

13/98

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

**FILIERE GENIE- CHIMIQUE**

**THEME**

**Elaboration de catalyseurs à base de charbon  
actif provenant de grignon d'olive.  
Applications au cracking catalytique des  
hydrocarbures et du Gas-Oil**

**Proposé par**  
Mr F. AIOUACHE  
Mme S. HADDOUM

**Etudié par**  
H. KADER  
S. KHERROUBI

**Dirigé par :**  
Pr C.E CHITOUR  
Mr F. AIOUACHE  
Mme S-HADDOUM

PROMOTION 1998

## DÉDICACE

À MA TRÈS CHERE MÈRE  
À MON CHERE PÈRE  
À MES FRÈRES ET SOEURS  
À TOUTE MA FAMILLE  
À TOUT MES MEILLEURS AMIS(ES)  
À TOUT CEUX QUI ME SONT CHERS  
FOR YOU

HASSANE

À MA TRÈS CHÈRE MÈRE  
À MON PÈRE  
À LA MÉMOIRE DE MON FRÈRE QUI A  
SACRIFIÉ SA VIE POUR L'ALGERIE.  
À MES CHÈRES FRÈRES ET SŒURS  
À MES AMIS

SEDDIK

# Remerciement



Le présent travail a été effectuée au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département de génie chimique de l'école nationale polytechnique sous la direction du professeur C.E CHITOUR qui nous adressons nos sincères remerciement pour avoir dirigé ce travail . nous tenons a exprimé nos gratitude à monsieur à F.AIOUACHE pour sa disponibilité et son aide précieuse.

Nous tenons a remercier madame S.HADDOUM pour l'aide qu'elle nous a fourni et pour ses orientations et ses conseils tout au long de la réalisation de ce travail .

Nos remerciements s'adressent également à : Mme A .MEFTI pour avoir accepté de faire l'honneur de présider notre jury.

Nos remerciements s'adressent également à : AHMED ZAID Pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

Par ailleurs , nous tenons à remercier monsieur K.BENMAZA et monsieur N.DEBIANE et étudiantes F.GHERBI et F.MAHFOUF de BAB .EZZOUAR pour les efforts qu'ils ont fournis .

Que nos amis et nos camarades de la promotion qui nous ont soutenu tout au long de ce travail trouvent ici l'expression de nos sincère amitié.

## Ecole Nationale Polytechnique

- \* ملخص العمل الذي قمنا به يهدف إلى الحصول على حفازات بقاءة الفحم المنزلة، الفعول المشرب بالنيكل والحديد.
- \* لقد أجرينا بعض الميزانن التجريبية كما دبرنا التحفيزات
- \* انتقلنا بعد ذلك إلى التكليس الحفاز للجرانيت النواتج من زيت الغاز بهدف اختيار احسن حفاز.

### RESUME

Le travail a concerné l'élaboration des catalyseurs à base de charbon actif, Carbonisés et activés physiquement et imprégnés aux sels précurseurs de nickel et de fer.

La caractérisation physico - chimique des catalyseurs a été effectuée.

Des tests de cracking des molécules sondes et de gas-oil ont été menés pour la recherche du meilleurs catalyseur.

### ABSTRACT

In our work, we have elaborated some support based on actif coal. chemical treatment and incorporation of metal such nickel and iron have been realised for our supports.

Some test of catalytic cracking of models molecules and of gas-oil was led, for the reseach of best catalyst.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# SOMMAIRE

# SOMMAIRE

Introduction : ..... 1

Partie théorique :



## Chapitre I : généralités sur les catalyseurs et les catalyses.

I.1- Introduction.....	2
I.2- Mécanisme de la catalyse hétérogène.....	4
I.3- Classification des catalyseurs.....	4
I.4- Technique et méthode de fabrications.....	7
I.5- Propriétés et caractéristiques d'un catalyseur.....	8
I.6- Application de la Catalyse .....	9

## Chapitre II : masse catalytique.

II.1-Introduction.....	10
II.2-charbons actifs.....	10
II.3-différents types de charbons.....	11
II.4-particularité des charbons actifs.....	11
II.5-regénération du charbon actif.....	11
II.6-utilisation des charbons actifs.....	12

## Chapitre III : Cracking catalytique.

III.1- Définition.....	13
III.2-Reactions de craquage des différents Types d'hydrocarbures .....	13
III.3-Données thermodynamique.....	15
III.4-Les procédés industriels de cracking catalytique.....	16
III.5-Variables opératoires.....	18
III.6-Cracking du gas-oil.....	20
III.7-desactivation du catalyseurs par depot de coke.....	21
III.8-origine du coke.....	23

## Partie expérimentale

### Chapitre I : préparation des catalyseurs

Introduction.....	24
I.1-charbons actifs.....	25
I.1.1-preparations de l'échantillon.....	25
I.1.2-carbonisation.....	25
I.1.3-activation physique.....	27
I.1.4-activation par échange cationique.....	28
I.1.5-Elaborations des catalyseurs.....	29
I.2-bentonite et le kieselguhr.....	30

## Chapitre II : Caractérisation des catalyseurs

II.1-Mesure de surface spécifique.....	33
II.2-mesure du taux d'imprégnation.....	34
II.3-reactivite.....	36
II.4-proprietes physiques.....	37

## Chapitre III : Cracking catalytique des molécule sondes

III.1- description de l'appareillage.....	38
III.1.1-Mode opératoire.....	40
III.1.2-Remplissage du réacteurs.....	40
III.1.3-conditions opératoires.....	41
III.2-cracking des molécules sondes.....	41
III.2.1-cracking de l'heptane.....	41
III.2.2-cracking du cyclohexane.....	41
III.2.3-cracking du toluène.....	43
III.3-Conclusion.....	45

## Chapitre IV : cracking catalytique du gas-oil

Introduction :

IV.1-Characterisation de la charge.....	46
IV.2-Distillation ASTM du gas-oil.....	47
IV.3-Cracking catalytique de gas-oil en présence de charbon actif.....	47
IV.4-Cracking catalytique du gas-oil en présence de bentonite et kieselguhr.....	51
IV-5-Comparaison.....	52
<b>Conclusion</b> .....	57

# INTRODUCTION



## Introduction générale

En Algérie, la demande en essence devient de plus en plus important . Afin de satisfaire cette demande, on procède au craquage catalytique des coupes lourdes issues de la distillation du brut.

La valorisation de la fraction pétrolière gas-oil , utilisée comme carburant pour les moteurs diesel et comme combustible, permet d'obtenir des quantités supplémentaires d'essence à haut indice d'octane, par le biais de la réalisation du cracking catalytique et ce en présence de catalyseurs élaborés à base de matières premières algériennes.

Notre travail entre dans le cadre des activités du laboratoire de valorisation des énergies fossiles de l'ENP et consiste à valoriser la fraction lourde (gas-oil) pour cela nous procédons au craquage de celle-ci afin d'obtenir des essences à haut NO et ce en présence de catalyseurs à base de charbon actif, de bentonite et de kieselguhr.

La première partie de cette étude a été consacrée à la préparation du charbon actif en utilisant comme matière première les grignons d'olives lesquels sont lavés, carbonisés puis activés avant d'être imprégnés par des sels précurseurs (Fe,Ni).

Les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs ont été déterminées par différentes méthodes.

Dans la deuxième partie, des tests de molécules sondes (heptane, toluène, cyclohexane) sont utilisés afin de simuler leurs comportements à une fraction pétrolière et de voir l'activité des catalyseurs mis en œuvre à base de charbon actif et les comparés avec les catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr ( dont la composition massique est de 80/20 ) afin de pouvoir en sélectionner le ou les meilleurs.

# PARTIE THEORIQUE

## **CHAPITRE I**

# **CATALYSE ET CATALYSEURS**

## I.1- INTRODUCTION :

Un catalyseur vient du mot catalyse qui signifie en grec, détruire . Les catalyseurs sont des substances qui par leur seule présence et sans prendre part aux réactions les accélèrent .

Les anciens utilisent l'action catalyse sans comprendre le phénomène . depuis toujours les hommes utilisaient les ferments pour changer l'Alcool en Acide Acétique .

Toutes les réactions catalysées doivent être possible spontanément c'est à dire que l'énergie libre de la réaction est négative , le catalyseur accélère l'établissement d'un équilibre , qui sans lui se fait à une vitesse lente [21] contrairement à un processus non catalysé , les réactifs en présence du catalyseur empruntent un chemin réactionnel spécifique à la nature de ce catalyseur , comme le montre la figure( I-1)

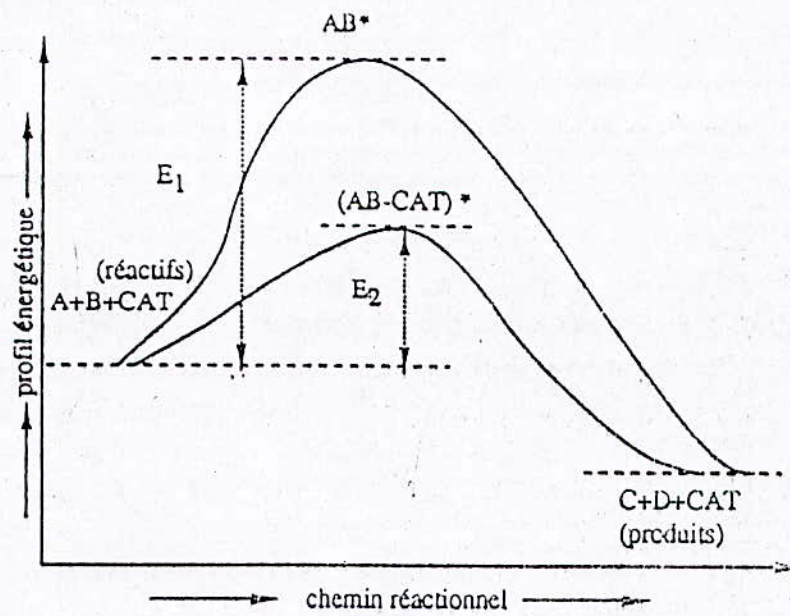


Figure 1.1 Schéma réactionnel du profil énergétique

Le chemin est souvent plus complexe que celui suivi par les réactifs en l'absence de catalyseur, le nombre d'étapes intermédiaires est plus élevé en présence du catalyseur, mais les hauteurs d'énergie de ces étapes individuelles sont toutes inférieures à celles des étapes intermédiaire d'une même réaction globale non catalysée.

Un catalyseur influe seulement sur la constante de vitesse en diminuant l'énergie d'activation mais il n'a aucun effet sur la constante d'équilibre d'une réaction [21].

## **I.2- Mécanisme de la catalyse hétérogène**

En catalyse hétérogène le catalyseur appartient à une phase distincte de celle où se produit la réaction. Généralement un solide divisé (grains fins ou solide poreux) et un fluide qui sert de réservoir à molécule de réactifs et produits [22].

Dans une réaction catalytique homogène, le catalyseur et les réactifs (produits) appartiennent à une même phase.

En catalyse hétérogène on considère que le mécanisme élémentaire se déroule en cinq étapes consécutives qui sont :

- 1- Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur
- 2- L'adsorption chimique d'un ou plusieurs réactifs vers la surface du catalyseur
- 3- Réaction chimique entre les molécules adsorbées
- 4- La désorption des produits de la réaction
- 5- La diffusion des produits formés loin de la surface du catalyseur

Les étapes 1 et 5 sont des processus physiques de transfert de matière vers le grain du catalyseur et à l'intérieur de ce grain, les étapes 2,3 et 4 sont des phénomènes chimiques et sont régis par la cinétique chimique [23]

## **I.3- Classification des Catalyseurs :**

Il est de règle de diviser les masses de contact en deux grandes familles, les catalyseurs métalliques dont la phase active est un métal et les autres catalyseurs dont la phase active est le plus souvent un oxyde ou une combinaison d'oxydes et plus rarement de sulfures. L'intérêt accordé aux propriétés électroniques des phases actives a conduit plus souvent à classer les masses de contact en trois groupes [23]

- Les catalyseurs métalliques (conducteur)
- Les catalyseurs semi-conducteurs
- Les catalyseurs isolants

### **a- Les catalyseurs métalliques :**

Les métaux forment des solides cristallisés composés d'atomes identiques assemblés en structure compacte, il paraît bien établi que l'activité catalytique des métaux est liée à l'existence d'une bande de valence complexe formée d'une bande étroite et deux d'une bande large peu dense et à moitié remplie [23].

Dans le tableau périodique les métaux d'usage courant en catalyse sont ceux des 4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> périodes de transitions et quelques métaux IB limitrophes les plus utilisés sont les triades du groupe VIII, comme le tableau suivant :

	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A			IB
4 <sup>ème</sup> période	SC	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5 <sup>ème</sup> période	Y	Zr	Nb	M	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6 <sup>ème</sup> période	La	Hf	Ta	W	Ra	Os	Ir	Pt	Au

Tableau III-1 principaux métaux catalyseurs dans la classification périodique des éléments

### b- Les catalyseurs semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se présentent comme un vaste groupe de solides qui occupent une position intermédiaire entre les métaux et les diélectriques. [ 23 ]

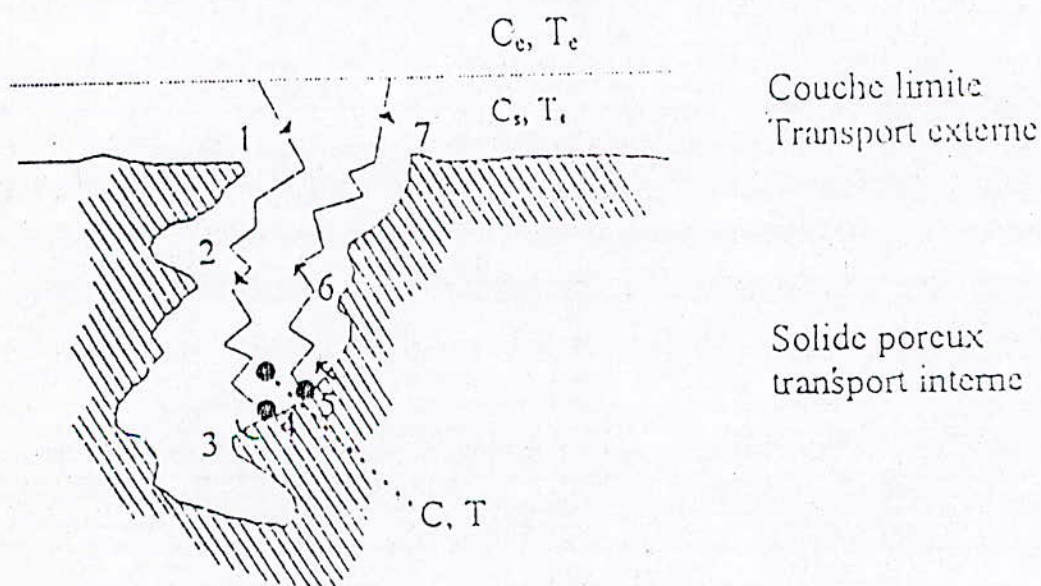


Figure (I.2) Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène [ 3 ]

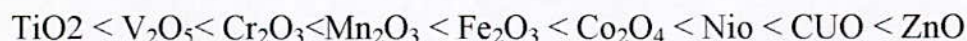
## Les étapes des réactions catalytiques hétérogène

- 1,7 : transport externe
- 2,6 : transport interne
- 3,5 : adsorption / désorption
- 4 : réaction

### Concentration et température dans le fluide :

- $C_e, T_e$  au sein du fluide interfaciale
- $C_s, T_s$  à l'embouchure des pores , à la surface extérieur du solide
- $C, T$  dans le pore au point ou à lieu la réaction .

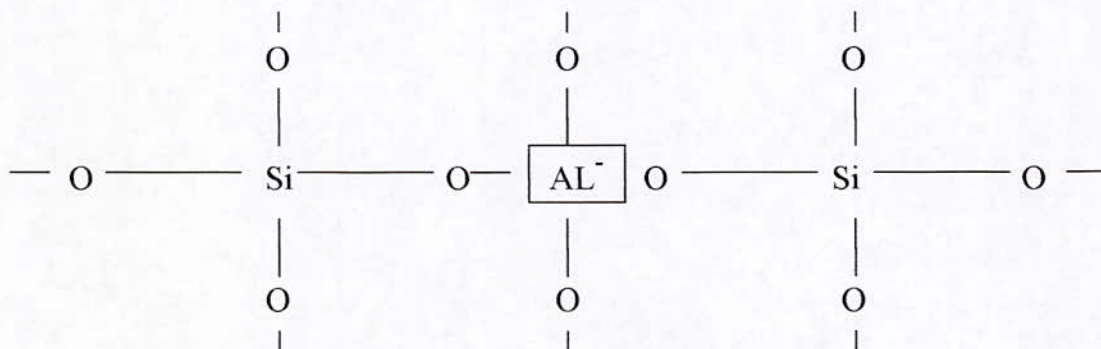
Les constituants chimiques principaux d'une phase semi-conductrice n'est plus un élément mais une combinaison de deux éléments au moins le plus souvent des oxydes des métaux de transition (  $NiO, ZnO$  ) qui permettent plusieurs degrés d'oxydations stables et dont le spectre d'activité est le suivant



Les catalyseurs présentent la même spécificité que les métaux mais moins actifs, c'est la raison pour laquelle, ils travaillent à une température élevée [ 23].

