation	Elevé	Modéré	Faible
Défluidisation	Initialement rapide, exponentiel	Lente, linéaire	Rapide	Rapide
Propriétés des bulles	Pas de bulles. Canaux et fissures.	- Eclatement et recalescence prédominer - Sillage important - présence des grosses bulles	Pas de taille limité	- grosses tailles inconnus - faible sillage.
Le mélange solide	Très faible .	Fort	Modéré .	Faible
Gaz rétro-mélange (Backmixing)	Très faible .	Fort	Modéré .	Faible
Pistonnage	Enveloppe les particules.	Axisymétrique.	Axisymétrique. Asymétrique.	Enveloppe les particules. Enveloppe la paroi
Jet continue	Non	Non, exception dans les lits peu profond.	Seulement dans les lits peu profond.	Oui, même dans les lits profond.
Influence de La taille moyenne des particules.	La cohésivité augmente avec la décroissance du d_p	Amélioration des propriétés si la taille des particules décroisse.	Amélioration des propriétés si la taille des particules décroisse.	Inconnu
Croissance de : Température Pression Densité du gaz Viscosité.	Améliore probablement	Améliore nettement	- Incertain - Peut-être	- Incertain

VI.3.4. Les conditions que doit remplir une poudre pour être fluidisable :

En général pour être fluidisable, une poudre doit :

⇒ Posséder une bonne **dispersibilité** et une bonne **coulabilité**, elle doit donc être ni trop anguleuse, ni trop humide : le domaine de taille le plus adéquat est de 50 à 500 μ m (catégorie A et B).

Toutefois, il est possible de fluidiser des poudres dont le diamètre n'appartient pas à ce domaine, si leur **cohésivité** n'est pas excessive.

⇒ Présenter une **distribution de taille** raisonnable ; c'est-à-dire gaussienne [37] ; le rapport des ouvertures les plus larges aux ouvertures les plus étroites des tamis ne doit pas excéder **15** à **20**.

⇒ Avoir une bonne **résistance à l'attrition**.

VI.7. Transfert de chaleur et de matière en lit fluidisé :

Parmi les avantages des lits fluidisés deux méritent une attention particulière :

☞ Les transferts de matière et/ou de chaleur entre gaz et particule sont relativement élevés par rapport aux autres modes de mise en contact ;

☞ Le transfert de chaleur entre couche fluidisée et un objet immergé ou entre la couche fluidisée et la paroi est très élevée.

Ces deux propriétés sont très utilisées pour les applications industrielles des lits fluidisés. En fait, il faut savoir que ces avantages sont liés aux **caractéristiques des couches fluidisées**.

VI.7.1 Transfert de chaleur entre gaz et particule :

Le transfert de chaleur s'effectue suivant deux étapes successives :

- L'échange par convection entre gaz et particule,
- L'échange par conduction à l'intérieur de la particule.

En générale la deuxième étape n'offre qu'une résistance négligeable pour de petites particules.

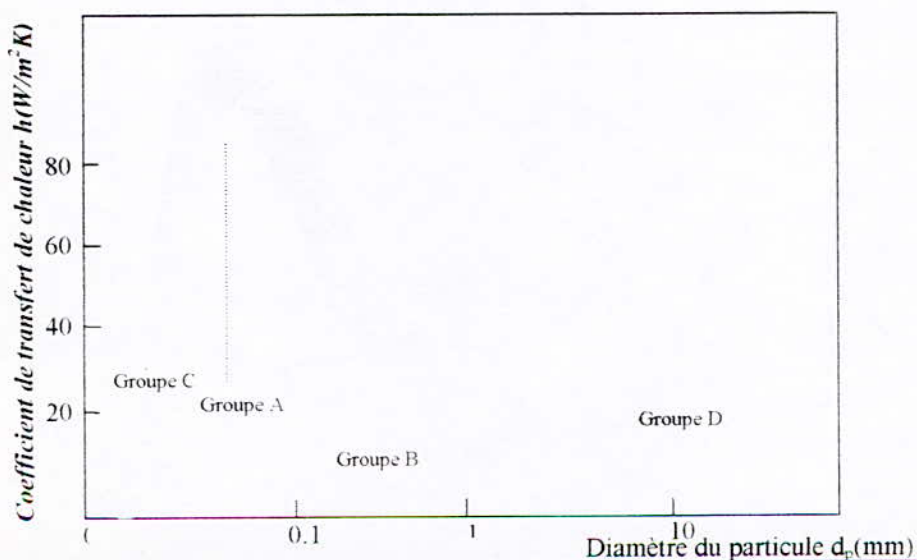


Figure VI-3: Évolution du coefficient de transfert en fonction du diamètre

Les modèles théoriques décrivant les mécanismes de transfert dans le cas de fluidisation gazeuse permettent de comprendre leur évolution en fonction de paramètres physiques tels que **vitesse du gaz** et **propriétés physiques du solide et du gaz**.

Les gradients de température sont concentrés sur de petites distances au-dessus du distributeur et/ou au voisinage des parois en générale de l'ordre de quelques fois le diamètre des particules utilisées, par exemple 3mm pour des particules de solide de 300 μ m.

La **figure VI-3** représente l'allure générale de l'évolution du coefficient de transfert en fonction du diamètre des particules.

Des auteurs ont trouvés que le coefficient de transfert de chaleur entre la paroi et la couche en turbulence sont au moins **5** fois plus élevées que pour les lits fixes.

CHAPITRE VII :

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES LITS FLUIDISES

VII.1. Vitesse minimale de fluidisation V_{mf} :

Plusieurs auteurs proposent des expressions semblables à celle d'Ergun en considérant que le *minimum de fluidisation* d'une couche de particules solides correspond à la transition entre l'état fixe et l'état fluidisé. On exprime alors que la perte de charge subie par le gaz à travers la couche fixe ayant les caractéristiques propres au minimum de fluidisation est égale au *poids apparent* ⁽¹⁾ des particules par unité d'aire de section droite horizontale de la colonne.

Les relations sont alors le plus souvent présentées comme une équation liant le nombre de Reynolds au minimum de fluidisation, $Re_{mf} = (u_{mf} \rho_g d_p) / \mu$, au nombre de Galilée, $Ga = [d^3 (\rho_p - \rho_g) g] / \mu^2$ [36] :

$$K_1 Re_{mf}^2 + K_2 Re_{mf} = Ga \quad (1)$$

Suivant Ergun, les constantes K_1 et K_2 sont telles que :

$$K_1 = 1.75 / \varepsilon_{mf}^3 \psi$$

$$K_2 = 150(1 - \varepsilon_{mf}) / \psi 2 \varepsilon_{mf}^3$$

ε_{mf} : degré de vide au minimum de fluidisation.

L'équation (1) peut s'écrire :

$$Re_{mf} = [(K_2/2 K_1)^2 + (1/K_1)Ga]^{0.5} - K_2/2 K_1 \quad (2)$$

(1) **Poids apparent :**

$$\Delta p_z = (1 - \varepsilon)(\rho_p - \rho_g)g$$

VII.2. Expansion dans un lit fluidisé :

Lorsqu'on fait circuler un fluide de bas en haut à travers le lit de particules, en faisant croître la vitesse superficielle, on n'observe pas de variation de la hauteur du lit jusqu'à une valeur seuil où le lit se **détasse** brusquement. la perte de charge totale du lit se stabilise ensuite à une valeur correspondant au **poids apparent** de la colonne de catalyseur.

Lorsqu'on augmente encore la vitesse superficielle, on peut s'attendre à une **expansion** du lit, se traduisant par une augmentation de la hauteur du lit et une diminution de ε_p . Il convient de faire une distinction selon que le fluide est un liquide ou un gaz.

VII.2.1 Cas de la fluidisation par un liquide :

Lorsque l'on augmente V_{SL} , La fluidisation reste homogène et ϵ_p diminue régulièrement avec V_{SL} , selon la loi empirique établie par **RICHARDSON** et **ZAKI** [41]

$$V_{SL}/U_t = (1 - \epsilon_p)^n \quad (3)$$

U_t : vitesse terminale de chute relative à une particule de moyen d_p .

ϵ_p : étant la fraction du lit occupée par les particules.

L'expression n , toujours positif, dépend du nombre de **REYNOLDS** :

$$Re = (u_t \rho_L d_p) / \mu_L \quad (4)$$

de la *forme des particules*, et du *rapport d_p/D* , D étant le diamètre du réacteur.

VII.2.2 Cas de la fluidisation par un gaz :

Lorsque l'on augmente V_{SG} au-delà de $(V_{SG})_m$ deux cas peuvent se présenter :

1. La fluidisation reste homogène, auquel cas la relation de **RICHARDSON** et **ZAKI** est applicable, on dit que la fluidisation est particulaire.
2. La fluidisation devient hétérogène avec apparition des bulles de gaz pratiquement dès que l'on dépasse $(V_{SG})_m$. C'est le régime normal de fluidisation gaz-solide parfois appelé fluidisation agrégative.

Dans le cas de cette fluidisation le lit est un milieu diphasique vis-à-vis du gaz. Une partie du gaz correspondant au débit minimal de fluidisation circule dans les interstices des particules et constitue avec elle la phase dense. Le reste, c'est-à-dire le débit en excès par rapport au minimum de fluidisation, traverse le lit et forme des bulles.

Le taux de vide de la phase dense reste approximativement égale au taux de vide au minimum de fluidisation, ϵ_{mf} . Ce sont donc les bulles présentes à chaque instant dans la couche qui sont responsables de son expansion.

Différentes corrélations ont été proposées pour estimer le taux global de lit fluidisé. On peut retenir celle de **THONGLIMP** [36] :

$$\epsilon = 1.57 Re^{0.29} Ga^{-0.19} \quad (5)$$

VII.3. Vitesse terminale de chute des particules :

La vitesse maximale de fluidisation caractérise le passage entre lit fluidisé et le transport qui lui correspond à l'entraînement des particules solides.

Une particule (sphérique d_p) en chute libre atteint rapidement *une vitesse limite* U_t à laquelle la *traînée* (F_t) exercée par l'air sur la particule équilibre la *force de pesanteur* [34][35]:

Poids apparent de la particule = Force de traînée

$$(\pi d_p^3/6)(\rho_p - \rho_f)g = (\pi d_p^2/4) (C_D \rho_f U_t^2)/2 \quad (7)$$

$C_D^{(1)}$: coefficient de traînée.

d'où la vitesse de chute :

$$U_t^2 = (4/3)g d (\rho_p - \rho_f)/\rho_f C_D \quad (8)$$

Où le coefficient traînée C_D est une fonction du nombre de REYNOLDS de l'écoulement autour de la particule (Tableau VII-1).

$$Re_p = (\rho_f U_t d_p)/\mu_L$$

Pour éviter un entraînement trop important des particules il faut que l'opération de fluidisation soit conduite de manière telle que le rapport :

$$(V_{SF})_M < V_{SF} < U_t \quad (9)$$

Tableau 2

Re_p	$Re_p < 1$	$1 < Re_p < 10^3$	$Re_p > 10^3$
C_D	$24/Re_p$	$18.5/Re^{(3/5)}$	$0.44 + 0.02$

D'après PINCHBECK et POPPER, le rapport $U_t/(V_{SF})_m$ peut varier entre deux valeurs limites, **10**(grosse particules $Re > 1000$) et **90**(fines particules $Re > 0.4$) [40]

$$10 < U_t/(V_{SF})_m < 100 \quad (10)$$

La vitesse limite ou vitesse minimale d'entraînement U_t (ou vitesse maximum de fluidisation) est plus faible si la particule n'est pas **sphérique**.

(1) Le coefficient de traînée est défini comme étant le rapport de la traînée au produit de la section droite du grain par la pression dynamique du fluide.

CHAPITRE VIII :

ESSAIS DE FLUIDISATION

VIII.1. Appareillages et produits utilisés :

◆ Appareillage :

Nous avons utilisé une colonne cylindrique altuglass (**Figure VIII-1**), de section droite circulaire, de 500 mm de hauteur environ et de diamètre de 2.5 mm (qui a les mêmes caractéristiques que le réacteur utilisé pour les essais de craquage catalytique (*Catatest*)).

L'uniformisation du profil de vitesse est assurée par une grille disposée entre la boîte à vent et la colonne.

La chute de pression subie par le gaz (air : $\rho_g = 1.29 \text{ Kg/m}^3$ $\mu_L = 1.8 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$) à travers la couche de particules a été évaluée par un manomètre placé à la sortie d'un compresseur qui permet de donner la valeur voulue de la pression.

La hauteur de la couche de particules a été mesurée directement par une lecture simple sur les graduations de la colonne.

◆ Matériaux fluidisés :

Les matériaux pulvérulents utilisés dans cette étude sont le verre, la résine et le polystyrène.

Les caractéristiques des particules sont rassemblées dans le **Tableau VIII-1** :

Tableur VIII-1 : Caractéristiques des lots de produits pulvérulents utilisés.

Verre	d(mm)	1	2	3	4
$\rho = 1.574 \text{ g/cm}^3$	Classification de GELDART	D	D	D	D
$\psi = 1$					
Résine	d(mm)	0.5			
$\rho = 0.865 \text{ g/cm}^3$	Classification de GELDART	A			
$\psi = 1$					
polystyrène	d(mm)	3			
$\rho = 0.556 \text{ g/cm}^3$	Classification de GELDART	D			
$\psi = 0.9$					

Les particules de verre et de résine sont sensiblement sphériques ; quant au polystyrène il présente un facteur de sphéricité assez élevé.

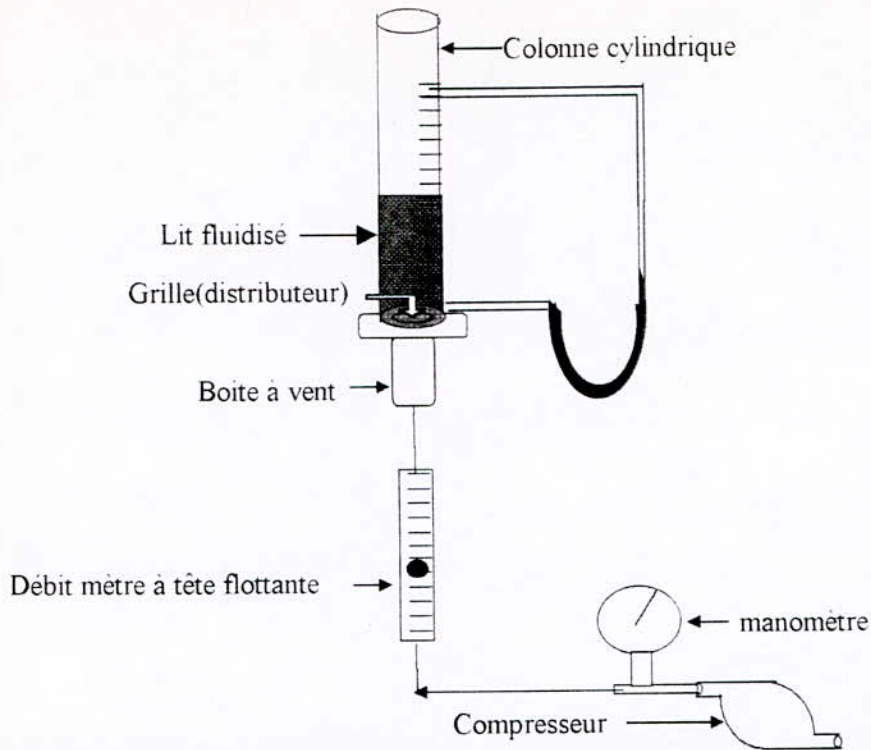


Figure VIII-1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais de fluidisation

VIII.2. Détermination de la vitesse minimale de fluidisation et l'expansion des couches fluidisées par un gaz :

La connaissance de la vitesse minimale de fluidisation et de celle du taux d'expansion d'une couche de particule dans des conditions de fluidisation données sont essentielles pour le dimensionnement des appareils mettant en œuvre la fluidisation.

La vitesse minimale de fluidisation est définie à partir de la courbe de variation de la chute de pression subie par le gaz à la traversée de la couche à débit décroissant en fonction de sa vitesse.

On considère que la vitesse minimale de fluidisation correspond à l'abscisse de l'intersection des deux portions linéaires de la courbe $\Delta P(U)$ relatives aux domaines où la couche est fluidisée et où la couche est fixe.

La chute de pression est soit lue directement sur le manomètre placé au-dessus du distributeur, soit déterminée par la différence des chutes de pression, à vitesse de gaz donnée, enregistrées en présence et en l'absence de la couche sous le distributeur.

Les mesures de vitesses minimales de fluidisation sont effectuées dans la colonne pour chacun des lots indiqués sur le **Tableur VIII-1**.

Le taux d'expansion d'une couche fluidisée gazeuse est le plus souvent exprimé par le rapport entre la hauteur de cette couche dans les conditions minimum de fluidisation.

Suivant les hypothèses des deux phases, une couche fluidisée peut être considérée comme un milieu *diphasique* constitué de *bulles* prises comme cavité et de reste de la couche.

VIII.3. Détermination du degré de vide :

Les évaluations du degré de vide et de la vitesse minimale de fluidisation sont effectuées simultanément.

Le degré de vide est déterminé à partir de la mesure de la hauteur de la couche de particules et de sa masse. En raison des fluctuations du niveau des couches dues au *phénomène de bullage*, nous avons adopté comme hauteur la demi-somme des hauteurs extrêmes. Le degré de vide a été alors calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\varepsilon = 1 - M / (\rho_p A_c H)$$

Où :

M : est la masse des particules contenues dans la couche.

A_c : est l'aire de la section droite de la colonne.

H : est la hauteur de la couche.

ρ_p : est la masse volumique des particules.

VIII.4. Résultats :

Les vitesses minimales de fluidisation et les vitesses terminales de chute libre ainsi que le degré de vide au minimum de fluidisation déterminées pour les différents lots de particules sont consignées dans le **Tableau VIII-2** :

Tableau VIII-2 :

Matériaux	ρ _p (kg m ⁻³)	D _p (mm)	U _{mf}	ε _{mf}
Billes de verre	1.574	1	0.39	0.510
Billes de verre	1.574	2	0.80	0.517
La résine	0.851	0.5	0.074	0.428
Polystyrène	0.575	3	0.61	0.515

ρ_p: la densité des particules.

d_p: le diamètre des particules.

