

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Elaboration de catalyseurs à base de
Bentonite et de Kieselguhr :
Applications au cracking catalytique
des hydrocarbures et du gas-oil

Proposé par :

Pr S. E. CHITOUR

Etudié par :

N. ACHAIBOU
S. OUARET

Dirigé par :

Pr S. E. CHITOUR
Mme A. MEFTI

Promotion : Juin 1994

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

التعليم العالي والبحث العلمي
وزارة التربية الوطنية

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE
ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR et de la RECHERCHE
SCIENTIFIQUE.

Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Elaboration de catalyseurs à base de
Bentonite et de Kieselguhr :
Applications au cracking catalytique
des hydrocarbures et du gas-oil

Proposé par :

Pr S. E. CHITOUR

Etudié par :

N. ACHAIBOU
S. OUARET

Dirigé par :

Pr S. E. CHITOUR
Mme A. MEFTI

Promotion : Juin 1994

Dédicaces

Souaad :

A mes grands-parents

A mes parents

A Nadia et Samira

A Karim, Boualem et Nacereddine

A Nassim

A mes oncles et mes tantes

A mes cousins et cousines

Nadia :

A la mémoire de mon frère Mohamed

A mes parents

A mes frères et sœurs

A Hamid, Fatma-Zohra et Assia

A mes belles-sœurs et beaux-frères

A tous nos amis

Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع :

تحضير محفزات على أساس البنتونيت والكيلسلغور : تطبيق للتكسير الحفزي للهيدروكربور وزيت الغاز .

ملخص :

لقد أعدنا محفزات على أساس كل من البنتونيت والكيلسلغور ، منشطة بحامض الكلور ، ومشربة بالنيكل والحديد والكروم .

لقد أنجزت بعض المميزات الفيزيوكيماوية للمحفزات .

انتقلنا بعد ذلك إلى التكسير الحفزي للجزئيات النموذجية ، والتي بعد التحاليل مكنتنا من اختيار أحسن المحفز لتكسير زيت الغاز .

Sujet :

Elaboration de catalyseurs à base de Bentonite et de Kieselguhr : Applications au cracking catalytique des hydrocarbures et du gas-oil.

Résumé :

Le travail a concerné l'élaboration de catalyseurs à base de Bentonite et de Kieselguhr activés à l'acide chlorhydrique et imprégnés aus sels précurseurs de Nickel, de Fer et de Chrome.

La caractérisation physio-chimique des catalyseurs a été effectuée.

Des tests de cracking catalytiques des molécules sondes ont été menés, le meilleur catalyseur a été retenu pour le cracking du gas-oil.

Subject :

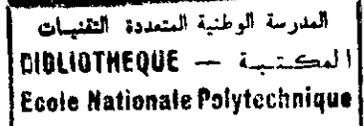
Elaboration of catalysts based on bentonite and kieselguhr : Applications for hydrocarbons and gas-oil catalytic cracking.

Abstract :

In our work, we have elaborated some supports based on kieselguhr and bentonite. Acid treatment and incorporation of metal such Nickel, Iron and Chromium have been realised for our supports.

Characterization for catalysts have been effected. Catalytic cracking of model molecules have been leaded, to select the best catalyst for gas-oil cracking.

Remerciements



Le présent travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du Département de génie chimique à l'Ecole nationale polytechnique (E.N.P.).

Que M. S. E. Chitour, Professeur à l'E.N.P., qui a dirigé ce travail, trouve ici, l'expression de notre profonde gratitude pour sa disponibilité et ses conseils avisés dont il nous a fait bénéficier tout au long de ce mémoire.

Pour le soutien constant et la bienveillante attention dont elle a fait preuve, que Mme Mefti, Chargée de cours à l'E.N.P. reçoive le témoignage de notre profonde reconnaissance.

Que Melle Benani, Chargée de cours à l'E.N.P., trouve ici, l'expression de nos remerciements pour nous avoir fait l'honneur de présider notre jury.

Nos remerciements s'adressent également à : Melle Bénani, Melle Kerri et M. Benjamaa pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

Que M. Boualem Belazouz, du laboratoire de Technologie des polymères du H.C.R., ainsi que Melle Kerri et M. Zemmouri, du C.R.D., trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude pour nous avoir aidé à effectuer certaines analyses.

Nous tenons à remercier profondément, M. Hamid Achaïbou pour l'aide considérable qu'il nous a fourni, en faisant la conception et la réalisation de ce mémoire ainsi Melle F. Zohra Achaïbou.

Nous remercions vivement nos amis Hamed Souami Nacer Roud et Karima Slimani pour l'aide précieuse qu'il nous ont fourni.

S. Ouaret et N. Achaïbou

Sommaire

- Introduction générale

Page

(1^{ère} partie) **LES CATALYSEURS**

I	- Généralités	3
II	- Classification des catalyseurs	7
II.1	- Les métaux	7
II.2	- Les oxydes d'éléments à valence variable	7
II.3	- Les oxydes d'éléments à valence fixe	7
II.4	- Les supports	8
a	- Bentonite	8
b	- Kieselguhr	11
III	- Préparation des catalyseurs	12
III.1	- Composition des supports	12
III.2	- Séchage, broyage et tamisage	12
III.3	- Activation acide	12
III.4	- Imprégnation par les sels des métaux	13
III.5	- Filtration, lavage et extrusion	13
III.6	- Séchage et calcination	14
IV	- Caractérisation des catalyseurs	16
IV.1	- Introduction	16
IV.2	- L'acidité	16
IV.3	- Taux de fixation du métal	17
IV.4	- La surface spécifique	18
IV.5	- La spectroscopie infrarouge	20

(2^{ème} partie) **CRACKING CATALYTIQUE**

I	- Généralités	32
II	- Installations de cracking	35
II.1	- Procédés industriels	35
II.2	- Dispositif expérimental	35
II.3	- Paramètres opératoires	38
a	- Les catalyseurs	38
b	- La température et la pression	40
c	- Le temps de contact	40
II.4	- Tests préliminaires	41
III	- Cracking des molécules sondes	47

III.1	- Introduction	47
III.2	- Cracking du décane	47
a	- Introduction	47
b	- Tests catalytiques	47
c	- Interprétation	49
III.3	- Cracking de la décaline	53
a	- Introduction	53
b	- Tests catalytiques	53
c	- Interprétation	54
III.4	- Cracking du cumène	54
a	- Introduction	54
b	- Tests catalytiques	59
c	- Interprétation	64
III.5	- Conclusion	64
IV	- Cracking du gas-oil	65
a	- Introduction	65
b	- Tests catalytiques	67
c	- Interprétation	77

- Conclusion générale

NOTATIONS

Symbole	Signification
B	Bentonite
K	Kieselguhr
KB	Catalyseur traité thermiquement
KBA	Catalyseur traité thermiquement, activé à l'acide
KBANi	Catalyseur traité thermiquement, activé à l'acide et imprégné au Nickel
KBAFe	Catalyseur traité thermiquement, activé à l'acide et imprégné au Fer
KBACr	Catalyseur traité thermiquement, activé à l'acide et imprégné au Chrome
Rl, Rg, Rc	Rendements massiques en liquide, en gaz et en coke
dliq	Densité du liquide
VVH	Temps de contact
O	Oléfine
P	Paraffine
N	Naphtène
A	Aromatique
NO	Indice d'octane
Xi	Pourcentage en masse du constituant i
Vi	Pourcentage en volume du constituant i
Vc	Volume du lit catalytique

Introduction générale

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

Les silice-alumines naturelles ou synthétiques utilisées dans l'industrie pétrochimique, se sont taillées une part de choix parmi les catalyseurs de cracking catalytique.

Lors des travaux précédents qui s'inscrivent dans le cadre des activités du laboratoire de valorisation des énergies fossiles, la bentonite (10) a été utilisée pour l'élaboration de catalyseurs de cracking. La tendance, ces dernières années est orientée vers l'utilisation du kieselguhr (21) (25).

Dans notre étude, nous nous fixons deux buts :

- La mise au point de catalyseurs à base de matières premières locales de type bentonite et kieselguhr.
- La valorisation de coupes pétrolières, dans le but de produire des quantités supplémentaires d'essence à haut indice d'octane.

Dans le présent travail, nous avons, en premier lieu, élaboré des catalyseurs à base de Bentonite (30 %) et de Kieselguhr (70 %) activés à l'acide chlorhydrique, et impégnés par les sels précurseurs de métaux, les caractérisations physico-chimique (aire spécifique, spèctre IR, acidité) de ces catalyseurs ont été effectuées.

La seconde partie de ce travail, a été consacrée aux différents tests de cracking catalytiques des molécules sondes (n décane, décaline, cumène) pour apprécier l'effet des catalyseurs sur ces charges, ce qui nous a permis de retenir le catalyseur le plus approprié pour le cracking du gas-oil. Une étude des phénomènes de diffusion a été ébauchée.

1^{ère} Partie

LES CATALYSEURS

LES CATALYSEURS

I - Généralités :

On appelle catalyseur tout composé chimique capable d'exercer sur l'évolution d'une transformation un effet accélérateur et un effet d'orientation, il doit de surcroît se retrouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne peut modifier l'équilibre thermodynamique. En effet, l'accroissement de la vitesse réactionnelle résulte du fait que les étapes intermédiaires du chemin réactionnel exigent moins d'énergie (Fig. I.1) [1].

Lorsque le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle, la catalyse correspondante est qualifiée d'hétérogène. Dans les réactions de catalyse hétérogène, les réactifs vont réagir à la surface active d'un catalyseur en général un solide poreux [2].

L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes placées en série (Fig. I.2) [3].

- Diffusion à travers la couche limite entourant les grains de solide (transfert externe).
- Diffusion au sein du solide poreux (transfert interne).
- Adsorption des réactifs.
- Réaction chimique en phase adsorbée.
- Désorption des produits.

Les étapes 3, 4, 5, relèvent de la cinétique chimique hétérogène.

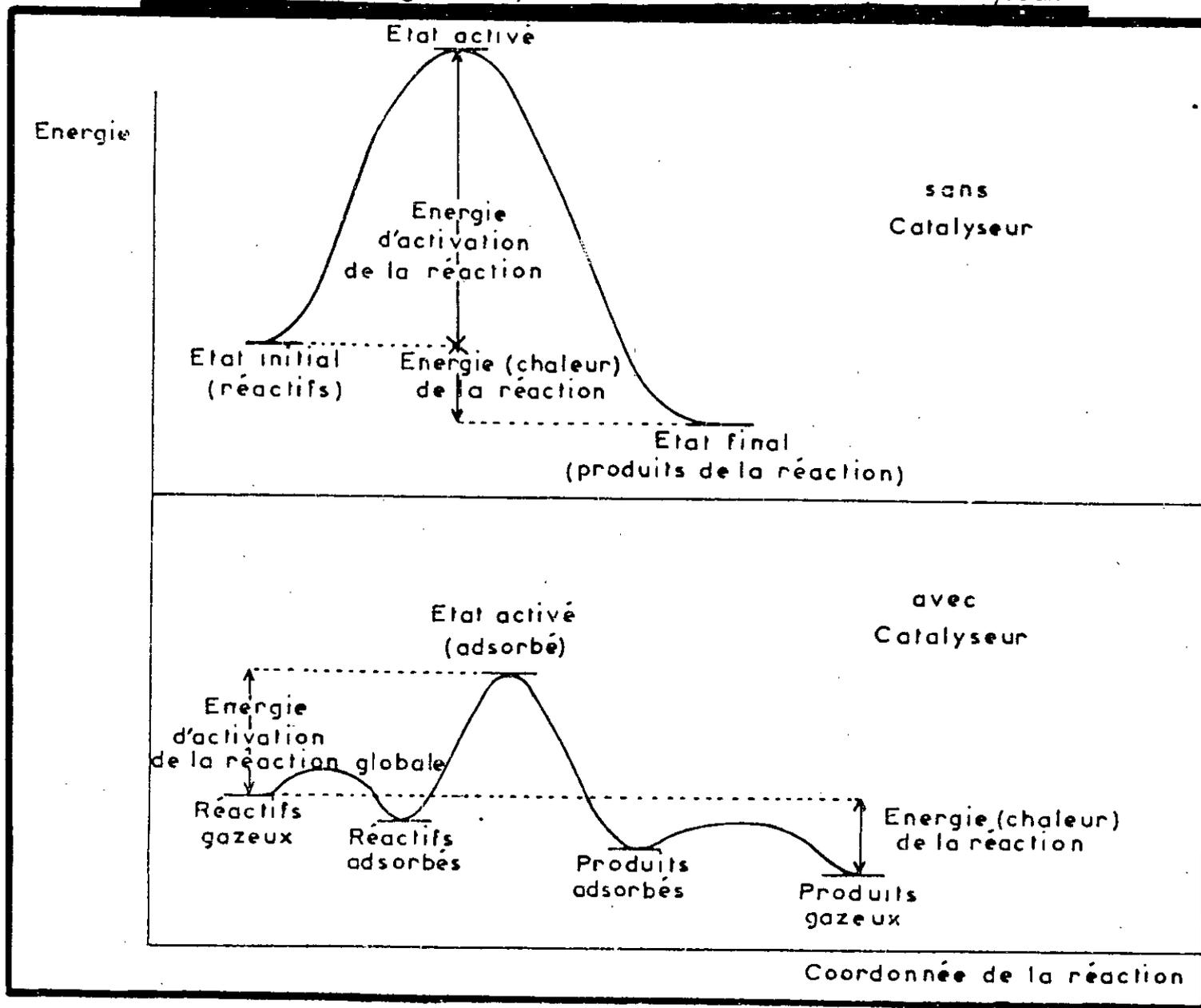
Les étapes 1, 2, 6, 7, relèvent de la cinétique physique.

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Comme les grains de catalyseur possèdent une porosité interne accessible aux réactifs, la diffusion s'opère en deux étapes : transfert interne et transfert externe.

Transfert externe : 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, cette couche limite oppose donc une résistance au passage des molécules de réactif et provoque une diminution de concentration qui est la force motrice de la diffusion.

Transfert interne : C'est la diffusion interne dans les pores des catalyseurs qui permet aux réactifs l'accès à la surface interne du solide, ce type de diffusion se déroule suivant plusieurs mécanismes selon les dimensions des pores des catalyseurs : diffusion moléculaire, diffusion de Knudsen, et diffusion en phase adsorbée. Entre la surface du grain et un point quelconque à l'intérieur du solide poreux, il se crée une différence de concentration due à la résistance qu'oppose le

Fig. I-1 :
Evolution de l'énergie d'un système réactionnel avec et sans catalyseur.



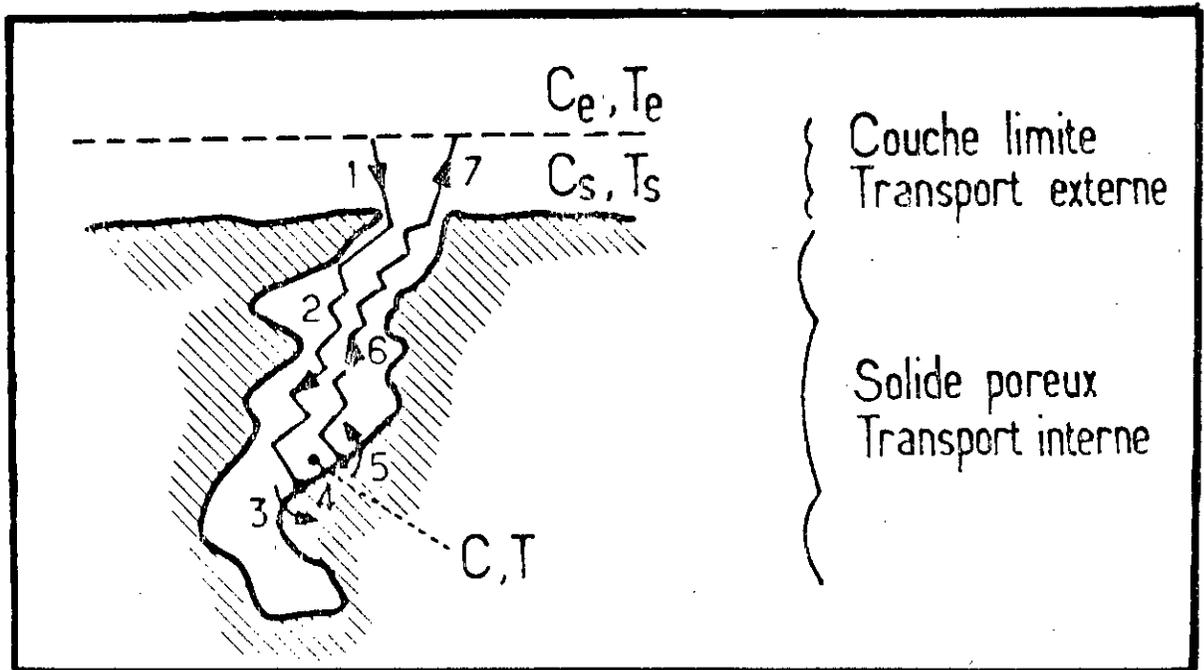


Fig. I-2 :
Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène.