### c- Les catalyseurs isolants :

Les catalyseurs du type <sup>et</sup>acide-base sont de point de vue électrique des isolants, qui ne peuvent pas agir par un mécanisme sensible aux semi-conducteurs dans le tableau périodique ce sont les oxydes solides de métaux IA , IIA et des métaux et métalloïdes II B , III B , V B légers , les oxydes des premières sont basiques, ceux des seconds sont acides, ils catalysent les mêmes réactions que les acides et bases en solution , leur préparation comporte souvent l'introduction de promoteur ou d'impureté capable de créer des centres actifs superficiels , leurs propriétés s'expliquent par l'existence donc à la surface de centre actifs acides au sens de BRONSTED ou de LEWIS . Ainsi l'alumine est acidifiée par traitement à l'Acide Fluorhydrique ou incorporée dans un gel de silice d'Alumine Coprecipités , nous obtenons une formule du type :



Cette substitution n'est possible que si Al prend une charge négative , ce centre négatif peut s'associer un cation monovalent ou à un proton ( Acide de Bronsted ) [ 21 ]



## **I-4 – Technique et méthode de fabrication des catalyseurs :**

### **1-4-1 TECHNIQUE**

#### **a) Les supports :**

Lorsque la phase active ne possède pas des qualités mécaniques de résistance à l'écrasement ou au frottement on la déplace sur un support pour une masse de contact, il faut observer un rapport entre les dimensions des pores et le libre parcours moyen des gaz, la plus ou moins grande diffusion dans les pores fait varier la sélectivité du catalyseur suivant leur diamètre.

#### **b) Les promoteurs :**

Les promoteurs augmentent soit l'activité, soit la sélectivité, soit la durée de vie du catalyseur, on la divise en deux classes :

- 1- Les texturaux : qui n'agissent pas sur l'activité intrinsèque mais favorisent l'apparition de faces cristallisées activées et permettent d'obtenir des solides possédant une grande aire spécifique.
- 2- Les promoteurs structuraux agissent directement sur l'activité intrinsèque en modifiant la structure électrique du catalyseur, ils créent des centres actifs normaux.

#### **c) Les poisons des catalyseurs :**

Dans l'industrie la combustion de l'ammoniac sur le platine pour obtention de l'acide nitrique donne un rendement de 93,8%, une addition d'hydrogène phosphoré fait tomber le rendement à 71,5%, on dit que l'hydrogène phosphoré est un poison. Il semble que la vitesse d'empoisonnement soit fonction de l'encombrement stérique de la molécule poison, les poisons les plus connus sont les métalloïdes et les métaux.

L'acidité du catalyseur change avec le temps, quand l'activité tombe lentement on dit que le catalyseur est fatigué, si l'activité tombe brusquement on dit que le catalyseur est empoisonné.

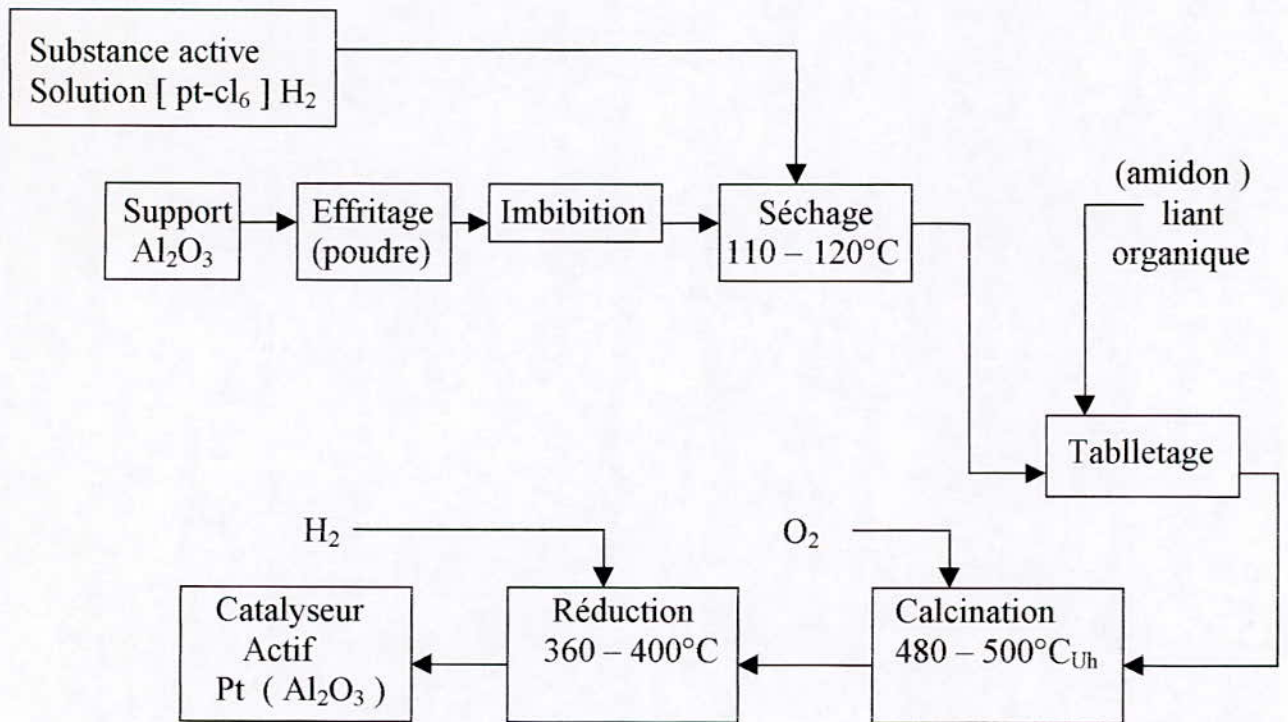
### **I-4-2- METHODES :**

La plupart des solides utilisés dans l'industrie sont constitués par plusieurs composants, la substance active, le promoteur, le support, dans la plupart des cas les catalyseurs solides s'obtiennent par les méthodes suivantes :

- par voie sèche ( calcination ) .
- par voie humide ( précipitation et la co-précipitation ) .
- par dissolution .
- méthodes spécifiques de préparation des catalyseurs colloïdaux

On donne par exemple la méthode de préparation du catalyseur par voie sèche par la réaction de type : solide  $\xrightarrow{+}$  solide + gaz on obtient des catalyseurs caractérisés par une grande porosité et une grande surface spécifique, on prépare par cette méthode des oxydes de Nickel de Cobalt, de cuivre de manganèse.

Généralement le schéma de fabrication de catalyseur pour le réforming catalytique avec la composition chimique  $\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$  ( 0,5 pt , 99,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ), l'alumine joue le rôle du support pour le platine qui fait fonction de la substance active [ 1 ]



### 1-5 – Propriétés et caractéristiques d'un catalyseur :

Pour comprendre comment un catalyseur peut avoir telle ou telle action , il est nécessaire de connaître ses propriétés fondamentales . Les propriétés catalytiques d'un catalyseur sont déterminées par sa nature et sont état électrique , les principes directeurs du catalyseurs sont l'activité , la sélectivité et la stabilité .

#### 1- L'activité :

On définit l'activité catalytique comme l'accroissement relatif de la vitesse de réaction elle est proportionnelle à l'augmentation de la constance de vitesse , elle est exprimée de différentes manières dont les plus courantes sont en termes de conversion ( ou taux de conversion ) ou de rendement . L'activité catalytique est liée à la température de réaction, à la nature de cette réaction et  $Q_{cinétique}$  ainsi qu'à la nature de catalyseur utilisé.

#### 2- La sélectivité :

La sélectivité est souvent liée à une notion relative entre les rendements en produits désirés et en produits indésirables , une bonne sélectivité permet d'obtenir de bon rendements du produit désiré en remplissant les réactions parasites concurrents et consécutives.

### 3- Stabilité :

La stabilité traduit l'évolution du catalyseur dans le temps . La stabilité est parfois liée à la sélectivité puisque le dépôt de coke par exemple peut être la conséquence d'une mauvaise orientation des réactions . [ 21 ]

#### \* Critères de sélection d'un catalyseur :

Les principaux critères qui déterminent le choix d'un catalyseur sont les suivants :

- Une bonne activité catalytique ;
- Une bonne sélectivité pour le produit désiré ;
- Une bonne stabilité chimique vis à vis du milieu réactionnel ;
- Une bonne stabilité thermique ;
- Une bonne résistance mécanique ( pour les solides : résistance à l'effritement ou à l'écrasement ) ;
- Possibilité de régénération ( régénérabilité ) ;
- Long durée de vie ( nombre élevé de régénération ) . [23 ]

### I-6 – Application de la catalyse :

#### a) Catalyse dans l'industrie des acides et des engrais :

Les premiers grands succès de la catalyse furent dans le domaines de la fabrication de l'Acide sulfurique , l'acide nitrique et de l'ammoniac.

#### b) Catalyse et industrie du raffinage :

Depuis maintenant près de cinquante ans l'industrie de pétrole a sans cesse fait appel à la catalyse , c'est ainsi que l'obtention des carburants à haut indice d'octane indispensable aux moteurs actuels reposent en grande partie sur deux grands procédés de transformation moléculaire qui utilisent largement la catalyse le cracking catalytique et le reforming catalytique .

#### c) Catalyse et pétrochimie

Certains procédés catalytiques de raffinage peuvent être mis en œuvre pour fournir les produits nécessaires à la pétrochimie c'est le cas par exemple du reforming catalytique, la déshydrogénation catalytique etc ...

## **CHAPITRE II**

### **MASSE CATALYTIQUE**

## CHAPITRE II MASSE CATALYTIQUE

### I - INTRODUCTION

Le rôle des catalyseurs hétérogènes est fondamental dans la fabrication de nombreux composés chimiques, les catalyseurs solides sont des composés minéraux auxquels des modifications judicieuses ont conféré des propriétés catalytiques, dans le domaine de la catalyse hétérogène, les catalyseurs de craquage occupent une place importante, ce type de catalyseur 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 à attrition, stabilité thermique )

Les argiles naturelles activées par des lavages d'acides ont été remplacées par des catalyseurs constitués d'aluminosilicates amorphes, la découverte des zéolites synthétiques ( aluminosilicates cristallisés ) a provoqué un changement dans les catalyseurs utilisés, les industries chimique et pétrochimiques font appel à l'alumine et aux silico-alumine comme catalyseur de support de catalyseurs [ 23 ] .

Plusieurs procédés industriels utilisant des catalyseurs métalliques supportés par le charbon actif, ce dernier a été le sujet d'une attention particulière durant ces dernières années en raison de son Inertie par rapport au conventionnel support d'alumine, il a l'avantage d'une grande flexibilité dans la modification de sa porosité et de sa chimie de surface [ 24 ]

### II-2 – Charbons Actifs :

#### 1- Définition :

Le charbon dans ses différentes formes joue un rôle important dans différentes industries, plusieurs types de charbon industriels sont produits à partir des produits naturels tel que le pétrole, le bois et la biomasse lignocellulosiques par des transformations accompagnées de processus thermiques. Par charbon actif on désigne des charbons ayant subi un traitement dit d'activation leur conférant une grande porosité fine, d'où découlent des propriétés adsorbantes les substance minérales entrant dans la constitution d'un charbon actif sont

(  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  . . . etc )

#### 2- Préparation des charbons actifs :

La fabrication des charbons actifs peut être fait à partir de diverses matières premières dont l'origine et soit animale, soit végétale, et selon deux types de procédés d'activation, l'activation d'un solide consiste en l'élimination par un traitement chimique ou thermique de substances bloquant une partie des pores, créant ainsi de nombreux pores ce qui augmente considérablement la surface de l'adsorbant les différents procédés de préparation des charbons actifs s'attachant à l'un des modes d'activation suivant [ 25 ]

#### 2-a - Carbonisation

C'est un procédé artificiel qui par un chauffage lent, altère profondément la structure moléculaire de certaines substances organiques ( le bois, la touille, grignons d'olive ) pour en préparer à l'état libre le charbon quelles contiennent .

## **2-b – Activation :**

L'activation a pour rôle de développer les pores de la substance combinée , elle peut être chimique ou physique .

**Activation chimique :** Elle consiste à carboniser la matière première préalablement imprégné avec des produits chimiques tels que le chlorure de zinc , chlorure de calcium. par un chauffage dans un four tubulaire entre 400°C et 800°C sous un débit d'air , le but de cette activation est de maintenir la grande distance qui sépare les atomes de charbon dans la substance d'origine telle qu'elle est dans le matière organique

**Activation physique :** Elle consiste en une oxydation ménagée à une température donnée généralement de l'ordre de 900°C dans une atmosphère dont le pouvoir oxydant est réduit par l'injection de gaz carbonique, d'oxyde, utilise l'action de la vapeur d'eau à température élevée sur le charbon , le charbon brûle conformément aux équations :



L'activité chimique permet de modifier si non de détruire la structure de la matière mais l'activité physique ne permet pas , en revanche cette dernière conduit par un choix judicieux . Des conditions opératoires à des produits ayant la porosité la plus convenable pour l'application recherchée , ce traitement est relativement lent , il détruit toutes les matières volatils et développe une surface spécifique du charbon qui peut atteindre 3000m<sup>2</sup>/g

## **II-3 – Différents type de charbons : :**

Elles sont disponibles sous deux formes sont :

**Charbon en poudre :** La cinétique d'adsorption est très rapide , il est aussi beaucoup moins cher que le charbon en grains , sa surface étant directement accessible mais le fait qu'il soit impossible de le régénérer lorsqu'il est récupéré , mélangé avec les hydroxydes , empêche son utilisation étendue , il est utilisé pour le traitement des liquides .

**Charbon en grains :** Ce type de charbon est utilisé en lit fixe une fois saturé il peut être régénéré d'ou son intérêt économique, mais il est nécessaire de souligner que l'adsorption de certains produits se fait très lentement sur ce type de charbon .

## **II-4 – Particularités des charbons actifs :**

Ils présentent la particularité par rapport aux autres adsorbants couramment utilisés dans l'industrie , gel de silice , alumine activée , tamis moléculaires, de mal adsorber l'eau, dans certains conditions et d'avoir une capacité d'adsorption très favorable pour la majorité des produits organiques . De ce fait si un charbon actif a une certain humidité son action ne sera guère gênée , les corps absorbables déplaçants l'eau [ 25 ] .

## **II-5 – Régénération du charbon actif :**

Lorsque le charbon actif est épuisé , il est récupère et régénère en tenant compte des impuretés qu'il contient , le procédé normale s'effectue dans un four à 900°C environs avec apport de vapeur on a aussi d'autres méthode de régénération , lavage sodique par exemple , la méthode de régénération est choisie en fonction du contaminant retenu [ 25 ] .

## **II- 6 – Utilisation des charbons actif :**

### **a – Purification de l'eau :**

Avant de rejeter les eaux résiduaires dans les cours d'eaux , celle-ci doivent subir un traitement primaire de coagulation , floculation puis un traitement d'épuration et un traitement sur le charbon actif, le charbon actif adsorbe les contaminations organiques ( les phénols et détergents)

### **b- Purification des effluent industriel :**

Les effluents contiennent des contaminations de divers types , pour les éliminés on utilise le charbon actif , le charbon actif a pour rôle d'adsorber les contaminations qui sont par la suite récupérées et recyclées s'il s'agit de produit chers .

### **c- Récupération des solvant :**

L'industrie produit des solvants, et cause des pertes et émanations , l'atmosphère s'en trouve contaminée c'est pourquoi le procédé d'adsorption est une technologie importante , elle permet de récupérer ces solvants ( surtout organiques ) et recycler par la même occasion de protéger l'environnement contre ce genre de pollution provoquée par les gaz industriels .

### **d- Support catalytique :**

Plusieurs procédés industriels utilisent un catalyseur métallique supporté par ce charbon actif , ce dernier a été le sujet d'une attention particulière durant ces dernières années , en raison de son inertie par rapport au conventionnel support d'alumine , il a l'avantage d'une grande flexibilité dans la modification de sa chimie de surface [ 24 ]

**CHAPITRE III**

**CRACKING CATALYTIQUE**



## CHAPITRE III. LE CRACKING CATALYTIQUE

### III – 1 – Définition :

Le cracking est un procédé qui vise à transformer des coupes lourdes en composés plus légers et plus valorisables , souvent en essence et à un degré moindre en gaz de pétrole liquéfié [ 1 ]

Le cracking ou crackage catalytique est un traitement qui consiste à accroître la proportion relative d'hydrocarbure légers ou plus volatils par modification de la structure chimique des constituants du mélange ou de la coupe d'hydrocarbure initiale suivant que le cracking se fera sous l'effet unique de la température ou en présence de catalyseur , on parlera respectivement de cracking thermique et de cracking catalytique .

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

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

Le cracking catalytique fait intervenir des sites donneurs de protons . Ce mécanisme permet d'obtenir en un carbonium par transferts d'un doublet et formation d'uns électropositif comme l'indique la réaction suivante .