U_{mf}: la vitesse minimale de fluidisation.

ε_{mf}: le degré de vide ou la fraction occupée par le gaz au minimum de fluidisation

Les vitesses minimales de fluidisation pour chacun des lots sont obtenues directement à partir des courbes donnant la variation de perte de charge en fonction du débit de gaz (**Figure VIII-2**), par contre les vitesses terminales de chute des particules et le degré de vide sont calculées théoriquement par les équations (5) et (7) du **Chapitre VI**.

Évolution de la perte de charge dans un lit fluidisé:

L'expérience réalisée en *Laboratoire de Valorisation des Énergies Fossiles*, dans l'installation présentée à la **Figure VIII-1** consiste à tracer la courbe donnant la variation de la perte de charge ΔP en fonction du débit du fluide (l'air) pour chacun des lots indiqués sur le **Tableau VIII-1**.

D'après les courbes tracées, au début lorsque la vitesse du gaz augmente la différence de pression augmente linéairement, ceci correspond à l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux fixe, puis la perte de charge atteint son maximum en **A** pour une valeur $V(sf)_m$ de la vitesse du fluide, ensuite cette perte de charge semble rester quasiment constante égale à P/S .

En réalité, lorsque la vitesse dépasse $V(sf)_m$ la perte de charge augmente encore légèrement, en même temps que la couche de particules se dilate; celles-ci sont légèrement entraînées dans le même sens du courant gazeux; à ce moment, la vitesse des gaz diminue, il en est de même des forces de viscosité et le poids des particules l'emporte, les particules retombent.

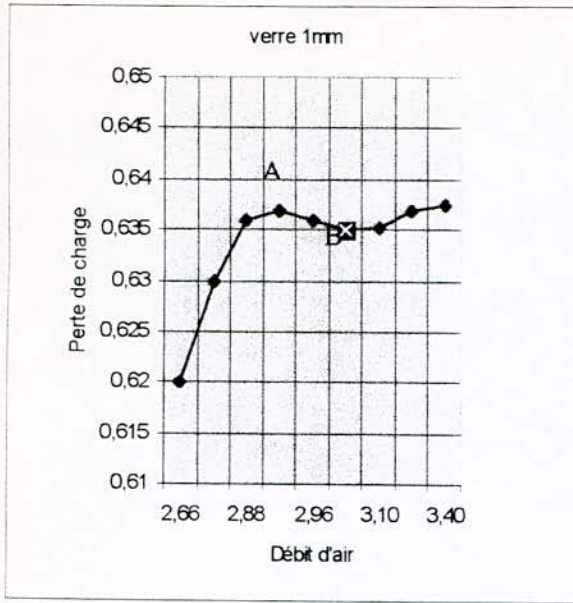
En **B** on atteint à peu près l'équilibre, la perte de charge est bien égale à P/S , elle reste à peu près constante quant la vitesse continue à croître. A ce moment les particules sont animées d'une grande agitation; on a formé un lit fluidisé.

A partir de ces courbes, on remarque que pour les particules de la résine ($\phi = 0.5$ mm) atteint rapidement le minimum de fluidisation, avec une perte charge faible par rapport aux autres matériaux, alors que le polystyrène qui présente les particules les plus grosses ($\phi = 3$ mm) parmi ces lots, atteint le minimum de fluidisation avec une vitesse de fluide élevée

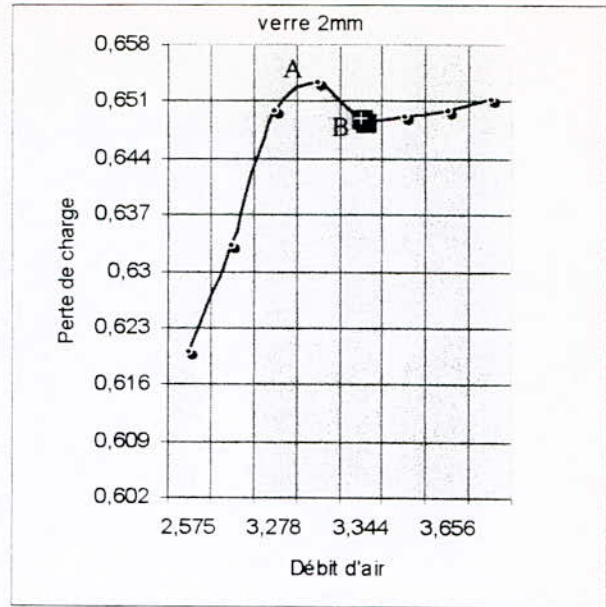
On remarque aussi, que le meilleur comportement vis-à-vis de la fluidisation est représenté par les particules de la résine avec une fluidisation presque de type particulaire et une forte expansion par rapport à l'état fixe, quant aux autres matériaux, se caractérisent par une fluidisation présentant des phénomènes de bullage, pistonage et renardage (canaux préférentiels).

Ces résultats montrent que les particules de petites diamètres sont faciles à fluidiser, avec une faible vitesse de fluidisation et faible perte de charge. Il faudrait donc tenir compte de cette donnée dans la mise en œuvre ultérieure de nos catalyseurs.

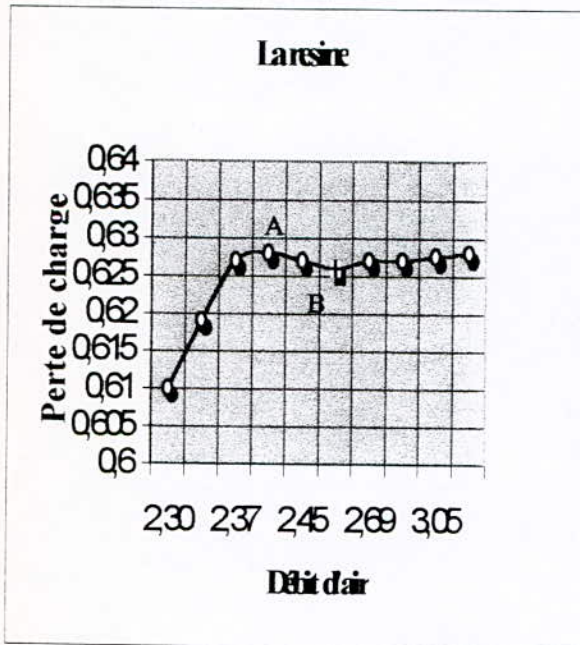
Par ailleurs ayant constaté que la densité influait aussi sur les paramètres de fluidisation nous avons tenté de tracer des courbes permettant de tenir compte de ce variable, dans la détermination du minimum et maximum de fluidisation et du degré de vide des courbes obtenues sont donnés par les **Figures VIII-3**



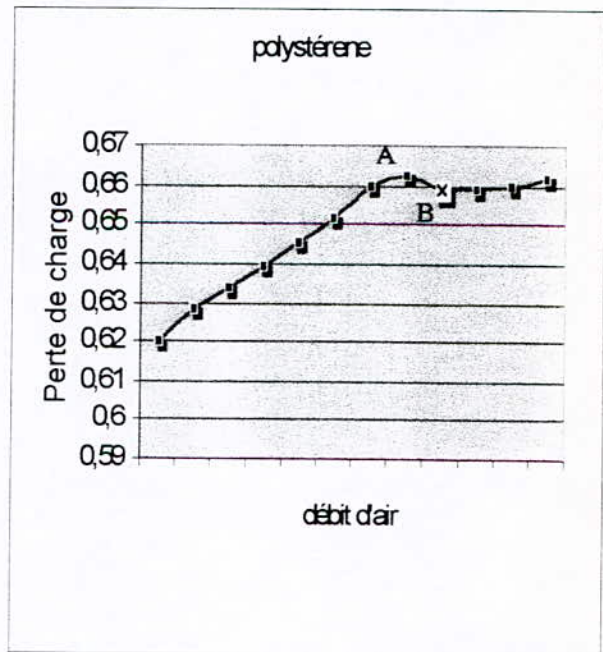
(a) billes de verre ($\phi = 1 \text{ mm}$)



(b) billes de verre ($\phi = 2 \text{ mm}$)



(c) billes de résine ($\phi = 2 \text{ mm}$)



(b) billes de polystyrène ($\phi = 3 \text{ mm}$)

Figure VIII-2: Évolution de la perte de charge dans un lit fluidisé

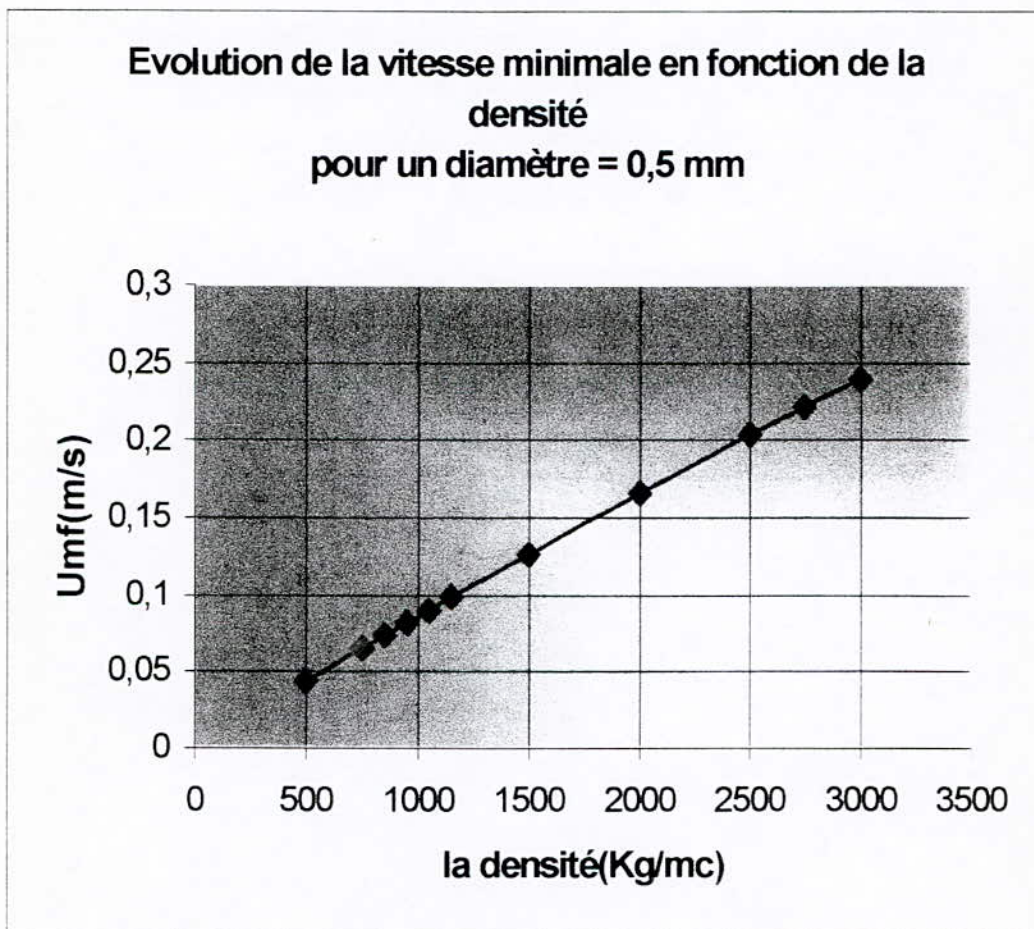
□ La méthode de calcul :

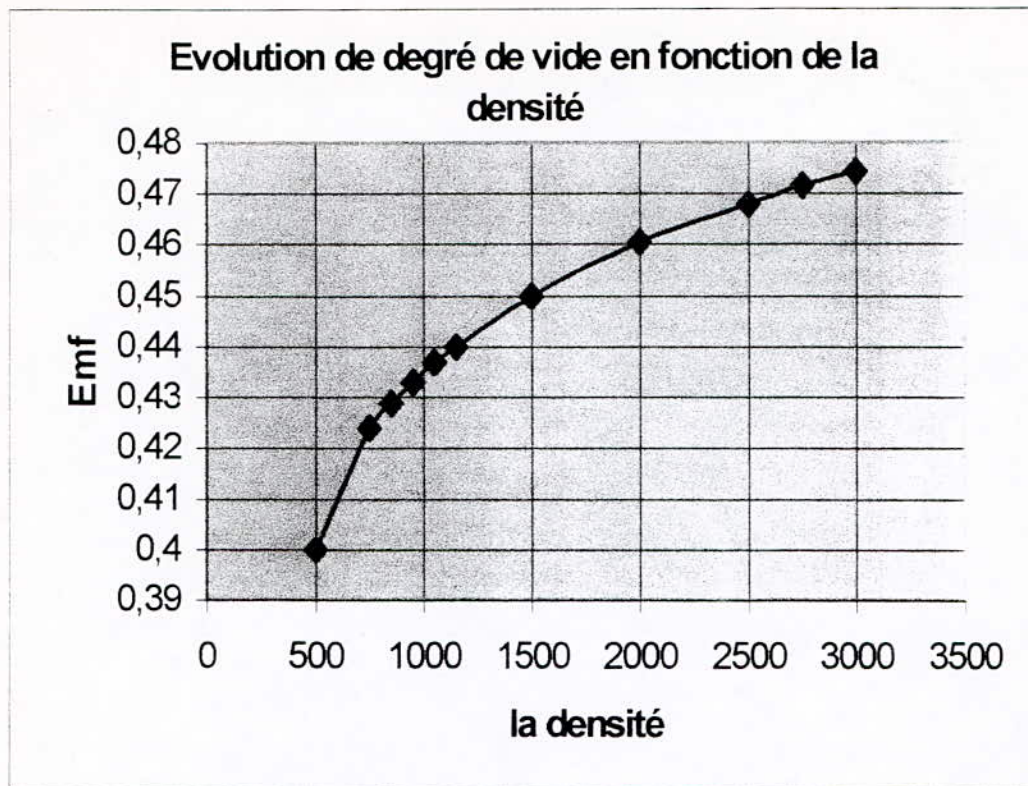
Pour mieux voir l'influence de la densité des particules dans la détermination des caractéristiques de la fluidisation tels que la vitesse minimale de fluidisation et le degré de vide, nous avons gardé le diamètre des particules fixe et nous avons fait varier la densité.

Le calcul de la vitesse minimale de fluidisation est tiré à partir de la relation d'ERGUN (voir Chapitre VII) qui est modifier par **Thonglimp** [36]:

$$Re_{mf} = \sqrt{31.6^2 + 0.0425Ga} - 31.6 \quad (1)$$

Aussi que le degré de vide est tiré à partir de la corrélation (5)(Chapitre VII).





Interprétation des courbes:

D'après les deux courbes représentées par la Figure VIII-3 nous remarquons que la vitesse minimale de fluidisation varie linéairement avec la densité, aussi que pour la variation du degré de vide est proportionnel à ce variable. Ceci conduit à chaque fois qu'on veut choisir les particules qui présentent mieux à la fluidisation de tenir compte de ces deux variables en même temps.

3^{ème} Partie

LE CRACKING CATALYTIQUE

*« Ceux qui ont amassé tant de connaissance, qui nous ont
conduits vers le savoir, ne sont-ils pas noyés
eux-mêmes dans le doute ? »*

OMAR EL KHAYYAM

CHAPITRE IX :

LE CRACKING**IX.1. Généralités sur le cracking :**

Le cracking est un procédé qui vise à transformer des coupes lourdes en composés plus légers et plus valorisables, surtout en essence et à un degré moindre en gaz de pétrole liquéfié [10].

La réaction fondamentale qui gouverne le cracking des fractions lourdes consiste en la scission des hydrocarbures aliphatiques saturés en paraffines et oléfines : c'est le cracking primaire. Les entités ainsi formées conduisent, par des réactions de cracking secondaire en divers points de leur chaîne hydrocarbonée à des produits légers variés : gaz incondensables à température ordinaire (C_1 , C_2), gaz liquéfié (C_3 , C_4) et essence riche en oléfines, dont la composition et le rendement dépendent des conditions opératoires retenues[14].

On distingue le cracking thermique effectué sous la seule influence de la chaleur, du cracking catalytique dans lequel un catalyseur rend plus aisée et plus sélective la pyrolyse des hydrocarbures.

IX.1.1. Le cracking thermique :

Le cracking thermique est le procédé de transformation des hydrocarbures qui met en jeu la température comme agent d'activation. Sa première application industrielle a été mise au point pour la production d'essence à haute performance à partir de coupes lourdes pendant la première guerre mondiale.

Les procédés de cracking thermique ont été développés dès 1913 aux ÉTATS-UNIS.

Ces procédés fonctionnaient suivant la nature de la charge entre 460 et 530 C°. La pression de marche pouvait atteindre 30 à 40 atmosphères.

Les réactions mises en jeu sont des scissions moléculaires de type radicalaire comme l'indique la réaction ci-dessous :



Les essences obtenues par ce procédé ont des rendements qui ne dépassent guère 40 ou 45 % en poids par rapport à la charge et avec des indices d'octane compris entre 75 et 80. Ce qui s'est rapidement avéré trop faible. De plus, le caractère fortement insaturé de ces essences du à la présence d'oléfines et de dioléfines leur conférant ainsi une mauvaise stabilité thermique et surtout chimique et une susceptibilité au plomb médiocre.

Tous ces inconvénients ont fait que le cracking thermique fut progressivement remplacé par le cracking catalytique.

IX.1.2. Le cracking catalytique :

Bien que les premières expériences de transformation des hydrocarbures en présence de catalyseur semblent remonter à la fin du siècle dernier, il faut attendre 1923 pour que l'ingénieur français, **EUGENE HOUDRY**, entreprenne des études devant aboutir au procédé de craquage catalytique qui a révolutionné le raffinage du pétrole dont la première unité industrielle fut construite en 1936 aux **ÉTATS-UNIS** par la "**HOUDRY PROCESS CORPORATION**"[9].