Les étapes d'une réaction catalytique 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 interstitiel,
- C_s, T_s à l'embouchure des pores, à la surface extérieure du solide,
- C, T dans le pore, au point où a lieu la réaction.

milieu poreux au transfert de réactif, et au fait que ce dernier se consomme par réaction chimique sur la surface active des pores.

Parvenus au voisinage de la surface catalytique, les réactifs sont adsorbés, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec la surface catalytique pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives.

Les réactifs subissent tout d'abord une adsorption physique où les forces mises en jeu sont des forces de VANDER WAALS.

Cette adsorption est peu spécifique, peu énergétique, aboutit à un équilibre réversible ; elle réduit considérablement l'énergie d'activation de l'adsorption chimique subséquente.

L'adsorption chimique est hautement spécifique et correspond à la saturation des valences libres de la surface du solide (liaisons covalentes ou électrovalentes), en effet, cette adsorption très exothermique, résulte d'une combinaison chimique entre les molécules et certains atomes de la surface (sites d'adsorption, centres actifs), dont l'instauration est liée à leur coordination plus basse que dans la masse du solide [2] [4].

II - Classification des catalyseurs :

Les catalyseurs sont divisés généralement en trois classes présentant des caractères typiques.

II.1 - Les métaux :

Les métaux purs catalyseurs ; sont ceux des 4^{ème}, 5^{ème} et 6^{ème} périodes des 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 les mêmes gaz simples (H₂, O₂, CO,...) [4] [5].

Ils présentent une conductibilité électrique élevé 10⁴ à 10⁶.

TABLEAU I-1 :

Principaux métaux catalyseurs dans la classification périodique des éléments

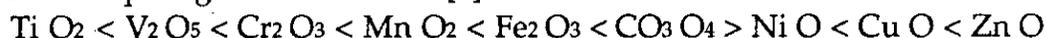
	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A			IB
4 ^{ème} période	Sc	Ti	v	Cr	Mn	Fe	CO	Ni	Cu
5 ^{ème} période	y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	pd	Ag
6 ^{ème} période	La	HF	Ta	W	Ra	Os	Ir	pt	Au

II.2 - Oxydes d'éléments à valence variable :

Ce sont les oxydes de métaux de transition ou de certains éléments B lourds (Tableau périodique des éléments), 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 stoechiométrique), par perte ou gain d'oxygène avec réduction ou oxydation concomitante du cation. Il deviennent ainsi conducteurs d'électricité, mais avec des conductibilités beaucoup moindre que celles des métaux 10⁻² à 10⁻⁴, on les appelle les semi-conducteurs.

Les oxydes sont des catalyseurs d'oxydation et le spectre d'activité suivant, valable pour beaucoup de gaz réducteur est [4] :



II.3 - Oxydes d'éléments à valence fixe :

Ce sont aussi des semi-conducteurs, oxydes solides des métaux IA, IIA, et des métaux et métalloïdes IIIB, IVB, 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...

Leurs centres actifs sont des centres acides de LEWIS et BRÖNSTEDT (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 alumino-silicates constituent donc de véritables acides solides (Fig. I.3) [6].

Les argiles naturelles sont des silicates d'alumine complexes, comme la montmorillonite.

Le traitement par un acide, qui extrait les cations alcalins suivi d'une calcination, donne des catalyseurs comparables aux mixtes synthétiques : $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. [4]

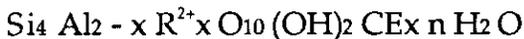
II.4 - Les supports :

Les argiles utilisées pour la préparation (§ III) des supports catalytiques sont : la bentonite et le kieselguhr.

a) La Bentonite :

Les bentonites sont des roches à montmorillonite, qui proviennent des altérations des produits volcaniques vitreux sous l'effet des fluides hydrothermaux.

Ce groupe est caractérisé par un feuillet qui comporte une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques, de formule générale :



Où R est remplacé par différents cations divalents Fe, Mn, Cr,... La substitution se fait dans la couche octaédrique entre des éléments trivalents et divalents dont la teneur varie en fonction de la teneur en eau.

Les ions C.E sont les cations échangeables qui jouent le rôle de cations de compensation pour assurer la neutralité électrique, lorsque en site tétraédrique, le silicium est substitué par de l'aluminium (Fig. I.4) [7].

La bentonite est un minéral tendre de couleur blanc gris, blanc verdâtre. A cause de ses propriétés fortement adsorbantes et décolorantes, on l'utilise en métallurgie, en savonnerie et en raffinage du pétrole [8] [9].

La bentonite utilisée provient de la mine de Mostaghanem, elle est fournie par l'Entreprise nationale des produits miniers non-fereux et des substances utiles (ENOF).

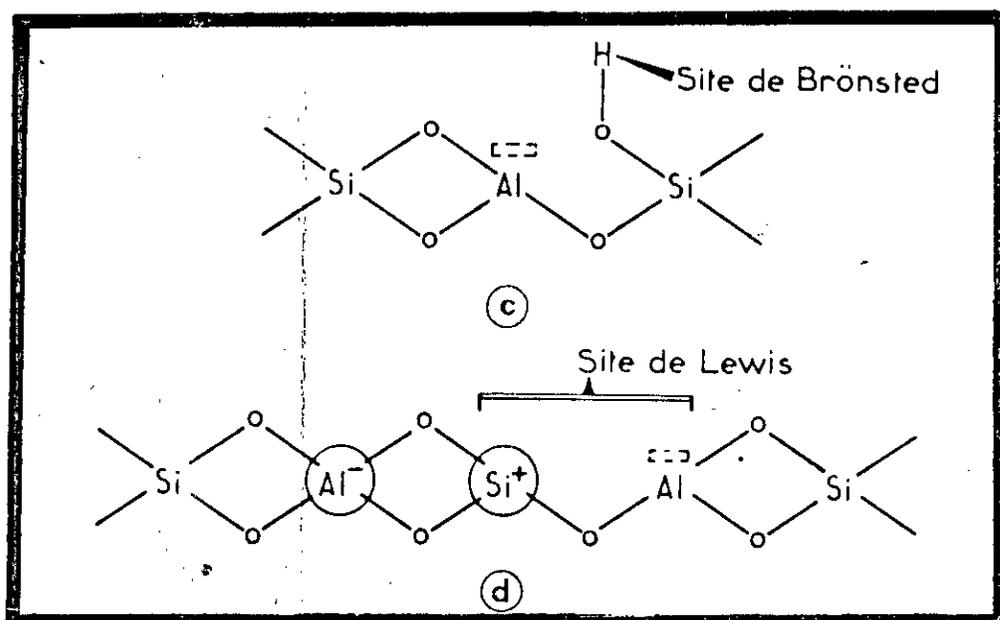


Fig. I-3 :
Nature des sites acides superficiels dans les catalyseurs de craquage.

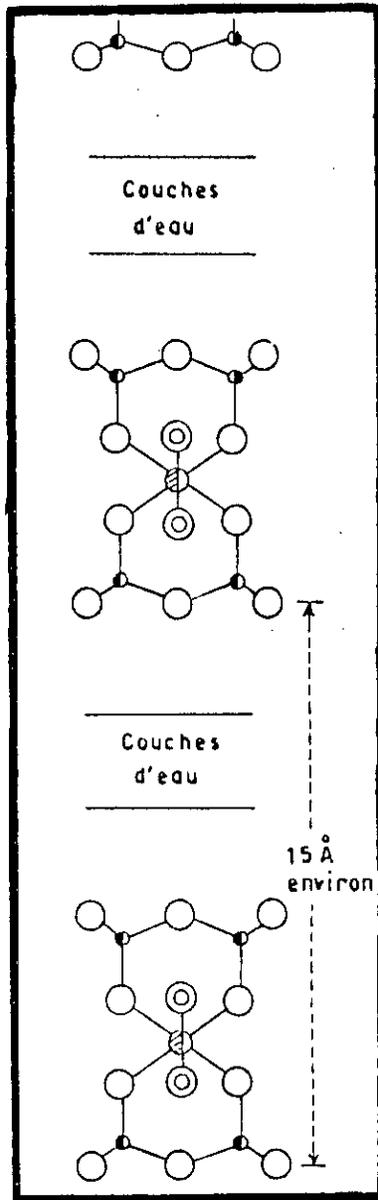


Fig. I-4 :
MONTMORILLONITE
(hydratée)

Sa composition est donnée par le tableau I-2.

TABLEAU I-2 :

Composition chimique de la bentonite de Mostaghanem

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

b) Le kieselguhr :

Le kieselguhr est une roche silicieuse d'origine organique, claire, légère et poreuse, meuble ou consolidée, formée entièrement ou presque de diatomées (dépôt géologique silicieux).

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.

Il est utilisé comme abrasif, comme matière inerte pour stabiliser la dynamite et comme produit filtrant et décolorant [8] [9].

Sa composition chimique fournie par l'ENOF est donnée par le tableau I-3.

TABLEAU I-3 :

Composition chimique du 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

III - Préparation des catalyseurs :

III.1 - Composition des supports :

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 (activité intrinsèque), nous proposons à la suite des travaux effectués dans le laboratoire de valorisation des énergies fossiles l'élaboration de support dans les proportions suivantes :

30 % de bentonite

70 % de kieselguhr.

La composition chimique du support est calculée à l'aide d'une moyenne pondérée à partir de celle de la bentonite (Tableau I-2) et du kieselguhr (Tableau I-3).

TABLEAU I-4 :

Composition chimique du support (30 % bentonite 70 % kieselguhr)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	CO ₂	P.A.F.
60,25	7,03	1,41	2,30	9,98	0,64	0,18	0,06	1,29	6,81	10,86

Le rapport SiO₂/Al₂O₃ est de 8,60.

III.2 - Séchage, Broyage et Tamisage :

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

Enfin, le kieselguhr et la bentonite sont broyés puis tamisés de manière à retenir les fractions dont le diamètre des particules est inférieur à 140 µ.

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 entraînait des modifications importantes dans les propriétés physiques et chimiques des argiles il s'opère notamment un accroissement de leur surface spécifique (voir § IV-2) 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 compensée 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.

Dans la présente étude, l'activation acide a été effectuée par l'acide chlorhydrique dont la concentration optimum (20 %) a été déterminée lors des travaux précédents [10].

Mode opératoire :

On mélange un échantillon de 100 g de support avec l'acide chlorhydrique à 20 % (rapport massique de support et d'acide pur égal 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.

III.4 - Imprégnation par les sels des métaux :

Cette opération consiste à disperser un agent actif sur le support qui possède lui-même une activité catalytique. Elle se fait par mouillage à partir des solutions de sels précurseurs. L'imprégnation des supports a été réalisée à l'aide de trois solutions de sels dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau I-5. [11].

TABLEAU I-5 : Caractéristiques des sels de métaux

Sels	MM (g)	d	Teb (° C)	Tf (° C)	Solubilité	Caractéristiques et propriétés
Nitrate de nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,76	2,050	136,7	56,7	238,5 $\frac{g}{100\text{cc}_{\text{eau}}}$	Système cristallin monoclinique, couleur verte
Trinitrate de fer nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	1,685	125 décomposé	47,2	Soluble dans l'eau froide	Système cristallin monoclinique, couleur marron
Trisulfate de dichrome hydraté $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	662,30	1,867 à 17° C	-	100	Soluble dans l'eau froide	Système cristallin amorphe, couleur verte sous forme d'écailles

Mode opératoire :

On pèse 100 g de support (70 g de kieselguhr et 30 g de bentonite) auquel on ajoute une masse de sel contenant 10 g de métal dissout dans 250 CC d'eau distillée. Le mélange est soumis à une agitation continue pendant 48 heures.

III.5 - Filtration, lavage et extrusion :

La filtration consiste à isoler la phase solide de la phase liquide, la pâte ainsi obtenue subira un lavage, qui a pour but principal, l'élimination des chlorures (Cl^-) juste après l'activation acide, ainsi que des sulfates (SO_4^{2-}) qui constituent des poisons pour le catalyseur [2].

A ce stade de la préparation, intervient la mise en forme ; on trouve en général cinq formes différentes : poudres, granulés, pastilles, formes extrudés ou encore de sphères.

Les catalyseurs préparés sont mis sous formes d'extrudés de longueur comprise entre 0,8 et 1 cm.

III.6 - Séchage et calcination :

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

La calcination s'opère à 550° C, pendant 8 heures dont les objectifs sont l'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support, l'ajustement 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 I-5.

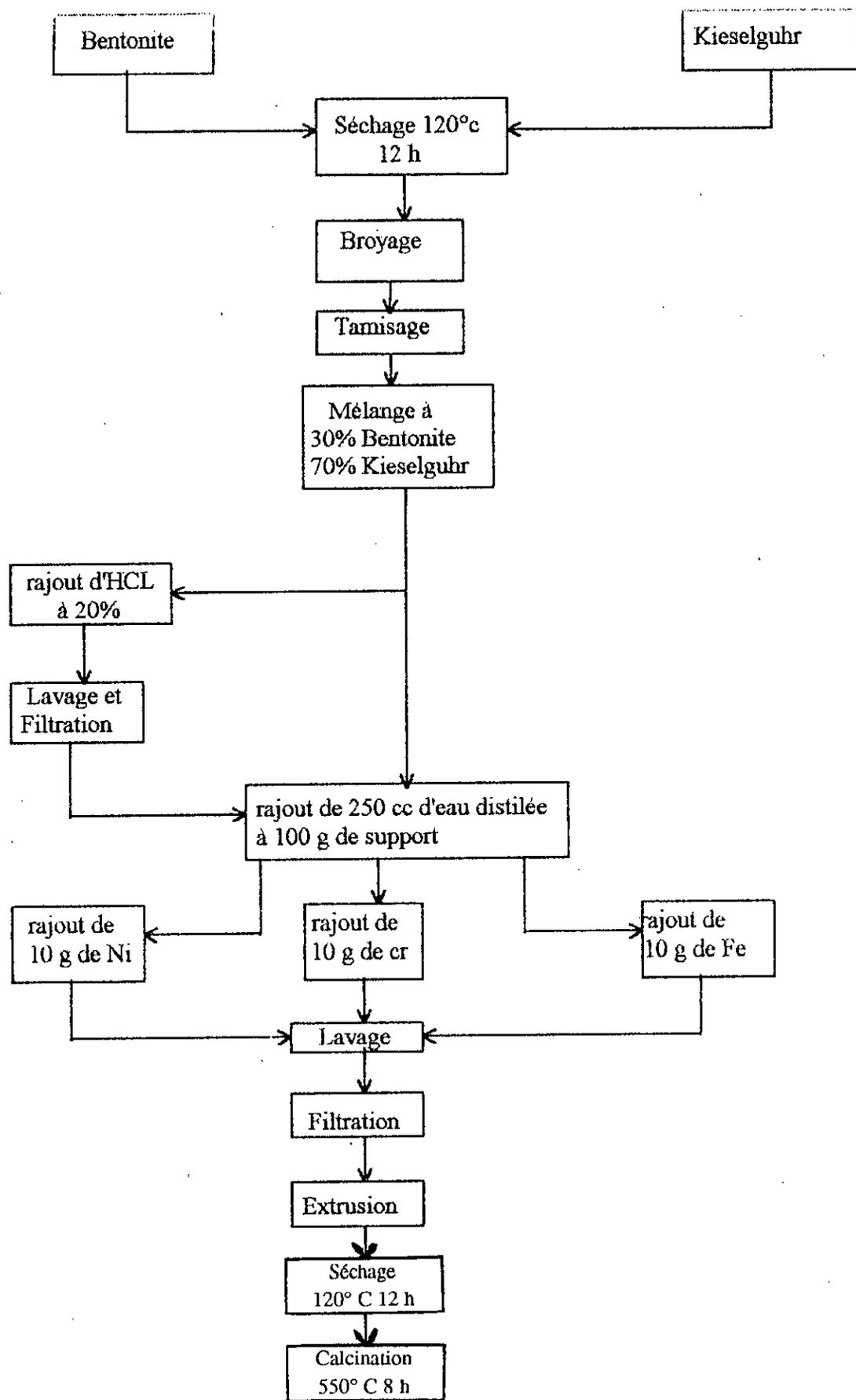


Schéma I.5 Protocole de préparation des catalyseurs .