Ce procédé permet d'obtenir de meilleurs rendements en essence à haut indice d'octane et dans des conditions moins sévères que le cracking thermique [ 1 ]

### III – 2 : Réaction de craquage des principaux types d'hydrocarbures :

Les réactions catalytiques de scission sont d'autant plus faciles que le poids moléculaire est élevé , l'ensemble des réactions peut se deviser en deux groupes :

- Les réactions premières de scission de la molécule .
- Les réactions secondaires de polymérisation mettant en jeu les produits de la réaction primaire .

A l'intérieur de chaque type , les hydrocarbures se comportent d'une façon assez semblable .

Les principales réactions intervenant dans la cracking catalytique des diverses familles d'hydrocarbures sont résumées dans un tableau III-1 [ 3 ] .

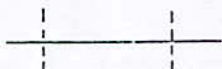

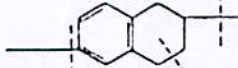
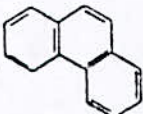
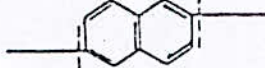

Hydrocarbures	Structure chimique schématique	Nature des réactions prédominantes	Principaux produits obtenus
Paraffines (normales et iso)		Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points ; les ruptures en bout de chaîne sont défavorisées.	Paraffines et oléfines ramifiées comprenant au moins 3 atomes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

TABLEAU III - 1

Principales réaction intervenant dans le cracking Catalytique des diverses familles d'hydrocarbures

### III - 3 Données thermodynamiques :

La figure ( III - 1 ) [ 7 ] donne , pour un certain nombre d'hydrocarbures la variation de l'énergie libre de formation  $\Delta G$  , rapportée à un atome de carbone en fonction de la température .

Sur le plan thermodynamique , les hydrocarbures n'apparaissent stables par rapport aux hydrocarbures saturés qui leur donnent naissance qu'a des températures relativement élevés .

Certain auteurs [ 7 ] utilisent les relations :

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

Dans le cas de la pyrolyse avec coupure de liaison C - C



Qui fournit une paraffine et une olefine :

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

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

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

$$\Delta G = - 19,000 + 34 T \quad \text{Cal / mal} ( 3 )$$

qui est défavorisée par la température et évidemment par la pression [ 8 ]

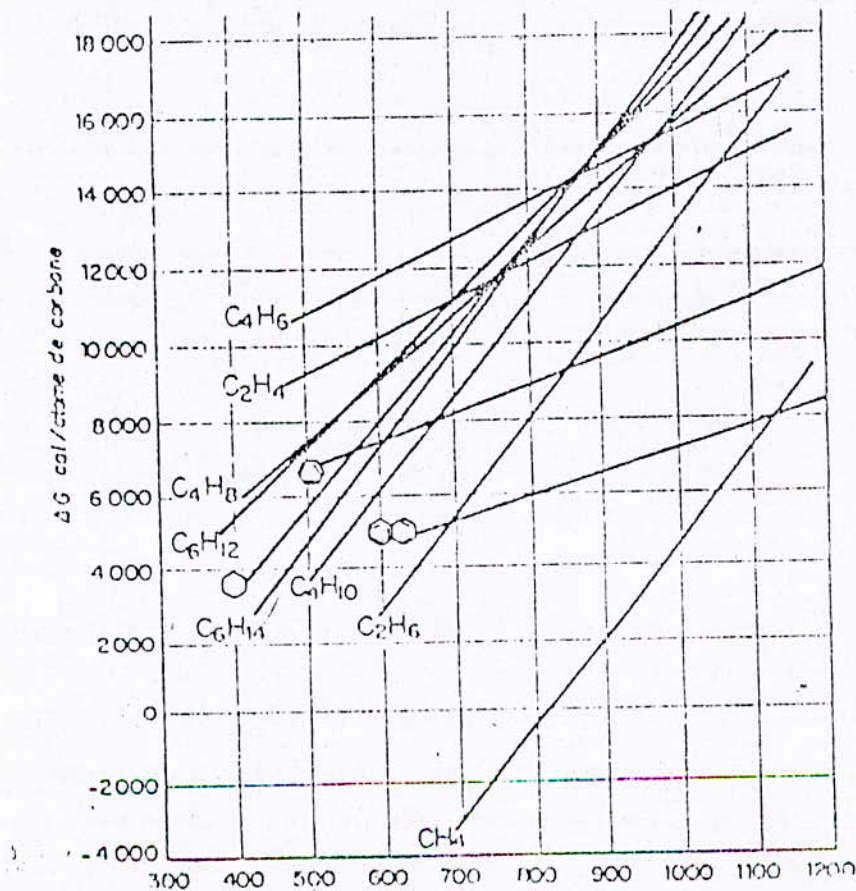


Figure III.1 : Energie libre de formation rapportée à une Atome de carbone [ 3 ]

### III-4 Les procédés industriels de cracking catalytique :

Le cracking des hydrocarbures est connu depuis le milieu du 19<sup>ème</sup> siècle , mais son réel essor ne date que du début du 20<sup>ème</sup> siècle . Depuis lors plusieurs procédés se sont succédés .

#### 1 ) - Procédé à lit Catalytique fixe :

La première unité industrielle de craquage catalytique a été construite en 1937 à la raffinerie sun-oil de Harais Hoot ( New jersey )fonctionnant en lit Fixe. La production étant assurée par l'emploi d'une batterie de réacteurs en parallèle dont certains fonctionnent en craquage alors que d'autres étaient en régénération ( Figure II.2.a )

Le cycle d'un réacteur est d'environ 30 mn qui se répartissent comme suit .

- Passage des vapeurs à catalyseur ..... 10 mn
- Elimination des vapeurs du réacteur ..... 05 mn
- Régénération à l'air du catalyseur ..... 10 mn
- Abaissement de la température purge , d'air et de CO du réacteur ..... 05 mn

En raison des difficultés technologiques rencontrées dans l'explication de ces unités et de leurs coûts élevés , on à 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 III.2.b ) .

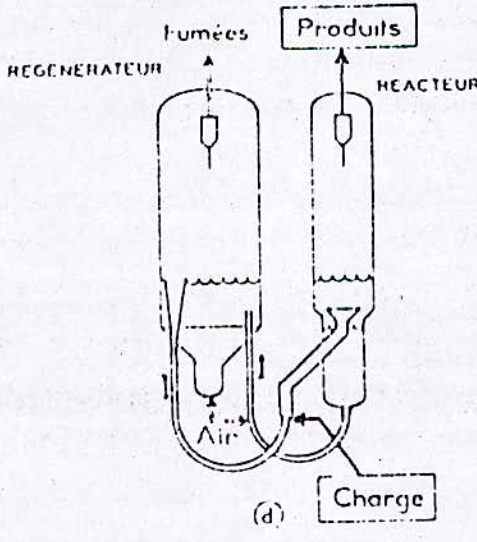
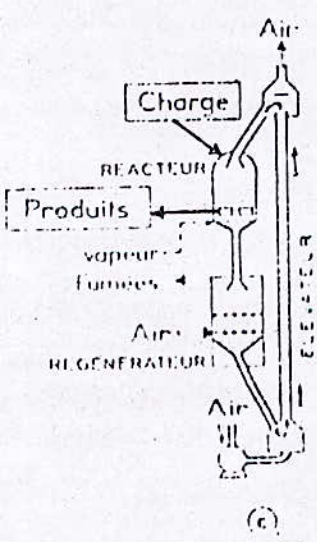
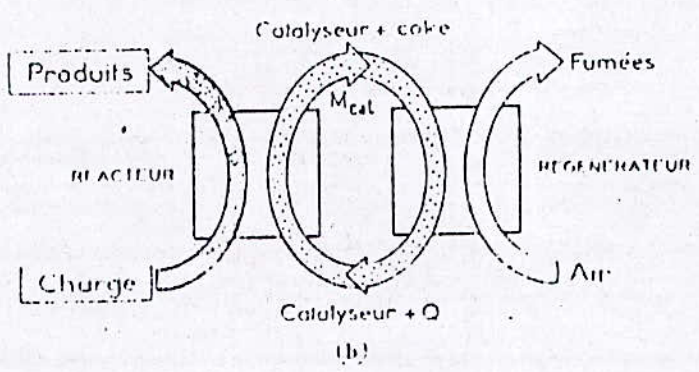
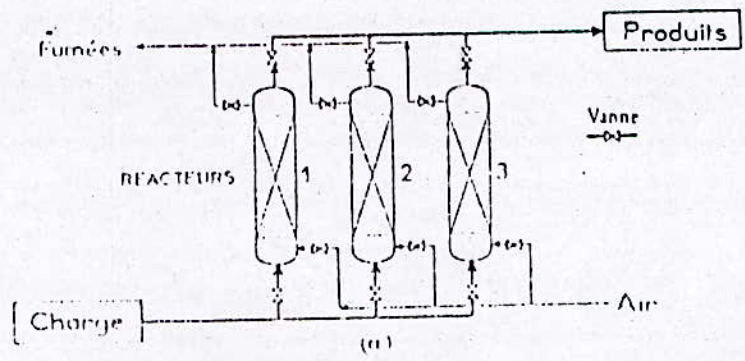


Fig. III.2 : Schéma de principe de procédés de craquage catalytique

## 2) Le procédé à lit fluidisé

Les unités à lit fluidisé, qui sont actuellement les plus répandues mettent en œuvre, quant à elles le catalyseur sous forme de particules sphéroïdes de 20 à 150 microns de diamètre. En suspension dans un gaz l'ensemble affecte alors le comportement hydrodynamique d'un fluide d'où le nom sous lequel est désignée cette technique :

La phase gazeuse est constituée dans le réacteur par la charge hydrocarbonée vaporisée et dans le régénérateur par l'air de combustion ( Figure III.2.d ) [ 3 ] .

## 3) Le procédé à lit Mobile :

Dans ce procédé le catalyseur, constitué de granules de quelques millimètres de diamètre, passe du réacteur au régénérateur par gravité ; les granules de catalyseur régénérés sont ramenés au sommet du réacteur par entraînement gazeux ( Figure III.2.C )

## III-5 Variables opératoires :

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

a) – **Température** : la température est un paramètre important du craquage catalytique car elle agit sur l'équilibre des transformations chimiques qui sont des réactions endothermique

Un accroissement de la température de cracking conduit notamment à :

- Une conversion plus importante ;
- Des rendements en gaz et en coke plus élevés ;
- Une augmentation de la production d'essence pourvu que la température atteinte ne provoque pas, par craquage, la destruction de l'essence formée ;
- Une modification de la nature chimique des produits :
  - Proportion d'oléfines plus importante dans les produits légères .
  - Proportion d'aromatiques plus importante conduisant en particuliers à une augmentation de NO dans les produits moyens et lourd .

Les températures de cracking se situent entre 450 et 550°C : [ 4 ] .

b) **La pression** : la pression de marche n'a que peu d'influence sur le taux de conversion . Cependant, son utilisation dans certains procédés thermiques, vise à diminuer les proportions du gaz, du coke et celles des oléfines .

Sous l'effet de la pression les molécules ont tendance à se couper vers les milieux plutôt que vers les extrémités . Aussi, si on veut éviter la polymérisation des oléfines, on opérera à une faible pression avec une durée de craquage limitée .

Dans le cas du craquage catalytique, on ne dépasse pas la pression atmosphérique [ 5 ]

c) **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 voire en sens inverse au débit d'alimentation. Dans les pratique industrielles, on fait appel plus volontiers à la vitesse spatiale pondérale, exprimée généralement en tonnes de la charge traitée par tonne de catalyseur et par heure, on la désigne par :

$$P.P.H = MR^{\circ}/m \dots\dots\dots ( III . 1 )$$

Où :

MR<sup>°</sup> : débit massique ;  
m : masse du catalyseur

On utilise également le rapport du débit volumique de la charge liquide ou volume du lit catalytique . C'est alors la vitesse spatiale volumique ou VVH :

$$VV.H = \frac{Q}{V} = P.P.H . dL / dR \dots\dots\dots ( III . 2 )$$

Où :

Q : débit volumique ;  
V : volume de cit. catalytique ;  
dL : masse spécifique du cit. 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 la 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 d'avantage de réaction secondaires comme l'algomérisation et le dépôt de carbone . [ 6 ]

**d) La nature de la charge :** Le craquage catalytique des fractions lourdes est beaucoup plus aisé , on obtient effectivement de meilleurs rendements en essence qu'avec des distillats légers .

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

**e) Les catalyseurs :** Le catalyseur a pour fonction de favoriser les réactions chimiques recherchées dans un procédé . Il est disposé dans un réacteur dans lequel passe la charge à transformer et dont on peut ajuster les conditions de fonctionnement ( T° , P , ... )

L'activité , sélectivité , stabilité et régénérabilité sont les propriétés fondamentales que doit posséder le catalyseur pour le bon fonctionnement du procédé , mais d'autres propriétés jouent aussi un rôle important tel que les propriétés mécaniques ( résistance a l'écrasement , à l'érosion à l'attrition , à l'abrasion ) et thermiques ( chaleur spécifique , conductibilité thermique ) .

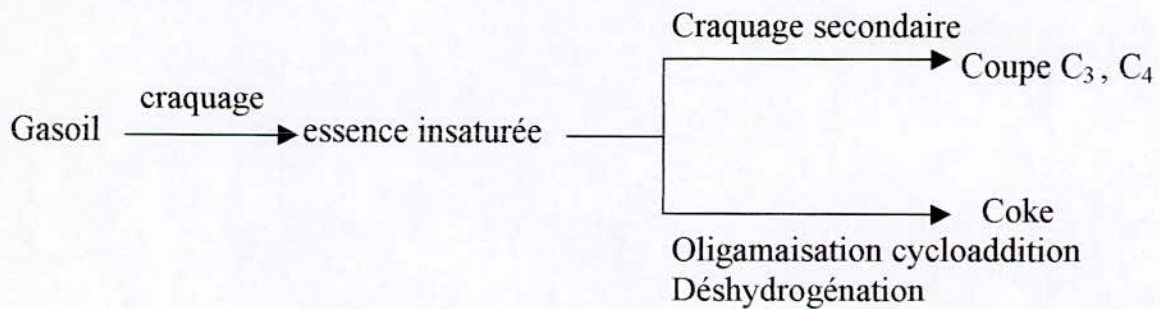
Les catalyseurs de cracking prennent part successivement à deux type de réactions :

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

### III – 6 Cracking du gaz-oil :

Le gas-oil de la chargé donne naissance par craquage primaire à une essence insaturée qui constitue généralement le produit recherché ; mais cette dernière peut réagir à son tour , soit par craquage secondaire , pour conduire ou coupes C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> , soit par oligomérisation et cycloaddition de ses constituants insaturés pour mener après déshydrogénation au coke [ 3 ] .

Comme le montre le schéma suivant :



L'approche du cracking catalytique du gaz-oil est très difficile à cause du grand nombre de composés et des réactions qu'il présente [ 5 ]

Etant donné la complexité de l'opération , on définit un certain nombre de grandeurs et des entières 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 .

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

$$\tau = 100 - Y$$

Avec

$\tau$  : est le taux de conversion

Y : est le pourcentage en volume de l'huile distillat après 220°C .



### **III – 7 Désactivation du catalyseur par dépôt de coke :**

La désactivation d'un catalyseur de craquage par cokage est un phénomène rapide . La ( figure III.3 ) [ 9 ] montre que le 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 % pds et 0,05 à 0,5 % pds ( 10 ]

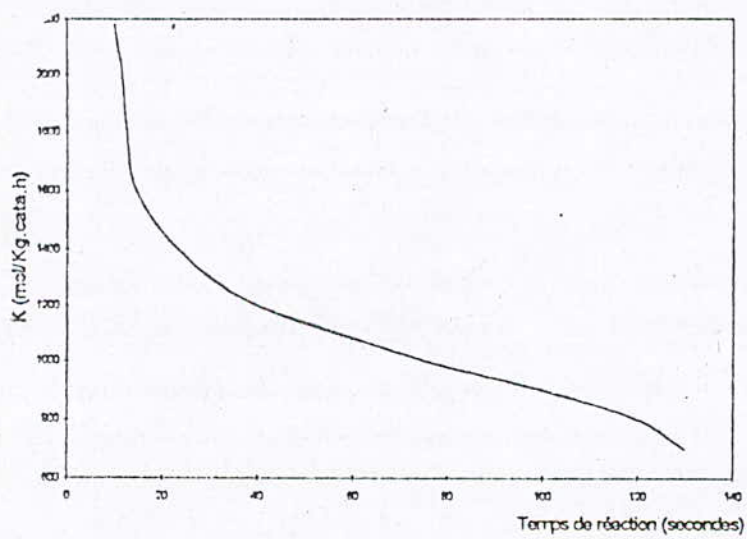


Figure III.3

Diminution de l'activité catalytique pendant Le craquage d'un gas-oil [ 9 ]

### **III-8 Origine du coke**

Le coke est le produit final de réaction d'oligomérisation , de cyclisation , d'alkylation , et d'élimination d'hydrogène des espèces adsorbées contenant du carbone [ 11 ]

On reconnaît généralement quatre origines distinctes pour le coke présent sur la catalyseur à l'entrée du régénération [ 12 ] , [ 2 ]

- 1) Le coke catalytique qui résulte directement de l'acidité du catalyseur
- 2) Le coke de contamination qui est du aux poisons métalliques déposés ineversiblement sur le catalyseur .
- 3) Le coke C/O ( C/O = réaction pondéral des débits de catalyseur et de charge )  
Qui résulte du stripage incomplet des hydrocarbures du  
Catalyseur à la sortie du réacteur :
- 4) Le coke Cadd ( additive coke ) directement relie au poids moléculaire et au carbone Conradson de la charge , et qui peut être considéré comme d'origine thermique .