Les principaux avantages du craquage catalytique sur le craquage thermique résultent d'une modification profonde du mécanisme due à l'intervention du catalyseur.

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



Ce mode de rupture demande une énergie considérable et il ne peut se produire qu'en présence des donneurs de protons H^+ qui sont les centres actifs du catalyseur[15].

L'opération se déroule en phase vapeur vers 500 C° à une pression voisine de la pression atmosphérique.

Il s'agit d'abord d'une augmentation de la vitesse permettant d'abaisser la sévérité. Il s'agit ensuite d'une sélectivité plus grande qui conduit :

- A une production d'un maximum d'hydrocarbures légers dans la zone des C4 plutôt que l'éthylène.
- A un rendement plus élevé en fraction légère des essences (C₆ et C₇). Ces essences renferment très peu de dioléfines et les fractions plus lourdes très peu de polycycliques. Tout ceci résulte d'une diminution des réactions secondaires
- A des molécules contenant des hydrocarbures paraffiniques plus ramifiés, plus de cyclanes et plus d'aromatiques, tous ces facteurs augmentent la qualité de l'essence[16].

IX.2. Cracking des différentes classes d'hydrocarbures :

Les réactions catalytiques de scission sont d'autant plus faciles que le poids moléculaire soit élevé. L'ensemble des réactions peut se diviser en deux groupes :

- ◇ Les réactions primaires de scissions de la molécule.
- ◇ Les réactions secondaires mettant en jeu les produits de la réaction primaire.

Les hydrocarbures constituant des séries usuelles se comportent d'une façon assez semblable à l'intérieur de chaque famille. Nous examinerons dans ce qui suit chacune d'elles.

IX.2.1. Hydrocarbures saturés : Paraffines et naphènes :

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

Les paraffines isomérisés se comportent comme des alkylnaphtènes ayant le même nombre de carbone tertiaire [11][12].

Le craquage des paraffines donne plus de gaz que les naphènes. Ces gaz sont riches en C3 et C4 et par hydrogénation partielle des isobutènes de préférence aux butènes normaux, la quantité d'isobutène est élevée.

1) Le cracking des paraffines :

Le cracking des paraffines donne :

- ♦ **Par scission :** Une nouvelle paraffine plus légère et une oléfine.



- ♦ **Par déshydrogénation :** Une oléfine et de l'hydrogène.



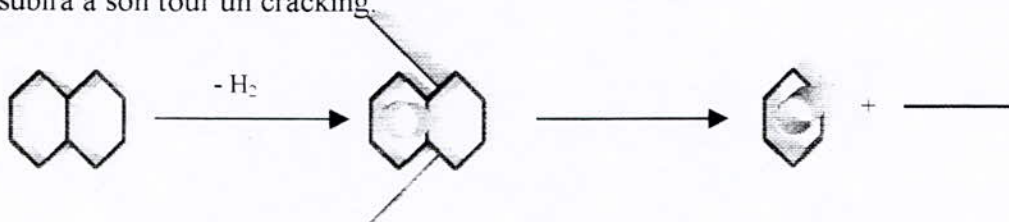
- ♦ **Par isomérisation des paraffines plus ramifiées :**

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 isoalcanes avec de grandes conversions est toutefois favorisée par des plus basses températures ou en présence de certains catalyseurs[13].

2) Cracking des naphènes :

Le cracking des naphènes commence par une désalkylation et la chaîne droite ainsi détachée subira à son tour un cracking.



Enfin, les naphènes se déshydrogèrent assez facilement en présence de certains catalyseurs pour former des aromatiques ce qui fait augmenter le NO.

IX.2.2. Le cracking des oléfines :

Les oléfines sont plus facilement dissociables que les paraffines d'un même nombre de carbone et s'isomérisent plus facilement que les paraffines [14]. Elles subissent ensuite les réactions secondaires de polymérisation, saturation, aromatisation.

IX.2.3. Le cracking des aromatiques :


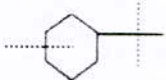
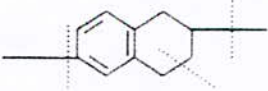
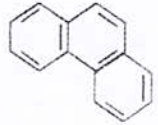
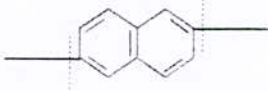

La séparation des chaînes alkylées a lieu au ras du noyau avec formation d'oléfines, la désalkylation se fait de la même manière :



Eventuellement, les aromatiques peuvent se condenser en hydrocarbures polycycliques de poids moléculaires plus élevés pour donner du coke [15].

Les principales réactions intervenant dans le cracking catalytique des diverses familles sont résumées dans le **Tableau IX-1** [7].

Tableau IX-1 : Principales réactions intervenant dans le craquage catalytique des diverses familles d'hydrocarbures.

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

IX.3. Paramètres qui influent sur le cracking catalytique :

La quantité et la qualité des produits du cracking catalytique sont fonction de plusieurs facteurs, parmi lesquels on peut citer :

IX.3.1. La nature de la charge :

La capacité de produire beaucoup d'essence et peu de gaz schématise la qualité d'une alimentation. Aussi dira-t-on que selon la matière première, le rendement en essence varie. Ce dernier augmente au fur et à mesure que la nature paraffinique est plus lourde.

Les charges paraffiniques craquent très facilement, Les naphténiques un peu moins bien mais donnent de bon rendement en essences et les coupes aromatiques craquent mal mais donnent des essences à nombre d'octane plus élevé.

Le cracking catalytique des fractions très lourdes est beaucoup plus aisé et on obtient effectivement de meilleurs rendements en essence qu'avec des distillats légers. [10]

IX.3.2. Les catalyseurs :

Les catalyseurs de cracking catalytique prennent part successivement à deux types de réactions :

- 1) Les réactions de cracking qui sont des réactions endothermiques.
- 2) Les réactions de régénération du catalyseur qui sont l'oxydation exothermique du carbone déposé sur le catalyseur pendant l'opération de cracking.

Les réactions de cracking nécessitent un caractère acide du catalyseur et les opérations de régénération nécessitent une grande stabilité physique et chimique vue les très hautes températures et les effets mécaniques auxquels ils sont soumis.

Les premiers catalyseurs utilisés industriellement ont été des argiles naturelles de type bentonite, mais elles ont été rapidement supplantées par des catalyseurs synthétiques constitués par des aluminosilicates amorphes dont l'activité est sensiblement plus grande du point de vue rendement et indice d'octane. Une troisième génération de catalyseurs a vu le jour en 1962 (et qui a révolutionné la fabrication des essences) à base d'aluminosilicate, cristallisées ou zéolithes (tamis moléculaires), ces catalyseurs résistent mieux aux poisons et à la température élevée.

La résistance mécanique des zéolithes étant mauvaise, on ne les emploie pas à l'état pur comme catalyseurs industriels. Ordinairement, on les introduit 5 à 20% dans une matrice amorphe de silico-aluminate qui possède une structure suffisamment solide. [16].

IX.3.3. La pression :

L'accroissement de la pression fait augmenter le pourcentage en coke, tout en diminuant l'**indice d'octane** de l'essence ce qui peut être expliquée par la désorption plus lente à des pressions plus hautes des hydrocarbures non saturés résultants du processus et

adsorbés sur la surface du catalyseur, ce qui favorise **la formation du coke** par des réactions de polymérisation et condensation, et décroît la quantité d'hydrocarbures non saturés qui passe dans l'essence [17]

La pression de marche n'a que peu d'influence sur le taux de conversion.

Dans la pratique industrielle, la pression des réacteurs de craquage demeure toutefois voisine de la pression atmosphérique.

IX.3.4. La température :

Les réactions de cracking étant des réactions endothermiques, elles seront favorisées à haute température. Dans le cas du cracking catalytique les températures se situent entre 540 et 550 C°. [13]

L'augmentation de température conduit généralement à :

- Une augmentation de la production d'essence pourvue que la température atteinte ne provoque pas, par craquage la destruction de l'essence formée ;
- Des rendements en gaz et de coke plus élevés ;
- Une conversion plus importante ;
- Une modification de la nature chimique des produits :
 - * Des proportions en oléfines plus importantes dans les produits légers : à partir d'environ 400C° les chaînes d'hydrocarbures sont coupées de préférences en leur milieu, Lorsque la température croit 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.

IX.3.5. Le temps de contact :

C'est le temps de mise en contact du réactif avec le lit catalytique qui est directement proportionnel à la quantité de catalyseur et varie en sens inverse du débit d'alimentation. Dans la pratique industrielle, on fait appel plus volontiers à la vitesse spatiale pondérale, exprimée généralement en tonnes de charge traitée par tonne de catalyseur et par heure, on la désigne par :

$$P.P.H = MR^{\circ} / m$$

où :

MR^o: débit massique d'alimentation.

m : masse du catalyseur.

On utilise aussi la vitesse spatiale volumique V.V.H

$$V.V.H = Q/V = P.P.H *dL / dR$$

où :

Q : débit volumique.

V : volume du lit catalytique.

dL : masse spécifique du lit catalytique.

dR : masse spécifique du réactif liquide.

L'augmentation de la durée du cracking c'est à dire la diminution de la vitesse spatiale, a pour effet d'augmenter le taux de conversion.

Le temps de contact influence, à température constante le rapport entre produits primaires et secondaires un temps de contact court conduit à une prédominance de produits primaires, par contre un temps de contact plus long engendre davantage de réactions secondaires comme l'oligomérisation et le dépôt de carbone. [16].

IX.4. Les procédés industriels de cracking catalytique :

Le cracking des hydrocarbures est connu depuis le milieu du 19^{ème} siècle, mais son réel essor ne date que du début du 20^{ème} siècle. Depuis lors, plusieurs procédés se sont succédé :

IX.4.1. Procédé à lit catalytique fixe :

La première unité industrielle de craquage catalytique a été construite en 1937 à la raffinerie Sun Oil Company à Marcus Hook New-Jersey (USA) fonctionnant en lit fixe. La production était assurée par l'emploi d'une batterie de réacteurs en parallèle dont certains fonctionnaient en craquage alors que d'autres étaient en régénération (**Figure IX-1-a**). le cycle d'un réacteur est d'environ 30 minutes qui se répartissent comme suit :

- Passage des vapeurs à catalyser.....10minutes.
- Élimination des vapeurs du réacteur.....5minutes.
- Régénération à l'air du catalyseur.....10minutes.
- Abaissement de la température, purge d'air et de CO du réacteur.....5minutes.

En raison des difficultés technologiques rencontrées dans l'exploitation de ces unités et leurs coûts élevés, on a cherché ensuite à conduire le cracking et la régénération dans des appareils séparés, ceci implique une circulation du catalyseur entre le réacteur et le régénérateur (**Figure IX-1-b**).

Les inconvénients du craquage à lit fixe :

- ◇ Les difficultés dans la bonne marche de l'unité à cause de la rapidité dans la commutation des trois réacteurs et la réalisation des différentes phases réaction - purge - régénération purge, dans une même enceinte.

- ◇ La teneur en soufre dans les charges supérieur à 0.2% ce qui provoque des problèmes de corrosion dans les faisceaux réfrigérants [7][18].
- ◇ Coûts opératoires très élevés.

IX.4.2. Le procédé à lit mobile (Procédé T.T.C) :

La première installation utilise ce procédé fût mise au point par SOCONY VACUUM en 1944. Ce système appelé T.C.C ou Thermoform Catalytic Cracking destiné à transformer les gasoils lourds en essence à haut indice d'octane.

Le T.C.C peut utiliser toute une variété de catalyseurs allant des billes de 3 mm de diamètre aux particules cylindriques de 6 à 7 mm de long et 2 à 3 mm de diamètre. Le catalyseur circulant par gravité de haut en bas traverse successivement les divers appareils et termine son cycle lorsqu'il a été ramené par un courant d'air chaud à la partie supérieure.

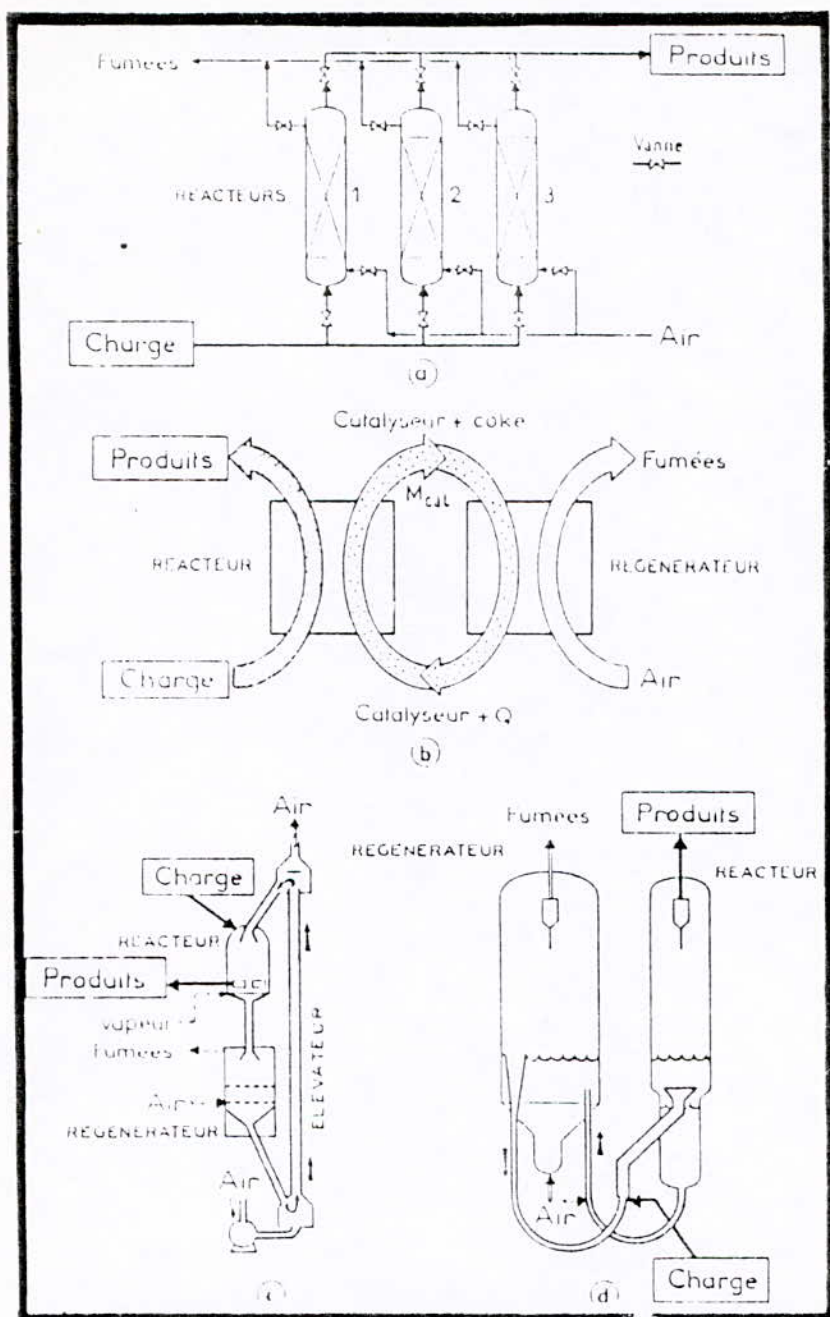
IX.4.3. Le procédé à lit fluidisé :

La première unité de cracking en lit fluidisé ou F.C.C fut mise à feu en mai 1942 à la raffinerie ESSO en LOUISIANE. A l'heure actuelle, les catalyseurs mis en œuvre sont des zéolites synthétiques se présentent sous forme de particules assez sphériques, de taille comprise entre 40 et 80 μm , de masse volumique de l'ordre de 750 Kg.m^{-3} , qui appartiennent à la catégorie A de la classification de GELDART.

Dans ce procédé, le catalyseur utilisé circule comme un fluide entre le réacteur et le régénérateur. La circulation du catalyseur est assurée par une différence de pression existant entre ces deux capacités et par la différence de densité le long de chaque tube de transfert [24].

Le catalyseur chaud venant du régénérateur (à 590C°) est mélangé à la charge ce qui la vaporise. Les vapeurs formées vont entraîner le catalyseur en poudre tout comme l'air comprimé le faisant dans le procédé T.C.C.

Le mélange vapeur d'hydrocarbure plus le catalyseur se comporte comme un fluide en alimentant le réacteur ; où se fait également la séparation des vapeurs et du catalyseur. Celui-ci, après stripping par la vapeur, s'écoule vers le régénérateur à l'entrée de ce dernier, une injection d'air de contrôle avec le catalyseur dont la densité est plus faible que dans le réacteur, force le mouvement dans le sens réacteur vers régénérateur. Et le cycle recommence. Une augmentation de la circulation du catalyseur s'obtient en augmentant le débit d'air de contrôle. Les vapeurs d'hydrocarbures générées par le F.C.C. entraînent le catalyseur qui sera retenu par des cyclones. Le brûlage du coke est assuré dans le régénérateur par l'injection de l'air [25] (voir **Figure IX-1 c et d**) La présence permanente du catalyseur dans des tubes de transfert fait joint étanche entre les hydrocarbures et l'air de la régénération.



(a) Lit fixe.

(b) et (c) Lit mobile.

(c) Lit fluidisé

Figure XI-1: Schéma de principes de procédés de Craquage Catalytique

CHAPITRE X :

CRACKING CATALYTIQUE DES MOLECULES SONDES

X.1. Dispositif expérimental :

♦ Description de l'unité Catatest :

Le système du réacteur jumelé (Type : QZ-105/02) (Figure XI-1) se compose de trois parties principales :

1) L'armoire de régulation placée entre les deux réacteurs, comporte les instruments de mesures, d'enregistrements et de régulation de la température et des débits de gaz et liquides envoyés dans le réacteur.

2) Les deux réacteurs placés de part et d'autre de l'armoire.