IV - Caractérisation des catalyseurs :

IV.1 - Introduction :

Une description complète de la masse catalytique comprend son aspect externe (grain, poudre de granulométrie données) sa structure, c'est-à-dire, la nature de l'arrangement des atomes constituant des phases présentes (structure amorphe ou cristalline, défauts de réseau), sa texture qui précise la morphologie des particules, elle est définie par la mesure de l'aire spécifique totale, de la porosité et de la distribution des pores; si la phase active est un métal, on mesure sa dispersion [5].

IV.2 - L'acidité :

Certains indicateurs appropriés, solubles en phase hydrocarbonée, donnent lieu, lorsqu'ils sont adsorbés sur des alumino-silicates naturels ou synthétiques en suspension, à un virage de leur coloration. Ce phénomène a été mis à profit pour chiffrer l'acidité des catalyseurs de craquage catalytique par dosage acide-basique, le virage de l'indicateur en phase adsorbée permettant de repérer le point de neutralisation.

Actuellement, on fait plutôt appel pour la détermination de l'acidité des catalyseurs de craquage, à l'affinité prononcée qu'ils présentent envers certaines bases azotées comme l'ammoniac ou la pyridine engagée en phase gazeuse. Les mesures portent alors sur la quantité totale de base chimiquement adsorbée sur les sites acides ou encore sur la chaleur dégagée lors de leur neutralisation [6] [32].

Principe :

L'argile ayant un caractère acide réagissant avec la butylamine, l'excès de base est dosé par l'acide HCl 0,1 N.

Réactifs et appareillage :

- HCl 0,1 N
- Butylamine : 0,1N (dans la benzène)
- Orange de méthyl
- Butamol
- Microburette
- Pipette
- Erlein-meyer
- Agitateur magnétique.

Mode opératoire :

Peser 0,1 g de catalyseur dans un tube à essai, verser 5 ml de butylamine 0,1 N 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 erlen-meyer de 200 ml, ajouter 5 ml de butanol et quelques gouttes d'orange de méthyl, titrer à l'aide d'une microburette par HCl 0,1N préparé dans un butanol, noter le volume de HCl 0,1 au virage.

Mode de calcul :

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

$$IA = \frac{N_1V_1 - N_2V_2}{m}$$

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

N_1, V_1 : normalité et volume de la base

N_2, V_2 : normalité et volume de l'acidité

m : masse de catalyseur. (g)

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

TABLEAU I-6 :

Catalyseurs	KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr
IA meq H ⁺ /g.cat.	1,2	3,05	2,50	2,21	2,85

Commentaire :

L'activation à l'acide est basée sur le phénomène d'échange ionique qui provoque un appauvrissement en cations Ca²⁺, Na²⁺, k⁺ ..., ces derniers sont remplacés par les ions H⁺.

La plus grande acidité est notée pour le catalyseur KBA n'ayant subi qu'un traitement à l'acide, suivi par les catalyseurs KBACr, KBA Ni, KBA Fe imprégnés aux sels de métaux, enfin la plus faible acidité est présentée par le catalyseur KB non traité à l'acide.

IV.3 - Taux de fixation du métal :

La plupart des catalyseurs sont des systèmes hétérogènes comprenant diverses phases. Dans notre cas il s'agit d'un système constitué d'un support portant lui-même des centres actifs auquel on rajoute une phase active par imprégnation de sels de métaux afin d'augmenter son activité.

Nous avons réalisé une imprégnation à la température ambiante (voir paragraphe III.4). La masse de métal fixée est déterminée par colorimétrie (voir annexe 2).

Les résultats sont portés sur le tableau suivant :

TABLEAU I-7 :

METAL	Ni	Fe	Cr
Masse imprégnée (g)	6,29	8,85	4,99
Taux de fixation (%)	62,9	88,5	49,9

Commentaire :

Nous constatons que le taux de fixation du complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{15}]^{3+}$ est faible par rapport à ceux des complexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, cela provient du fait que ces derniers sont moins volumineux ce qui facilite leur insertion et par conséquent leur fixation.

IV.4 - La surface spécifique :

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant la surface par unité de masse, elle est exprimée en m^2/g , l'idée d'utiliser les molécules de gaz adsorbées pour accéder à la valeur de la surface spécifique a été perfectionnée par BRUNAUER, EMMET et TELLER, et a conduit à une méthode très répandue aujourd'hui et connue sous le nom de la méthode de B.E.T. Cette méthode a toutefois été considérablement simplifiée par HAUL et DUMBGEN [34]. 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 la différence de pression.

4°) Il est superflu de calculer les grandeurs de surfaces (opération qui demande beaucoup de temps) puisque les valeurs peuvent être déterminées à l'aide d'un nomoogramme.

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 la façon suivante :

$$S_g = \frac{A \cdot \Delta H}{m}$$

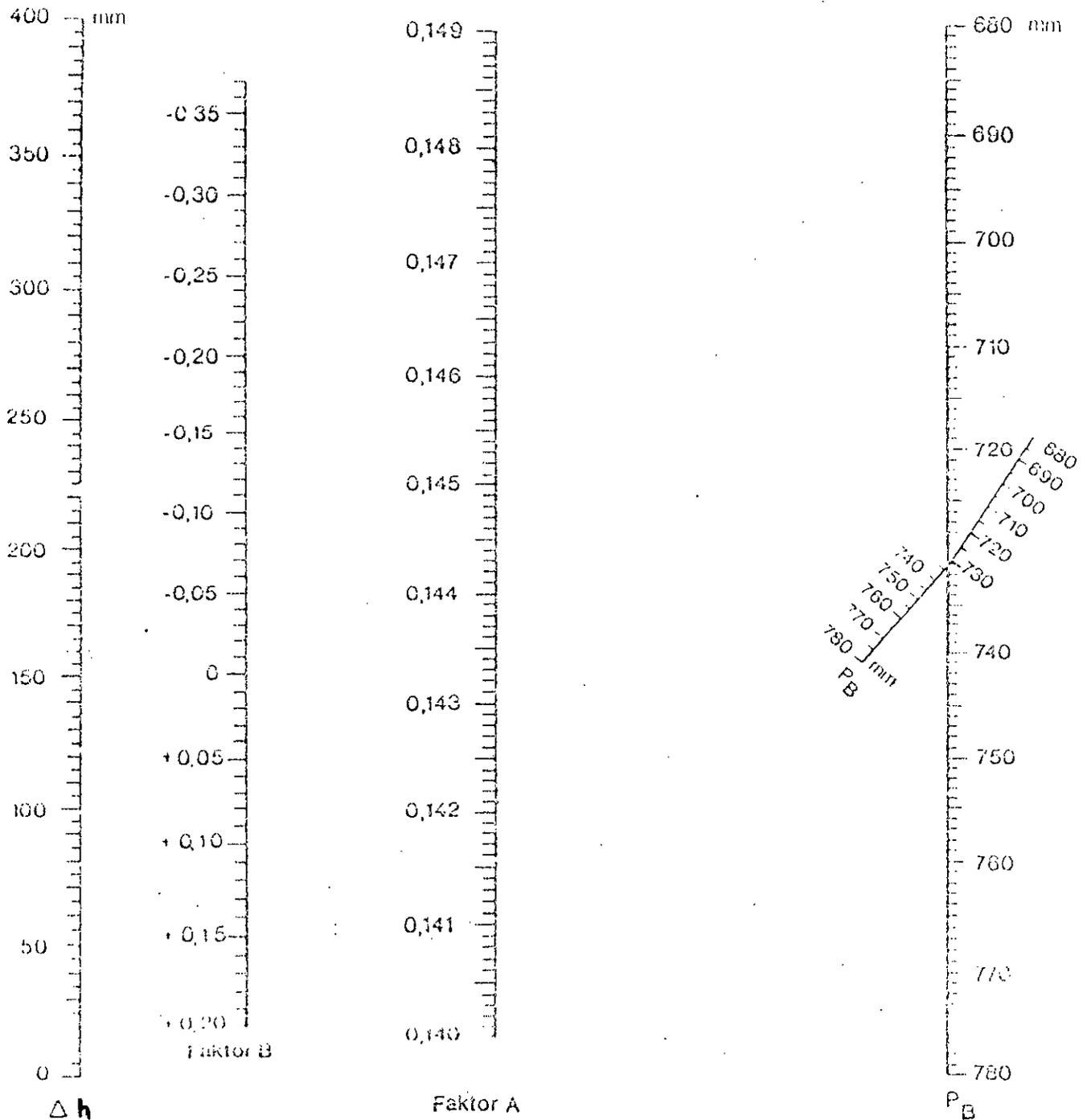
S_g : surface spécifique (m^2/g)

ΔH : différence de pression sur le manomètre (mm)

A : constante

m : prise d'essai de l'échantillon

AREAmeter-Nomogramm:



$$s_g = \frac{A \cdot \Delta h}{m_1} + \frac{B}{\rho_p} \left(\frac{m^2}{g} \right)$$

Zur Ermittlung des Faktors A verbindet man mit dem Ableselineal die Maßwerte Differenzdruck (linke Skala) und Barometerstand (rechte Skala) und liest im Schnittpunkt den Faktor A ab. Um den Faktor B zu ermitteln, verbindet man die Maßwerte Differenzdruck und Barometerstand (schrägliegende Skala) und liest im Schnittpunkt den Faktor B ab.

La grandeur de la constante A n'est fonction que de la pression de remplissage et de la différence de pression sur le manomètre différentiel. Toutes les combinaisons possibles peuvent être prélevées sur le nomogramme.

Nos mesures de surfaces spécifiques ont été faites aux HCR au laboratoire de technologie des polymères à l'aide d'un appareillage de type : AREA meter II STROM-LEIN instruments et ont donné les résultats suivants :

TABLEAU I-8 :

CATALYSEURS	K	B	KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr
Surface spécifique (m ² /g)	25	22	8,7	17,3	26,5	25,1	19,2

Commentaire :

Les catalyseurs présentent des surfaces spécifiques différentes. Le catalyseur KB a une surface spécifique nettement plus faible que celles des catalyseurs KBA, ainsi le traitement acide provoque l'élimination des impuretés [10] telles que le gypse et la calcite ce qui fait augmenter la surface spécifique.

Des échanges ioniques avec les sels précurseurs de métaux augmentent la surface du fait que les complexes $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{15}]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ occupent les espaces interfoliaires formant ainsi des piliers, ces derniers seront détruits pour ne garder que les cations métalliques dans le réseau après traitement thermique. [17]

IV.5 - La spectroscopie infra-rouge :

Objectifs :

En raison de la facilité de sa mise en œuvre, de la richesse des informations qu'elle fournit et du faible coût de l'appareillage qu'elle nécessite, la spectroscopie dans l'infra-rouge est la méthode spectrale la plus couramment appliquée par le chimiste organicien.

Elle a pour but :

- la caractérisation ou l'identification d'un produit inconnu ;
- le suivi d'une purification ou de l'évolution d'une réaction ;
- éventuellement, le dosage d'un composé.

Seule, la zone centrale de l'infra-rouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 à 16 μm (4000 à 625 cm⁻¹), est habituellement explorée. [18]

L'absorption dans cette région spectrale correspond à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires.

Principe :

Les atomes sont soumis, en permanence, à des mouvements de vibrations correspondant à des élongations ou à des déformations de leurs liaisons. Si la matière est soumise à une radiation (ici infrarouge), on constate, une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes. [9]

On distingue deux modes de vibrations :

- Les vibrations d'allongement (stretching) dites vibrations de Valence, ont lieu lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun.
- Les vibrations de déformation (bending) correspondent à une modification de l'angle de liaison.

Une molécule peut donc présenter un très grand nombre de possibilités de vibrations et, par conséquent, de bandes d'absorption. [18]

L'appareillage :

Nos manipulations ont été faites au CRD, l'appareillage utilisé et un spectrophotomètre à transformateur de Fourier (FT - IR) à double faisceau, de marque Philips, de type 9800, informatisé. La source de rayonnement est assurée par un élément au laser à la place du filament de NERNST. L'enregistrement est effectué par un ploter informatisé avec mémoire incorporée.

Interprétation des différentes bandes d'absorption :

Deux techniques peuvent être appliquées à l'interprétation des spectres :

- La comparaison et l'identification à un spectre de référence obtenu par une recherche bibliographique, ou réalisé à partir d'un composé de qualité analytique ;
- Le repérage et l'identification des bandes, grâce à des tables de valeur que l'on trouve dans des ouvrages spécialisés.

Les spectres que l'on enregistre sont formés de bandes d'absorptions caractérisées par leurs fréquences et leurs intensités, on se limite à l'identification des groupements fonctionnels, grâce, en particulier, à leurs bandes de vibrations de Valence. [9] [18].

Le tableau I-9 donne les différentes bandes d'absorption IR pour les différents catalyseurs.