**PARTIE  
EXPERIMENTALE**

## **CHAPITRE I**

### **PREPARATION DES CATALYSEURS**

# **Chapitre I**

## **Préparation des catalyseurs**

### **Introduction :**

**L'objectif de cette partie est l'élaboration d'un solide portant a sa surface une densité élevé de centres actifs spécifiques , afin d'attendre une vitesse suffisante par unité de surface .**

**Nous présentons dans ce chapitre, successivement la composition chimique des supports ainsi que le protocole opératoire pour l'élaboration des catalyseurs , utilisés au craquage catalytique .**

- 2- L'échantillon
- 3- Creuset
- 4- Four à moufle
- 5- La consigne
- 6- Température

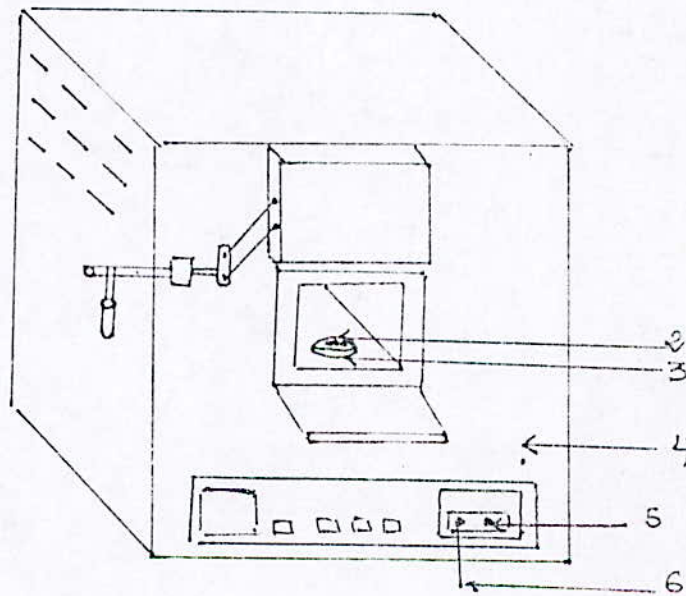


Schéma 1 : Four à moufle

## **I-1 – Charbon actifs :**

### **Elaboration des catalyseurs :**

#### **Origine des échantillons :**

Le grignon d'olive utilisé est produit dans la région de Tadmaït ( Tizi Ouazou ) et a été récupéré durant la campagne oléicole de 1996 – 1997 .

Une quantité de 10 Kg a été prélevé directement du moulin de l'huilerie , utilisant un mélange de variantes olives sur lequel est appliqué un procédé d'extraction classique ( double pression ).

L'échantillon prélevé est constitué de pulpes et de fragments de noyaux .

#### **I-1-1 Préparation de l'échantillon :**

La matière première récupéré a été traité comme suit en vue de préparer le substrat expérimental .

**Lavage :** L'échantillon prélevé a été lavé dans une solution d'acide chlorique (HCL,3N) , avec agitation pendant une heure à la température de 60°C , puis avec de l'eau distillée , jusqu'à obtenir un milieu neutre , ce prélèvement a pour rôle d'éliminer les matières minérales se trouvant à la surface des grignons .

**Séchage :** L'échantillon lavé a été séché à l'étuve à 80°C pour éliminer les eaux de surface résiduelles du prétraitement .

#### **I-1-2 Carbonisation :**

Le matériaux ( grignon d'olive ) à été carbonisé dans un four à moufle ( schéma I.1 ) en présence de l'air ambiant .

Nous introduisons une masse connue de matériaux brut et séché que nous laissons réagir à des différentes températures pendant 2 heures .

Les matériaux carbonisés sont envoyés à l'activation .

#### **Résultats et discussions :**

Nous constatons qu'une grande partie de la masse de matière première disparaît au cours de la carbonisation comme l'indique le tableau suivant I.1

	Rendement
800° C	23,66
850° C	13,5
900° C	9,34

Tableau I-1 : Rendement du carburant



### **I-1-3- Activation physique :**

Les carbonates ( matériaux carbonés ) obtenus ont été activés dans un four tubulaire de 3 Cm de diamètre intérieur et de 30 Cm de longueur ( Schéma 2 ) , Nous avons procédé suivant le protocole opératoire suivant :

- Une masse  $M = 2 \text{ g}$  de carbonat est introduite dans une nacelle en porcelaine , et placée dans le four
- Nous portons celui-ci à la température d'activation choisi ( 800 , 850 , 900° C ) avec une vitesse de chauffe située entre 5 et 6° C / mn en présence de vapeur d'eau .
- Au bout d'un pallier de temps choisi ( 10 , 20 , 30 , 45 mn ) de réaction , l'échantillon est prélevé du réacteur, refroidi puis analysé .

### **Résultats obtenus :**

Nous présentons dans le tableau I . 2 les rendements , correspondant à l'activation de la matière carbonée ( M . C ) pour différentes températures ( 800 , 850 , 900° C )

T(min) \ T ( °C )	10	20	30	45
800	58,88	39,57	26,20	9,50
850	39,41	34,95	22,37	5,60
900	31,98	30,48	20,59	3,31

Tableau I.2 : Evolution de rendement (m) en fonction de temps ( t ) et de sa température (T)

1. Echantillon carbonisée
2. Nacelle en porcelaine
3. Four tubulaire
4. Canalisation
5. Chaudière
6. Tube en alumine poreux
7. Thermomètre
8. Brûlure

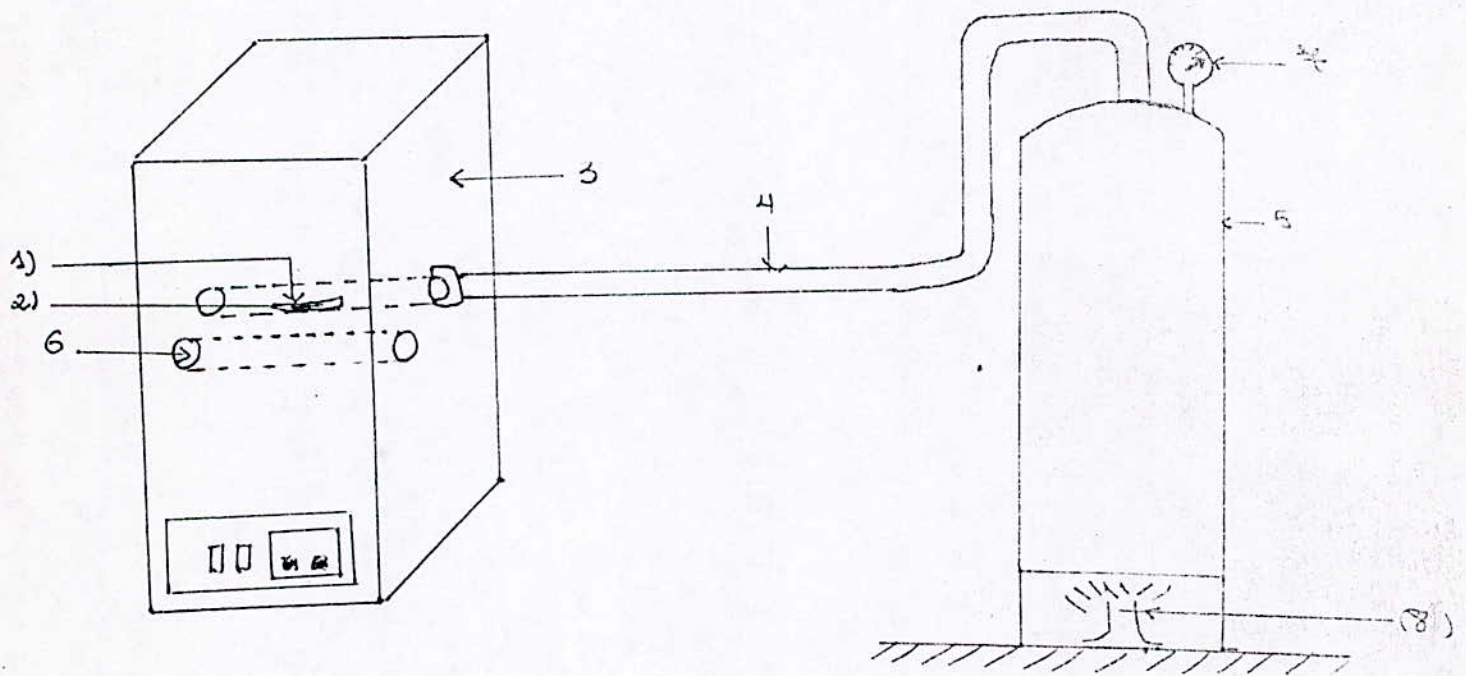


Schéma 2 : Four tubulaire

### **I-1-4 Activation par échange cationique :**

Cette opération consiste à disperser un agent actif sur le support . L'imprégnation des support à été réalisé au moyen de solutions de sels précurseur .

Nous avons choisi les sels suivants:

Tableau : I . 3 caractéristiques des sels de métaux .

Sels	MM	d	Teb(°C)	Tf(°C)	solubilité	Caractéristique et propriété
Nitrate de nickel hexahydraté $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,76	2,050	136,4	56,4	238.5g/100cc d'eau	Système cristallisé monoclinique couleur verte
Trinitrate de fer monohydraté $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,00	1,685	1,25 de composé	47,2	Soluble dans l'eau froide	Système cristallisé monoclinique couleur marron

Afin d'obtenir les catalyseurs les plus performants nous avons maximisé la masse de métal utilisée pour l'imprégnation ainsi que le temps d'agitation, pour cela on pèse 100 g de support auquel on ajoute une masse de sel contenant 10 g de métal . Nous ajouterons au mélange 250 cc d'eau distillée , ce tout est soumis à une agitation pendant 30 heures .

En suite , on procède à une filtration et la pâte ainsi obtenue subira un lavage afin d'éliminer les impuretés qui constituent des poisons pour le catalyseurs .

La pâte est mise sous forme d'extrudés que l'on sèche à 120°C pendant 12 heures afin d'éliminer les traces d'eau .

La calcination s'opère à 500°C pendant 30 minutes .

Ses objectifs sont l'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support .

Le chemin suivi pour l'élaboration de nos catalyseurs est illustré dans la figure I . 3 .

### **I – 2 Bentonite et le kieselguhr :**

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HgO	CaO	NO <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	PAF	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Bentonite	65,20	17,25	2,10	3,10	1,20	2,15	0,60	0,20	8,20	-	-
kieselguhr	58,52	2,65	1,12	1,96	12,32	-	-	-	12	1,85	9,73

Tableau I . 5 : Composition chimique de la Bentonite et le kieselguhr .

Pour le Bentonite le rapport SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est 3,78 et le Kieselguhr le rapport SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est 22,08 compte tenu des travaux qui ont été faite et réalisé dans le domaine [21] et [22] et [23] et afin d'orienter de futures recherches pour la détermination de la composition optimal , nous avons choisis une composition mixte (Bentonite / kieselguhr) de rapport massique (80/20) .

Le tableau I . 6 donne la composition chimique de support calculée en faisant une moyenne pondérée à partir de celles de la composition de la Bentonite et kieselguhr

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HgO	No <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> O	PAF
63,86	14,33	1,90	2,87	1,72	0,48	9,16	0,37	1,94	3,42	8,96

Tableau I . 6 : composition de support élaboré

### **I-1-5 Elaborations des catalyseurs**

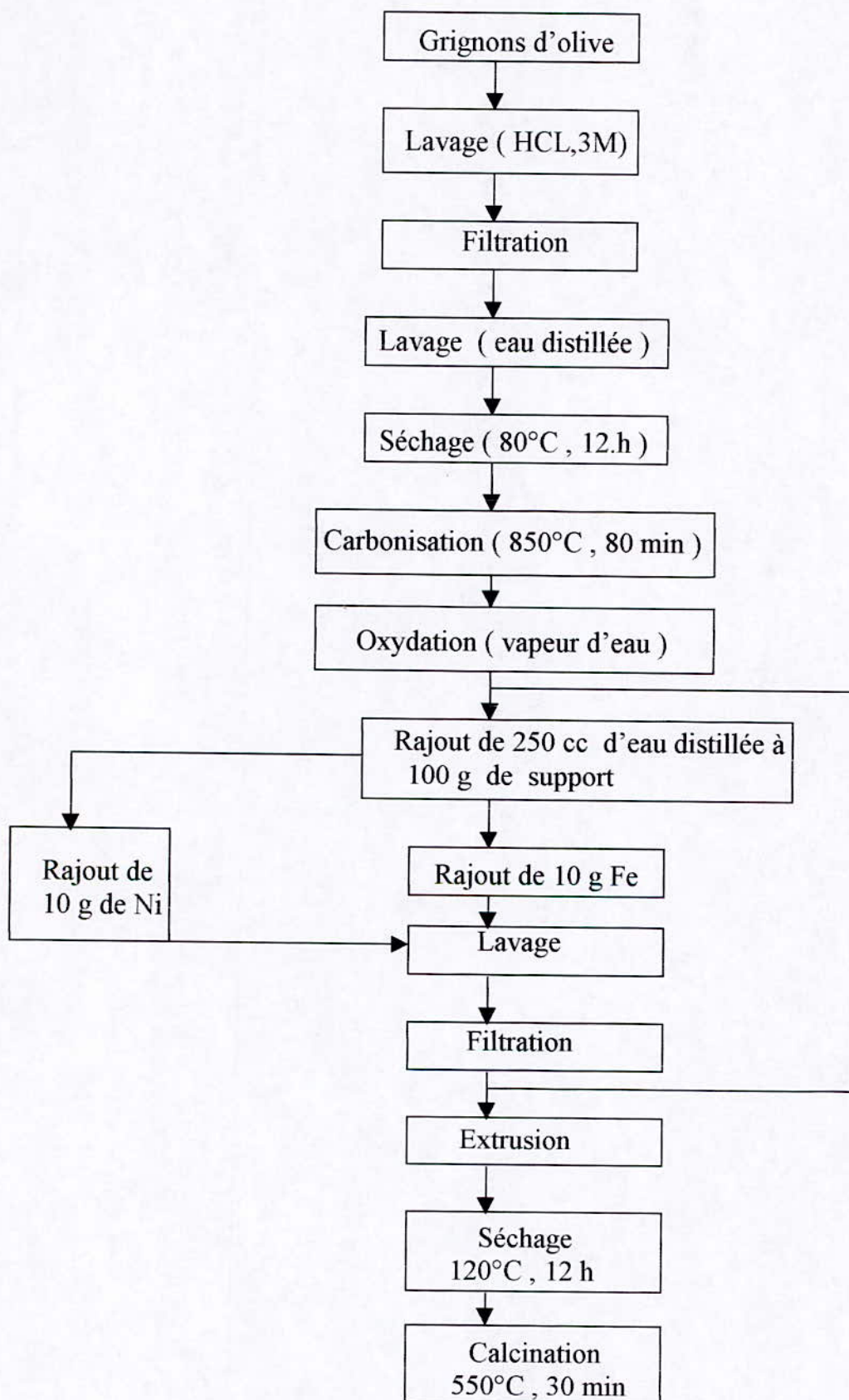
L'élaboration des catalyseurs se fait par des étapes en première étape les deux roches sont broyées et tamisées de manière d'obtenir des fractions qui ne dépassent pas 140 µm de diamètre , ensuite la deuxième étape consiste à faire deux activations une activation thermique qui consiste à séché le support à 110°C dans une étuve pendant 12 heures puis une activation chimique ( acide ) qui consiste à mettre dans un ballon 100 gr de support et 100 ml d'acide chlorhydrique 290 «poids» , le mélange est soumise à une agitation mécanique pendant 48 heures à température ambiante , le but de ces dernières activation est éliminer certains constituants tel que les calcites les carbonate et le quartz de doter aussi le support de certains fonction désirées et augmenter sa surface spécifique une autre activation qui est activation par échange cationique : elle consiste à disperser un agent actif sur le support .

L'imprégnation des supports a été réalisé par les mêmes solutions des sels de tableaux [I.3] et même démarche sauf que l'agitation déroule pendant 48 heures . ensuite la pâte résultante transformée en extrudé cylindriques le 1 à 2 mm et le 4 à 5 mm de longueurs ces derniers sont sèches et enfin calcinés à la température 550°C .