Ce système permet de mesurer l'activité catalytique dans des conditions très proche de la réalité industrielle et correspond essentiellement :

- Un(1) réacteur tubulaire en acier inoxydable, de volume d'environ 250cm³ et de diamètre de 2.5cm
- Une (1) pompe qui permet d'alimenter le réacteur à partir d'un réservoir (30 à 60cc).
- Un compresseur régulateur de pression qui permet de recycler le gaz dans la zone de réaction.
- Des régulateurs de températures qui permettent d'ajuster la température du réacteur.
- Des thermocouples indiquant la température à différents niveaux du lit (02 pour régler et 03 pour mesurer).
- Un enregistreur de pression total dans le réacteur.
- Deux manomètres, l'un indique la pression d'hydrogène à l'entrée de l'unité et l'autre mesure la pression totale dans le réacteur.
- L'installation est complétée par des soupapes de régulation et des vannes d'arrêt.

La composition des effluents gazeux n'a pu avoir lieu ou ils n'ont pas pu être piégés, par contre les effluents liquides, issus de la réaction condensée puis recueillie dans des tubes à essais, leurs composition a été déterminée par un chromatographe en phase gazeuse.

♦ Mode opératoire :

1. Remplir le réservoir d'alimentation par la charge.
2. Remplir le réacteur (3) de catalyseur et de support inerte (billes de verre).

3. Régler la pompe (2) pour l'obtention du débit désiré, afin d'obtenir une V.V.H voulue.
4. Fixer la température désirée de chauffage, on fait l'inertage à l'azote afin d'éliminer toute trace d'air dans le réacteur, et laisser se stabiliser pendant quelques heures.
5. Mettre le réfrigérant en marche.
6. Dès que la température de cracking est atteinte et stabilisée, Mettre la pompe en marche.
7. Récupérer le produit liquide dans un tube à essai, après chaque demi-heure.
8. Des que le temps de réaction est écoulé, arrêter la pompe.
9. Arrêter le réfrigérant quelques minutes après.
10. Noter le volume du liquide et du gaz.
11. Atteindre que le réacteur se refroidisse pour le démonter et le vider.
12. Déduire la masse du coke.

X.2. Remplissage du réacteur :

Pour assurer un bon transfert de chaleur et de matière à l'intérieur du réacteur, les billes de verre qui joie le rôle du support inerte et le catalyseur, sont placés dans le réacteur de la façon suivante (Figure XI-2) :

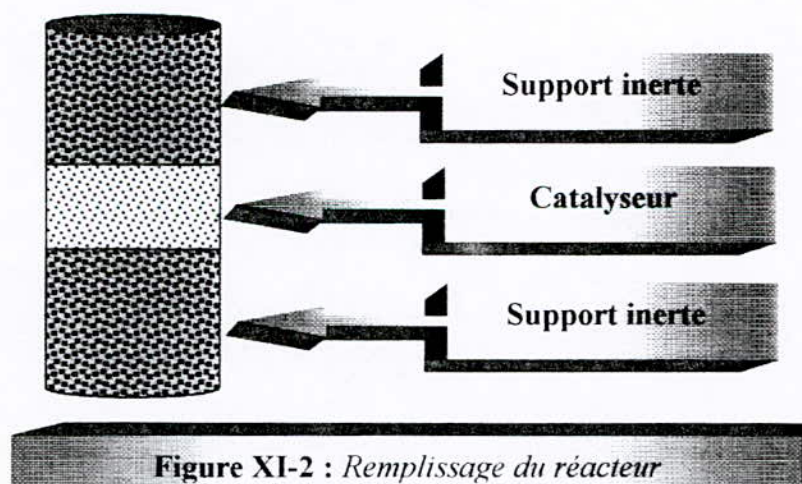


Figure XI-2 : Remplissage du réacteur

◆ Conditions opératoires :

Dans la présente étude, nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes :

Température	Vitesse spatiale V.V.H	Volume du lit catalytique
500°C	1h ⁻¹	30cc

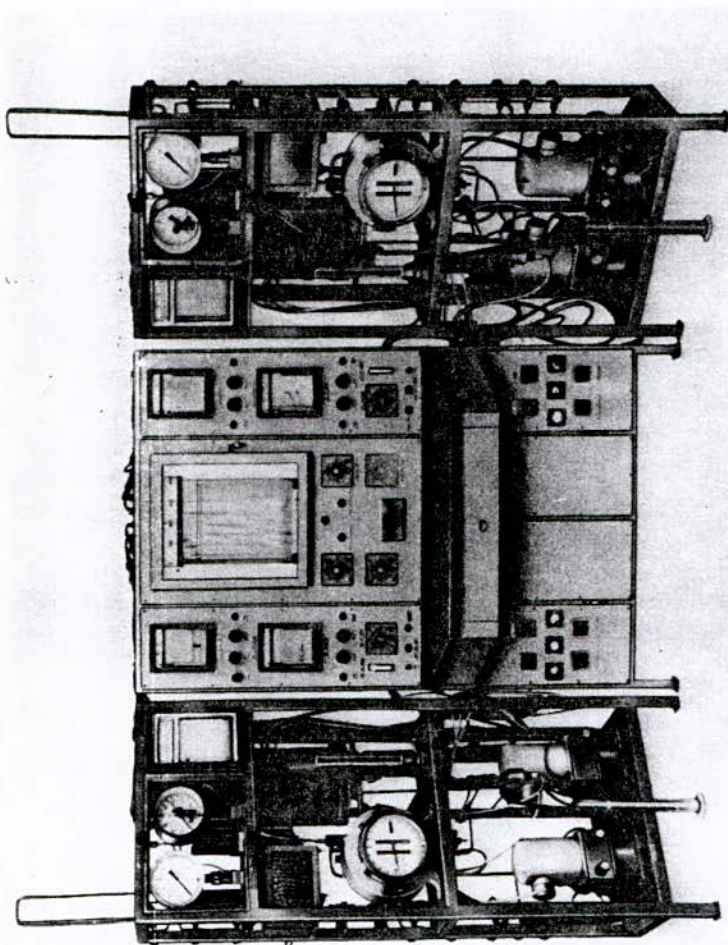
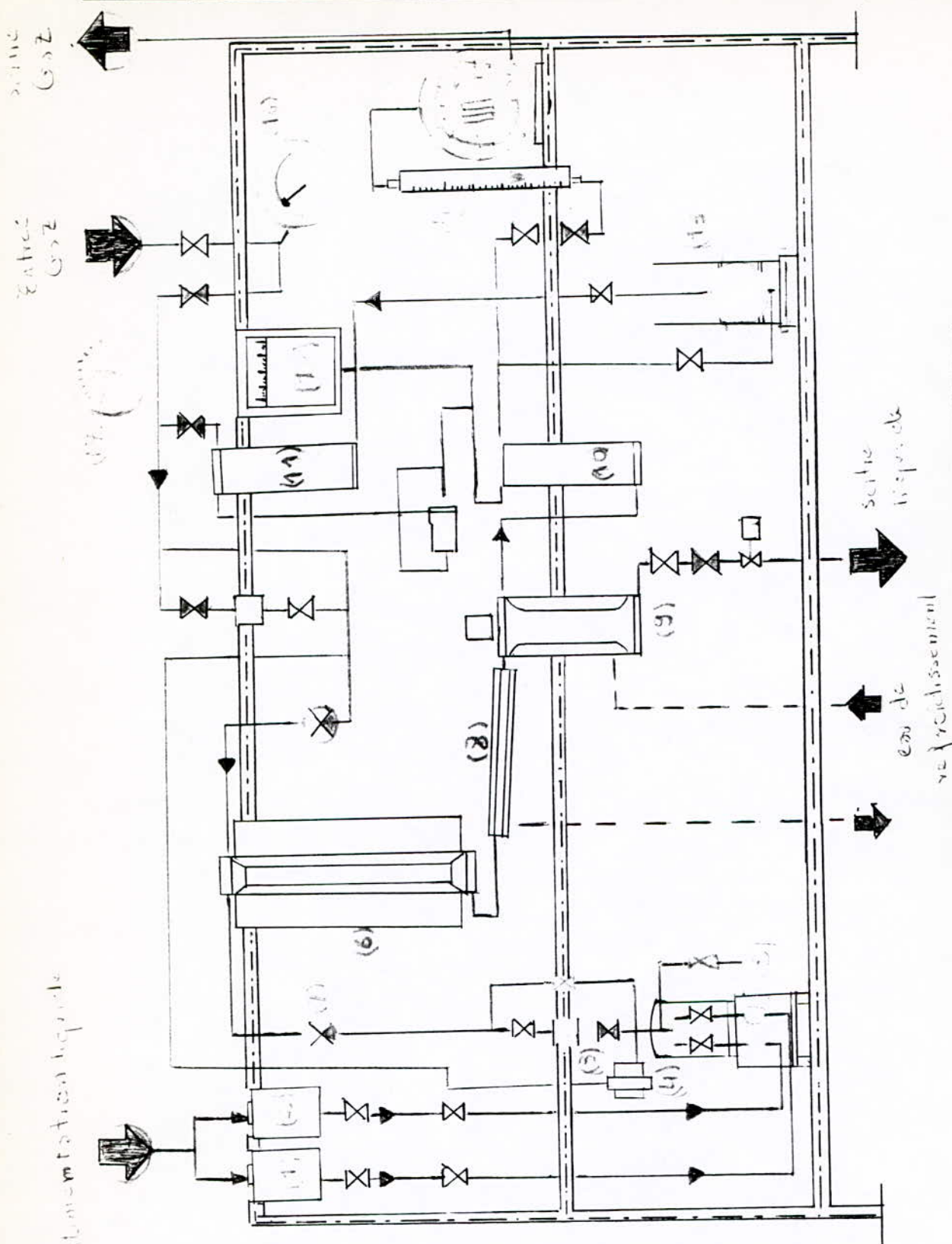


Figure XI-1 : réacteur Jumelé (Type : OL-105/02) ; Catatest



- (1) et (2) : Réservoir du débit de la charge
- (3) : Capteur indicateur
- (4) : Réducteur de pulsation
- (5) : Pompe volumétrique
- (6) : Réacteur
- (7) : Clapet anti-retour
- (8) : Réfrigérant
- (9) : Séparateur liq-gaz
- (10) et (11) : Réceptiers tampon avec filtre
- (12) : Enregistreur de pression
- (13) : Circulation du gaz
- (14) : Rotamètre
- (15) : Compteur
- (16) et (17) : Manomètre

Figure XI-1 : Schéma de l'installation de Cataltest

X.3. Cracking des molécules sondes :

Toute fraction pétrolière est composée globalement de trois familles d'hydrocarbures à savoir *les paraffines* (n et iso), *les aromatiques* et *les naphthènes*.

Dans le but de voir l'effet des catalyseurs préparés sur la transformation (Cracking) des hydrocarbures, nous avons opté pour trois molécules sondes représentatives de ces trois familles : *L'heptane*, *le cyclohexane* et *le toluène*.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces molécules sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau X-1 : Propriété physique des molécules sondes.

Hydrocarbure	T _{liq} (°C)	d	n ²⁰	M(g)	Pt d'inflammation
Heptane	98.44	0.690	1.388	100.21	---
Cyclohexane	81	0.779	1.426	84.16	- 17
Toluène	110.6	0.867	1.497	92.11	4

- Pour comparer les capacités sorptionnelles des différents catalyseurs nous avons été amenés à évaluer le taux de conversion de chaque charge.

L'analyse des produits liquides du cracking est faite par *chromatographie en phase gazeuse*, qui donne directement la composition massique des produits n'ayant pas réagi :

⇒ **Le taux de conversion** est calculé par la relation suivante :

$$T_{\text{conv}} = C_0 - C_f$$

Où : C₀ : Pourcentage massique de la charge initialement introduite.

C_f : Pourcentage massique de la charge non convertie.

⇒ **Les rendements** des différents produits de cracking sont calculés de la façon suivante :

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

R_L : Rendement massique en liquide.

R_G : Rendement massique en gaz.

R_C : Rendement massique en coke.

☞ : Tous les tests catalytiques ont été réalisés au **CERHYD** (*Centre de Recherche pour la valorisation des Hydrocarbures et leurs Dérivés*) dans le **Réacteur jumelé** décrit précédemment, aux conditions opératoires déjà citées (paragraphe XI.2), en utilisant les différents catalyseurs préparés.

X.3.1. Cracking du n-heptane :

Les résultats des testes de cracking sont rapportés dans le **Tableaux X-2** :

Tableaux X-2 : Les résultats de cracking de l'heptane

Catalyseurs	R _i	R _C	R _C	d _i	n ²⁰	PA(°C)	%perte	%final	Conv
KBA(φ 1mm)	67.82	11.65	0.076	0.676	1.3991	59.2	30.45	74.47	25.53
KBA(φ 4mm)	60.98	21.8	0.085	0.6784	1.4001	60.2	24.92	75.05	24.92

La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit, sont données dans le **Tableau X-3** :

Tableau X-3 :

Catalyseur	C5	C6	C7	P	O
KBA(φ 1mm)	18.25	-	81.75	84.96	15.04
KBA(φ 4mm)	14.18	3.46	82.36	88.55	11.45

☞ **Commentaire:**

D'après les résultats, nous remarquons que de point de vue conversion, pour les deux catalyseurs (KBA(φ 1 mm) et KBA(φ 4 mm)), donnent le même ordre de grandeur soit 25%.

Du point de vue sélectivité le KBA(φ 1 mm) présente une meilleur sélectivité en oléfines que le catalyseur KBA(φ 4 mm).

D'autre part, on note un rendement liquide élevée pour les deux catalyseurs, le **Tableau X.3** montre un pourcentage important en paraffines (C7 et C5) dans cette fraction liquide.

Les faibles taux de conversion et le pourcentage élevé de l'heptane issu du résultat de cracking, montrent que le cracking n'a pas lieu d'une manière désirable.

Nous remarquons que le catalyseur KBA(φ 4 mm) donne un rendement en gaz plus grand que le catalyseur KBA(φ 1 mm).

Le cracking de l'heptane fournit surtout des C5 et des C7 oléfiniques, et redonne toujours le n-heptane non converti en une grande quantité.

Le mécanisme que nous suggérons pour le craquage de l'heptane est le suivant :



Pour pouvoir classe les deux catalyseurs par ordre d'efficacité nous avons tenu compte les deux paramètres (la conversion et le % en oléfines) qui sont en rapport direct avec la

qualité de l'essence, le catalyseur KBA(ϕ 1 mm) semble au vu de ces testes être meilleur que le catalyseur KBA(ϕ 4 mm).

X.3.1. Cracking du Cyclohexane :

Les résultats des testes de cracking sont rapportés dans le **Tableaux X-4** :

Tableaux X-4 : Les résultats de cracking de Cyclohexane

Catalyseurs	R _f	R _c	R _g	d _r	N ²⁰	PA(°C) ^o	%perte	%lin	%Con
KBA(ϕ 1mm)	66.69	22.52	1.4	0.7846	1.41874	31	9.39	84.63	15.37
KBA(ϕ 4mm)	65.18	27.6	1.6	0.7974	1.42074	33.8	5.62	89.6	10.4

La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit, sont données dans le **Tableau X-5** :

Tableau X-5 :

Catalyseur	C ₁	C ₂	%P	%O	%N	%A
KBA(ϕ 1 mm)	-	100	-	-	88.44	11.54
KBA(ϕ 4 mm)	-	100	-	-	91.77	8.23

☞ Commentaire:

On remarque que le taux de conversion est faible pour les deux catalyseurs.

Nous notons que le rendement en liquide est du même ordre de grandeur, pour les deux catalyseurs.

Nous remarquons aussi que le catalyseur **KBA(ϕ 1 mm)** donne un rendement en gaz supérieur a celui du catalyseur **KBA(ϕ 4 mm)**.

D'après les résultats présenté dans le **Tableau X-5** on remarque que le cracking du Cyclohexane nous a fournit des C₆ aromatique et redonne toujours le Cyclohexane en grande quantité. le pourcentage élevé en aromatique est donné par le catalyseur **KBA(ϕ 1 mm)**, ce qui nous permet de dire que ce dernier est meilleur de point de vue sélectivité que le catalyseur **KBA(ϕ 4 mm)**.

Le mécanisme proposé pour le craquage du Cyclohexane est le suivant:



qualité de l'essence, le catalyseur KBA(ϕ 1 mm) semble au vu de ces testes être meilleur que le catalyseur KBA(ϕ 4 mm).

X.3.1. Cracking du Cyclohexane :

Les résultats des testes de cracking sont rapportés dans le **Tableaux X-4** :

Tableaux X-4 : Les résultats de cracking de Cyclohexane

Catalyseurs	R _t	R _G	R _C	d _t	N ²⁰	PA(°C)	%perte	%fin	%Con
KBA(ϕ 1mm)	66.69	22.52	1.4	0.7846	1.41874	31	9.39	84.63	15.37
KBA(ϕ 4mm)	65.18	27.6	1.6	0.7974	1.42074	33.8	5.62	89.6	10.4

La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit, sont données dans le **Tableau X-5** :

Tableau X-5 :

Catalyseur	C ₅	C ₆	%P	%O	%N	%A
KBA(ϕ 1 mm)	-	100	-	-	88.44	11.54
KBA(ϕ 4 mm)	-	100	-	-	91.77	8.23

☞ Commentaire:

On remarque que le taux de conversion est faible pour les deux catalyseurs.

Nous notons que le rendement en liquide est du même ordre de grandeur, pour les deux catalyseurs.

Nous remarquons aussi que le catalyseur **KBA(ϕ 1 mm)** donne un rendement en gaz supérieur a celui du catalyseur **KBA(ϕ 4 mm)**.

D'après les résultats présenté dans le **Tableau X-5** on remarque que le cracking du Cyclohexane nous a fournit des C₆ aromatique et redonne toujours le Cyclohexane en grande quantité. le pourcentage élevé en aromatique est donné par le catalyseur **KBA(ϕ 1 mm)**, ce qui nous permet de dire que ce dernier est meilleur de point de vue sélectivité que le catalyseur **KBA(ϕ 4 mm)**.