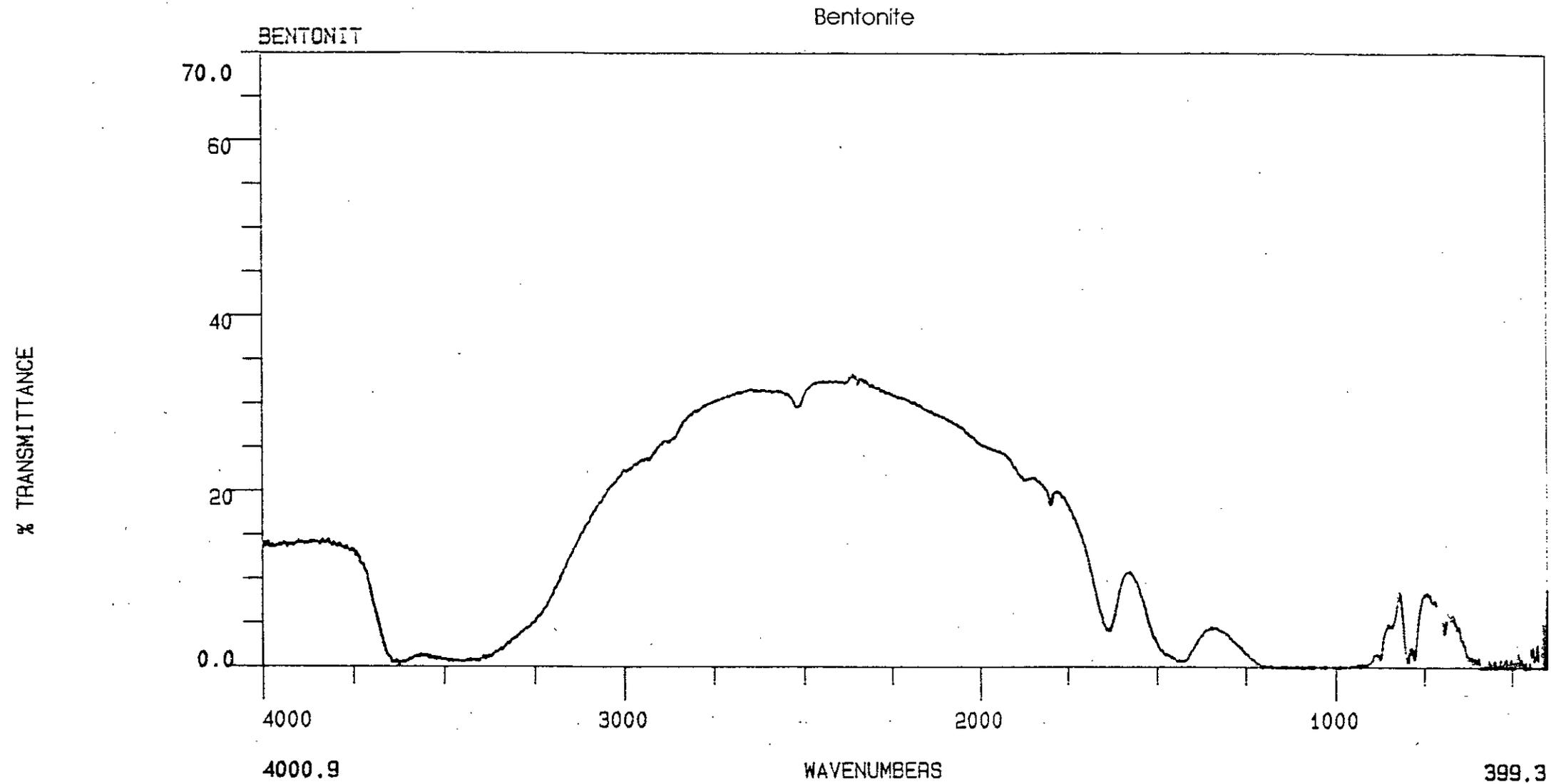


Fig I-6 spectre Infra-rouge de la Bentonite

Kieselguhr

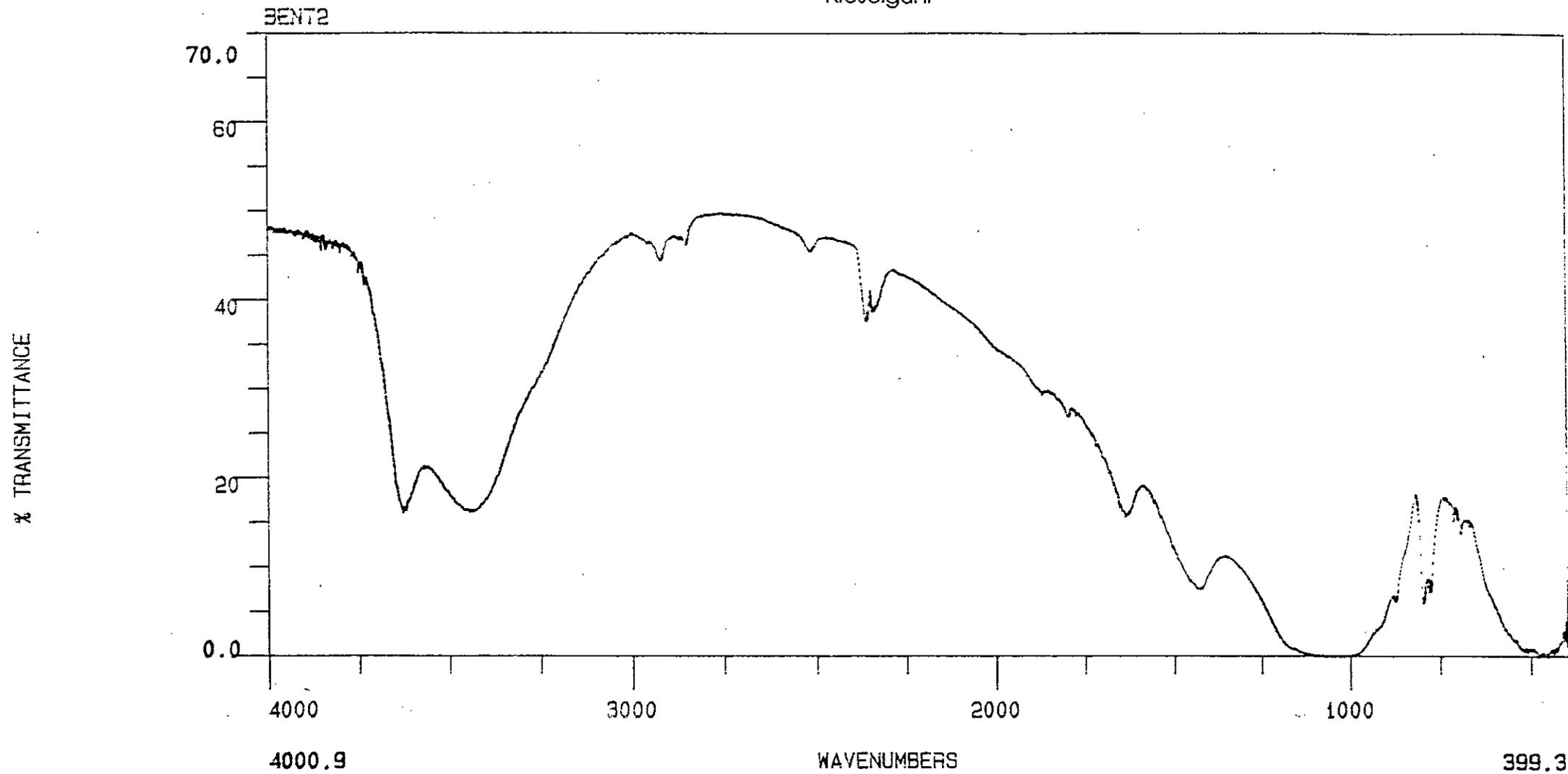
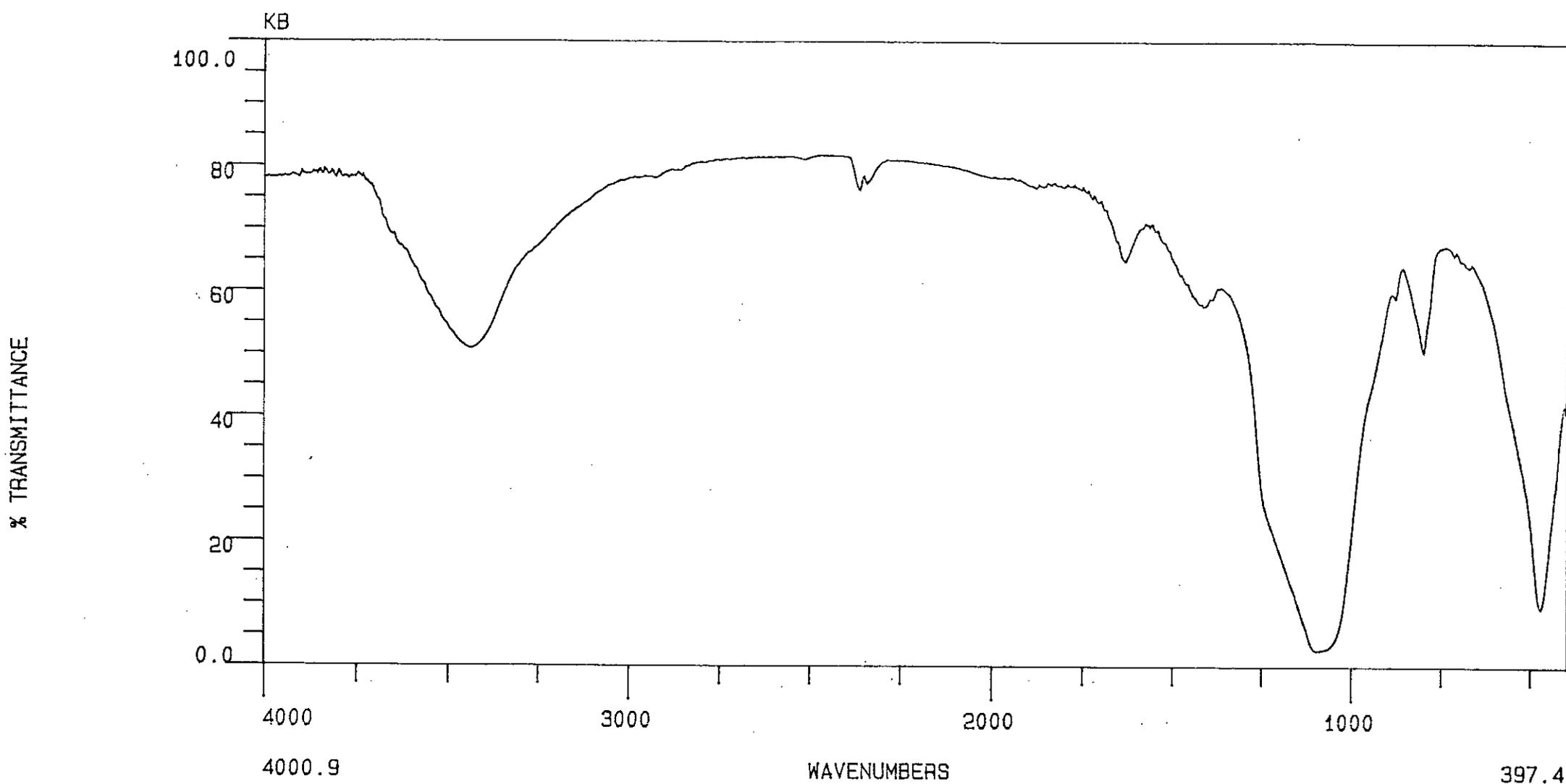


Fig I. 7 Spectre Infra - rouge du Kieselguhr



Name : KB
High : 4000.9
Low : 397.4

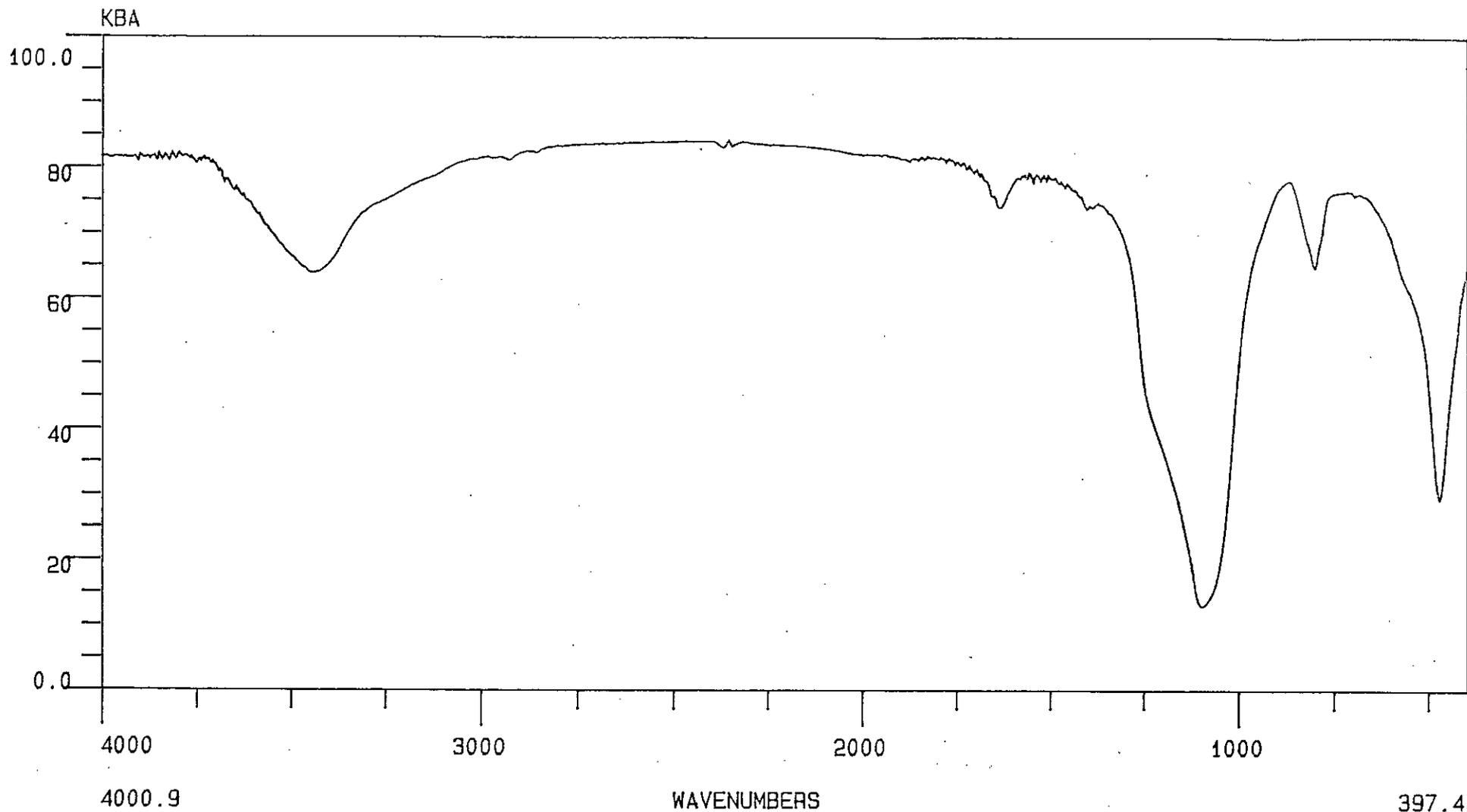
Time : 11:18:11
Res : 8.0
Apod : NORMAL

Date : 04:06:1994
Scans : 8
Int : 0

HISTORY :

TEXT : Fig. I. 8 spectre Infra-rouge du KB

% TRANSMITTANCE



Name : KBA
High : 4000.9
Low : 397.4

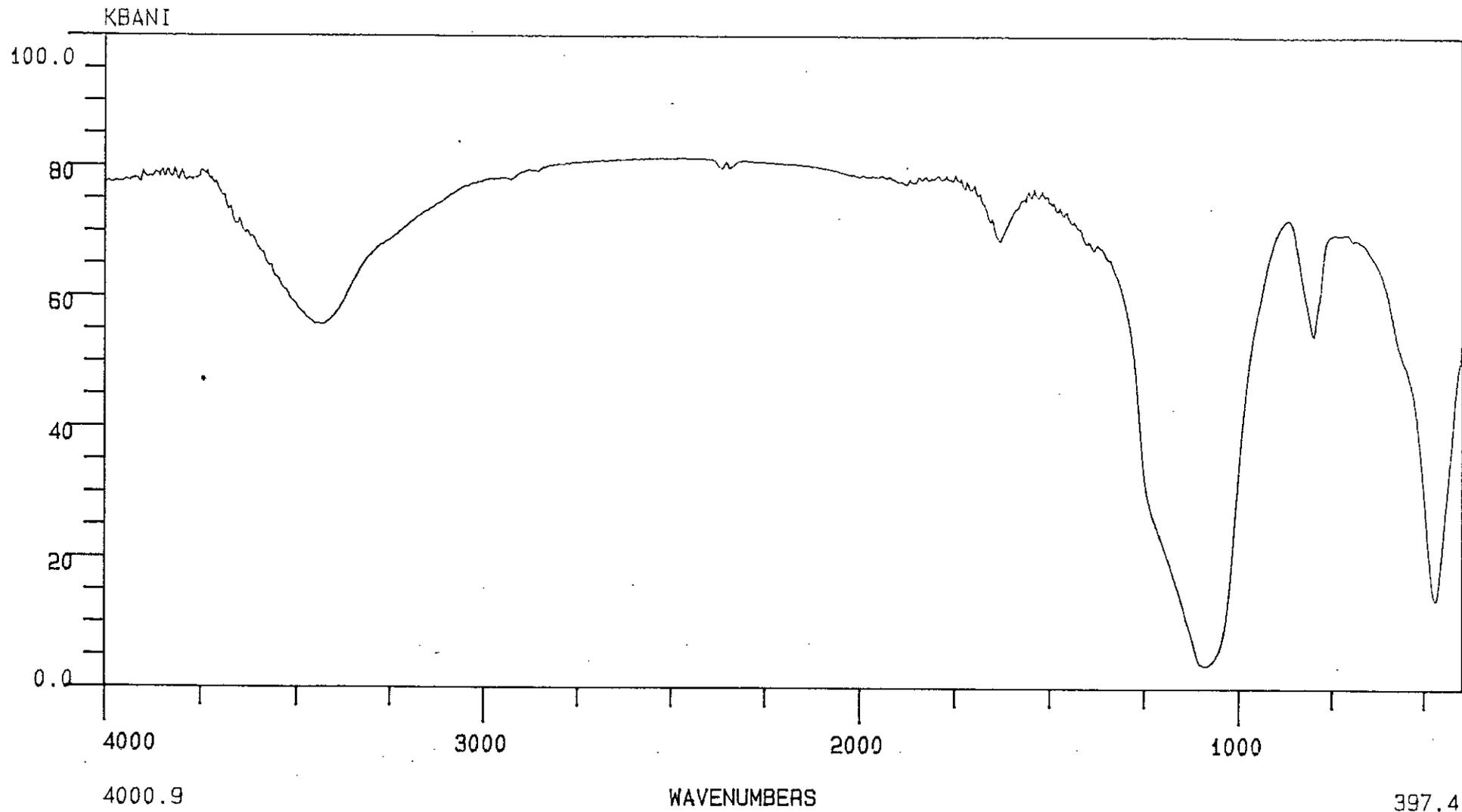
Time : 09:58:19
Res : 8.0
Apod : NORMAL

Date : 04:06:1994
Scans : 8
Int : 0

HISTORY :