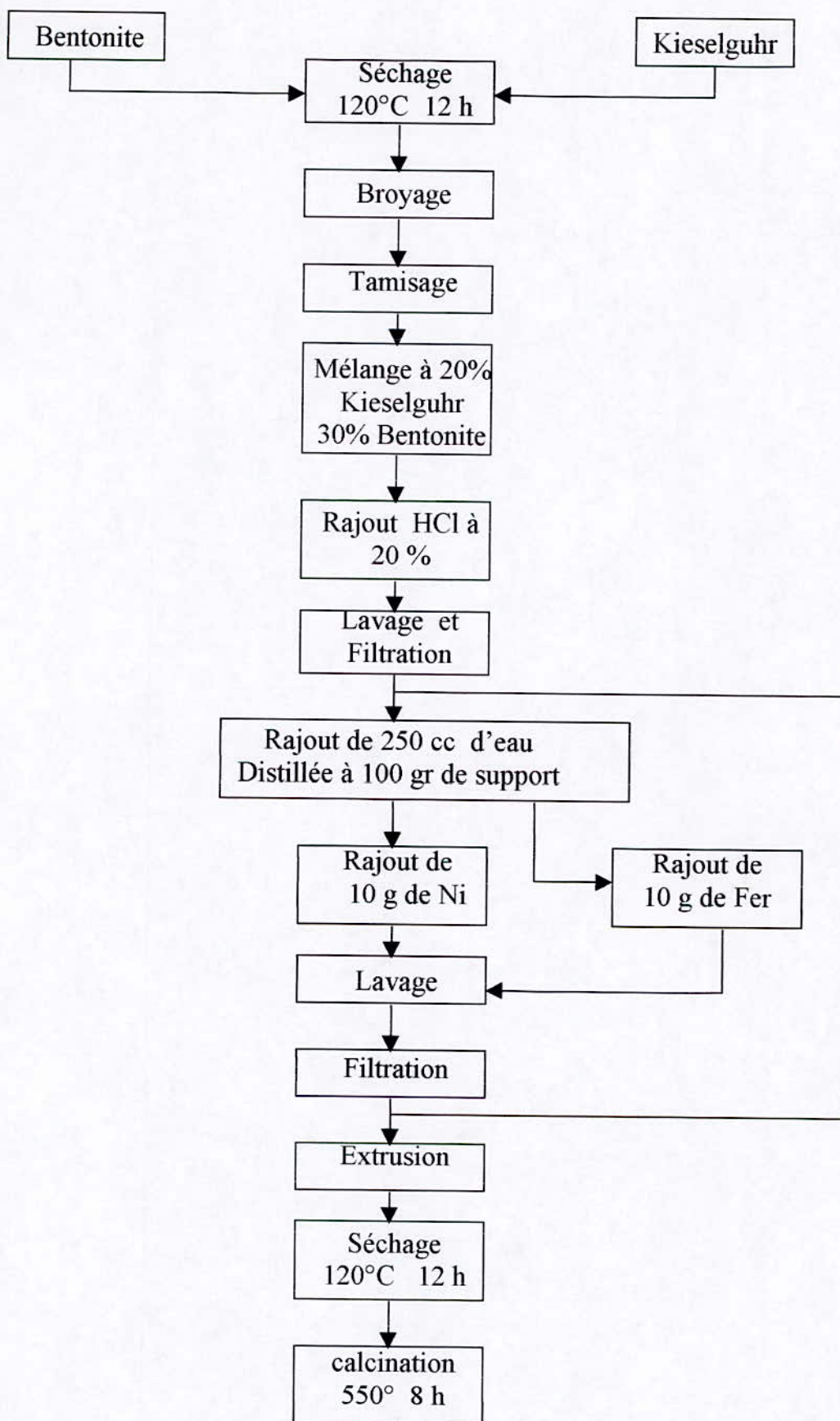
Le chemin suivi pour l'élaboration des catalyseurs est illustré dans la figure I . 4

CA	Catalyseur à base de charbon actif
CANi	Catalyseur à « C17 » imprégné au Nickel
CAFe	Catalyseur à « C17 » imprégné au Fer
KBA	Catalyseur à base de kieselguhr et bentonite
KBANi	Catalyseur KBA imprégné au Nickel
KBAFe	Catalyseur KBA imprégné au Fer

Tableau I-7 La nomenclature des différents catalyseurs



**Figure I.3 : Protocole de préparation des catalyseurs**



**Figure I.4 : Protocole de préparation des catalyseurs .**

## **CHAPITRE II**

### **CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS**

## Chapitre II

### Caractérisation physio-chimique des catalyseurs :

Il est indispensable d'avoir une caractérisation précise et complète des catalyseurs avant d'établir les propriétés physiques et chimiques des catalyseurs considérés .

Nous avons procédé aux analyses suivantes :

#### **II – 1 : Mesure de surfaces spécifique :**

La surface spécifique d'un solide définie comme étant la surface par unité de masse , elle est exprimée en  $m^2/s$  , l'idée d'utiliser les molécules de gaz adsorbées pour accéder à la valeur de la surface spécifique a été perfectionnée par BET ( BRUMAUER , EMMET et TELLER ) , cette méthode a toute fois été considérablement amplifiée par HAUL et DUHBGEN [ 2 ] en effet :

- 1- Grâce à l'emploi d'un dispositif de mesure différentielle il n'est plus nécessaire de procéder à une correction par le « volume mort »
- 2- On ne détermine qu'un seul point de mesure de l'isotherme d'adsorption .
- 3- La pression d'équilibre ne fait pas l'objet d'une détermination à part ; elle est déterminée en même temps que la mesure de différence de pression .
- 4- Il est superflus de calculer les grandeurs de surface ( opération qui demande beaucoup de temps ) puisque les valeurs peuvent être déterminées à l'aide d'un monogramme .
- 5- Le dégazage des échantillons s'effectue dans un thermostat externe d'échauffement de sorte qu'il n'est plus nécessaire d'avoir un appareillage à vide poussé d'un prix élevé .

L'équation d'exploitation se présente de façon suivante :

$$S = A \cdot H / m \dots\dots\dots ( II - 1 )$$

- S : Surface spécifique
- H : Différence des pression sur le manomètre ( mm )
- A : Facteur : « constante »
- M : Prise d'essai de l'échantillon

La grandeur du facteur A n'est fonction que de la pression de remplissage et de la différence de pression sur le manomètre différentiel . Toutes les combinaisons possibles de ces grandeurs peuvent être prélevées sur le monogramme .



Appareillage :

Les analyses de la surface spécifique ont été faites au laboratoire de chimie des surfaces à l'université de Bab-Ezzouar sur l'appareil mentionnée par [ MECROMETRICS ACCUSORB 2100 E ).

Résultat et commentaires :

La mesure des aires spécifiques par les méthode décrite précédemment à fourni les résultats reportes sur le tableau II.1 suivant

**Tableau II.1 :** Surfaces spécifiques des différents catalyseurs :

Catalyseurs	C.A	KBA	KBA N.I	KBA Fe
Surface spécifique $m^2 / g$	1800	27,5	2930	26

**Commentaires :**

Les catalyseurs présentent des surfaces spécifiques différentes . Le catalyseur KBA à une surface spécifique nettement plus faibles que celles des catalyseurs ( CA )

Des échanges ioniques avec les sels précurseurs de métaux augmentent la surface du fait que les complexes  $[ Ni (H_2O)_6 ]^{2+}$  et  $[ Fe ( H_2O)_9 ]^{3+}$  occupent les espaces interfoliaires formant ainsi des piliers , ces derniers seront détruit pour ne garder que les cations métallique dans le réseau après traitement thermique [ 20 ]

**II-2 Mesures du taux d'imprégnation :**

Nous avons réalisés des imprégnation par des solutions contenant des cations métalliques après filtration , les filtrats recueillis ont été analysés par colorimètre .

**Analyse des filtrats par colorimétrie :**

La colorimétrie est une méthode d'analyse qui nous à permis de déterminer la quantité initiale du métal qui à été fixée sur le support lors de l'agitation , connaissant la quantité en troll du métal dans le mélange , on peut déduire par analyse du filtrat la quantité non adsorbée par le support et cela après avoir tracer la courbe d'étalange après dilution .

L'analyse des deux filtrats par colorimètre donne les résultats suivants :

**a) Charbon actif :**

Echantillon	Filtrat du Nickel	Filtrat du Fer
% de transmission	58	71
N° filtre	42	42

**Tableau II.2 :** Pourcentage de transmission

## b) Kieselguhr et Bentonite

Echantillon	Filtrat du Nickel	Filtrat du Fer
% de transmission	53	67
N° filtre	42	42

**Tableau II.3** : Pourcentage de transmission

### Courbe détalonnage :

Nous prenons une masse comme du matériel contenue dans le sel et nous procédons à des dilutions successives .

Les résultats obtenus pour métal sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau II.4** : Pourcentage de transmission après dilution successives pour Chaque métal .

Nickel 2	[Ni] g/l	5	8	10	12,5	13,5	16,50
Filtrat 42	% Trans.	69	58	54	49	46	45
Fer 2	[Fe] g/l	5	8	10	12,5	13,5	16,50
Filtre 42	% Trans.	78	72	70	67	66	64

Après avoir tracé les courbes détalonnage , nous lisons graphiquement les valeurs des concentrations finales pour chaque métal ( Figure II . 2 )

Pour déterminer la quantité du métal fixée sur le support , nous retranchons la concentration finale de la concentration initiale avant d'être en contact avec le support .

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous .

### a)- Charbon

Métal	Ni	Fe
Taux d'imprégnation	71,80 %	74

### b)- K.B.A

Métal	Ni	Fe
Taux d'imprégnation	61,30 %	53,55 %

Tableau II . 5 Taux d'imprégnation par les métaux

### Interprétation :

D'après les résultats obtenues , nous constatons que le taux de fixation du complexes  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  est faible par rapport au complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  , cela provient du fait que ce dernier est moins volumique , ce qui facilite leur insertion .

Alors que pour le KBA le taux de fixation de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  est plus important que celui de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  .

### II-3 Réactivité :

Les paramètres cinétiques ( ordre de la réaction constante de vitesse et énergie d'activation ) sont déterminés par la méthode différentielle de l'équation de Vont Hoff respectivement :

$$Y = k \cdot A^n$$

$$k = k_0 \text{ Exp } [ -E_a / RT ]$$

Ou :

- Y : Vitesse de la réaction
- k : Constante de vitesse
- n : Ordre de la réaction
- R : Constante des gaz parfait
- A : Masse à l'instant « t »
- K<sub>0</sub> : Facteur de fréquence
- E<sub>a</sub> : Energie d'activation
- T : Température en degré celcius

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous

T ( °C )	K ( h <sup>-1</sup> )	N
800	1,52 · 10 <sup>-4</sup>	0,88
850	1,92 · 10 <sup>-4</sup>	1,0
900	2,11 · 10 <sup>-4</sup>	0,9

Tableau II-3 : Evaluation de l'énergie d'activation en fonction de la constante de vitesse ( k ) en présence de l'air .

Le calcul des paramètres cinétiques a montré que c'est une réaction de 1<sup>er</sup> ordre confirmant donc les mécanismes réactionnels proposés par F . Rodriguez - Keinso [ 18 ]

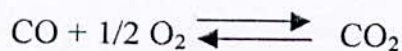
\* C - H<sub>2</sub>O réaction endothermique entre le carbone et la vapeur d'eau



$$\Delta H = + 118,5 \text{ kj/mole}$$



Elle est favorisé a hautes températures et des pressions réduites .  
Les produits CO et H<sub>2</sub> sont oxydés en présence de l'air par



\* C-O<sub>2</sub> : ce sont des réaction exothermiques



$$\Delta H = -393,5 \text{ Kj/mole}$$



$$\Delta H = -211,0 \text{ Kj/mole}$$

Elles sont favorisées à toutes températures jusqu'à 4000 K . Le rapport CO/CO<sub>2</sub> augmente avec la température jusqu'à 1100 K .

#### -4 Propriétés physique de charbon active :

##### -4-1 Densité apparente :

Nous prenons 1 g de charbon que nous versons dans un bêcher et que nous mouillons avec l'eau distillée .

Nous chasserons l'air présent dans les grains en faisant bouillir et en agitant pendant quelques minutes après refroidissement , nous mouillons avec l'eau distillée .

Nous chasserons l'air présent dans les grains en faisant bouillir et en agitant pendant quelques minutes après refroidissement , nous enlèverons l'eau , puis nous pesons le matériau mouillé , soit "P" .

Nous introduisons dans une éprouvette de 5 ml d'eau soit V le volume lu sur l'éprouvette , la masse volumique vraie est donnée par la relation :

$$d_{app} = \frac{1}{V - P - 1}$$

La valeur trouvée est de 1,19 g/cm<sup>3</sup>

$$d = 1,25 \text{ g/cm}^3$$

##### -4-2 Densité réelle :

L'échantillon est placé dans une étuve à 100°C le déshydrater nous mettons une petite quantité du produit à analyser dans un pycnomètre taré que nous remplacerons ensuite de méthanol , ce dernier à la propriété de ne pas mouiller le charbon actif . Nous ajoutons ensuite une quantité de méthanol nécessaire pour remplir le pycnomètre que nous pesons , la connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol , nous permet d'accéder au poids du charbon actif utilisé et connaissant le volume du pycnomètre , nous déduisons la densité cherchée.

Soit  $m_1$  : la masse ( en g ) du produit à analyser

$m_2$  : le poids du méthanol à ajouter à l'échantillon  $m_1$  pour remplir le pycnomètre ( en g )

$m_3$  : le poids du méthanol remplissant le pycnomètre

$d$  : masse volumique du méthanol (  $d = 1,98 \text{ g/cm}^3$  )  $m_1 d$

La densité réelle de notre échantillon est donnée par :  $d_{Re} = \frac{m_1 d}{m_3 - m_2}$

la valeur trouvée est de 2,46 g/cm<sup>3</sup>

##### -4-3 Indice d'iode :

Nous pesons 0,2 g de charbon , préalablement séché à 100°C , puis nous versons sur celui-ci 20 ml d'iode ( 0,1 N ) , que nous laissons en contact 4 minutes en agitant fermement .

Nous filtrons sur papier filtre puis nous prélevons 10 ml du filtrat que nous traitons avec Thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , O, 1N) jusqu'à décoloration

Soit A le  $\frac{\text{nb}}{\text{ml}}$  de Thiosulfate utilisé, l'indice d'iode est donné par la relation :

$$I = (20 - A) \cdot 12,7$$

Exprimé en gramme d'iode par 100 grammes de charbon ou en %

La valeur trouvée est : 2128 mg/g

L'indice d'iode mesure la non saturation des acides gras des huiles végétales, comme il est spécifique par son faible diamètre, il peut être diffusé facilement à travers les micropores et se fixe sur les doubles liaisons, l'iode est utilisé pour mesurer la surface spécifique et d'avoir une idée sur la microporosité des charbons, la méthode. L'indice d'iode est certes, rapide mais est valable lorsqu'on ne s'intéresse qu'à l'évolution de la surface poreuse d'un type de charbon on admet souvent qu'un bon charbon microporeux à un indice d'iode supérieur à 1000 mg/g.

## **CHAPITRE III**

### **CRACKING CATALYTIQUE DES MOLECULES SONDÉS**

## 1 - 1 - Mode opératoire :

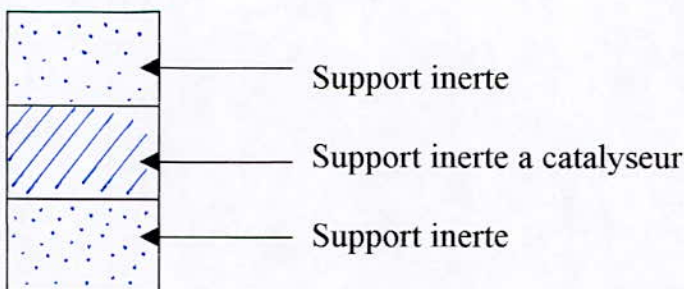
Les différentes étapes sont les suivantes :

- 1- Remplir le réacteur (3) de catalyseur et de support inerte , placer le ensuite dans le four (4)
- 2- Raccorder le réacteur au réfrigérateur (6) par le bas , et par le haut au refoulement de la pompe (2)
- 3- Raccorder ensuite le flacon de récupération des produits liquides ( 7 ) ou réfrigérant (6)
- 4- Mettre le four (4) en marche et régler la température désirée puis mettre le réfrigérateur en marche
- 5- Régler la pompe pour l'obtention du débit désiré .
- 6- Dès que la température de cracking est atteinte et stabilisée , relier le système de vases communicant (8) au flacon de récupération (7)
- 7- Mettre la pompe (2) en marche
- 8- Au cours de l'expérience régler le niveau d'eau dans les vases (8) pour travailler à pression atmosphérique .
- 9- Dès que ce temps de réaction est écoulé , arrêté la pompe
- 10- Débrancher le four
- 11- Arrêté ~~de~~ réfrigérant quelques minutes après
- 12- Noter le volume du liquide et du gaz
- 13- Attendre que ~~le~~ réacteur se refroidisse pour le démonter et le vidér
- 14- Déduire la masse du coke

## 1 - 1 - 2 - Remplissage du réacteur :

Le catalyseur est mélangé avec un support inerte ( brique réfractaire ) pour assurer un transfert de matière et de chaleur dans le réacteur .