Le mécanisme proposé pour le craquage du Cyclohexane est le suivant:



X.3.1. Cracking du Toluène :

Les résultats des testes de cracking sont rapportés dans le **Tableaux X-6** :

Tableaux X-6: Les résultats de cracking de Toluène

Catalyseurs	R _L	R _C	R _C	d _L	n ²⁰	PA(°C)	%pertes	%final	Conv
KBA(φ 1mm)	86.39	0.88	2.7	0.8692	1.49462	59.2	9.03	90.62	9.363
KBA(φ 4mm)	84.76	0.92	3.20	0.8614	1.49090	60.2	8.12	85.75	18.79

La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit, sont données dans le **Tableau X-3** :

Tableau X-7 :

Catalyseur	C ₅	C ₆	C ₇	%P	%N	%A	%O
KBA(φ 1mm)	-	7.11	92.89	-	-	97.53	2.47
KBA(φ 4mm)	-	12.83	87.15	-	-	98.58	1.42

❏ Commentaire:

Le calcul du taux de conversion (**Tableau X-7**) a montré que celui-ci est faible pour les deux catalyseurs, néanmoins le catalyseur KBA(φ 4 mm) donne une meilleure conversion par rapport au catalyseur KBA(φ 1 mm), ainsi que le meilleur rendement en liquide est présenté par le catalyseur KBA(φ 4 mm).

Le rendement en gaz est du même ordre de grandeur.

Nous remarquons que le rendement en coke est élevé ; en le comparant avec celui obtenu lors du cracking des premières molécules sondes ceci est dû au fait que la *carbonisation* du cycle benzénique est plus facile. Les réactions de condensation se répètent conduisant à la formation de coke et de carbone.

Le cracking donne surtout des C₆ et C₇ aromatique et on a toujours le **toluène** non converti en grande proportion. Dans ce cas nous remarquons que les autres C₆ formés à partir du catalyseur KBA (φ 4 mm), est supérieur à celles formés à partir du craquage, par le catalyseur KBA (φ 1 mm).

Les C₆ aromatiques formés sont des benzènes, provenant de la désalkylation selon la réaction suivante :



 **Conclusion :**

Les résultats obtenus lors du craquage des molécules sondes montraient que les deux catalyseurs **KBA(ϕ 1 mm et ϕ 4 mm)** ont presque une capacité sorptionnelles identique, ce qui complique le choix du meilleur catalyseur.

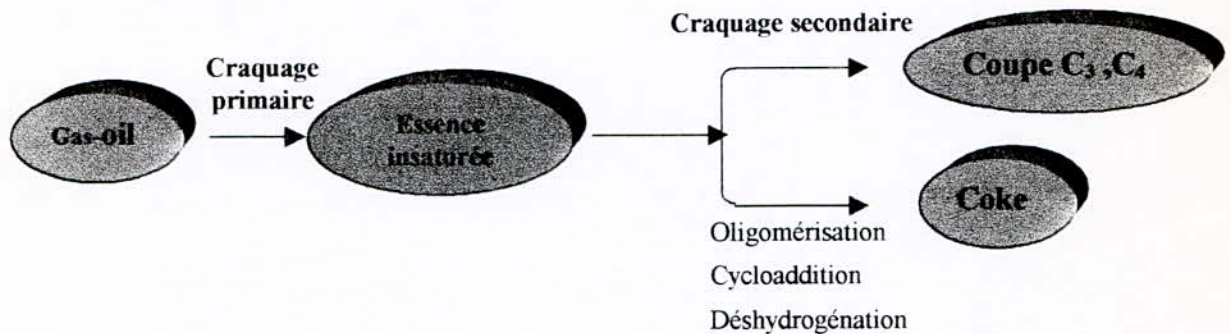
Le catalyseur **KBA(ϕ 1 mm)** favorise la transformation du cyclohexane, tandis que le **KBA(ϕ 4 mm)** est préconisé pour la transformation du toluène.

La difficulté de choisir le meilleur catalyseur, nous a conduit aux testes des deux catalyseurs dans la réaction de cracking de gas-oil.

CHAPITRE XI :

LE CRAQUAGE

Le cracking du gas-oil donne naissance à une essence insaturée qui constitue généralement le produit recherché, mais cette dernière peut réagir à son tour, soit par craquage secondaire, pour conduire aux coupes C3 et C4, soit par oligomérisation et cycloaddition de ses constituants insaturés pour mener après déshydrogénation au coke comme le montre le schéma suivant :



L'approche du cracking catalytique du gas-oil est très difficile à cause du grand nombre de composés et des réactions qu'il présente [18].

Etant donné la complexité de l'opération, on définit un certain nombre de grandeurs et de critères permettant d'évaluer l'efficacité de l'opération de cracking et la qualité des produits obtenus.

L'ensemble des produits obtenus est divisé en trois types : gazeux, liquide et solide, ce dernier est constitué de coke qui se dépose sur le catalyseur et susceptible d'être éliminé par combustion lors de l'opération de régénération du catalyseur. Les autres produits sont récupérés à la sortie du réacteur et séparés : les gaz, la partie légère du produit liquide ou distillat (température d'ébullition inférieure à 220°C) et la partie lourde ou résidu.

Ainsi, on définit *la conversion* dans l'opération de cracking catalytique par la formule :

$$\tau = 100 - y$$

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

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

XI.1. Thermodynamique du processus de craquage :

Toutefois, les calculs thermodynamique permettent dans le cas des processus de craquage, la connaissance de la direction du déroulement du processus des réactions secondaires possibles en fonction de la température et de pression de la zone de réaction.

Sur le plan thermodynamique, les hydrocarbures insaturés recherchés n'apparaissent stables par rapport aux hydrocarbures saturés qui leur donnent naissance qu'à des

températures relativement élevées. Ce fait est illustré par la **Figure XI-1** [19] qui traduit la variation, en fonction de la température, de l'énergie de formation ΔG° rapportée à un atome de carbone, de quelques composés hydrocarbonés caractéristiques.

Certains auteurs [19] utilisent les relations :

$$\Delta G^\circ = 18,000 - 34 T \quad \text{cal / mol} \quad (1)$$

dans le cas de la pyrolyse avec coupure de liaison C-C :



qui fournit une paraffine et une oléfine :

$$\Delta G^\circ = 30,000 - 34 T \quad \text{cal / mol} \quad (2)$$

dans le cas de la déshydrogénation :



Dans les relations (1), et (2), ΔG est l'enthalpie libre et T la température exprimée en degré Kelvin.

Il s'agit donc de réaction très endothermique. Le cracking est ainsi plus facile que la déshydrogénation du point de vue thermodynamique[21].

A ces réaction peuvent s'ajouter des réactions secondaires de transformation des oléfines formées, comme par exemple la polymérisation pour laquelle :

$$\Delta G^\circ = - 19,000 + 34 T \quad \text{cal / mol} \quad (3)$$

qui est défavorisée par la température et, évidemment, favorisée par la pression[21].

XI.2. La Désactivation des catalyseurs :

Au cours de leur fonctionnement, ou même parfois au cours de périodes d'inactivité, les catalyseurs ne conservent pas toujours leur intégrité physique et chimique. Ils subissent des altérations conduisant à une désactivation plus ou moins rapide, plus ou moins sensible, plus ou moins grave.

La désactivation d'un catalyseur de craquage par cokage est un phénomène rapide. Le **(Figure X-2)** [28] montre que la durée pendant laquelle le catalyseur travaille de manière efficace et continue dans le réacteur est de l'ordre de la minute. il est ensuite nécessaire de procéder à sa régénération.

Les fourchettes de teneurs en coke avant et après régénération varient respectivement de 2 à 6% poids et de 0,05 à 0,5% poids.

XI.2.2. Origine du coke :

On reconnaît généralement quatre origine distinctes pour le coke présent sur le catalyseur à l'entrée du régénérateur [30],[31].

- 1- le coke catalytique qui résulte directement de l'acidité du catalyseur ;
- 2- le coke C/O (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 relié 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 du aux poison métalliques déposés irréversiblement sur le catalyseur.

XI.2.3. Hydrocarbures précurseurs de coke, Nature du coke :

Tous les auteurs [29],[31], s'accordent à reconnaître que le coke se forme plus rapidement à partir des molécules insaturées, oléfines, dioléfines et aromatiques, qu'à partir des paraffines ou des naphthènes.

NACE, VOLTZ et WEEKMAN [29] ont montré que la désactivation du catalyseur est d'autant plus importante que la concentration en aromatique est plus élevée et que la formation de coke est surtout reliée aux aromatiques de hauts poids moléculaires. Le coke étant une molécule de poids moléculaire élevé et que la formation de coke est surtout reliée aux aromatique de hauts poids moléculaires.

Le coke étant une molécule de poids élevé 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 naphthènes ou les chaînes alkyles des aromatiques conduisent à des composés insaturés fortement réactifs qui pourront se polymériser, se cycliser et, ou s'aromatiser ;
- L'alkylation des oléfines, produits primaires du craquage des paraffines et des naphthènes, sur les cycles aromatiques avec fermeture et formation de nouveaux cycles.

XI.2.4. Empoisonnement du catalyseur :

L'empoisonnement peut avoir essentiellement deux causes :

☞ D'une part 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.

☞ D'autre part le dépôt de composés métalliques Ni, V ET Cu qui influent surtout sur la sélectivité.

La perte d'activité provoquée par l'adsorption de composés azotés à caractère aromatique et fortement basiques, apportés par la charge, est réversible : Ces composés peuvent être désorbés ou décomposés et brûlés au cours de la régénération.

La contamination du catalyseur par des composés métalliques, de Nickel et Vanadium notamment, contenus dans la charge, a une incidence particulièrement importante sur les performances du catalyseur et le raffineur va évidemment chercher à en limiter la portée. Les charges de craquages contiennent toutes des teneurs plus au moins élevées de composés métalliques, notamment Ni, et V, qui se déposent sélectivement sur le catalyseur au cours de la réaction. Les teneurs habituelles d'un gas-oil classique de distillation sous vide sont généralement inférieures à 1-2 ppm de Ni + V [29].

Le Nickel est le plus nuisible : à quantité identique, il produirait quatre à cinq fois de coke que le vanadium.

XI.2.5. 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 (4 l/h) est possible. Une oxydation totale en CO₂ a été obtenue dans ces conditions en 30mn 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 des gaz issus du réacteur a atteint celle de l'air entrant[32].

XI.2. Craquage catalytique du Gas-oil :

Après avoir effectuer le cracking des molécules sondes et avoir choisi le meilleur catalyseur, il est important de généraliser les résultat pour des charges pétrolières réelles pouvant par suite donner lieu à des charges légères du type essence.

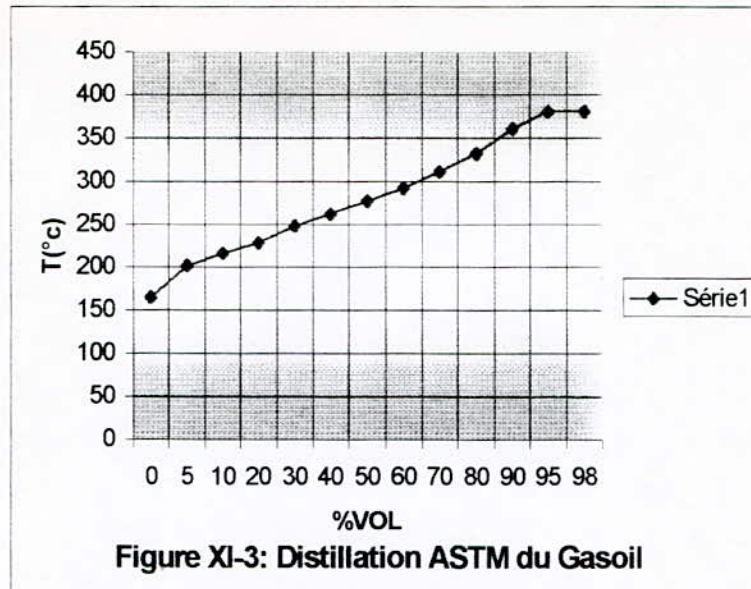
☞ La charge utilisée, est le gas-oil léger dont les caractéristiques sont les suivantes :

n(20.4°C)	d	PA(°C)	Pt d'éclairé
1.46192	0.8287	77.4	63

☞ La distillation A.S.T.M a été effectuée dans un appareil normaliser,

Distillation ASTM de Gas-oil

T °C	165	202	216	228	248	262	277	292	311	332	361	381	381
° V	PI	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	PF



Nous remarquons que le point initial PI et de cette distillation est élevé ceci est dû à d'éventuelles pertes qui correspondent aux fractions légères qui ont distillé au début du chauffage et ne sont pas condensées dans le tube.

D'après la courbe de distillation (**Figure XI-3**), Le pourcentage volumique distillant avant 220°C est presque de 11%, ce qui montre que le gas-oil étudié peut être considéré comme étant une charge lourde dont le cracking donnera un pourcentage en essence ($P_f < 220^\circ\text{C}$) élevée.

⇒ La méthode ndpA qui est basée sur les trois formules linéaires suivantes :

$$\%CA = 1039.4n - 470.4d - 0.315PA - 1094.3$$

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

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

donne les résultats suivants :

$$\%CP = 66.36$$

$$\%CN = 22.64$$

$$\%CA = 11$$

□ Résultats du cracking du gas-oil :

❖ Résultats d'analyses :

Dans l'ANNEXE III nous trouvons les pics ainsi que les pourcentages massiques des produits du craquage du gas-oil ainsi que, les températures d'ébullition trouvées par la méthode de KOVATZ, ceci présentent :

- Identifications des produits éluants avant le nC₁₂.
- L'identification des corps est faite sous forme de tableau (voir ANNEXEIII) pour les deux catalyseurs. Nous avons suivi la méthode de kovatz qui consiste à calculer l'indice de KOVATZ **Ik** à partir de la courbe donnant **LogTr** en fonction de **Ik**.
- Une fois que l'indice de KOVATZ est calculé nous calculons la température d'ébullition correspondante à partir de la courbe qui représente la variation de l'indice de KOVATZ en fonction de la température d'ébullition des paraffines.
- Lors des travaux de la CPG nous avons élaboré des étalons que nous avons les utilisé aussi au cours de l'identification.

Les résultats du cracking du gas-oil sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableaux XI-1 : Les résultats de cracking du gas-oil :

Catalyseurs	R _L	R _C	R _G	D _L	n ²⁰	PA(°C)	%perte	%final	Couv
KBA(φ 1mm)	67.9	28.9	1.8	0.8198	1.46122	57.8	1.4	27.12	72.88
KBA(φ 4mm)	65.28	29.15	2.3	0.8137	1.45408	58	3.27	27.85	72.15

☞ Commentaires :

Les deux catalyseurs présentent une conversion du même ordre de grandeur.

Nous remarquons aussi que le catalyseur KBA(φ 1mm) donne un meilleur rendement en liquide. Bien que celui-ci est bon pour les deux catalyseurs.

D'autre part les deux catalyseurs donnent un rendement en coke et en gaz du même ordre de grandeur.

Pour le gas-oil, la conversion, est calculée en considérant tous les hydrocarbures éluant avant le n dodecane (point final des essences) elle est calculée comme suit :

$$\text{Conversion (\%poids)} = (\text{rendement en essence/ charge}) + \% \text{gaz.}$$

$$\text{Rendement en essence/charge} = (\text{rendement en essence/ produit}) * \% \text{liquide}$$

Le rendement en essence/produit est calculé en sommant les aires relatives au corps sortant avant 200°C (température maximale des essences).

- **Détermination de la composition par familles d'hydrocarbures des produits issus du cracking :**

La méthode n° d PA nous donne les résultats suivants :

Tableau: XI-2

Catalyseur	d_4	n^{20}	PA (°C)	%P	%N	%A
KBA(ϕ 1mm)	0.8198	1.46122	57.8	53.97	25.42	20.65
KBA(ϕ 4mm)	0.8137	1.45408	58	52.53	30.97	16.03

☞ **Commentaire:**

Le cracking du gas-oil a donné une augmentation notable des pourcentages aromatiques.

Nous remarquons aussi une augmentation du pourcentage des produits naphténiques.

D'autre part le catalyseur KBA(ϕ 1 mm) donne un meilleur rendement en produits aromatiques, par rapport au catalyseur KBA(ϕ 4 mm) ce qui explique que, le catalyseur KBA(ϕ 1 mm) donne une meilleure qualité des produits légers (voir ci après).

- **Composition par familles d'hydrocarbures et par nombre de carbone de l'essence produite :**

Les compositions sont données dans le tableau suivant :

Tableau XI-3 :

Catalyseur	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	%P	%N	%O	%A
KBA(ϕ 1 mm)	7.25	5.7	3.71	9.54	9.23	16.2	12.9	2.75	17.68	4.96	10.69	29.92	
KBA(ϕ 4 mm)	3.06	6.15	3.03	8.22	10.21	11.5	11.48	3.19	12.48	6.74	9.87	24.74	

☞ **Commentaires:**

Le cracking du gas-oil a donné beaucoup de C_8 , C_9 et C_{10} aromatiques.

Remarquons aussi que le catalyseur KBA(ϕ 1 mm) donne plus d'aromatiques que le catalyseur KBA(ϕ 4 mm).

D'autre part, on peut remarquer un faible pourcentage en naphtènes et un grand pourcentage en oléfines et en paraffines.

❖ **Calcul du nombre d'octane :**

Dans d'évaluer qualitativement les essences, il nous a paru intéressant de mesurer l'indice d'octane.

Les performances d'une essence dépendent avant tout de sa composition, de sa stabilité chimique et du pouvoir indétonant⁽¹⁾.

Le calcul du nombre d'octane est effectué en considérant les indices individuels (NO_i) des constituants éluants avants le n-C₁₂.