TEXT : Fig I-9 spectre Infra-rouge du KBA

% TRANSMITTANCE



Name : KBANI
High : 4000.9
Low : 397.4

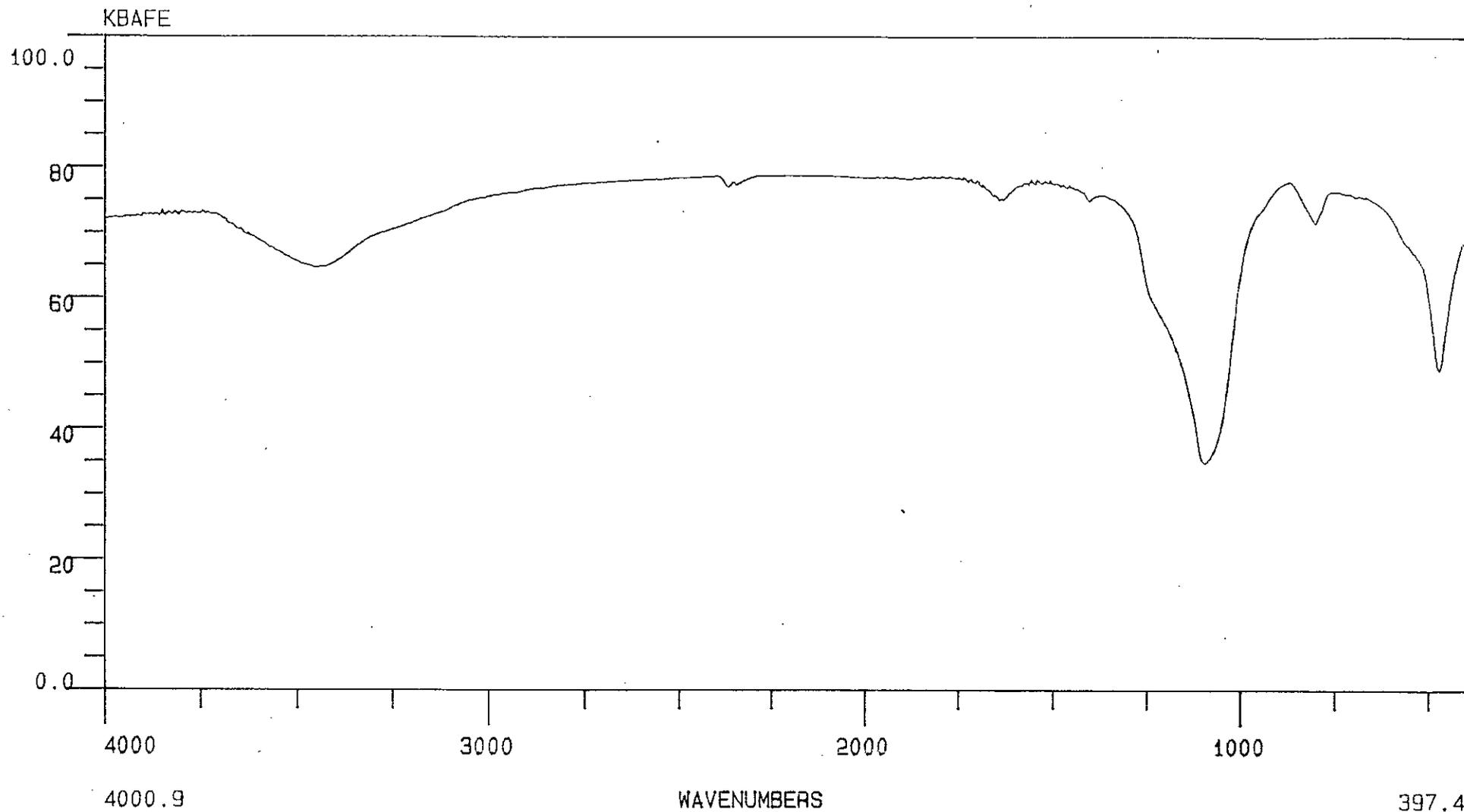
Time : 13:18:08
Res : 8.0
Apod : NORMAL

Date : 04:06:1994
Scans : 8
Int : 0

HISTORY :

TEXT : Fig I. 10 spectre Infra-rouge du KBANI

% TRANSMITTANCE



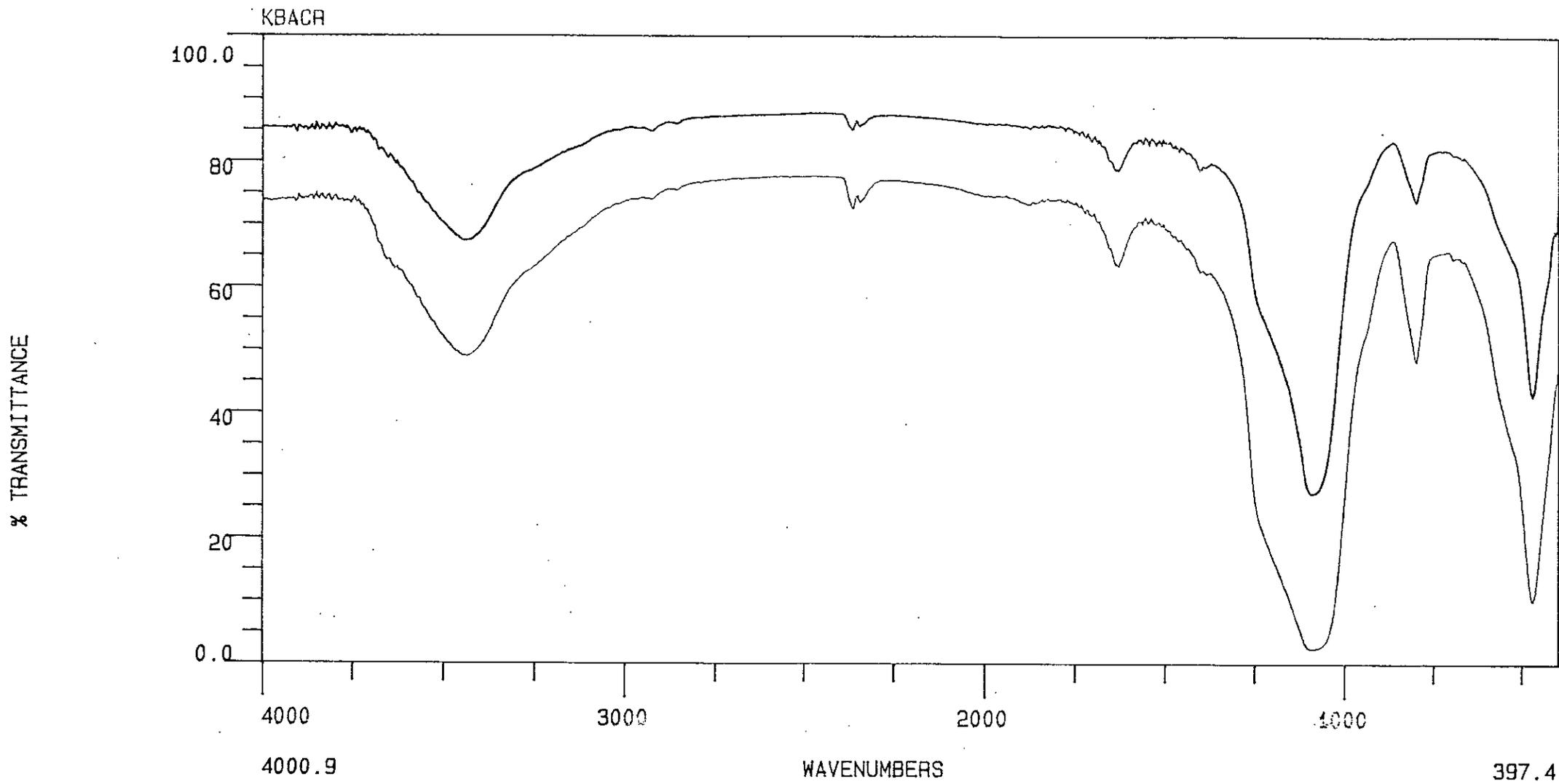
Name : KBAFE
High : 4000.9
Low : 397.4

Time : 14:51:07
Res : 8.0
Apod : NORMAL

Date : 04:06:1994
Scans : 8
Int : 0

HISTORY :

TEXT : Fig I - 11 spectre Infra - rouge du KBAFe



Name :
 High : 4000.9
 Low : 397.4

Time : 10:31:16
 Res : 8.0
 Apod : NORMAL

Date : 04:06:1994
 Scans : 8
 Int : 0

HISTORY :

TEXT : Fig I-12 spectre Infra-rouge du KBACr

TABLEAU I-9 :

Bandes d'absorption	B	K	KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr	Attribution des groupes
3426	TF	TF	F	F	F	f	F	OH libre
2912	f	f	Tf	Tf	Tf	-	Tf	Calcite
2853	Tf	Tf	Tf	Tf	Tf	-	Tf	Calcite
1632	F	F	f	f	f	f	f	H ₂ O entre les feuillets
1397	f	f	f	Tf	Tf	Tf	Tf	HN ₃ associé au Ni ou Fe
1073	f	F	TF	TF	TF	F	TF	Si - O
809	F	F	f	f	F	f	F	Quartz
706	f	f	Tf	Tf	Tf	-	Tf	Quartz
471	f	f	F	F	TF	F	TF	Si - O - Mg

F : fort – f : faible – T : très.

- Les spectres IR permettent de vérifier qu'il s'agit bien de la calcite, par la présence des deux bandes de vibration à 2912, et 2853 cm^{-1} , et du quartz par les bandes d'absorption à 809 et 706 cm^{-1} .

On remarque, que le traitement acide diminue considérablement la concentration des deux impuretés (calcite, quartz).

- Le spectre Si - O se situe entre 900 et 1250 cm^{-1} , nos spectres confirment sa présence par la bande d'absorption à 1073 cm^{-1} . On remarque que son intensité est très forte pour la majorité des catalyseurs, (accentuation du pic avec le traitement thermique).

Nous observons également dans les régions de faibles fréquences, une série de bandes situées à 809 et 706, toutes caractéristiques des vibrations Si - O (Quartz).

- Dans le cas des montmorillonites alumineuses, les vibrations du groupement Al - OH se manifestent par un pic à 920 cm^{-1} [9].

- Les pics apparaissant entre 3600 et 3300 cm^{-1} sont atténués avec l'activation thermique, ce qui explique la disparition de l'eau de constitution du squelette silicaté (Bande OH à 3426 cm^{-1}).

- L'activation thermique permet aussi l'élimination d'une partie de l'eau adsorbée entre les feuillets, vu qu'on a présence d'une bande entre 1600 et 1700 cm^{-1} (H₂O entre les feuillets à 1632 cm^{-1}).

- On remarque, l'apparition d'un nouveau pic à 1397 cm^{-1} dû au NH_3 associé aux métaux Fe et Ni.

2^{ème} Partie

LE CRACKING CATALYTIQUE

LE CRACKING CATALYTIQUE

I - Généralités :

Le procédé de cracking en général consiste à convertir des coupes lourdes en produits plus légers.

Le cracking peut être obtenu par simple effet de chauffe ou à l'aide de catalyseurs qui permettent à température égale, la transformation plus profonde et mieux dirigée de ces coupes lourdes [6].

Les réactions chimiques de craquage se caractérisent par la rupture des liaisons chimiques au sein des molécules d'hydrocarbures ou autres composés présents dans la coupe pétrolière. Elles concernent surtout la scission des liaisons carbone-carbone (-c-c-), carbone-souffre (-c-s-) et également mais de manière moins importante, les liaisons carbone-hydrogène. Toutefois, la mise-en-œuvre du cracking d'une coupe pétrolière ne se limite pas à ces ruptures de liaisons puisque l'on obtient simultanément des molécules plus courtes et plus longues que celles présentes initialement dans la coupe traitée, cela s'explique par l'intervention d'un mécanisme relativement complexe qui apparaît à la suite des premières réactions de craquage.

On peut distinguer :

- **Le cracking primaire** subi par les différentes molécules de la charge.

Dans le cas des principales familles d'hydrocarbures, paraffines, naphènes et aromatiques, on observe essentiellement les transformations suivantes :

- Paraffine → Oléfine + Paraffine plus légère.
- Naphtène → Oléfine (par craquage du cycle).
- Aromatique → Aromatique + Oléfine
à chaîne latérale (par craquage au niveau de la chaîne latérale)

L'absence d'un apport d'hydrogène conduit à la génération de produits insaturés oléfiniques.

- **Les réactions d'évolution** des composés intermédiaires produits par le cracking primaire.

On peut ainsi observer :

- Un cracking secondaire des paraffines donnant comme le craquage primaire une oléfine et une paraffine.

- La transformation des oléfines très réactives soit en oléfines plus petites par craquage :

Oléfine → deux oléfines plus petites soit en dioléfines par perte d'hydrogène. Cette déshydrogénation est due à la rupture des liaisons carbone-hydrogène.

Oléfine → dioléfines + hydrogène.

- La transformation des oléfines en paraffines et dioléfines ou aromatiques :

oléfine 1 + oléfine 2 → paraffine + dioléfine.

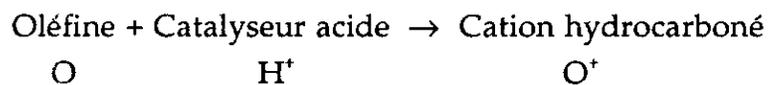
oléfine → paraffine + aromatique.

Cette réaction dite de transfert d'hydrogène est particulièrement importante dans le cracking catalytique, partant d'oléfines on obtient un produit plus riche en hydrogène (paraffine) et un produit moins riche en hydrogène (dioléfine, aromatique).

- Des réactions d'addition de certains produits intermédiaires obtenus. Elle consiste en particulier en l'accolement progressif de dioléfines sur les aromatiques qui conduit à des produits lourds polycycliques condensés et fortement aromatiques. C'est ainsi qu'apparaissent les fuels lourds et le coke [12].

Lors des réactions de cracking catalytique, les transformations se déroulent en phase adsorbée, où les sites acides superficiels des catalyseurs contribuent à la création, et orientent l'évolution de formes intermédiaires de nature ionique : les ions carbonium.

Ces composés apparaissent généralement lors de l'adsorption d'une oléfine produite par cracking primaire sur le catalyseur acide. Celui-ci cède alors un ion acide H^+ à l'oléfine en saturant ainsi la double liaison. L'oléfine O est alors transformée en un cation hydrocarboné O^+



l'évolution du craquage est conditionnée ensuite par les propriétés du composé O^+ .

Celles-ci privilégient particulièrement les transformations suivantes :

- Changement de structure de la chaîne hydrocarbonée en allant dans le sens de structures isomérisées à chaînes branchées.

Ces nouvelles formes correspondent en effet à une meilleure stabilité pour le cation O^+ .

- Craquage secondaire conduisant à la formation d'une oléfine plus petite et d'un nouveau cation O^+ à chaîne plus courte qui pourra ensuite subir la même évolution que le précédent. Il s'agit de la progression classique du cracking qui conduit

à la formation de produits légers, toutefois les cations O^+ défavorisent la formation de chaînes courtes à moins de 3 atomes de carbone.

L'intervention de ce caractère acide dans les réactions de cracking se manifeste aussi par les réactions de transfert d'hydrogène déjà évoquées précédemment.

Elle se caractérisent par les deux conséquences principales suivantes :

- Elles préservent le rendement en essence en empêchant, par le fait qu'elles sont très rapides, la transformation concurrente d'oléfines de la classe des essences en gaz légers par craquage.
- Elles conduisent à des produits, en particulier les essences, qui sont plus riches en aromatiques et en paraffines. Cependant, cela serait très préjudiciable à l'indice d'octane si les paraffines ainsi obtenues n'étaient pas, dans une proportion importante, de structure isomérisée [6] [12] [13].

II - Installations de cracking :

II.1 - Procédés industriels :

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.

La première unité industrielle de craquage catalytique au monde, utilisant le procédé à lit fixe, a été l'installation HOUDRY montée en 1936. Le lit fixe était constitué d'un empilement compact et immobile de grains de catalyseurs à l'intérieur du réacteur où était réalisé le cycle opératoire qui avait une durée de 30 minutes à raison d'un tiers pour la phase de craquage, d'un tiers pour la régénération du catalyseur et d'un tiers pour les purges à la vapeur d'eau intermédiaires destinées à éviter tout contact entre hydrocarbures et air de combustion. L'élimination de la chaleur dégagée lors de la régénération du catalyseur est assurée par des faisceaux réfrigérants insérés à l'intérieur du lit catalytique. La continuité de la production était assurée par trois réacteurs travaillant alternativement en réaction puis en régénération (Fig. II-1).

En raison des difficultés technologiques rencontrés dans l'exploitation de ces unités, et de leur coût opératoire élevé, elles ont été remplacées par les procédés à lit mobile.

Une des sociétés associée à Houdry, la Vacuum Oil en 1944 mit sur pied un système appelé Thermoform catalytic cracking (T.C.C.) qui utilisait encore des granulés de catalyseur de quelques millimètres de diamètre mais cette fois le catalyseur était mobile. Il traversait le réacteur en activant le cracking des vapeurs de matière première portées à la température convenable et on l'extrayait après usage, au bas du réacteur pour l'envoyer dans un régénérateur indépendant où une insufflation d'air mélangé à des gaz inerte brûlait le coke qui l'enrobait et remettait le catalyseur à neuf qui était ramené au sommet du réacteur par entraînement gazeux (Fig. II-1).