L'ensemble est placé au centre du réacteur que nous schématisons ( Fig. III . 2 ) comme suite :



**Figure III . 2 : Remplissage du réacteur**

## Chapitre III : Cracking catalytique des molécules sondes :

### 1 - Description de l'appareillage :

L'installation que nous avons utilisé comprend trois parties principales ( Fig. III.1 )

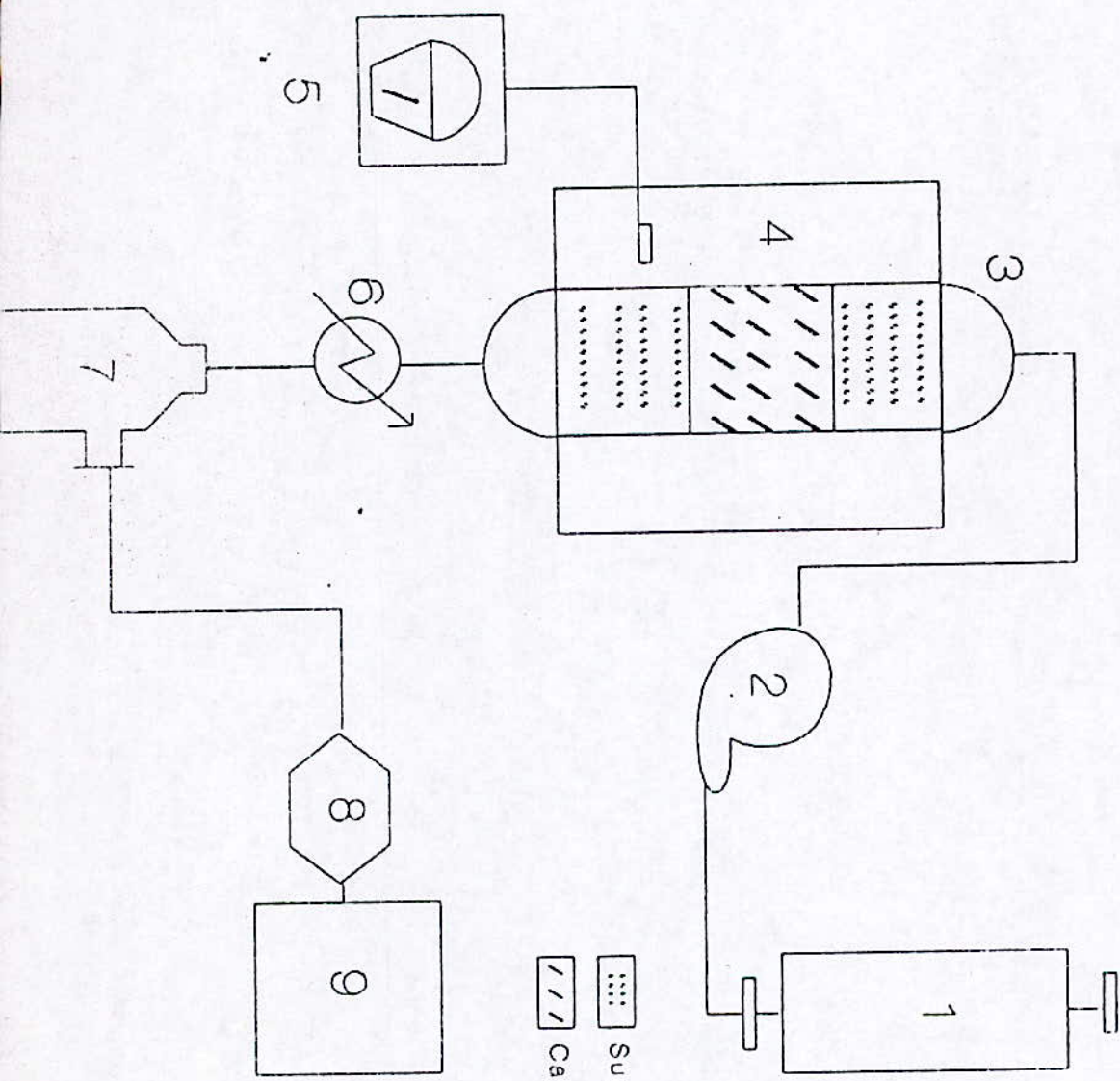
1 ) Une section d'alimentation en liquide ( réactif ) est stocké dans un réservoir . Elle est introduite à l'aide d'une pompe doseuse en continu dans le réacteur .



2 ) Une section réactionnelle , comportant un réacteur tubulaire en acier inoxydable de section isotherme , son volume interne est de  $2,5 \text{ cm}^3$  . Le chauffage est assuré par deux résistances ayant une puissance de 1000 Watts chacune , atteignant de hautes températures , ces-ci sont mesurées par un thermocouple intégré .

3 ) Une section de séparation et de récupération des effluents liquides et gazeux

À la sortie du passage , les produits de réactions sont condensés puis récupérés dans des flacons , les gaz sont piégés à l'aide d'effluents liquides .





 Support Inerte  
 Catalyseur

1. Cellule d'alimentation
2. Pompe doseuse
3. Réacteur
4. Four tubulaire
5. Affichage de température
6. Réfrigérant
7. Recette des produits liquides
8. Compteur à gaz
9. Chromatographe en phase gazeuse

### I. 1 - 3 - Conditions opératoires :

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

- Température du réacteur = 500 ° C
- Vitesse spatiale VVH = 1H<sup>-1</sup>
- Volume du lit Catalytique = 20 cc

Ces conditions ont été inspirées de la bibliographie et des travaux précédents réalisés dans les laboratoires de valorisation des énergies fossiles [15] , [16] , [17] .

### I - 2 - Cracking des molécules sondes :

Une fraction pétrolière contient des hydrocarbures des trois familles , à savoir les paraffines , les naphthènes et les aromatiques . En vue d'avoir une idée sur les types de réactions mises en jeu en cracking et les activités des catalyseurs élaborés , nous avons choisi trois molécules modèles représentatives des trois familles ce sont l'heptane , le cyclohexane et le toluène .

Les caractéristiques physiques de ces derniers sont présentées dans le tableau [ III.1]

La conversion sera calculée en considérant la différence entre le pourcentage massique initial auquel on retranche le pourcentage massique finale de l'hydrocarbure . Les pourcentages massiques seront déterminés par C . P . G

Hydrocarbure utilisé	M(g)	Teb(°C)	d	N
Heptane	100,21	98,5	0,684	1,3880
Cyclohexane	84,16	80,8	0,779	1,4250
Toluène	92,11	110,6	0,867	1,4954

**Tableau III.1 :** Propriétés physiques des molécules sondes .

### I - 2 - 1 - Cracking de l'Heptane :

Le volume de la charge introduite est de 20 cc dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau (III.1) . Les résultats du cracking sont rapportés sur le tableau (III.2)

Catalyseur	R.liq	R.gaz	R.coke	n	dliq	% final	% conv	% pertes
CA	62	19,32	0,48	1,3879	0,6824	74,17	25,83	18,2
CANi	74,16	12,22	0,66	1,3889	0,6812	75,30	24,70	12,96
CAFe	57,50	21,61	0,42	1,3878	0,6777	79,40	20,60	20,48

**Tableau III.2 :** Les résultats de cracking de l'heptane

La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage sont données dans le Tableau suivants

Catalyseur	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	P	O	A
CA	8,5	16,81	74,17	74,17	25,31	-
CANi	18,70	6,1	75,30	94	6,1	-
CAFe	--	11,20	88,8	79,40	20,6	-

Tableau III.3.2

### INTERPRETATION :

- \* Le calcul du taux de conversion à montré que celui-ci, relativement faible pour tout catalyseurs <sup>est</sup>.
- \* Nous notons le meilleur rendement en liquide présenté par le catalyseur CANi
- \* Le rendement en gaz est du même ordre de grandeur néanmoins le ( CANi ) présente un faible rendement par rapport aux autres .
- \* Le cracking fournit surtout des C<sub>5</sub> et des C<sub>7</sub> oléfiniques et redonne toujours le nptane avec une grande quantité

Nous pouvons suggérons le mécanisme suivant :



### 1 - 2 - 2 - Cracking du cyclohexane :

Le volume de la charge est de 20 cc les résultats du cracking sont rapportés sur le tableau III.3

Catalyseur	R.liq	R.gaz	R.coke	n	Dliq	% final	% conv	% pertes
CA	67,50	20,81	0,93	1,4552	0,7730	94,05	5,95	10,76
CANi	88,70	9,44	0,81	1,4312	0,7778	97,08	2,92	1,05
CAFe	79	16	0,19	1,4272	0,7745	94,25	5,75	4,81

Tableau III.3 : Les résultats de cracking du cyclohexane

La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit sont données dans le Tableau suivants

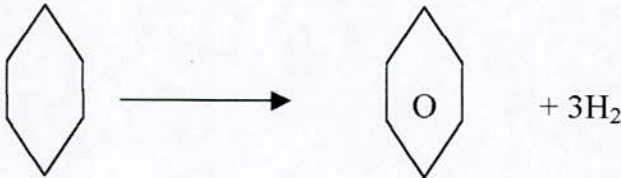
Catalyseur	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	P	O	N	A
CA	3,26	94,74	--	--	97,33	2,69
CANi	--	98,33	--	1,45	98,33	--
CAFe	--	100	1,58	--	94,25	4,17

Tableau III.3.1

## INTERPRETATION :

- \* Du point de vue conversion nous constatons que les catalyseurs imprégnés par le nickel sont plus actifs dans la transformation du cyclohexane .
- \* Tous les catalyseurs présentent de faibles rendements en gaz
- \* Nous notons le meilleur rendement en liquide présenté par le catalyseur ( CANi )
- \* Le cracking fournit surtout des C<sub>6</sub> aromatiques et redonne toujours une très grande quantité de cyclohexane

Nous pouvons suggérer le mécanisme suivants .



## I - 2 - 3 - Cracking du Toluène :

Le volume de la charge est de 20 cc les résultats du cracking sont rapportés sur le tableau III.4

Catalyseur	R.liq	R.gaz	R.coke	n	Dliq	% final	% conv	% pertes
CA	81,50	0,85	4,20	1,4958	0,8532	67,49	32,51	13,45
CANi	77,42	0,66	2,1	1,4956	0,8644	66,59	33,41	19,82
CAFe	76,50	1,2	2,1	1,4954	0,8612	64,10	35,9	20,2

Tableau III.3 : Les résultats de cracking du Toluène

La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit sont données dans le Tableau suivants

Catalyseur	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	P	O	N	A
CA	--	23,62	76,38	--	8,89	--	91,11
CANi	--	17,95	82,05	--	14,86	--	85,14
CAFe	--	24,60	100	--	11,30	--	88,70

Tableau III. 4 .1

## INTERPRETATIONS

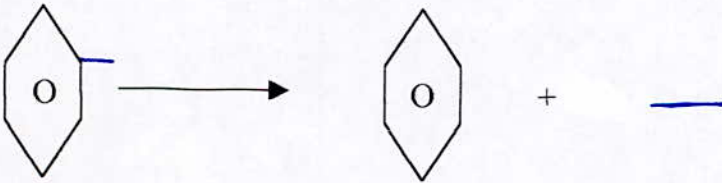
\* Le calcul du taux de conversion à montré que celui-ci est du même ordre de grandeur pour tout les catalyseurs

\* Nous notons le meilleur rendement en liquide présenté par le catalyseur ( CANi )

\* 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 à la difficulté de la salkylation du groupement méthyl , par contre la carbonisation du cycle benzenique est très élevée . Les réactions de condensation se poursuivent et conduisent à la formation de coke et de carbone . [19]

\* Le cracking fournit surtout de C<sub>6</sub> et de C<sub>7</sub> aromatiques et redonne toujours le toluène en grande proportion , les C<sub>6</sub> aromatiques formés sont des Benzènes

Nous pouvons suggérer le mécanisme suivants .



### III-3 CONCLUSION:

D'après les résultats du craquage catalytique les molécules sondes montraient que l'efficacité et la capacité <sup>adsorptionnels</sup> ~~orptionnels~~ des différents catalyseurs différent d'une famille à une autre.

Nous constatons d'après le taux de conversion que la ( CAFe ) favorise la transformation du Toluène , le ( CA ) celle de l'heptane .

## **Chapitre :IV.**

### **Cracking catalytique du gas-oil**

# Cracking catalytique du gas-oil

## Introduction :

Une fraction est un mélange complexe d'hydrocarbures ayant chacun des propriétés caractéristiques. Le gas-oil fraction 33-35%, une teinte jaune pâle, ses limitantes habituelles de distillation (190-360°C) en font un produit peu volatil qui était autrefois employé à la production du gaz d'éclairage par hydrogénation. maintenant c'est le combustible utilisé dans un moteur diesel rapide tel que ceux dont sont équipés certaines voitures ainsi que les camions et les cars.

## IV.1 caractérisation de la charge:

La charge que nous utilisons est un gas oïl issue de la distillation du brut de HASSI MESSAOUD dont les caractéristiques sont donnée dans le tableau suivant :

Point d'éclair	Point d'écoulement	densité	Indice <sup>de réfraction.</sup>
70°C	-13°C	0.8353	1.4653

tableau IV-1 : caractérisation de la charge.

sa composition en aromatiques, naphènes et paraffines sont donnée par la méthode NDPA et le tableau suivant donne ça composition

%CA	%CP	%CN
17.21	58.60	24.19

tableau IV-2 : composition de la charge.

La charge est de nature paraffinique et le kuop et le point d'aniline confirment cette tendance .



## IV-2 distillation ASTM du gas-oil

Les résultats de distillation ASTM du gas oil sont exposés dans le tableau suivant :

%volume	Pi	5	10	20	30	40	50
T(°c)	175	198	208	226	233	242	250
%volume	60	70	80	90	95	pf	
t(°c)	263	276	289	298	312	328	

tableau IV-3 : distillation ASTM du gas-oil.

## IV-3 cracking catalytique de gas oil en présence de charbon actif

### IV-3-1 résultats du cracking du gas-oil

Nous procédons au cracking catalytique du gasoil dont l'installation est décrite au paragraphe III-1 à une température de 500°C, une  $vvh=1h^{-1}$  un volume de la charge 20cc en mettant en œuvre les catalyseurs.

Les résultats des manipulations sont regroupés dans le tableau ci-dessous

Catalyseurs	RL	Rg	RC	%perte
CA	64.13	27.20	1.17	7.50
CANI	67.22	20.14	4.74	7.90
CAFE	59.17	25.14	2.14	13.55

IV-4 : cracking catalytique du gas-oil.

\* Commentaires :

Nous remarquons que le catalyseur CANI a donné beaucoup de liquide, il a converti la charge mieux que les autres et ceci est dû probablement à sa grande surface spécifique .

Remarquons aussi que le mauvais rendement en coke est donné quand on utilise le catalyseur CA.

## IV-2 détermination de la composition par familles d'hydrocarbures des produits issue du cracking :

La méthode NDPA qui est basée sur la mesure de l'indice de réfraction  $n_d$ , de la densité  $d_d$ , du point d'aniline  $p_a$  et sur l'utilisation des trois formules linéaires

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

$$\%CN = -1573.3n - 840d - 0.4619p_a + 1662.2$$

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

Les résultats obtenus par cette méthode sont :

catalyseur	N	D	PA	%P	%N	%A
A	1.4701	0.8217	64	52.43	17.36	30.21
ANI	1.4727	0.8234	65	58.18	9.67	32.15
AFE	1.4753	0.8245	68	56.28	12.28	31.44

tableau IV-5 : composition des produits craqués.

\*commentaire :

Nous remarquons d'après les résultats du cracking catalytique du gas oil que l'indice de réfraction a largement augmenté et ceci est dû à la présence d'aromatiques.

nous remarquons également une légère variation de la densité et que le craquage de gas-oil a donné beaucoup de paraffines et d'aromatiques et peu de naphtésènes.

Nous remarquons aussi que l'utilisation du charbon actif imprégné a donné de bons résultats par rapport au charbon actif non imprégné.

### IV-3-3 distillation ASTM :

Vu la difficulté d'effectuer les opérations de chromatographie des produits craqués, nous avons été amenés à utiliser une autre méthode qui est la distillation ASTM.

les résultats de la distillation ASTM des produits de craquage catalytique du gas oil à 500°C et  $VVH = h^{-1}$  pour les trois catalyseurs à base de charbon actif sont consignés dans les tableaux qui suivent

%volume	0	10	20	30	40	60	80	100
température(°c)	73	104	129	139	181	199	222	239

Tableau IV-6 : ASTM du gas oil craqués par CA.

%volume	0	10	20	30	40	60	80	100
température(°c)	57	91	111	121	153	172	178	217

tableau IV-7 : ASTM du gas oil craquée par CANI.