En supposant que le nombre d'octane est une propriété additive en volume, nous pouvons écrire :

$$NO = \frac{\sum V_i \cdot NO_i}{\sum V_i}$$

Avec V_i : %en volume du constituant $i = X_i/d_i$

X_i : Men masse du constituant i

d_i : densité du constituant i


les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Catalyseurs utilisés	KBA(ϕ 1 mm)	KBA(ϕ 4 mm)
Indice d'octane	89.7	85

 **Commentaire :**

D'après ces résultats, nous constatons que l'essence issue du craquage catalytique en présence du catalyseur KBA(ϕ 1 mm) présente l'indice d'octane le plus élevé par rapport aux autres essences et ceci est dû à sa teneur élevée en aromatiques et en oléfines.

(1) Le pouvoir indétonant est la caractéristique qualitative la plus importante d'un carburant, on caractérise le pouvoir indétonant des essences à l'aide de l'indice d'octane : plus cet indice est élevé, plus l'essence est indétonant (de bonne qualité).



CONCLUSION GÉNÉRALE

« Rien n'est bien n'est mauvais en soi, tout dépend de ce que l'on en pense »

SHAKSPAIRE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les catalyseurs élaborés ont été testés dans un premier temps dans des réactions de cracking de molécules sondes pour voir si la granulométrie influe sur la qualité des produits obtenus. Les résultats n'ont pas permis de trancher cette question. Nous avons donc opéré un cracking de gas-oil en présence de chaque catalyseur.

Les calculs du taux de conversion et des indices d'octane des essences issus du craquage catalytique révèlent une plus grande activité pour le catalyseur KBA (ϕ 1mm). Ce-ci peut être attribué en partie à la diminution des limitations diffusionnelles en présence des petits grains de catalyseur.

Pour compléter notre étude,

Nos tests de fluidisation ^{qui de} ont effectués pour les différents lots des particules sphériques ont permis de conclure que, les particules de petites diamètres ont un comportement aisé vis-à-vis de la fluidisation. Ce qui confirme l'influence des caractéristiques des particules, dans la mise en œuvre de la fluidisation et va dans le sens des conclusions précédentes.

En effet la taille joue un rôle essentiel dans la réalisation du cracking catalytique à lit fluidisé que ce soit du point de vue transfert de matière, transfert de chaleur, et taux de conversion ou possibilité de régénération du catalyseur désactivé.

En fin, un catalyseur solide a pour but d'accélérer une réaction chimique déterminée et, de ce fait, lors de la mise en œuvre, on doit considérer l'ensemble catalyseur, réaction chimique et conditions opératoires appropriées. Par ailleurs, lors de l'application industrielle, on veillera à préserver, dans toute la mesure du possible, les caractéristiques essentielles du catalyseur, à savoir :

- Son activité,
- Sa sélectivité,
- Sa stabilité.

Des considérations d'ordre fondamental permettent de définir les impératifs d'une mise en œuvre idéal. Il faut, avant tout, éviter que des phénomènes diffusionnels ne viennent altérer les qualités intrinsèques de la surface catalytique; ces phénomènes diffusionnels peuvent intervenir à l'intérieur ou à l'extérieur du grain de catalyseur :

- a) en ce qui concerne l'intérieur des grains, il faut faciliter autant que possible l'accès des réactifs aux sites actifs, répartis sur la surface des pores de la particule catalytique. Les moyens les plus efficaces pour tendre vers cet objectif sont une **diminution du diamètre des grains** de catalyseur et une **augmentation de leur porosité**;
- b) pour ce qui ^{est} de l'extérieur des grains, il faut minimiser les *différences de concentrations* résultant du transfert de matière entre la phase fluide et la surface externe du grain de catalyseur. La création de bonnes conditions de transfert exige, outre une *turbulence* de la phase fluide, des surfaces d'échange importantes, ce qui plaide à nouveau en faveur de **petites particules**

BIBLIOGRAPHIE

*« L'homme qui ne sait rien et qui s'en rend compte c'est l'ignorant.
Celui qui ne s'en rend pas compte c'est le sot »*

IBN AHMED

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LEPAGE
Catalyse de contact
Collection Recherche et Témoignage
EDITION TECHNIP Paris (1978)
- [2] G.MILLOT
Géologie des argiles
EDITION MASSON CIE . 1963 Paris
- [3] S.CAILLRE
- [4] M.KHELIOUEN
N.DEBIANE
Elaboration de catalyseur à base de bentonite et de Kieselguhr Application au cracking catalytique des Hydrocarbure et du gaz oil PFE 1998
- [5] N.ACHAIBOU
S.OUARET
Elaboration de catalyseur à base de bentonite et de Kieselguhr Application au cracking catalytique des Hydrocarbure et du gaz oil PFE Juin1994
- [6] J.E.GERMAIN
Catalyse de contact
Technique de l'ingénieur J1180 et J11812 (1992)
- [7] D.DECROOCQ
Le craquage catalytique des coupes lourdes
EDITION TECHNIP Paris 1978.
- [8] G.LUCAS
Les roches sédimentaires
DOIN Editeurs Paris 1976.
- [9] P.WUITHIER
Raffinage et génie chimique T1
EDITION TECHNIP Paris 1972.
- [10] S.E.CHITOUR
Raffinage de pétrole T1
OPU Alger 1983.
- [11] GRENSFFELDER
B.S. , VOGUE
Ind. Eng. Chem. 37, P1038, (1945).
- [12] GRENSFFELDER B.S. ,
VOGUE et GOOD
Ind. Eng. Chem., P 1168, (1945).
- [13] X.NORMAND
Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole.
EDITION TECHNIP Paris 1977.
J.AM.Chem.Soc.1939.
- [14] EGLOF(G), MORELL
J.C.,THOMAS C.L. et
BLOCH
- [15] J.E.GERMAIN
Catalytique conversion of hydrocarbons.
Academic press London 1969.
- [16] K.WEISSERMEL
H.J.ARPE
Chimie organique industrielle.
EDITION MASSON Paris 1981
- [17] S.RASEEV
Raffinage moderne du pétrole Tome 1
UNESCO. Bucarest. 1969
- [18] J.TRUSCOTT,
S.LIMTED
The pétroleum HANDBOOK
Third edition pp 156 - 166, 1948
- [19] C.R.JAHNING,
H.C.MARTIN,
D.L.CAMPBELL
Heterogeneous catalysis.
A.C.S Symposium series n°222 PP106- 112 1983
- [20] A.AVIDON,
M.EDWARDS,
Reviews in chemical engineering n°6
PP 1-71 H (1990)

- H. OWEN.
- [21] C. MARCILLY
ANONIME.
- [22] A. GORMA,
M. GRABD and
FORNES & CO.
- [23] J. VELLERMAUX
- [24] A. AMOSVIDAN
- [25] R. C. HANSFORD
- [26] PERRY and
CHILTON
- [27] C. E. CHITOUR
- [28] NACE (D-M)
- [29] VOLTZ, NACE,
WEEKMAN
- [30] C. MARCILLY
- [31] VENUTO (P. B)
HABIB (E. T)
- [32] CLACROIX
A. DELUZARCHE
A. KIENNEMANN,
ABOVER
- [33] C. E. CHITOUR
- [34] Roger DUMON
- [35] P. TRAMBOUZE
H. V. LANDEGHEM
- [36] V. THONGLIMP
- [37] D. GELDAR
- [38] D. GELDAR
- [39] ERGUN. S
- [40] KUNII
LEVENSPIEL
- [41] RICHARDSON
J. F., ZAKI W. N
- Craquage catalytique
ENSMIP Formation industrie 1986
- Interaction of zeolite alumin with matrix silico in
catalytic cracking catalysis
Applied catalysis 66 PP.45 - 57 (1990).
- Génie de la réaction chimique, conception et
fonctionnement des réacteurs
EDITION LAVOISIER Paris (1982)
- Oil and gas journal special
pp.(4-47) mai 1992
- Physical chemistry of hydrocarbons
Vol II pp 230-213 Academicpress I N C N Y 1955
- Chemical Engineering Hand book
EDITION Mac Graw Hill, New York, 1984
- Chimie des surfaces, introduction à la catalyse
Edition O.P.U Alger 1981
- Sump A.C.S Houston
Feb 22-27, 1970, A55-66
Jr I.E.C, P.R.D 1971
- Evolution au cours de l'évolution du catalyseur
industriel de craquage de coupes lourdes.
Revue de l'I.F.P Sep, Oct 1980.
- Catalysis Rev.Sci.Eng
18(1), 1, 150 (1978).
- Etude de l'alkylation du toluène en éthybenzene et
styrene
Journal de chimie physique, 1984.
- Physico-chimie des surfaces
EDITION O.P.U. ALGER, 1992
- Les applications des lits fluidisés
EDITION MASSON (1981)
- Les réacteurs chimiques
EDITION TECHNIP (1988)
- Technique de l'ingénieur A5851 1992
- Powder Technology Vol 7 p289 (1973)
- Powder Technology Vol 6 p201 (1972)
- Chemical Engineering Progress 48, (2), 89, 1952
- Fluidization Engineering
EDITION John WILEY, 1969
- Sédimentation and fluidisation

ANNEXES

*« Les connaissances acquises sous toutes les formes n'ont d'intérêt réel
que par l'utilisation qu'on en fait »*

RAMATO

ANNEXE

Détermination de certaines grandeurs physiques

de la charge et des produits de craquage

❖ L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction, noté n , caractérise le changement de direction d'une onde passant d'un milieu à un autre. Il est égal au rapport entre le sinus de l'angle incident et le sinus de l'angle de réfraction. Cet indice, 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 de sodium à 20 C° ($289.3\ \mu\text{m}$), on le note ainsi n_D^{20} . L'indice de réfraction varie avec la température. En effet, lorsque la température augmente, la densité diminue, par suite, le faisceau lumineux rencontre moins de molécules sur son trajet et l'indice est plus faible. L'effet de la température est donné par la relation suivante

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

où $a = 0.0004$

L'essai de l'indice de réfraction fait l'objet de la norme A.S.T.M D1218 (Réfractomètre d'ABBE).

❖ La densité :

la densité mesurée à la température t , est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon au poids du même volume d'eau pris à 4 C° , elle est notée d_4^t . La densité standard se mesure à 20 C° et on convient de la calculer par la formule suivante :

$$d_4^{20} = d_4^t + a(t - 20)$$

où a : est un coefficient dépendant de la densité du produit, $a = f(d_4^{20})$.

Les Anglo-saxons utilisent pour mesurer la densité, la specific gravity (SpGr) qu'ils définissent pour deux températures standards identiques soit : 60°F .

Quant à l'American petroleum institute, celui-ci utilise la notion de degré A.P.I. Qu'il définit par :

$$\text{A.P.I.}^\circ = 141.5 / (\text{SpGr}_{60/60^\circ\text{F}}) - 131.5$$

Pour la détermination de cette propriété nous avons utilisé la méthode du densimètre électronique ou rotamètre électronique.

❖ Le point d'aniline :

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle deux volumes égaux d'aniline et du produit à analyser sont complètement miscibles. Il est en relation avec l'aromaticité du produit et entre dans les formules de caractérisation des différentes propriétés.

ANNEXE II

Analyse chromatographie par C.P.G

(Chromatographie en phase gazeuse)

1. Les conditions opératoires :

- Appareil utilisé : Chromatographe de type P.V.E. UNICAM. Série 304.
- Colonne : colonne capillaire OV (101) (25m de longueur et 0.32 mm de diamètre).
- Détecteur : détecteur à ionisation de flamme (F.I.D).
- Gaz vecteur : Azote à 0.5 ml/mn.
- Fuite : 20ml/mn.
- Quantité injectée : 0.1µl.
- Température de la colonne : 70°C pendant 4 mn puis progressivement jusqu'à 260°C en raison de 16 °C/mn.
- Température de détecteur : 260°C.

2. Etalonnage par la méthode de KOVATZ :

2.a) 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 $100 Z$, avec **Z** : nombre d'atomes de carbone dans la molécule.

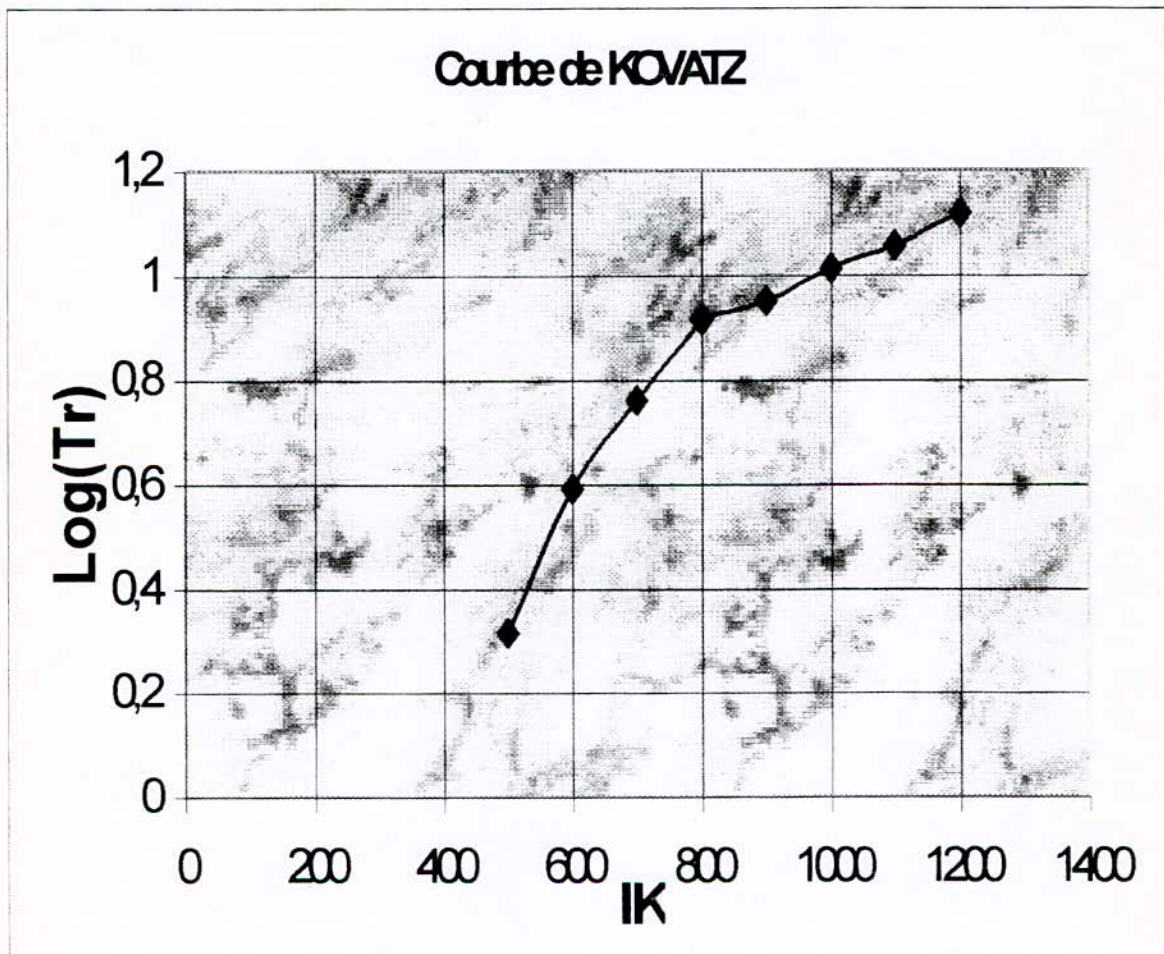
Après avoir injecté un mélange d'étalon de n alcane dans notre cas, nous avons mesuré le temps de rétention et nous avons tracé la droite **Log(Tr)** en fonction de **Ik** et connaissant la température d'ébullition de chaque alcane injecté nous avons tracé la courbe **Ik = f(Teb)**.

Les valeurs d'étalonnage sont données dans le tableau VI-1, et les courbes dans les figure VI-1,2)

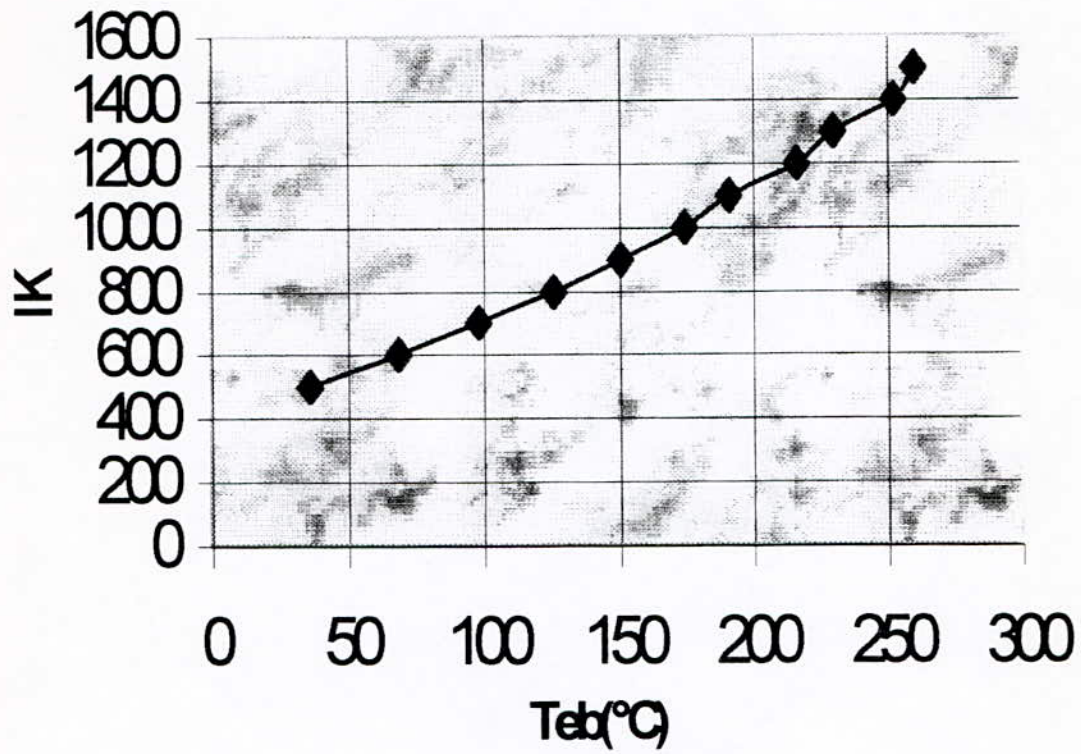
On injecte nos échantillons dans les mêmes conditions que le mélange étalon. On mesure le temps de rétention de chaque pic apparu et en utilisant les deux courbes (fig 1 et 2). On détermine la température d'ébullition de la molécule correspondant au pic, en se référant à la littérature [9][26], nous déterminons le nom de la molécule d'hydrocarbure.