Actuellement les unités de cracking catalytique les plus répandues mettent en œuvre le procédé à lit fluidisé. La première unité de cracking en lit fluide ou F.C.C. fut mise à feu en 1942 à la raffinerie Esso en Louisiane. Le catalyseur, mis en œuvre, est sous forme de particules sphéroïdes de 20 à 150 μ de diamètre. En suspension dans un gaz l'ensemble affecte donc le comportement hydrodynamique d'un fluide. La phase gazeuse est constituée dans le réacteur par la charge hydrocarbonée vaporisée et dans le régénérateur par l'air de combustion.

II.2 - Dispositif expérimental :

Les tests catalytiques effectués au laboratoire sont réalisés dans une installation (Fig. II-2) comportant trois sections :

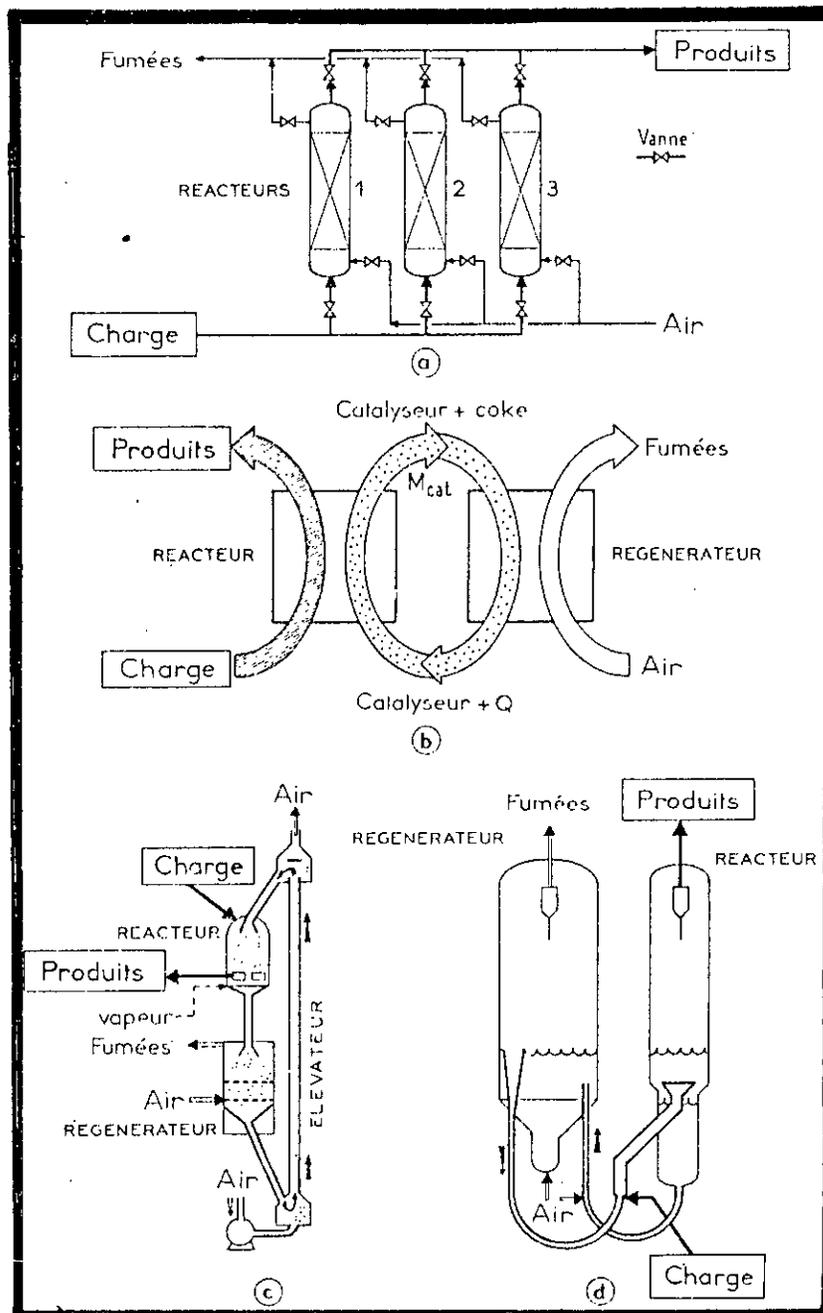


Fig. II-1 : Schéma de principe des procédés de craquage catalytique.

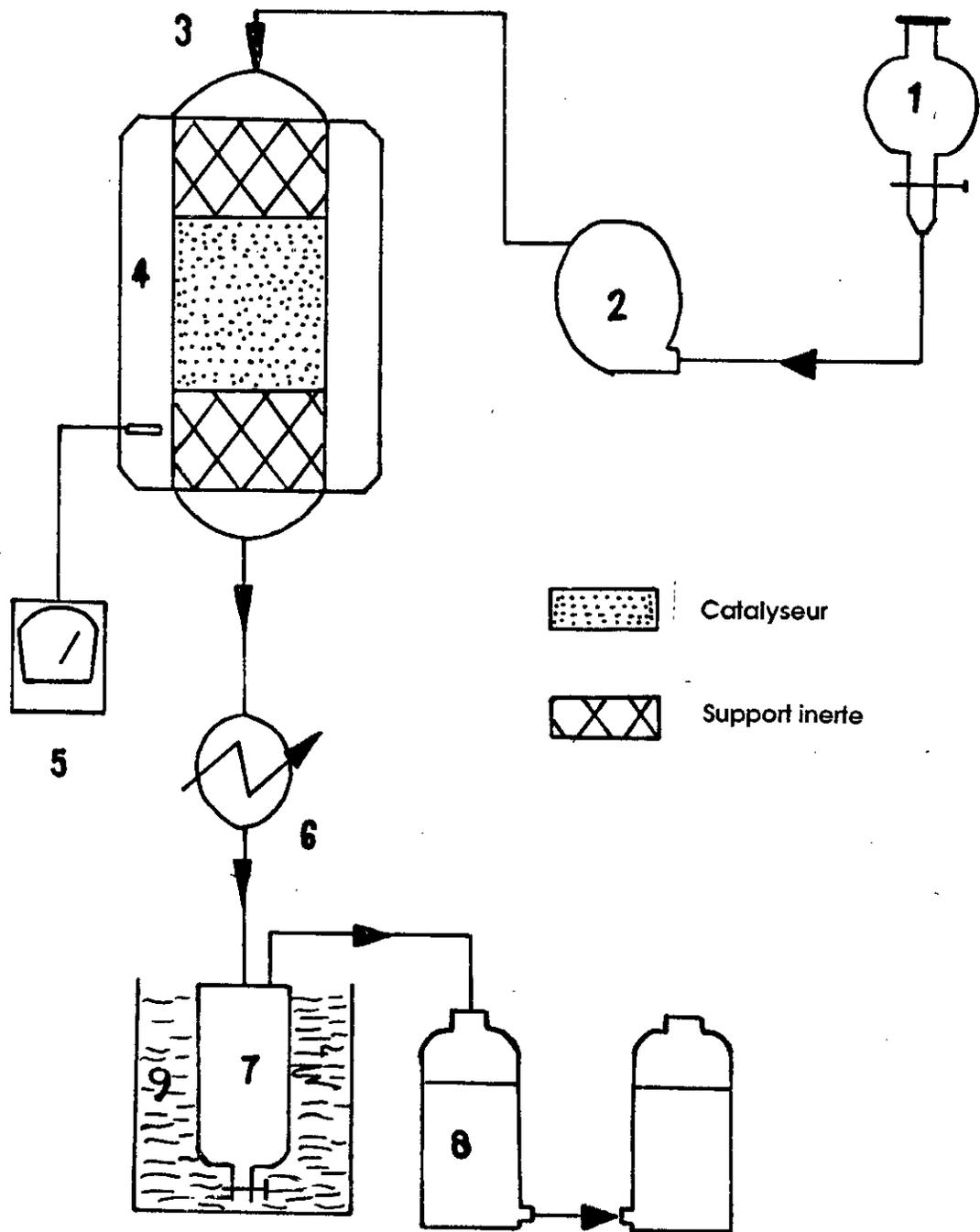


Fig. II-2 :
SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- | | |
|------------------------------|-----------------------------------|
| 1 - Récipient d'alimentation | 6 - Réfrigérant |
| 2 - Pompe doseuse | 7 - Recette des produits liquides |
| 3 - Réacteur | 8 - Recette des produits gazeux |
| 4 - Four tubulaire | 9 - Récipient de glace |
| 5 - Affichage de température | |

- 1 - La section d'alimentation : Le liquide y est injecté à l'aide d'une pompe doseuse. Un étalonnage de la pompe a été effectué pour chaque charge.
- 2 - La section réactionnelle : comporte un réacteur tubulaire de volume 93 cc et de diamètre 0,9 cm, en acier inoxydable. Le chauffage étant assuré par un four tubulaire relié à un régulateur de température et à un thermocouple intégré.
- 3 - La section récupération : prévue pour la récupération et séparation des effluents liquide et gazeux. Les produits de la réaction sont refroidis dans un condenseur à eau, ce qui permet de condenser la fraction liquide et de récupérer la phase gazeuse par le biais d'un système de vases communiquants.

Mode opératoire :

Les différentes étapes de la mise en œuvre des tests catalytiques sont décrites ci-dessous :

- 1 - Prendre un volume de 30 cc de catalyseur et de support inerte et le peser.
- 2 - Remplir la réacteur (3) de catalyseur et de support inerte.
- 3 - Placer le réacteur dans le four (4), le raccorder au réfrigérant (6) par le bas et au refoulement de la pompe par le haut.
- 4 - Raccorder le flacon de récupération des produits liquides (7) au réfrigérant (6) sans oublier de placer le bac de glace au dessous du flacon.
- 5 - Mettre le four (4) en marche et régler la température désirée (500° C) puis mettre le réfrigérant en marche (ouvrir le robinet d'eau).
- 6 - Régler la pompe au débit désiré.
- 7 - Dès que la température désirée est atteinte et stabilisée, relier le système de vases communiquants (8) au flacon de récupération (7) et régler le niveau d'eau dans le vase pour travailler à la pression atmosphérique.
- 8 - Remettre la pompe (2) en marche après avoir rempli le récipient d'alimentation (1).
- 9 - Dès que le temps de réaction s'est écoulé, arrêter la pompe.
- 10 - Débrancher le four et arrêter la réfrigération quelque minutes après.
- 11 - Noter le volume de liquide et de gaz, mesurer ensuite la densité du liquide.
- 12 - Attendre que le réacteur se refroidisse puis le démenter et le vider.
- 13 - Peser le catalyseur après vidange du réacteur afin de noter la masse de coke déposée.

II.3 - Paramètres opératoires :

a) Les catalyseurs :

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 alumino-silicates amorphes. Une troisième génération de catalyseurs a vu le jour en 1962 et qui a révolutionné la fabrication des essences à base d'alumino-silicates cristallisées ou zéolithes (tamis moléculaires).

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 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 les propriétés mécaniques (résistance à l'écrasement, à l'érosion, à l'attrition, à l'abrasion) et thermiques (chaleur spécifique, conductibilité thermique).

On peut définir les propriétés fondamentales comme suit :

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 par une productivité élevée, un réacteur de faible volume, et par la mise en œuvre de faible quantité de catalyseur.

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.

La stabilité :

Une bonne stabilité se caractérise par le fait que le catalyseur n'évolue que trop lentement au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération. 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 basiques). En cas d'encrassement, les réactions secondaires peuvent former des corps adsorbables 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 soudure des grains élémentaires en particules plus grosses ou de pression qui peut entraîner le bouchage du réacteur ou la perte de matière première par attrition ou éclatement.

Régénéralité :

Cette propriété est essentielle aux catalyseurs, en effet le coke qui se forme lors de

réactions de cracking n'est qu'un poison temporaire et peut être éliminé par combustion dans des conditions très sévères de température. La régénération lui permet de retrouver en quasi totalité ses qualités initiales.

Les catalyseurs préparés au laboratoire (paragraphe III, première partie) sont à base d'argiles naturelles (bentonite et kieselguhr) acidifiés et imprégnés de sels de métaux. Ils sont utilisés pour la mise en œuvre des tests de cracking catalytiques des différentes charges.

b) La température et la pression :

La température est un paramètre important du craquage catalytique car elle agit sur l'équilibre des transformations chimiques, qui sont des réactions endothermiques. Depuis, une augmentation de température accroît toujours les vitesses des réactions, mais cet effet se manifeste de manière inégale sur les différentes réactions, un accroissement de la température de craquage conduit notamment à :

- une conversion plus importante ;
 - des rendements en coke et gaz plus élevés ;
 - un accroissement 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 légers.
 - Proportion d'aromatiques plus importante conduisant en particulier à une augmentation du NO dans les produits moyen et lourd [12].

Les températures de cracking se situent entre 450 et 550° C, compte tenu des travaux précédents [21] [], dans notre cas la mise en œuvre des tests catalytiques réalisés au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, se fera à 500° C.

La pression n'est pas normalement un paramètre de réglage des unités de craquage catalytique, puisqu'elle défavorise les réactions de craquage, toutefois, il faut rappeler qu'elle joue directement sur la balance pression et débits volumiques de gaz en circulation [6].

Cependant, on constate qu'une augmentation de la pression conduit à un accroissement de la conversion essentiellement dû à l'élévation très importante du rendement en coke, ce qui peut être expliqué par la désorption plus lente à des pressions plus hautes des hydrocarbures non saturés.

La pression de marche a peu d'influence sur le taux de conversion, elle ne dépasse généralement pas 1 atmosphère dans le craquage catalytique [6] [12].

c) Le temps de contact :

Dans le cas du craquage catalytique, la durée du craquage est la durée de mise en

contact du réactif avec le lit catalytique à la température de réaction. Pour l'exprimer on utilise la vitesse spatiale massique P.P.H.

$$P.P.H. = \frac{\text{débit massique de la charge liquide}}{\text{masse du lit catalytique}}$$

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

$$V.V.H. = \frac{\text{débit volumique de la charge liquide}}{\text{volume du lit catalytique}}$$

A mesure que le débit de charge s'accroît et que par la suite la vitesse spatiale augmente, alors que le temps de contact diminue, on observe une chute rapide du degré de conversion [6] [12] [13].

Plusieurs travaux dans notre laboratoire [22] [23] ont porté sur la variation de la V.V.H., les résultats obtenus ont permis de fixer la valeur optimum de cette dernière à 1 h^{-1} .

Les tests catalytiques que nous avons réalisés ont été mis en œuvre à cette valeur optimum.

II.4 - Tests préliminaires :

Avant de procéder au cracking catalytique des différentes charges, nous avons réalisé deux tests préliminaires :

- test n° 1 : un cracking thermique visant à voir le rendement et la quantité du produit de cracking sous l'effet de la température uniquement ;
- test n° 2 : un cracking catalytique mettant en évidence le transfert extragranulaire.

Test n° 1 :

On réalise dans l'installation décrite au paragraphe II.2, trois cracking thermique, deux à 500°C , avec et sans support inerte et un à 450°C sans support inerte.

La charge utilisée est la décaline, un volume de 20 cc, de densité 0,885 est craqué, les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

TABLEAU II-1 :

Résultats du cracking de la décaline avec et sans support inerte

	Tre ($^\circ \text{C}$)	Rl	Rg	Rc	d_{liq}	% final	conversion
avec sup.	500	61,98	9,49	28,53	0,835	25,148	72,85
Sans	500	59,71	6,16	34,13	0,839	30,014	67,99
support	450	87,46	3,50	9,04	0,837	41,064	56,93

- L'analyse des produits liquides du cracking est faite par chromatographie en phase gazeuse, ainsi on a pu déterminer le pourcentage final de la charge.

Le taux de conversion est calculé comme suit :

Taux de conversion = % initial - % final

où

% initial : pourcentage massique de la charge introduite initialement (pureté).

% final : pourcentage massique de la charge non convertie.

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

$$R_i = \frac{\text{Quantité de produit } i \text{ formé}}{\text{Quantité introduite}} \times 100$$

i : produit liquide (l), gazeux (g) ou solide (le coke : c).

La composition en nombre de carbone ainsi que le caractère chimique en fonction du % massique relatif du produit, sont reportés dans le tableau suivant :

TABLEAU II-2 :

Résultats du cracking de la décaline avec et sans support inerte

	T (° C)	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	O	P	N	A
avec support	500	5,010	28,020	30,881	5,132	18,440	3,237	-	-	5,833	11,722	15,598	3,379
Sans support	500	6,229	13,528	20,778	3,701	32,725	6,679	1,200	12,215	22,82	33,042	31,020	9,545
	450	7,501	-	15,103	11,108	42,941	10,321	10,106	-	6,074	25,374	44,575	22,881

O : oléphine - P : paraffine - N : naphtène - A : aromatique.