%volume	0	10	20	30	40	60	80	100
température(°c)	60	91	114	121	158	178	180	224

tableau IV-8 : ASTM du gas oil craqué par CAFE.

$$y1 = -3E-07x^5 + 7E-05x^4 - 0,0051x^3 + 0,1344x^2 + 1,6046x + 74,471$$

$$y2 = -3E-07x^5 + 7E-05x^4 - 0,0051x^3 + 0,1344x^2 + 1,6046x + 74,471$$

$$y3 = 3E-07x^5 - 6E-05x^4 + 0,0046x^3 - 0,1629x^2 + 4,4476x + 57,493$$

$$y4 = 3E-07x^5 - 7E-05x^4 + 0,0051x^3 - 0,1627x^2 + 4,2418x + 60,285$$

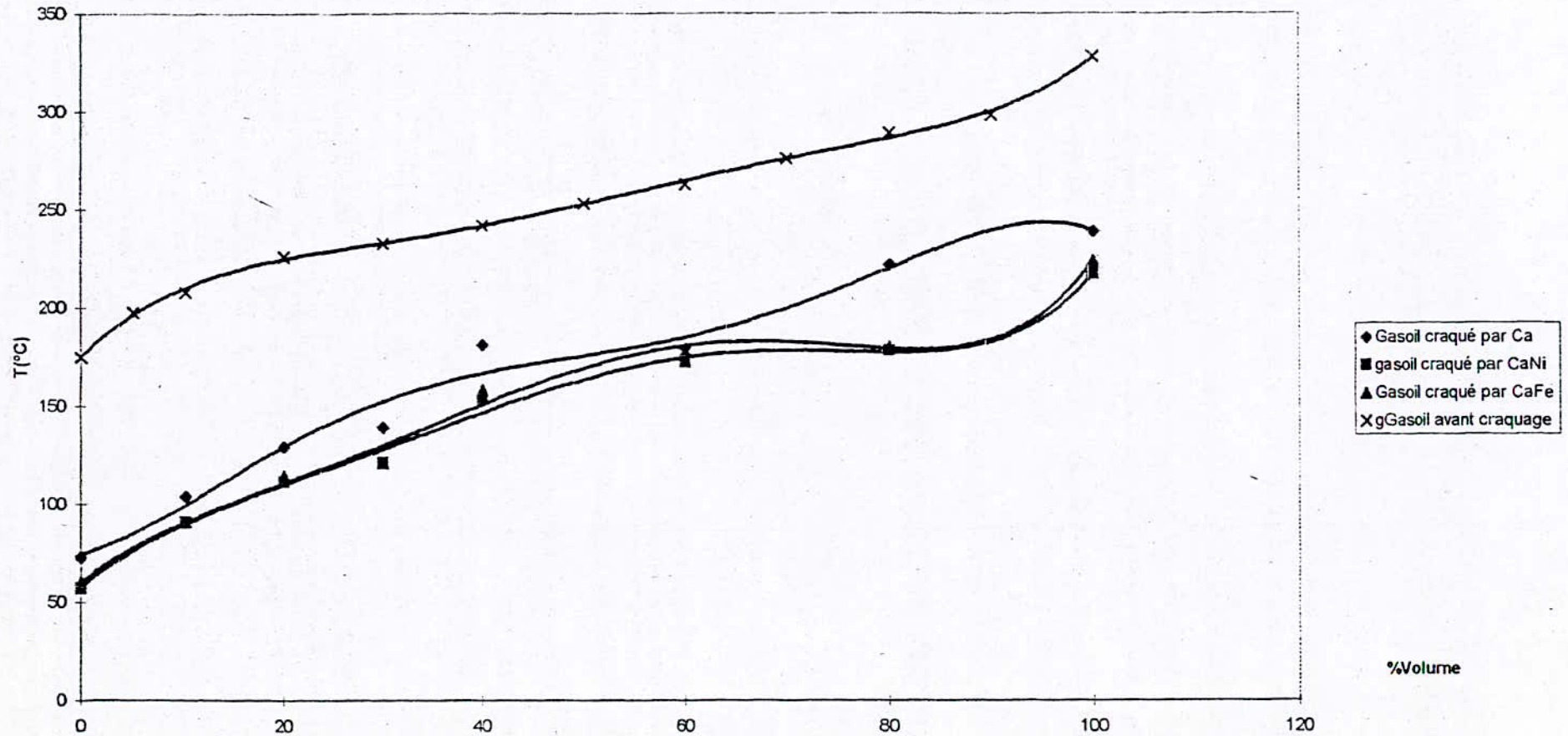


Figure IV.1. Courbes ASTM

**\*Commentaires :**

Le tracé des courbes ASTM des produits de cracking catalytique de gas oil nous a conduit aux constatations suivantes : d'après la figure VI-1 on obtient un faisceau de courbes de distillation ASTM pour les différents catalyseurs avec des points initiaux se situant entre 50°C et 70°C et des points finaux entre 215°C et 230°C.

Les courbes ASTM les plus éloignées par rapport à ASTM du mélange initial sont celles qui correspondent aux catalyseurs CANI suivi de CAFE ce qui montre globalement un meilleur comportement de ces deux catalyseurs vis-à-vis du cracking.

**\*Conclusion :**

Les résultats obtenus montrent à priori le catalyseur le plus performant est le charbon actif imprégné par le nickel testé à 500°C et  $v_{vh}=1h^{-1}$  le catalyseur CANI produisant un maximum de liquide et un minimum de coke et donne une bonne conversion, nous conduit à le retenir pour la suite de nos essais sur le cracking du gas oil.

## IV-4 Cracking catalytique du gas-oil en présence de bentonite et kieselguhr

### Introduction

Le but de ce travail est de comparer les résultats obtenus lors du craquage en présence de deux catalyseurs qui sont le charbon actif et bentonite - kieselguhr dont la composition massique est (80/20) du gas-oil afin de choisir le meilleur catalyseur .

### IV-4-1 résultats du cracking du gas-oil

Les conditions opératoires utilisées en cracking catalytique sont données au paragraphe III-1, à une température de 500°C , une vvh = 1h<sup>-1</sup> et un volume de la charge de 20cc , en mettant en oeuvre les trois catalyseurs.

Les résultats des manipulations sont regroupées dans le tableau ci-dessous

catalyseurs	RL	RG	RC	Pertes
KBA	60.75	29.92	0.80	8.53
KBANI	65.31	14.23	3.40	17.06
KBAFE	61.23	23.29	2.53	12.95

Tableau IV -4-1 résultats du cracking du gas oil

### Commentaires

Nous constatons que dans le cas de catalyseur KBANI, les rendements en liquide est en coke sont plus importants, nous remarquons aussi qu'il ya beaucoup de perte à cause de mauvais fonctionnement de l'installation.

Ces valeurs sont données a titre indicatif avec des décimales, car elles sont déduites, en fait la précision de la méthode est d'au moins 5%.

### IV-4-2 Détermination de la composition par familles d'hydrocarbures des produits issus du cracking .

la méthode NDPA nous donne les résultats suivantes :

catalyseurs	N	D	PA	%P	%N	%A
KBA	1.4705	0.8215	48	50.76	16.65	32.59
KBANI	1.4712	0.8227	55	55.99	13.73	30.28
KBAFE	1.4718	0.8255	57	56.74	14.46	28.80
Gas-oil avant le craquage	1.4653	0.8353	80	58.60	24.19	17.21

Tableau IV-9 composition par familles d'hydrocarbures des produits craqués

## Commentaires

Nous constatons que la densité et l'indice de réfraction de la charge craquée ont augmenté à celle du gas oïl non traité ce qui montre l'obtention d'aromatiques pour chaque catalyseur utilisé (KBA, KBANI et KBAFE) nous obtenons des quantités importantes en paraffine (plus de 50%) et les quantités en aromatiques de l'ordre de 30% cependant les catalyseurs imprégnés restent les meilleurs.

### IV-3 Distillation ASTM

Les résultats de distillation ASTM des produits de cracking catalytique à 500°C et  $v_{vh}=1h^{-1}$  pour les trois catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr pour la composition massique (80/20) sont consignés dans les tableaux qui suivent

%volume	0	10	20	30	40	60	80	100
Température	74	106	130	155	174	181	202	206

Tableau IV -9 ASTM du gas oil craquée avec KBA

%volume	0	10	20	30	40	60	80	100
Température	60	80	98	111	136	175	189	200

Tableau VI-10 ASTM du gas oil craquée avec KBANI

%volume	0	10	20	30	40	60	80	100
Température	70	88	109	111	142	178	196	215

Tableau IV-11 ASTM du gas oil craquée avec KBAFE

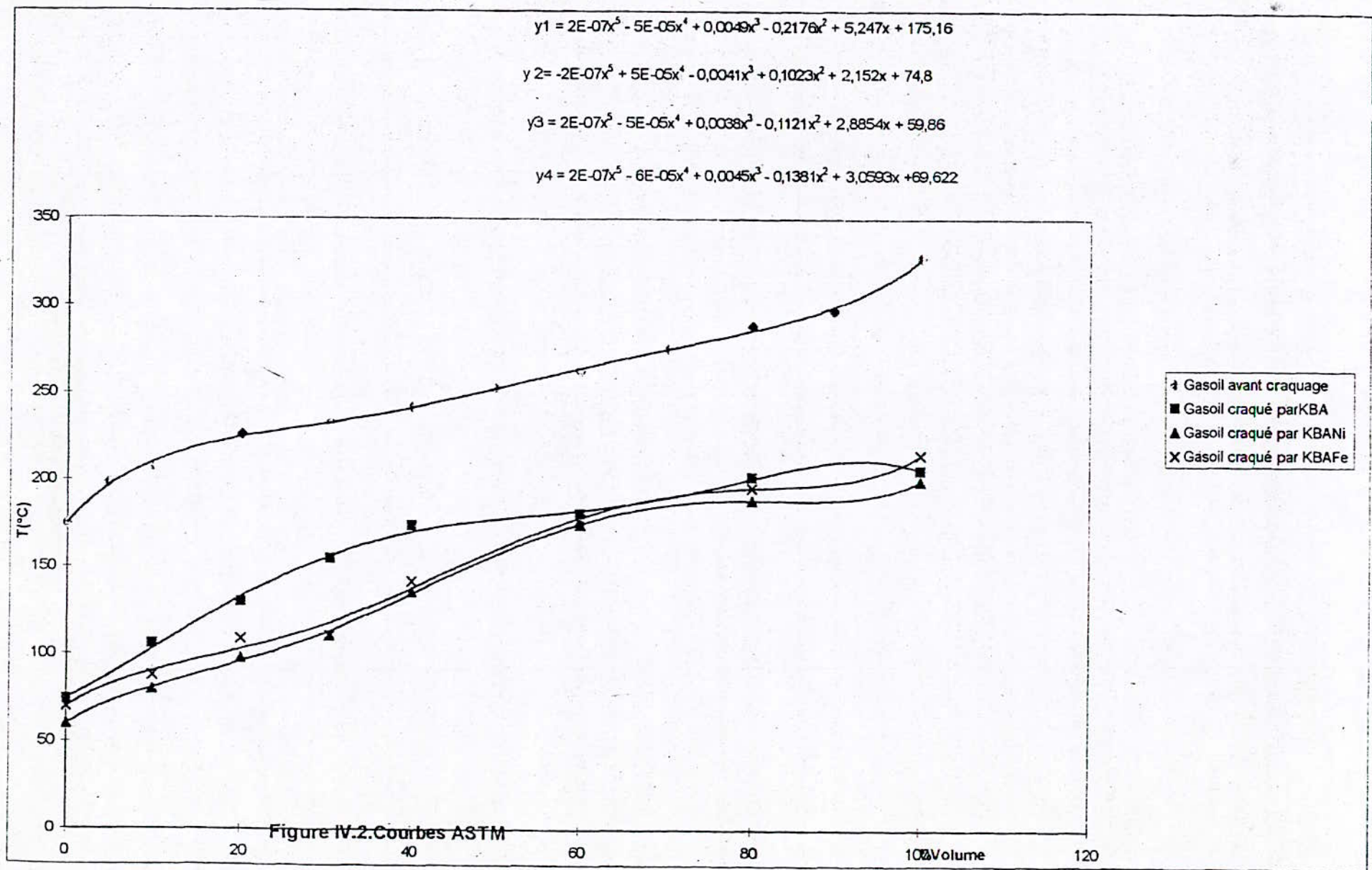


FIG IV . 2 courbes ASTM.



## Commentaires

Le tracé des courbes ASTM des produits de cracking catalytique du gas oil en présence de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr nous a conduit aux constatations suivantes.

D'après la figure IV-2 on obtient un faisceau de courbes de distillation, ces courbes sont caractérisées par des points initiaux qui se situent entre 60°C et 75°C et des points finaux qui situent entre 200°C et 215°C.

Les courbes ASTM les plus éloignées par apport ASTM du mélange initial sont celles qui correspondent aux catalyseurs KBANI ce qui montre globalement un meilleur comportement de ces deux catalyseurs vis à vis du cracking.

## Conclusion

Le catalyseur KBANI semble élu le plus performant car il permet d'obtenir la quantité la plus importante en fractions légères vient après le KBAFE c'est pourquoi dans la suite de nos travaux nous retiendrons le KBANI comme seul catalyseur de la réaction de cracking catalytique du gasoil.

#### IV .5 - Comparaison :

D'après les résultats obtenus nous constatons que le meilleur catalyseur pour le cracking catalytique en présence de charbon actif est le CANI et que le meilleur catalyseur en présence de bentonite kieselguhr est le KBANI; le tableau suivant donne la comparaison entre les résultats obtenus pour le CANI et KBANI

	Gas oil avant le craquage	Gas oil craqué avec KBANI	Gas oil craqué avec CANI
N	1.4653	1.4712	1.4727
D	0.8353	0.8227	0.8234
PA	41	55	65
RL	-	65.31	67.22
RG	-	14.23	20.14
RC	-	3.40	4.74
%pertes	-	17.06	7.90
%CA	17.21	30.28	32.15
%CP	58.60	55.99	58.18
%CN	24.19	13.73	9.67

Tableau IV-12 comparaison

#### Commentaires

Nous remarquons que le cracking de gas oil à donné un indice de réfraction pour le CANI mieux que le KBANI .

Pour la densité le KBANI est un peu petite par apport au CANI.

Nous remarquons aussi que le CANI à donné beaucoup de paraffines et aromatiques par apport au KBANI.

#### Conclusion

Nous pouvons conclure que le meilleurs catalyseurs c'est le CANI parce qu'il donne beaucoup d'aromatiques et donne un indice de réfraction meilleur par apport aux autres.

# CONCLUSION

## Conclusion Générale

Dans le présent travail nous nous sommes fixés comme but l'élaboration de masses catalytiques à base de charbon actif afin de les utiliser comme catalyseurs dans la réaction de craquage et d'observer les résultats pour un craquage catalytique avec ces différents catalyseurs.

Nous avons fait subir à certains supports, des traitements visant à améliorer les propriétés des catalyseurs, c'est ainsi qu'une carbonisation et une activation physique et une imprégnation par des sels de nickel et de fer furent entreprises.

Certaines caractéristiques physico - chimiques des catalyseurs élaborés ont été déterminées, ce qui nous a permis de voir l'effet de ces traitements sur les caractéristiques intrinsèques des catalyseurs.

Des tests de cracking ont été réalisés d'abord sur des molécules sondes représentant les trois familles d'hydrocarbures heptane (paraffines), toluène (aromatiques) et cyclohexane (naphtènes), à partir des résultats obtenus, nous avons pu retenir le meilleur catalyseur c'est le CANI.

Lors de cracking des fraction issue de la distillation du gas-oil, nous avons constaté que la fraction légère se convertie mieux pour le CANI.

Une voie de continuation possible, serait d'élaborer d'autres catalyseurs avec le même support mais avec une composition différente et avec d'autres métaux.

# **BIBLIOGRAPHIE**

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.E.CHITOUR  
Raffinage du pétrole, Tome 1  
E.D. OPU (1983).
- [2] VENUTO (P,B)  
HABIB (F,T)  
Catalisis REV ,SCI , ENG  
18(1),1 ..150(1978).
- [3] D.DECROOQ  
Le craquage catalitique des coupes lourdes  
Ed Technip Paris 1978.
- [4] ANONYME  
Craquage Catalitique  
ENSMP. Formation Industrie (1986).
- [5] L.OLEVEIRA  
Catalytic cracking kinetic models parameter  
estimation and model evaluation  
Ind. Eng. Chem Vol 28 n° 3,264-271,1989.
- [6] K. WEISSERMEL  
H. J. ARPE  
Chimie organique industriel  
Ed Masson Paris 1981.
- [7] A. CHAUVEL,G.LEFEBVRE  
C.RAIMBAULT  
Production des oléfines et d'aromatiques  
le vaporcraquage et les B.T.X.  
Ed. Technip Paris 1980.
- [8] P.LEPRINCE E et COU  
Procédés de pétrochimie.  
Ed. Technip Paris 1974.
- [9] NACE (D-M)  
Sump A.C.S Houston  
Feb 22-27,1970,A55-66.
- [10] C.MARCILLY  
Revue I.F.P vol. 42  
N°4,juillet-août 1987.
- [11] G.GULDA et H.TOULHOAT  
Etude de la des activation des catalyseurs,  
d'hydrotraitement par cokage.  
Revue I.F.P, vol. 43,n°4 , juillet - août 1988.
- [12] C.MARCILLY  
Evolution au cour de l'évolution du catalyseur  
industriel de craquage de coupes lourdes .  
Revue de l'I.F.P Sept , Oct 1980

- [13] CHITOUR.S.E. Physico-chimie des surfaces .t2.  
Ed. O.P.U. Alger ,1983
- [14] A.AZZOUZ Cinétique chimique  
Ed. Berti 1991.
- [15] N.KERRI Contribution à l'élaboration de catalyseurs  
à base de bentonite et de kieselguhr. Application  
au craquage catalytique de gas-oil.  
Thèse de Magister Oct 1994.
- [16] N.ACHAIBOU , S.OUARET Contribution à l'élaboration de catalyseurs à  
base de bentonite et de kieselguhr. Application  
au craquage catalytique de gas-oil.  
Projet de fin d'étude , E.N.P 1994.
- [17] S.BENYAHIA , H.YAKOUB Contribution de à l'élaboration de catalyseurs à  
base de bentonite et de kieselguhr .  
Projet de d'études. E.N.P. 1993.
- [18] F.RODRIGUEZ -REINOSO Fundamental issues in control of carbon  
gasofication reactivity 533-579.
- [20] S. MESS. Etudes des masses catalytiques pour cracking  
des fraction lourdes P.F.E - E.N.P. 1990.
- [19] P.WITHIER Raffinage et génie chimie t1  
Ed. Technip Paris 1972.
- [21] CLAUDEL B . La catalyse au laboratoire et dans l'industrie.  
Ed. Masson (1967), Paris .
- [22] M. BOUDART Cinétique des réactions en catalyse hétérogène.  
Ed. Masson (1982),Paris .
- [23] C.MARCILLY Evolution au cours de l'évolution du catalyseur  
industriel de craquage de coupes lourdes .  
Revue de l'I.E.P ,sept-Oct 1980.
- [24] J.E. GERMAN Catalyse hétérogène  
Ed. Dunod Paris, 1959.
- [25] M.BOUCENNA Préparation et caractérisation du charbon actif  
Projet de fin d'études, E.N.P, 1982.