Tableau VI-1 : Etalonnage par la méthode de KOVATZ

N°Pic	Nom de L'alcane	TR(mn)	Log(Tr)	Ik	Teb(°C)
1	nC ₅	2.08	0.318	500	
2	nC ₆	3.92	0.593	600	68.7
3	nC ₇	5.80	0.763	700	
4	nC ₉	8.96	0.952	900	125.7
5	nC ₁₀	10.36	1.015	1000	174.1
6	nC ₁₁	11.48	1.059	1100	
7	nC ₁₂	13.16	1.119	1200	216.3



COURBE DE KOVATZ



ANNEXE III

Résultats de cracking de l'heptane (KBA ϕ 4 mm) :

N° pic	%mass	Tr(Mn)	Ik	Teb(k)	Identification	Teb(°c)	Nc	Nat. ch.
1	8.16	2.15	509.5	34.5	Methyl-2 Butadienne 1,3	34.07	5	O
2	10.09	2.08	510.1	36.40	Pentane	36.06	5	P
3	6.88	4.68	649	80.88	3,4 dimethyl 1,3 pentene	80.79	7	O
4	74.87	6.2	663.3	99.00	Heptane	98.44	7	P

▢ Résultats de cracking de l'heptane (KBA ϕ 4 mm) :

N°	%mass	Tr(Mn)	Ik	Teb(k)	Identification	Teb(°c)	Nc	Nat. ch.
1	2.66	2.05	505	34.6	Methyl-2 Butadiene 1,3	34.07	5	O
2	13.5	2.1			Pentane	36.06	5	P
3	3.46	3.95	540	69.125	3 methyl-1,2 pentadienne	70.00	6	O
4	8.92	4.69	651.1	81.20	3,4 dimethyl 1,3 Pentane	80.79	7	O
5	75.05	6.2	663.3	99.00	heptane	98.44	7	P

▢ Résultats de Cracking de Cyclohexane (KBA ϕ 1 mm) :

N°	%mass	Tr(Mn)	Ik	Teb(k)	Identification	Teb(°c)	Nc	Nat.
1	3.81	4.08	601.92	71.28	Méthyle Cyclopentane	71.8	6	N
2	11.54	4.6	640.95	79.8	Benzène	80.10	6	A
3	84.63	4.64	643.25	80.89	Cyclohexane	81.72	6	N

☐ Résultats de Cracking de Cyclohexane (KBA ϕ 4 mm) :

N°	%mass	Tr(mn)	Ik	Teb(k)	Identification	Teb(°c)	Nc	Nat.ch.
1	2.17	4.08	642.7	71.28	Méthyle Cyclopentane	71.30	6	N
2	8.23	4.60	639.5	79.5	Benzène	80.1	6	A
3	89.6	4.68	647.9	80.88	Cyclohexane	81.72	6	N

☐ Résultats de Cracking de Toluène (KBA ϕ 1 mm) :

N°	%mass	Tr(Mn)	Ik	Teb(k)	Identification	Teb(°c)	Nc	Nat.
1	7.11	4.60	640.56	79.60	Benzène	80.10	6	N
2	2.47	4.95	709.92	86.53	Méthyl-4 Héxène-1	86.73	7	A
3	90.42	6.50	728.90	110.56	Toluène	110.64	7	N

☐ Résultats de Cracking de Toluène (KBA ϕ 4 mm) :

N°	%mass	Tr(mn)	Ik	Teb(k)	Identification	Teb(°c)	Nc	Nat.ch.
1	12.83	4.64	641.43	80.24	Benzène	80.10	6	N
2	1.42	5.04	716.82	86.64	Méthyl-4 Hexène- 1	86.73	7	A
3	85.75	6.55	730.65	110.95	Toluène	110.64	7	N

Résultats de Cracking de Toluène (KBA ϕ 1 mm) :

N°p ic	%mass	Ti(mm)	Ri	Teb(k)	Vi	Noi	VP>Noi	Teb(°)	d	Identification	NC	Net. Ch.
1	0.037	2.2	508.70	38.5	0.0558	97.3	5.438	38.56	0.662	Methyl-2butene-2	5	O
2	0.56	2.36	514.7	41.30	0.82	111.7	91.58	41.23	0.683	3,3 dimethyl butene-1	6	O
3	0.14	2.44	522.16	42.7	0.207	104	21.53	42.02	0.676	1-trans3pentadiene	5	O
4	0.16	2.48	525.79	43.4	0.236	62	14.63	43.3	0.678	cyclopentane	6	N
5	0.29	2.56	526	44.80	0.442	90	39.78	45.4	0.656	Pentadiene(1,3)E	5	O
6	0.69	2.6	527.82	45.50	1.05	90	94.66	46	0.656	Pentadiene(1,3)Z	6	O
7	1.98	2.76	529.8	48.3	2.67	91.30	244.2	49.25	0.74	cyclopentane	5	N
8	0.128	2.84	540	49.70	0.197	92	18.14	49.73	0.649	Dimethyl2-2 butane	6	P
9	0.23	3.04	554.65	53.20	0.33	101.3	33.76	53.5	0.69	Methyl-4pentene-1	6	O
10	0.82	3.16	560.6	55.30	1.188	101.3	120.3	55.67	0.69	Methyl-3pentene-1	6	O
11	0.5	3.2	564.2	56.00	0.77	70	53.93	56.00	0.649	4-methyl cis 2-pentene	6	O
12	0.36	3.28	566.5	57.4	0.55	92	50.8	57.6	0.652	2,3dimethyl butane	6	P
13	0.37	3.36	569.7	58.80	0.534	103	54.99	58.65	0.693	1-methyl trans-2 ethyl cyclopropane	6	N
14	0.62	3.40	574.3	59.50	0.922	104	95.95	59.5	0.672	1,4-pentadiene	5	O
15	0.99	3.52	585.6	60.20	1.542	70	107.9	60.26	0.642	Methyl-2 pentane	6	P
16	0.164	3.64	596.5	63.70	0.241	87.00	21.04	63.5	0.678	hexene	6	O
17	0.058	3.76	610.2	65.80	0.086	87.05	7.535	66.2	0.678	Cis 3-hexene	6	O
18	0.117	3.84	625.8	67.20	0.172	90.4	15.60	67.87	0.678	Trans-2 hexene	6	O
19	0.175	3.92	635.4	68.60	0.258	87.00	22.45	68.6	0.678	Trans-3 hexene	6	O
20	0.3	4.00	639.5	70.00	0.454	70	31.81	70.00	0.66	Methyl-3 tans Pentene-2	6	O
21	0.175	4.08	642.7	71.28	0.257	62.00	15.95	71.3	0.68	Methyl-3 cyclopentane	6	N
22	0.28	4.60	647.9	79.60	0.316	53	16.78	80.01	0.884	benzène	6	A
23	0.082	4.68	651.4	80.88	0.103	63	6.51	81.00	0.793	cyclohexane	6	N
24	0.082	4.72	652.4	81.52	0.123	87.10	10.78	81.7	0.662	Dimethyl4-4 Pentene-1	7	O
25	0.51	4.88	653.8	84.08	0.734	99.30	72.97	84.28	0.694	2,3-dimethyl pentene-1	7	O
26	0.14	4.92	660.5	84.72	0.202	70	14.20	85.2	0.69	5methyl-1hexene	7	O
27	1.05	5.08	668.52	87.28	1.532	70	107.3	87.3	0.685	Dimethyl 1,5 Cyclopentane	7	N
28	0.175	5.24	673.8	89.84	---	44	---	90.04	0.675	2-methyl hexane	7	P
29	0.14	5.48	683.8	93.68	0.2	54.50	10.94	93.64	0.697	1-heptène	7	O
30	0.24	5.68	690.08	96.88	0.333	95	31.66	96.02	0.72	3-ethyl-2pentene	7	O
31	0.14	5.88	710.7	100.08	0.179	74.8	13.42	100.0	0.78	Methyl cyclohexane	7	N
32	0.36	6.00	715.85	102	0.514	70	36.00	102	0.7	Dimethyl5,5 Hexene-1	8	N
33	0.40	6.16	720.23	104.56	0.56	96	53.78	104	0.714	3,5dimethyl hexene-1	8	N
34	0.25	6.24	731.2	105.84	0.363	93.60	34.06	106	0.687	1,2 dimethyl cyclopentane	8	N
35	0.98	6.6	735.8	111.6	1.359	90	122.3	111.2	0.721	Dimethyl-2,4hexene	8	O
36	0.56	6.64	742.7	112.24	0.646	111.7	72.14	110.6	0.867	toluène	7	A
37	1.45	6.84	760.10	115.44	2.095	103	215.8	114.7	0.692	2,3,3 trimethyl pentane	8	P
38	0.54	7.08	776.80	119.28	0.671	102	68.50	119.0	0.804	3,3 dimethyl cyclohexene	8	O
39	0.38	7.24	784.5	121.84	0.543	34.70	18.86	121.6	0.699	Octene-1	8	O
40	0.16	7.32	789.4	123.18	0.228	80	18.31	122.9	0.699	Trans-3 octene	8	O
41	0.3	7.40	793.30	124.44	0.403	78	31.45	124.0	0.744	2,6 octadiene	8	O
42	0.23	7.44	807.30	125.04	0.329	80	26.32		0.699	Cis-2 octene	8	O

43	0.35	7.56	809.6	126.96	0.435	71.07	31.25	127.0	0.803	1,3dimethyl cyclohexene	8	O
44	0.37	7.64	812.30	128.24	0.538	85	45.77	128.0	0.687	Methyl-1 cis-1 Ethyl-2 cyclopentane	8	N
45	0.51	7.80	818.1	130.8	0.73	112	81.83	130.5	0.698	Trimethyl2,3,5 hexane	8	P
46	0.34	7.84	822.90	131.44	0.47	112	52.74	131.3	0.722	Trimethyl 2,3,5 hexane	9	P
47	0.22	8.20	840.29	137.20	0.267	95	25.42	137	0.822	1-ethyl cyclohexene	8	O
48	0.29	8.24	847.5	13708	0.337	116	39.11	137.0	0.86	p-xylene	8	A
49	0.3	8.32	855.2	139.12	0.348	116	40.27	139.1	0.864	m-xylene	8	A
50	0.3	8.4	858.6	140.4	0.405	105	42.56	140.4	0.74	Methyl-3 ethyl-4 hexane	9	P
51	2.66	8.52	864.6	142.32	3.69	87	321.4	142.4	0.720	Methyl-4 octane	9	P
52	0.42	8.60	874.6	143.60	0.610	32	19.53	143.5	0.688	Methyl-2 octane	9	P
53	0.68	8.68	896.7	144.88	0.944	85	80.27	144.5	0.72	nonene	9	O
54	0.42	8.72	917.92	145.52	0.525	75	39.37	145.2	0.8	1,1,2trimethyl cyclohexane	9	O
55	0.42	8.92	921.6	148.72	0.601	90	54.15	149	0.698	Trimethyl 2,2,5 heptane	10	P
56	0.62	9.12	925.1	151.92	0.696	107	74.54	152	0.89	Isopropyl benzène	9	A
57	0.42	9.24	930.4	153.84	0.601	98	58.96	153.5	0.698	2,5 dimethyl 3ethyl hexane	10	P
58	1.85	9.36	936.4	155.76	0.789	90	71.01	156.5	0.741	Trimethyl2,4,5 heptane	10	P
59	0.85	9.48	939.8	157.68	1.219	90	109.75	158	0.697	Trimethyl3,3,5 heptane	10	P
60	0.32	9.64	940.9	160.24	0.44	80	35.21	160.4	0.727	2,6dimethyl octane	10	P
61	0.96	9.72	942.4	161.52	1.11	103	114.44	161.3	0.864	Methyl-1 ethyl-3 Benzène	9	A
62	2.83	9.88	954.6	164.08	3.179	125	397.47	163.8	0.89	Trimethyl 1,3,5 Benzène	9	A
63	0.31	10.08	964.8	167.28	0.348	106	36.92	166	0.89	Ethyl-1 methyl-3 Benzène	9	A
64	1.13	10.12	969.12	169.84	1.27	97.70	124.04	169.2	0.89	Ethyle benzène	8	A
65	0.36	10.24	972.8	170.48	0.404	97	39.23	169.9	0.89	Methyl-1 ethyl-4 benzène	10	A
66	0.38	10.36	1000	174.32	0.5	0	0	174.1	0.76	n-decane	10	P
67	0.78	10.6	1005.8	176.24	0.876	101	88.516	176.0	0.89	Methyl-1 isopropyl - 4 benzène	10	A
68	0.95	10.76	1019.4	178.16	1.06	100.3	107.06	178.4	0.89	Tetramethyl1,2,4,5 benzène	10	A
69	1.19	10.88	1064.8	180.08	1.377	100	137.73	180.2	0.864	Methyl-1 isopropyl-2 benzène	10	A
70	2.83	11.08	1075.8	183.28		101	---	183.7	0.862	Butyle benzène	11	A
71	0.58	12.2	1130.2	201.20	0.659	100	65.98	201.5	0.879	Amyl cyclohexane	11	N
72	1.07	12.24	1132.8	201.84	1.42	-	-	201.8	0.75	Dimethyl 2,3 nonane	11	P
72	0.93	12.28	1134.6	202.48	1.165	-	-	202.5	0.798	Methyl-4 decane	11	P
74	0.79	12.49	1142.5	205.04	0.902	102	92.09	205.0	0.875	1,2,3,4tetramethyl benzène	11	A
75	1.13	12.60	1155.8	207.60	1.27	100	127	207.5	0.89	1,3dimethyl-4 propyl benzène	11	A
76	1.41	12.68	1164.8	208.88	1.421	103.5	147.11	209	0.892	Methyl-7 indene	12	A
77	0.62	13.08	1195.2	215.28	0.696	98	68.27	215.3	0.89	Triethyl1,3,5 benzène	12	A
78	0.6	13.16	1200	216.5	0.674	-	-	216.0	0.89	n-dodecane	12	P

Résultats de Cracking du gas-oil (KBA ϕ 4mm) :

N° Pic	%mass	Tr(mn)	Ik	Tebk	Vi	Noi	Vi*Noi	Teb (°c)	d	Identification	nc	Nat Ch.
1	0.331	2.08	510.10	36.4	0.533	61.70	32.94	36.064	0.62	n-pentane	5	P
2	0.305	2.2	515.1	38.5	0.46	97.3	44.82	38.56	0.662	2methyl butene-2	5	O
3	0.382	2.40	540.3	42.0	0.565	104	58.76	42.02	0.676	1-trans 3pentadiene	5	O
4	1.54	2.52	550.50	44.10	2.27	62	140.82	44.3	0.678	Cyclopentane	6	N
5	0.509	2.56	565.60	44.80	0.776	90	76.82	45.2	0.656	Pentadiene (1,3)E	5	O
6	0.178	2.64	640.3	46.20	0.27	90	24.42	46	0.656	Pentadiene (1,3)Z	6	O
7	0.28	2.84	652.52	49.7	0.43	92	39.69	49.731	0.649	Dimethyl 2-2 Butane	6	O
8	0.29	3.08	662.3	53.9	0.42	101.3	43.015	54	0.69	Methyl4 Pentene-1	6	O
9	0.33	3.24	670.8	56.7	0.51	70	35.7	56.37	0.649	4-methyl cis 2-pentene	6	O
10	0.879	3.28	560.5	57.40	1.348	92	124.01	57.7	0.652	2,3dimethyl butane	6	P
11	0.586	3.4	574.3	59.5	0.872	104	90.68	59.20	0.672	1,4pentadiene	5	O
12	0.254	3.44	585.6	60.20	0.39	70	27.7	60.261	0.642	Methyl-2 pentane	6	P
13	0.114	3.64	596.5	63.7	0.168	87	14.62	64	0.678	hexène	6	O
14	0.101	3.72	610.10	65.10	0.15	87.05	13.122	65.5	0.67	Ethyl-2 butene	6	O
15	0.1	3.80	625.4	66.50	0.145	90.20	13.3	66.8	0.678	Cis 3hexene	6	O
16	0.063	3.84	630.8	67.20	0.09	90.4	8.4	67.87	0.678	Trans-2 hexene	6	O
17	0.203	3.92	635.4	68.60	0.29	87	26.04	68.7	0.678	n-hexane	6	P
18	0.114	4.00	639.5	70.00	0.172	70	12.09	70.00	0.66	3-methyl trans-pentene-2	6	O
19	0.14	4.08	642.7	71.28	0.20562	62.00	12.76	71.30	0.68	Methyl-3 cyclopentane	6	N
20	0.216	4.20	643.2	73.20	0.326	85	27.72	73.3	0.662	Dimethyl2,3 Butene-2	6	O
21	0.586	4.36	644.2	75.76	0.86	70	60.41	75.80	0.679	Methyl-1 cyclopentane	6	N
22	0.203	4.52	645.8	78.32	0.312	87	27.17	78.50	0.65	Dimethyl3,3 Pentene-1	7	N
23	0.025	4.60	646.5	79.60	0.028	53	1.498	79.60	0.884	benzène	6	A
24	0.114	4.64	647.9	80.24	0.143	63	9.05	80.10	0.826	cyclohexane	6	N
25	0.407	4.72	651.4	81.52	0.61	87.10	53.55	81.20	0.662	Dimethyl4-4 Pentene-1	7	O
26	0.675	4.80	652.4	82.80	0.557	80	44.56	82.80	0.826	cyclohexene	6	N
27	0.65	4.96	660.5	85.36	0.942	70	65.94	85.40	0.69	5 methyl hexene-1	7	O
28	0.127	5.12	668.5	87.92	0.18	70	12.97	88.00	0.685	Dimethyl 1.5 cyclopentane	7	N
29	0.68	5.36	673.8	91.76	1.02	70	71.57	91.76	0.665	3-ethyl pentene-2	9	O