Interprétation :

Les cracking thermiques avec et sans support présentent globalement des résultats du même ordre de grandeur, en effet on remarque d'assez faibles taux de conversion justifiant le sensible changement de la densité, toutefois l'augmentation de la température implique une conversion plus élevée.

Le cracking thermique conduit de manière peu sélective à la production de gaz et de liquide balayant la plage de nombre de carbone de C₆ à C₁₂. Enfin il produit une proportion importante de coke.

Test n° 2 :

On réalise une série d'expériences en faisant varier simultanément le volume du lit catalytique V_c et le débit volumique de la charge de sorte que le temps de contact ne varie pas (VVH = 1 h⁻¹) et à la température 500° C.

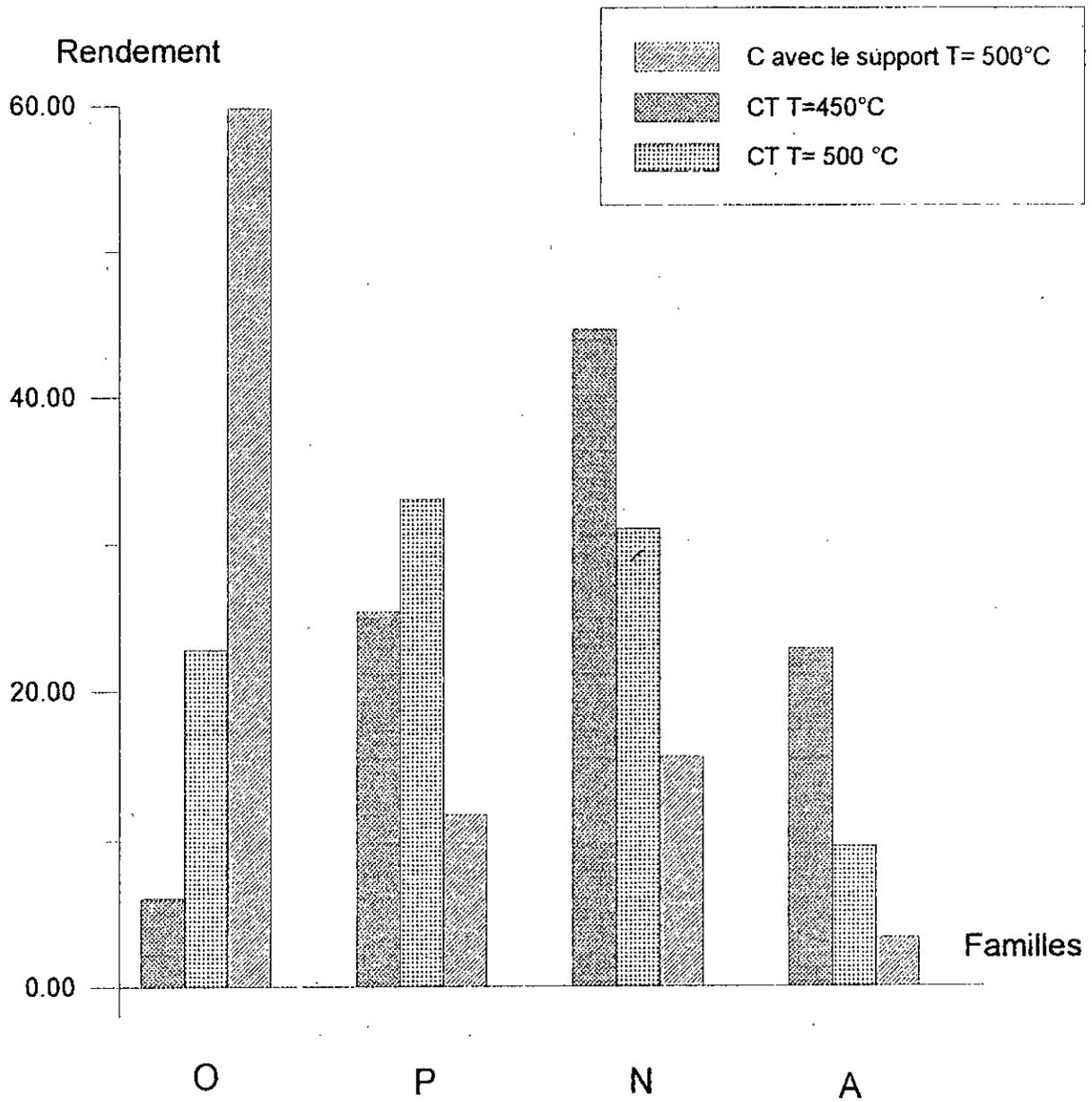


Figure II 3: Rendement par familles d'hydrocarbures.

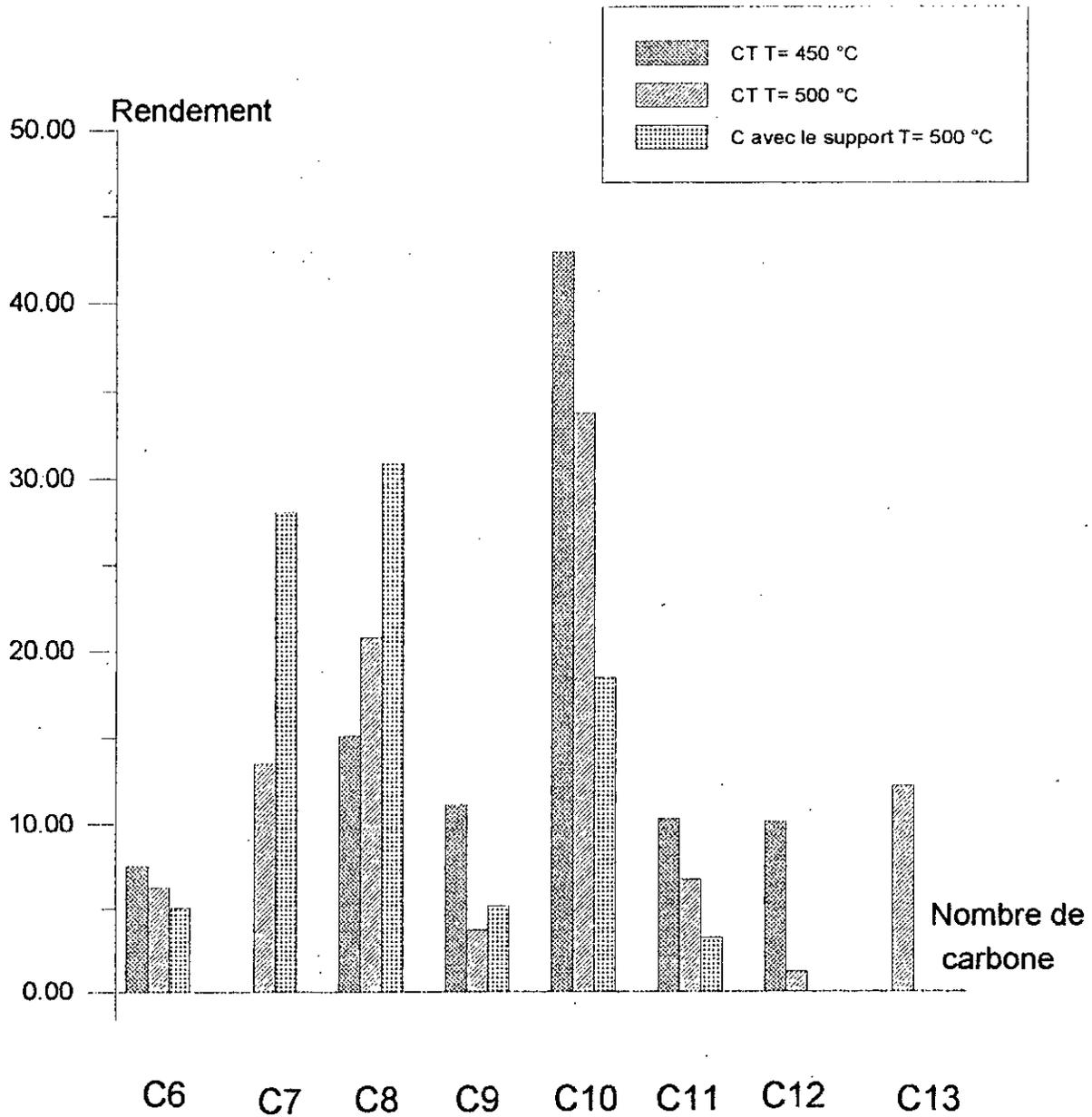


Figure II 4: Rendements par nombre de carbone pour le CT de la decaline à vide et avec le support inerte (brique)

Si le taux de conversion du liquide ne varie pas d'une expérience à une autre, on peut dire que la vitesse apparente n'est pas limitée par le transfert externe.

La charge utilisée est le cumène, son volume est de 20 cc, sa densité est de 0,862, sa pureté 99 %.

Les tests ont mis en œuvre le catalyseur KBAFe.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

TABLEAU II-3 :

V_c (cc)	R_l	R_g	R_c	d_{liq}	% pertes	% final	conversion
20	80,57	5,05	7,36	0,868	7,02		
30	65,25	20,30	10,96	0,907	3,49	-	99
40	68,15	21,05	3,48	0,904	7,32		

Interprétation :

Le rendement en liquide le plus important est à $V_c = 20$ cc, ce qui laisse supposer que le cumène s'est complètement transformé et a donné probablement du benzène et du propylène d'où le rendement important en gaz.

Les résultats à $V_c = 30$ cc et $V_c = 40$ cc sont du même ordre, le cumène s'est pratiquement transformé en gaz et en produit liquide probablement du benzène, il y a cependant une déshydrogénation du cycle qui donne de grands rendements en coke.

Le choix à faire est $V_c = 20$ cc ou $V_c = 30$ cc, si l'on souhaite obtenir comme produit liquide du benzène (Fig. II-1-2), comme le rendement en coke à $V_c = 30$ cc est le moins important, ce dernier sera choisi dans nos manipulations.

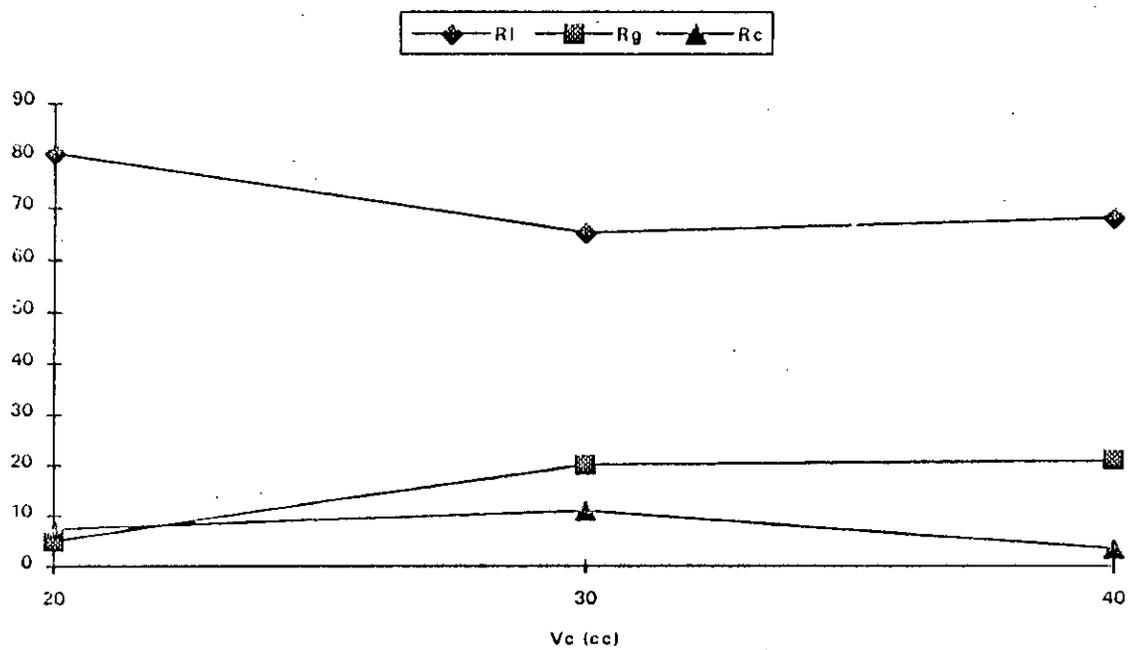


Figure II-1-2 Rendements en produits de cracking (test n°2)

III - Cracking des molécules sondes :

III.1 - Introduction :

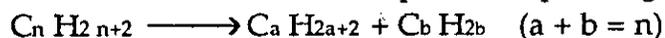
En raison de la grande diversité des charges alimentant les unités de cracking catalytique, il est indispensable, pour mieux appréhender les caractéristiques réactionnelles des charges complexes d'envisager en premier lieu le comportement des grandes familles d'hydrocarbures. En effet, on constate que les hydrocarbures constituant chacune des séries usuelles se comportent d'une façon assez semblable à l'intérieur de chaque série. Ainsi on procèdera au cracking du décane, de la décaline et du cumène représentant respectivement chacune des trois grandes familles : paraffines, naphatènes, aromatiques.

Les principales réactions intervenant dans le cracking catalytique des diverses familles d'hydrocarbures sont résumées dans le tableau II-4.

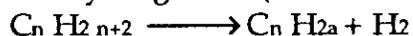
III.2 - Cracking du décane :

a) Introduction :

Les paraffines, représentées ici par le décane, se décomposent généralement en deux, formant ainsi une nouvelle paraffine plus légère et une oléfine.



Elles se déshydrogènent (surtout dans les premières séries)



On observe aussi parallèlement l'intervention des réactions d'isomérisation qui entraînent la ramification bénéfique des molécules linéaires : en effet, cette ramification améliore notablement l'indice d'octane, et la migration des doubles liaisons le long de la chaîne carbonée [12] [13].

b) Tests catalytiques :

Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite au paragraphe II.2, aux conditions opératoires déjà citées (paragraphe II.3), en utilisant les différents catalyseurs préparés.

Un volume de 20 cc de décane, dont la pureté est de 99 % et la densité de 0,730, est introduit.

Les résultats des tests de cracking sont reportés dans le tableau suivant :

TABLEAU II-4 :
Principales réactions intervenant dans le craquage catalytique
des diverses familles d'hydrocarbures.

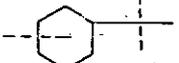
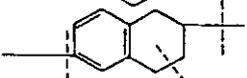
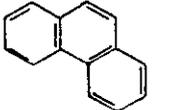
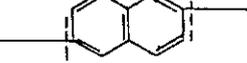
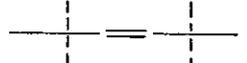
Hydrocarbures	Structure chimique schématique	Nature des réactions prédominantes	Principaux produits obtenus
Paraffines (normales et iso)		Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points ; les ruptures en bout de chaîne sont défavorisées.	Paraffines et oléfines ramifiées comprenant au moins 3 atomes de carbone ; peu de méthane.
Naphtènes		Rupture des cycles et des chaînes latérales.	Paraffines et oléfines ; un peu d'aromatiques.
Naphtènes aromatiques		Ouverture du cycle 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 II-5 :

Catalyseurs	Rl	Rg	Rc	d _{liq}	% pertes	% final	conversion
KB	6,50	74,18	14,66	0,735	4,66	0,210	98,79
KBA	6,92	81,99	10,97	0,677	0,82	0,171	98,83
KBANi	5,14	75,07	17,53	0,746	2,26	0,486	98,52
KBAFe	10,62	78,29	9,24	0,622	1,85	1,260	97,74
KBACr	28,15	59,38	9,94	0,762	2,53	0,170	98,83

• La composition en nombre de carbone, ainsi que la nature chimique en fonction du % massique relatif du produit sont données dans le tableau suivant :

TABLEAU II-6 :

Catalyseurs	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	O	P
KB	0,745	2,205	94,904	0,507	1,200	-	-	3,726	95,835
KBA	0,710	3,021	94,492	-	1,286	-	-	6,095	93,415
KBANi	2,320	80,626	9,752	0,381	2,842	2,500	1,476	92,090	6,495
KBAFe	1,194	89,626	3,570	-	5,115	-	-	92,302	7,203
KBACr	1,144	2,005	95,273	-	0,985	0,178	-	4,292	95,294

c) Interprétation :

• Le calcul du taux de conversion a montré qu'il est du même ordre de grandeur pour tous les catalyseurs.

• D'après la figure II-5, nous notons une grande production en gaz pour tout les catalyseurs, ce qui était prévisible pour le cracking d'une normale paraffine légère, mais le meilleur rendement en liquide ainsi que le plus faible en gaz est donné par le catalyseur KBACr, suivi du KBAFe, par contre les plus grands rendements en gaz et en coke sont fournis par les catalyseurs KBANi et KBA.