# **ANNEXE**



## **Annexe**

L'identification des constituants issus du cracking du toluène, du heptane et de la cyclohexane (sous la température  $500^{\circ}\text{C}$  ) et le  $\text{VVH} = 1\text{h}^{-1}$  , est donnée dans ces tableaux suivants

L'identification à été faite par la méthode de KOVATZ :

## ***Conditions opératoires CPG***

Nous avons utilisé un chromatographe du type PVE UNICAH 304 C

Colonne : OV (101) capillaire (25m de longueur et 0,32 mm de Ø )

**Détecteur** : à ionisation de flamme (FID )

**Gaz vecteur** : azote

**Température de détecteur** : 305°C

**Température de l'injection** : 300°C

**Température de la colonne** : 45 à 90°C (2,5°C /mn)

Pendant 8mn

90 à 200°C (10°C/mn)

**volume injecté** : 0,4  $\mu$ .l

## Résultats du cracking de cyclohexane

### CA

N°pic	%Mass	tr (min)	IK	Teb <sub>k</sub>	Teb c°	Identification	nc	nat chim
1	3,26	1,9	530,6	64,28	49,25	Cyclopentane	5	N
2	2,69	7,6	636,47	80,60	80,01	Benzène	6	A
3	94,05	8,60	645,28	81,9	81,72	Cyclopentane	6	N

### CANI

N°pic	%Mass	tr (min)	IK	Teb <sub>k</sub>	Teb c°	Identification	nc	nat chim
1	1,45	1,3	430,49	11,14	10,85	Butadiène	4	O
2	1,25	8,1	602,83	69,61	71,00	Méthyl cyclopentane	6	N
3	97,08	8,55	645,28	81,19	81,72	Cyclohexane	6	N

### CAFE

N°pic	%Mass	tr (min)	IK	Teb <sub>k</sub>	Teb c°	Identification	nc	nat chim
1	1,58	7,84	575,68	61,27	60,27	Méthyl 1-2 pentane	6	P
2	4,17	8,45	636,37	79,84	80,1	Benzène	6	A
3	94,25	8,55	645,28	82,51	81,72	Cyclohexane	6	N

## Résultats du cracking de Toluene

### CA

N°pic	%Mass	tr (min)	IK	Teb <sub>k</sub>	Teb c°	Identification	nc	nat chim
1	23,62	16,60	640	80,01	80,01	Benzène	6	A
2	8,89	8,5	659,83	86,73	86,73	3,4 diméthyl -1 pentane	7	O
3	67,49	19,94	748,45	111,93	110,64	Toluene	7	A

### CANI

N°pic	%Mass	tr (min)	IK	Teb <sub>k</sub>	Teb c°	Identification	nc	nat chim
1	17,95	3,91	640	80,01	80,01	Benzène	6	A
2	14,86	17,70	659,83	86,73	86,73	Méthyl - 4 benzène	7	O
3	67,19	19,94	748,45	111,93	110,64	Toluene	7	A

### CAFE

N°pic	%Mass	tr (min)	IK	Teb <sub>k</sub>	Teb c°	Identification	nc	nat chim
1	24,60	8,279	760	116	110,62	Méthyl benzène	7	A
2	11,30	17,10	649,59	82,01	81,64	Méthyl - 4 hexane	7	O
3	64,10	19,49	748,45	111,93	110,64	Toluene	7	A

## Résultats du cracking de l'heptane

### CA

N°pic	%Mass	tr (min)	IK	Teb <sub>k</sub>	Teb c°	Identification	nc	nat chim
1	8,5	1,76	508,7	39,04	38,56	2. méthyl -2 butene	5	O
2	16,81	8,2	603	69,63	70,00	3. méthyl -1,2 pentadiène	6	O
3	74,17	9,4	702,45	99,30	98,44	Heptane	7	P

### CANI

N°pic	%Mass	tr (min)	IK	Teb <sub>k</sub>	Teb c°	Identification	nc	nat chim
1	18,70	7,1	499,43	35,87	36,064	Pentane	5	P
2	6,1	8,1	603,83	69,61	70,00	3. méthyl -1,1 pentadiène	6	O
3	75,30	9,4	702,60	99,70	98,44	Heptane	7	P

### CAFE

N°pic	%Mass	tr (min)	IK	Teb <sub>k</sub>	Teb c°	Identification	nc	nat chim
1	11,20	8,4	631,80	78,47	78,19	1Trans -3 hexane	6	O
2	9,40	8,5	640,86	81,19	80,79	3,4 méthyl -1 pentane	7	O
3	79,40	9,3	702,56	99,17	98,44	Heptane	7	P

# Log(tr) en fonction de Ik

Log(tr)

1.6

1.4

1.2

1

0.8

0.6

0.4

0.2

0

0

200

400

600

800

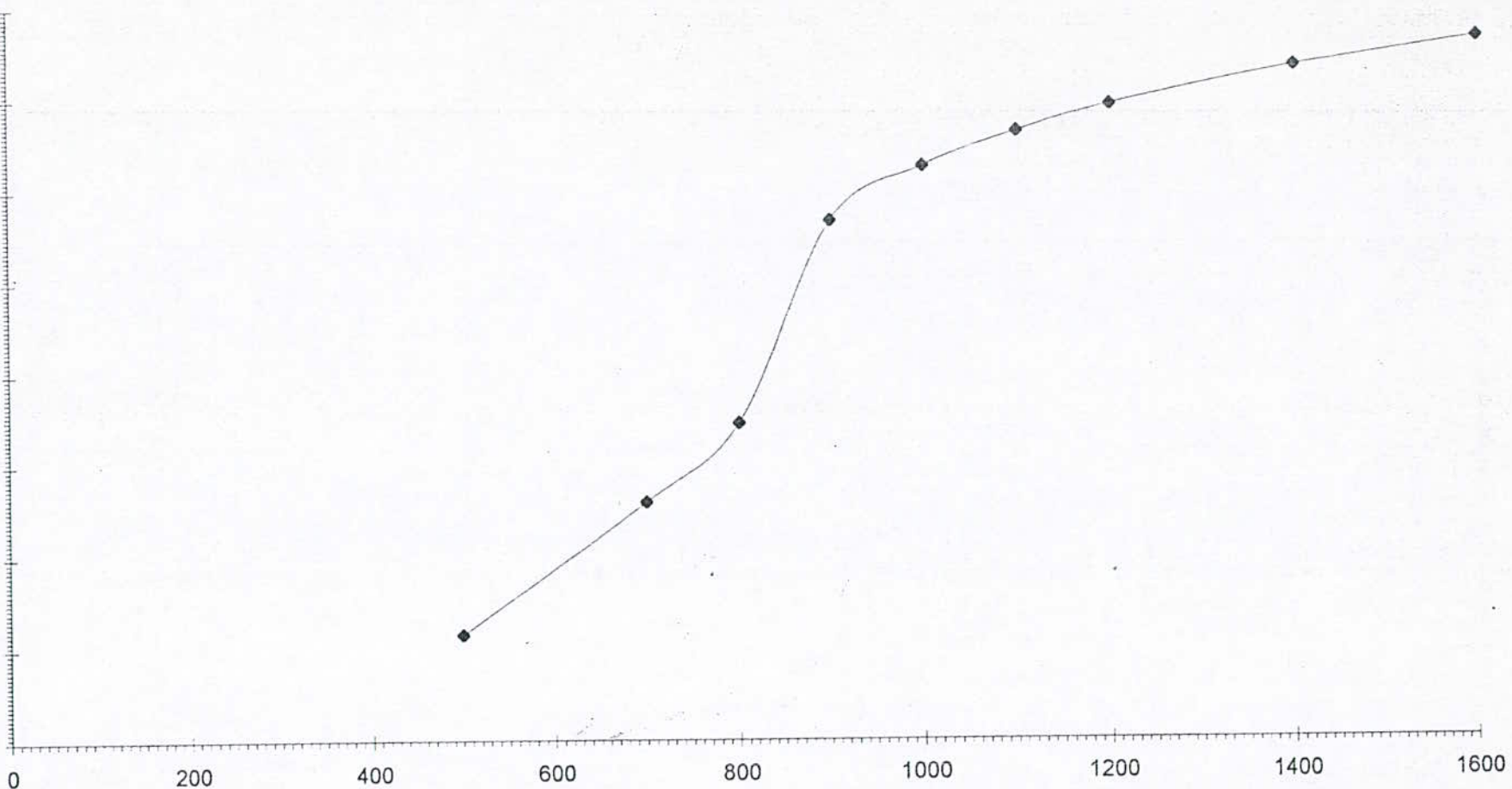
1000

1200

1400

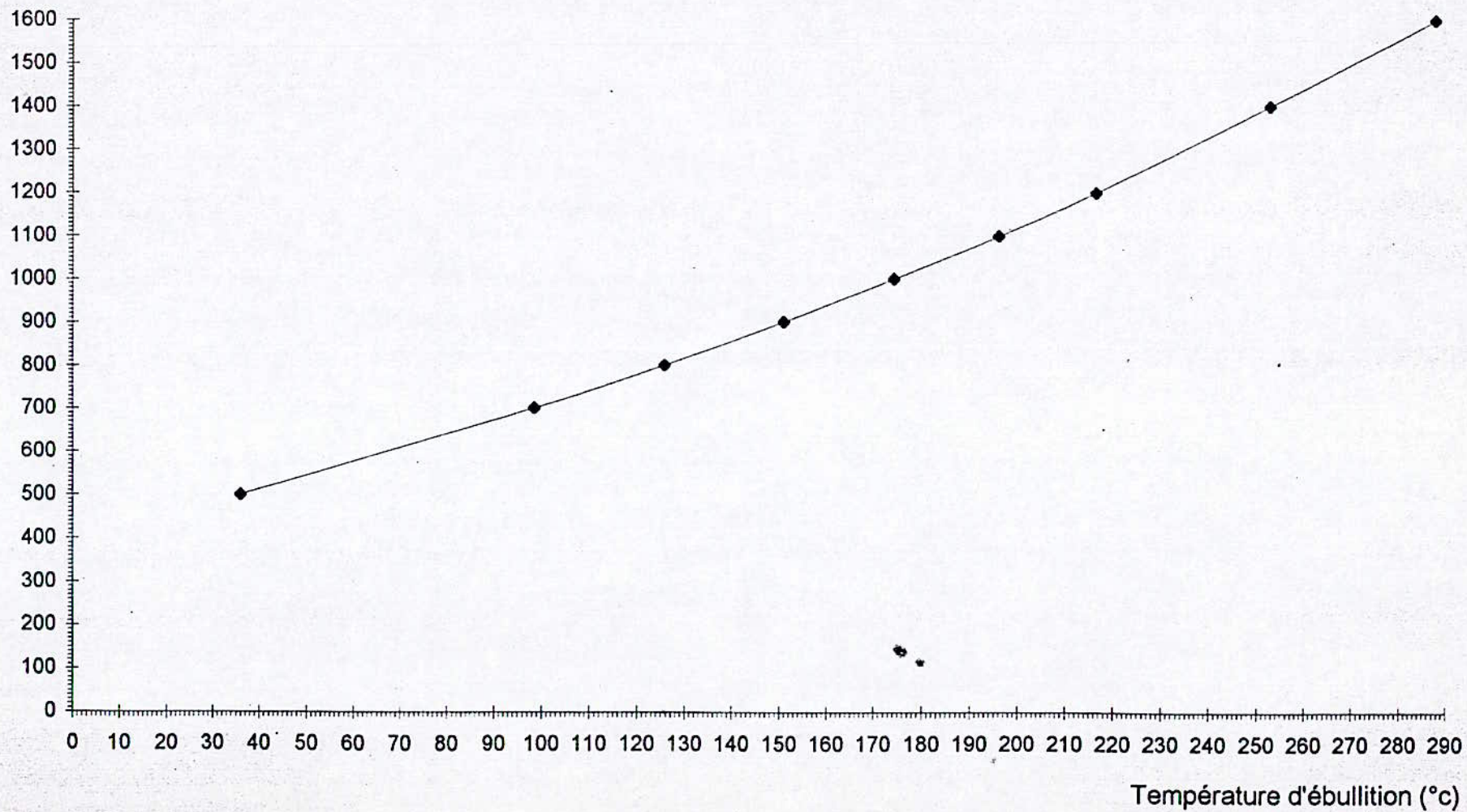
1600

Indice de Kovatz



## Indice de Kovatz en fonction de la température d'ébullition

Indice de Kovatz



Nickel 2g	[Ni] g/l	5	8	10	12,5	13,5	16,50
Filtre 42	% trans	69	58	54	49	46	45
Fer 2g	[Fe] g/l	5	8	10	12,5	13,5	16,50
Filtre 42	% trans	78	72	70	67	66	64

**Tableaux II- 4**

*Pourcentage de transmission après dilution successives pour chaque métal*



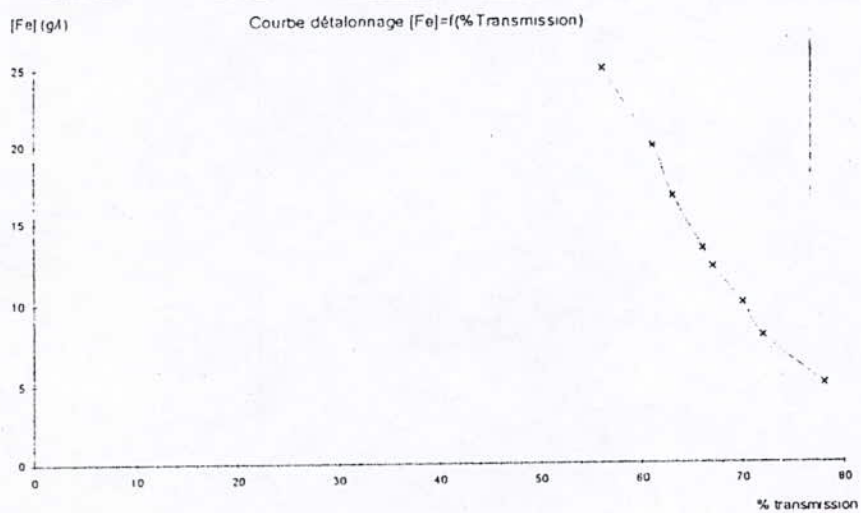
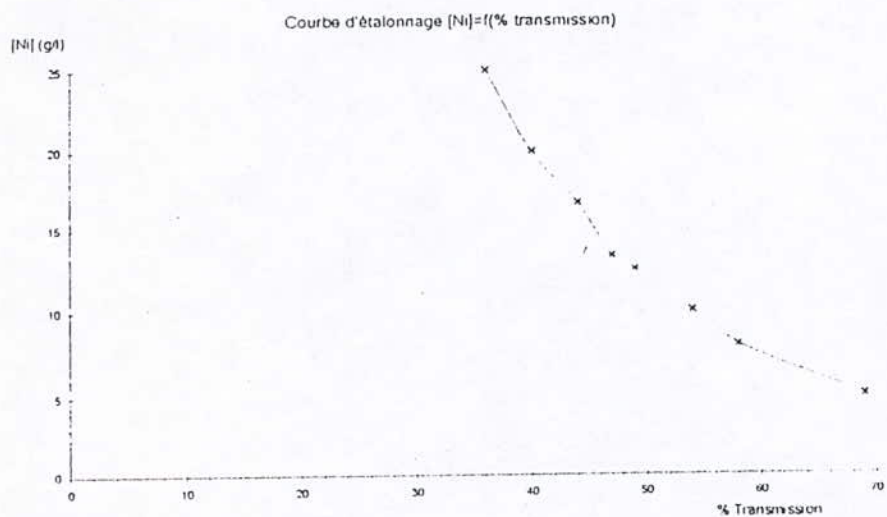


Fig II .1 Courbe d'étalonnage