30	0.708	5.56	689	94.96	1.06	70	74.48	95.20	0.665	2-ethyl pentene-1	7	O
31	0.153	5.80	695.4	98.80	0.22	0	0	98.801	0.688	n-heptane	7	P
32	0.293	5.92	710.5	100.7	0.375	74.8	28.09	100.5	0.78	Methyl cyclohexane	7	N
33	0.305	6.04	102.8	102.6	0.43	70	30.45	102.4	0.7	Dimethyl 5,5 Hexene-1	8	O
34	0.203	6.24	733.2	105.84	0.3	93.6	28.02	105.84	0.687	1,2dimethyl cyclopentane	8	N
35	0.828	6.48	735.3	109.68	1.22	65.1	79.48	109.0	0.678	Dimethyl2,5 hexane	8	P
36	0.7	6.56	760.10	110.9	0.803	111.7	89.77	111.2	0.871	toluene	7	A
37	1.24	6.76	773.8	114.16	1.88	103	194.10	114.7	0.658	Trimethyl 2,3,3 pentane	8	P
38	0.496	6.96	760.10	117	0.716	86	61.64	117.4	0.692	Methyl-4 heptene	8	O
39	0.344	7.16	773.4	120.56	0.44	71.7	31.62	119.00	0.78	Dimethyl 1,3 cyclohexane	8	N
40	0.165	7.24	784.5	121.84	0.236	34.7	8.19	121.6	0.699	Octene-1	8	O
41	0.293	7.28	789.4	122.48	0.418	78	32.64	122	0.7	2,6 octadiene	8	O
42	0.229	7.32	791.20	123.12	0.32	80	26.208	122.9	0.699	Trans-3 octene	8	O
43	0.331	7.44	807.3	125.0	0.473	80	37.88	125	0.699	Cis-2 octene	8	O
44	0.344	7.52	808.2	126.321	0.505	---	---	126	0.68	n-octane	8	P
45	0.203	7.6	809.6	127.6	0.25	71.7	18.35	127	0.79	1,3dimethyl cyclohexene	8	N
46	0.484	7.68	812.3	128.8	0.70	85	59.88	128	0.687	Methyl-1 cis Ethyl2 cyclopentane	8	N
47	0.344	7.72	818.10	129.5	0.435	71.7	31.22	130	0.79	1cis 2 dimethyl cyclohexane	8	N
48	0.395	7.8	818.50	130.8	0.566	112	63.38	130.5	0.698	Trimethyl2,3,5 hexane	8	P
49	0.458	7.88	821.0	132.08	0.657	75	49.28	132	0.697	Dimethyl2,2 heptane	9	P
50	0.254	8.08	825.8	135.28	0.36	102.7	37.37	135.4	0.698	Trimethyl2,2,3 hexane	9	P
51	0.586	8.16	839.6	136.5	0.672	108	72.66	136.7	0.871	Ethyle benzene	8	A
52	0.318	8.24	845.10	137.8	0.37	116	42.89	138	0.86	p-xylene	8	A
53	2.62	8.36	855.20	139.76	3.04	116.20	354.00	139	0.86	m-xylene	8	A
54	0.407	8.48	859.1	141.6	0.58	60	35.391	141.5	0.69	4-ethyl heptane	8	P
55	0.688	8.52	864.6	142.32	0.987	32	31.58	142	0.697	Methyl-4 octane	9	P
56	0.42	8.56	873.6	142.96	0.591	110	65.07	142.7	0.71	2,6dimethyl heptadiene	9	O
57	0.446	8.60	874.5	143.6	0.648	32	20.73	143.8	0.688	Methyl-2 octane	9	P
58	0.242	8.68	896.7	144.8	0.336	85	28.57	145	0.72	nonene	9	O
59	0.63	8.88	919.60	148	0.91	90	82.13	148	0.698	Trimethyl2,2,5 heptane	10	P
60	0.712	8.96	921.2	149.3	1.02	90	91.93	149.5	0.698	Trimethyl1,2,6 heptane	10	P
61	0.7	9.12	925.10	151.92	0.786	107	84.15	152.2	0.89	Isopropyl benzene	9	A
62	0.688	9.24	930.9	153.84	0.985	98	56.6	153.6	0.698	2,5 dimethyl 3ethyl hexane	10	P
63	0.84	9.32	936.8	155.12	1.2	90	108.59	155.2	0.697	Trimethyl2,4,5 heptane	10	P
64	0.382	9.48	938.6	157.12	0.548	90	49.32	157.2	0.697	Trimethyl3,3,5 heptane	10	P
65	0.99	9.56	940.6	158.96	1.41	103.5	146.79	159.1	0.698	2,2,3,5tetramethyl hexane	10	P
66	3.09	9.76	941.6	162.16	3.568	106	378.22	162	0.866	Methyl-1 ethyl-4 benzene	9	A
67	0.382	9.84	954.6	163.44	0.548	34.20	18.74	163.5	0.697	Dimethyl3,4	10	P

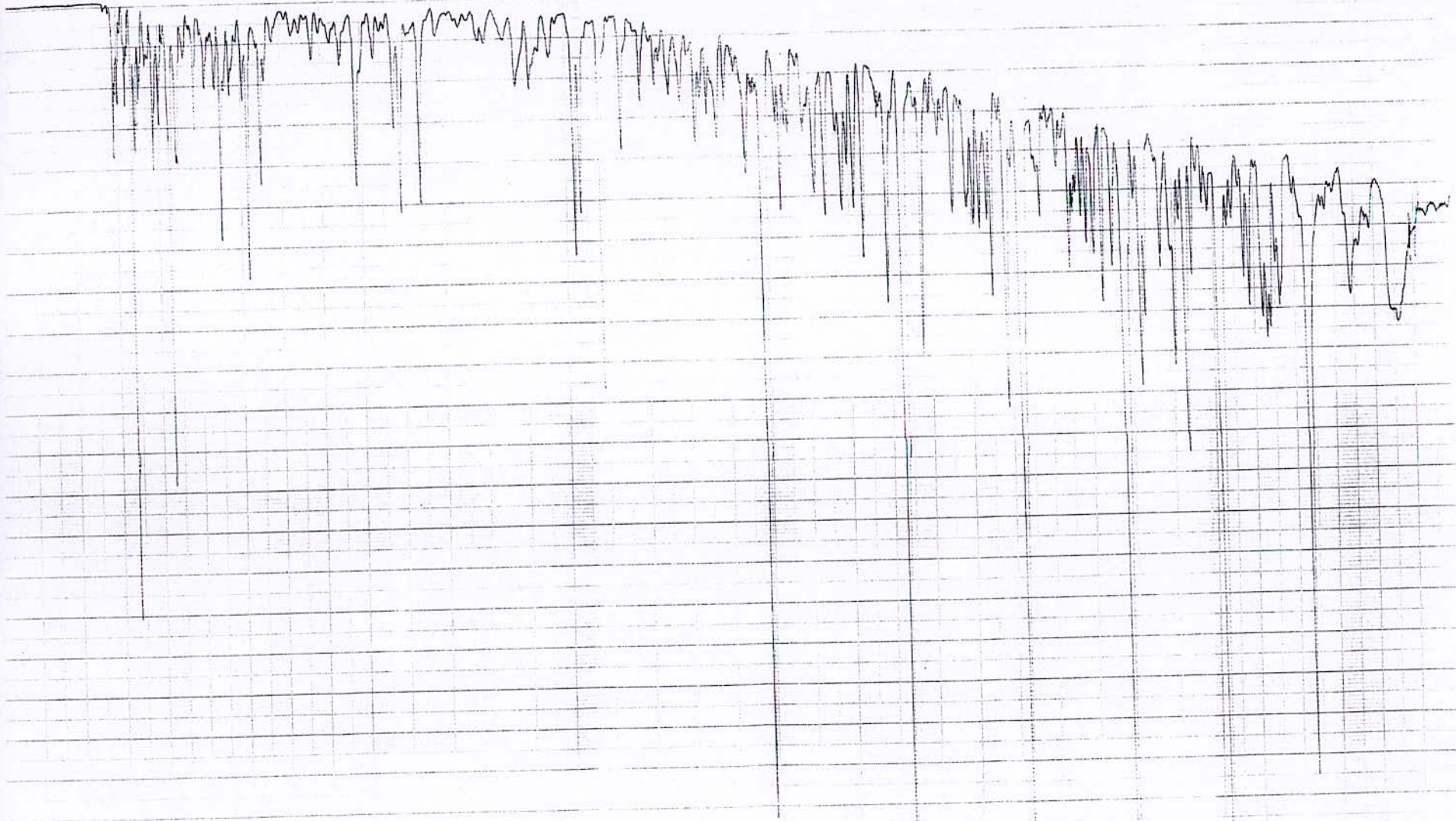
										octane		
68	1.159	9.92	964.8	164.72	1.302	125	162.78	164.8	0.89	Trimethyl 1,3,5 benzène	9	A
69	0.39	10.0	968.2	166	0.43	106	46.45	166.2	0.89	Ethyl-1 methyl-3 benzène	9	A
70	0.71	10.2	972.8	169.20	0.79	105.3	84	168.8	0.89	Trimethyl 1,2,4 Benzène	9	A
71	0.39	10.24	999.20	169	0.443	97.7	43.36	169.2	0.89	Ethyle benzène	8	A
72	0.75	10.44	1002.4	173.04	0.84	104.4	87.97	173	0.89	Sec butyle benzène	10	A
73	0.764	10.48	1003.1	173.68	1.00	--	---	173.6	0.75	n-decane	10	P
74	0.42	10.68	1005.8	176.88	0.47	101	47.66	176.88	0.89	1Methyl 4-Isopropyl benzène	10	A
75	1.32	10.76	1009.1	178.16	1.76	102	180.20	178.01	0.75	cyclononane	9	N
76	0.57	10.8	1024	178.8	0.64	100	64.04	178.8	0.89	Methyl-1 2-Isopropyl benzène	10	A
77	3.09	10.92	1064	180.72	3.57	100.3	358.71	180.5	0.864	Tetramethyl1,2,4,5 benzène	10	A
78	0.54	11	1075.7	182	0.615	112.10	69.02	182.2	0.89	Methyl-1propyl-3 benzène	10	A
79	0.726	11.08	1076.2	183.28	0.815	---	--	183.3	0.89	Butyle benzène	10	A
80	0.42	11.12	1078.2	183.9	0.471	--	--	184	0.89	1,4diethylbenzene	10	A
81	0.458	11.16	1082.6	184.56	0.538	98	52.8	185.2	0.85	2-decyne	10	O
82	0.57	11.24	1082.8	185.8	0.64	100	64.3	185.78	0.89	Diméthyl 1-4 ethyl 2 benzene	10	A
83	0.89	11.36	1094.1	187.7	1.02	104.4	104.63	187.5	0.89	Dméthyl 1-2 ethyl Benzene	10	A
84	0.71	11.48	1096.6	189.6	0.8	104.4	83.63	190.3	0.89	Dméthyl 1-3 ethyl Benzene	10	A
85	0.66	11.56	1099	190.9	0.74	104.4	85.08	191	0.82	méthyl 1 tertio-butyl benzene	10	A
86	0.72	11.64	1101.8	192.2	0.88	104.4	90.4	192.6	0.82	Cis decaline	11	N
87	0.81	11.72	1106.1	193.5	0.91	104.4	95.6	193.7	0.89	Dimethyl1,3 Isopropyl 6benzen	10	A
88	0.85	11.8	1109.2	194.8	0.98	105.5	104.1	195	0.86	1,2,3,5tetramethyl benzene	11	A
89	1.06	11.92	1112	196.7	1.35	102.2	138	196.8	0.78	Methyl-1butyl-3 Cyclohexane	10	N
90	0.89	12	1115	198	1	-	-	198	0.89	Methyl-1diethyl3, Benzene	11	A
91	3.1	12.12	1120.5	200	3.49	90	314.4	200.01	0.89	Methyl-1 ter butyl Benzene	11	A
92	0.67	12.16	1128.2	200.5	0.85	102	87.15	200.5	0.79	Anyl cyclohexane	11	N
93	1.27	12.24	1130	201.8	1.46	-	-	201.3	0.75	Dimethyl2,3 Nonane	10	P
94	1.05	12.28	1134.5	202.4	1.31	-	-	202.5	0.79	Methyl-4 decane	11	P
95	1.49	12.6	1163.6	207.6	1.67	100	167.4	207.8	0.89	Tetraline	11	A
96	0.93	12.64	1165	208.2	-	103.5	-	208.3	-	Methyl-7 indene		
97	0.77	12.96	1174.2	213.3	0.86	80	68.82	213.7	0.895	Dodecene	12	O
98	0.93	13.08	1195	215.2	1.04	98	102.4	215.4	0.89	Triethyl1,3,5 benzene	12	A
99	1.01	13.16	1200	216.5	1.13	0	0	216.00	0.89	n-dodecane	12	P
100	1.05	13.28	1207.2	218.4	1.04	107	111.23	218.5	1.01	Triethyl1,2,4 Benzene	12	A

ERRATUM

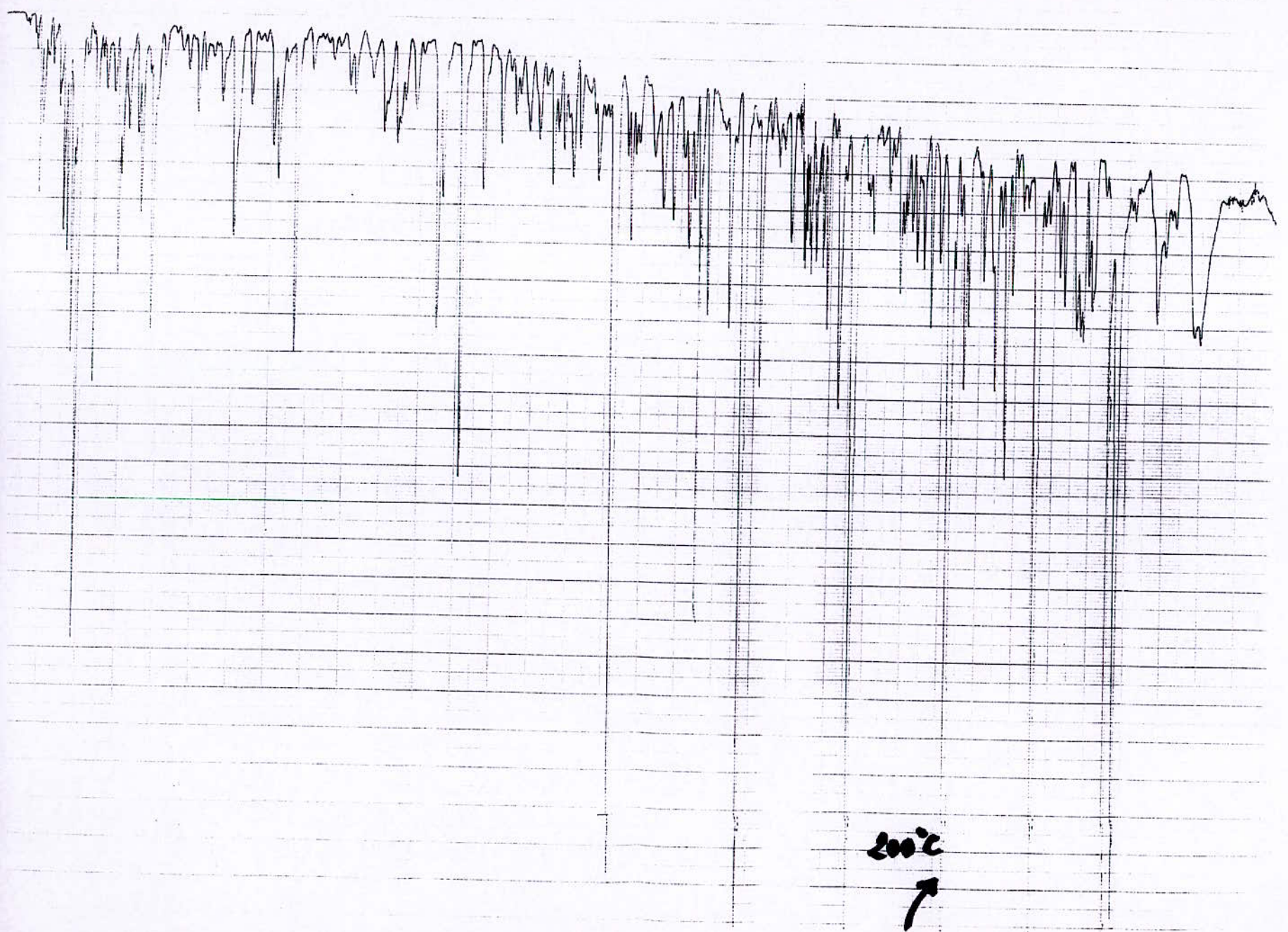
Lors de la saisie de notre mémoire, plusieurs incorrections se sont introduites, nous vous prions de nous excuser, et d'en prendre note :

page	Erreurs	Correction
44	Pas de nom de figure	Figure VII.4 (a) et (b)
5	$K_s, A_s \ll K_c$	$K_s * A_s \gg K_c$
5	$K_s, A_s \gg K_c$	$K_s * A_s \ll K_c$
35	2.5 mm	2.5 cm
48	$n = m +$	$n = m + p$
65	$\Delta G = 18,000 - 34T$	$\Delta G = 18000 - 34T$
65	$\Delta G = 30,000 - 34T$	$\Delta G = 30000 - 34T$
65	$\Delta G = -19,000 + 34T$	$\Delta G = -19000 + 34T$
Annexe III	Résultats de cracking du toluène (KBA ϕ 1mm)	Résultats de cracking du gas-oil (KBA ϕ 1mm)

Gas-oil (KBA $\Phi 4$ mm)



Root 7



200°C
↑