• En consultant les figures II-6 et II-7 nous constatons que le cracking fournit surtout des C7 et C8 à majorité oléfinique dont les plus grands pourcentages (%) sont donnés par les catalyseurs KBANi et KBAFe. Les catalyseurs KB, KBA et KBACr donnent des produits à tendance paraffinique (voir tableau 3-2, annexe 3), en effet les produits majoritaires sont : l'heptane, le méthyl 2 hexène 2 et le méthyl 4 hexène 1.

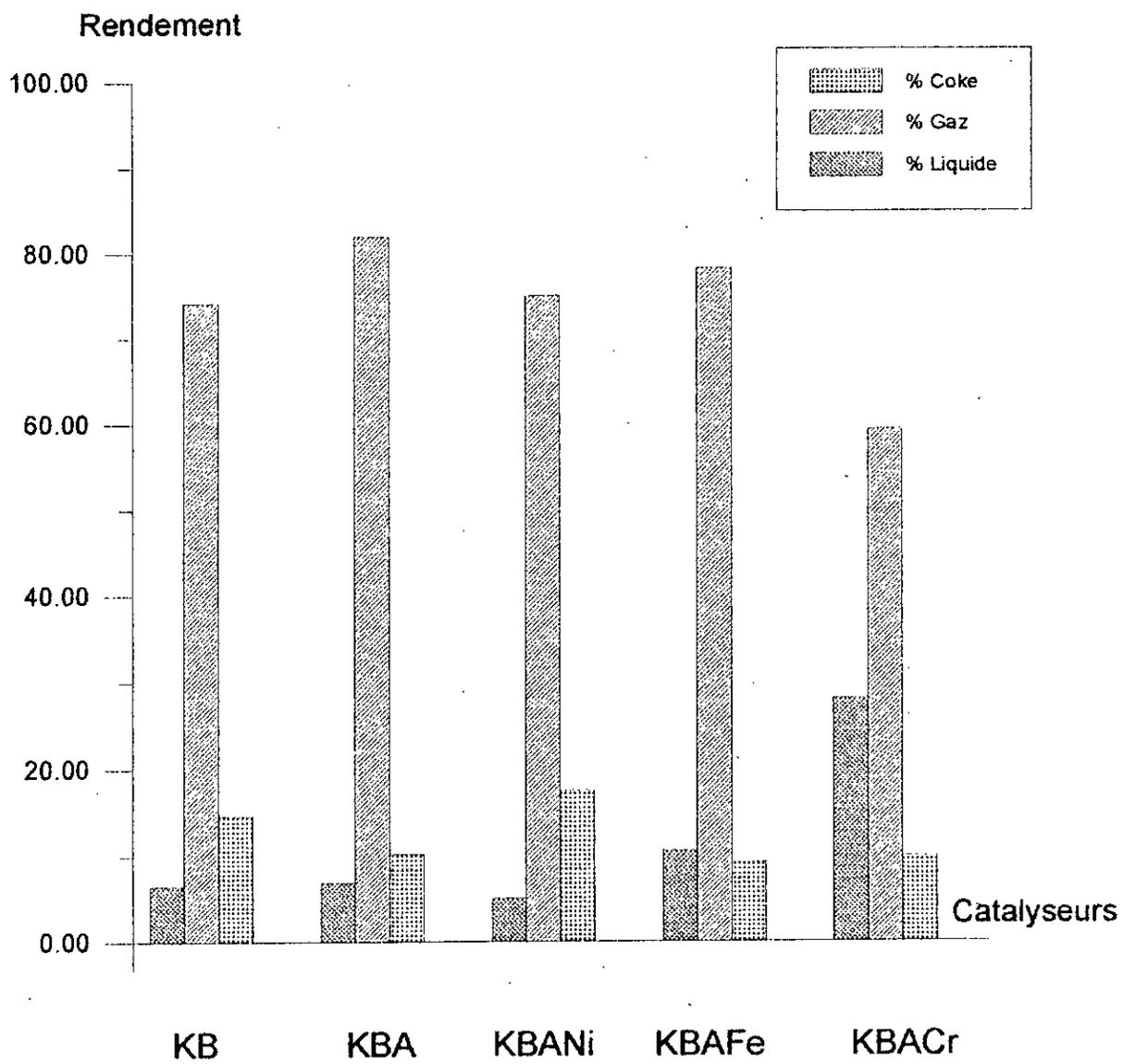


Figure II 5: Rendements en produits de cracking du decane

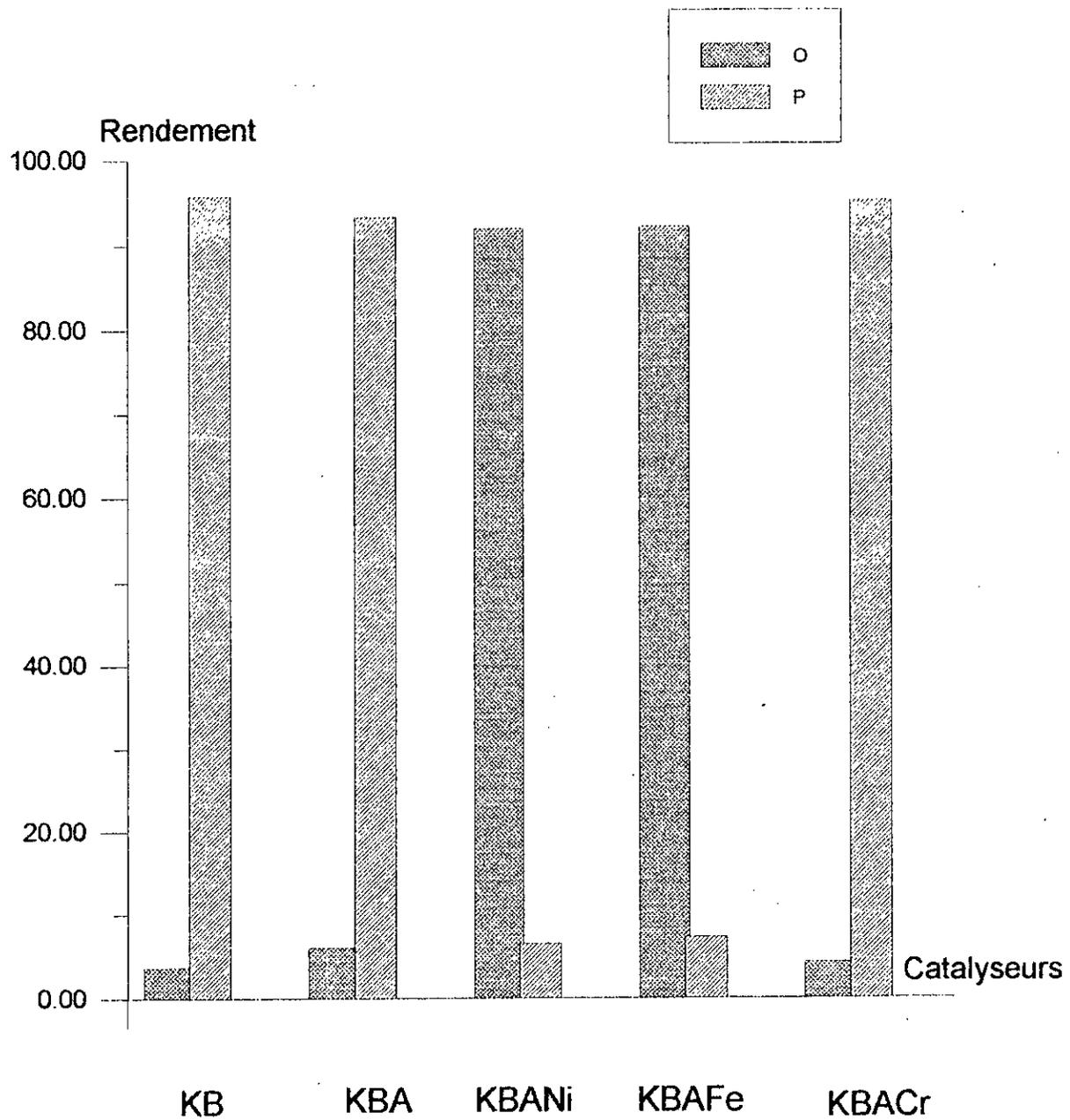


Figure II 6: Rendement par famille d'hydrocarbures (decane)

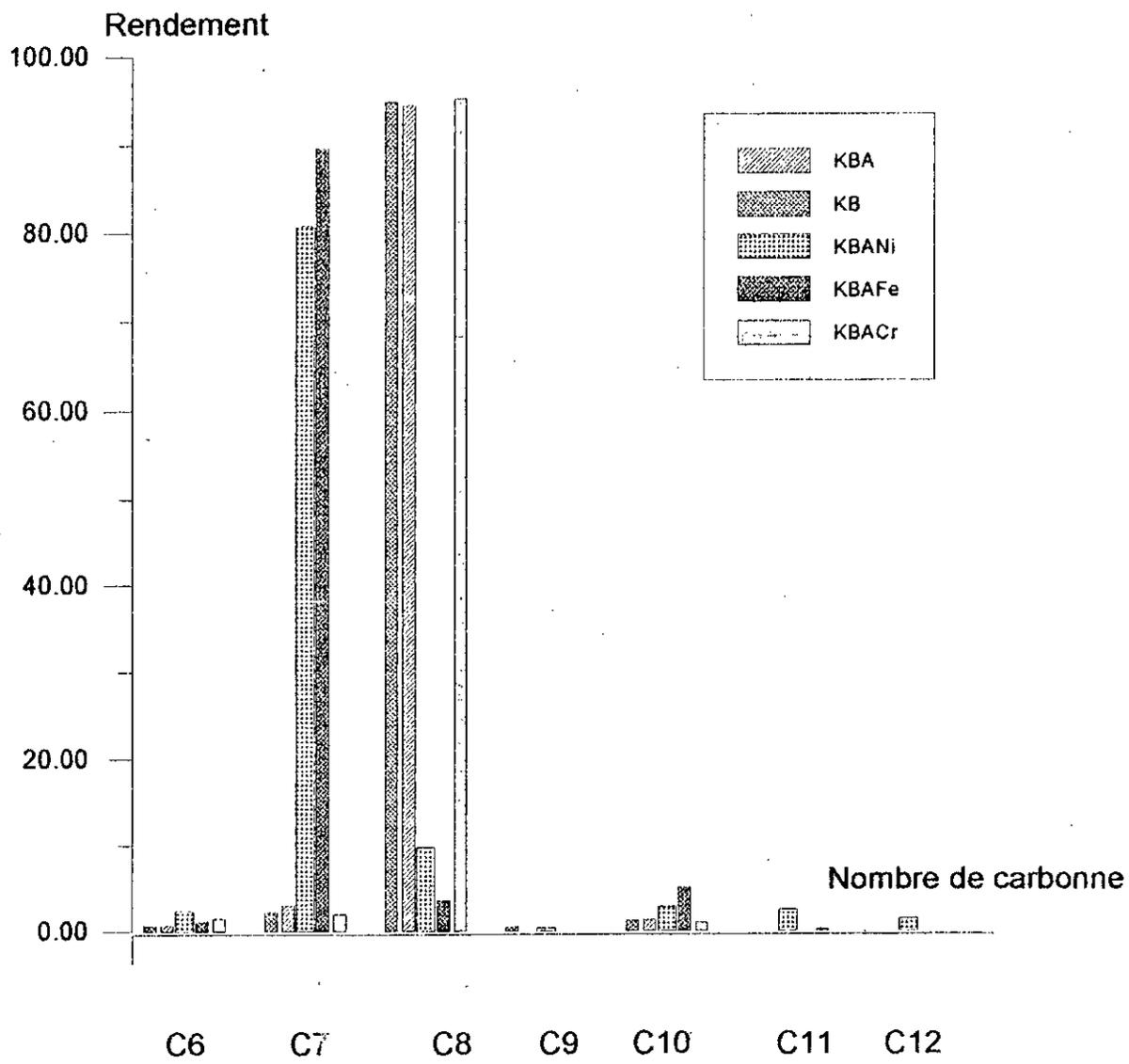
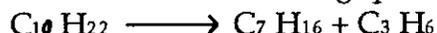


Figure II 7: Rendement par nombre de carbone (decane)

L'une des réactions de cracking que nous suggérons est la suivante :



De plus certains catalyseurs produisent des C_{11} et C_{12} qui sont obtenus à partir des réactions secondaires appelées réactions d'addition.

III.3 - Cracking de la décaline :

a) Introduction :

Les naphènes, représentés ici par la décaline, en craquant, commencent par se désalkyler et la chaîne droite ainsi détachée craque ensuite en produits plus légers. Ils peuvent aussi se comporter de manière analogue aux paraffines, le cracking proprement dit impliquant l'ouverture préalable des cycles carbonés. Les naphènes, enfin se déshydrogènent assez facilement pour former des cycles insaturés (aromatiques) [6] [12].

b) Tests catalytiques :

Une charge de 20 cc de décaline, de pureté 98 % et de densité 0,885, est craquée dans l'installation de cracking décrite au paragraphe II-2 dans les mêmes conditions opératoires que le décane en utilisant les différents catalyseurs.

Les résultats des tests sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU II-7 :

Catalyseur	Rl	Rg	Rc	d _{liq}	% pertes	% final	conversion
KB	44,91	37,97	15,80	0,883	1,30	14,482	83,52
KBA	36,10	36,50	23,67	0,761	3,73	26,691	71,30
KBANi	24,80	67,23	5,93	0,878	2,03	8,729	89,27
KBAFe	11,86	61,19	24,97	0,759	2,65	3,194	94,81
KBACr	75,25	16,33	6,10	0,888	2,32	12,671	85,33

• La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du % massique relatif du produit, sont données dans le tableau suivant :

TABLEAU II-8 :

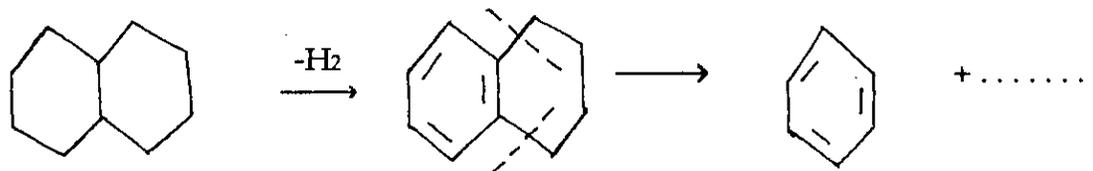
CATALYSEURS	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	O	P	N	A
KB	25,043	3,329	17,470	4,072	16,801	16,840	3,038	10,373	17,520	21,773	18,366	40,760
KBA	18,174	1,496	21,419	4,072	28,406	23,850	-	-	21,996	5,271	27,646	44,516
KBANi	59,349	-	22,968	1,809	8,729	2,531	-	4,066	21,845	4,653	8,729	64,225
KBAFe	51,083	0,397	39,045	3,481	4,715	0,397	-	-	36,343	1,347	3,379	58,049
KBACr	3,972	7,526	0,464	1,614	30,977	31,978	0,535	15,703	2,272	11,784	13,718	65,862

c) Interprétation :

- Le calcul de la conversion a montré la plus grande capacité des catalyseurs imprégnés aux sels de métaux à transformer la décaline, ainsi la conversion de la cis-décaline est presque totale avec le catalyseur KBAFe et celle de la trans décaline et totale avec tous les catalyseurs, ceci est probablement dû à une adsorption plus aisée de cette dernière.

- La figure II-8 a montré que les plus grands rendements en gaz sont obtenus à partir des catalyseurs KBAFe et KBANi et les plus grands en liquide à partir des catalyseurs KB et KBACr, on peut noter aussi que les catalyseurs KB, KBA et KBAFe donnent des rendements en coke très importants.

- Les figures II-9 et II-10 soulignent que le cracking de la décaline donne des C6 à tendance aromatique et des C8 à tendance oléfinique dans des proportions importantes pour tout les catalyseurs, ainsi à partir du tableau 3-3 annexe 3 nous constatons que les produits majoritaires sont : le benzène, le diméthyl 2,4 hexène, ce qui nous suggère la réaction suivante :



Les rendements en benzène sont représentés sur la figure II-11 où nous pouvons remarquer que les meilleurs rendements sont fournis par les catalyseurs KBANi et KBAFe.

II.4 - Cracking du cumène :

a) Introduction :

D'après la théorie, la principale réaction de cracking des alkylaromatiques [12], représentés ici par le cumène, est une désalkylation, ils craquent en aromatiques

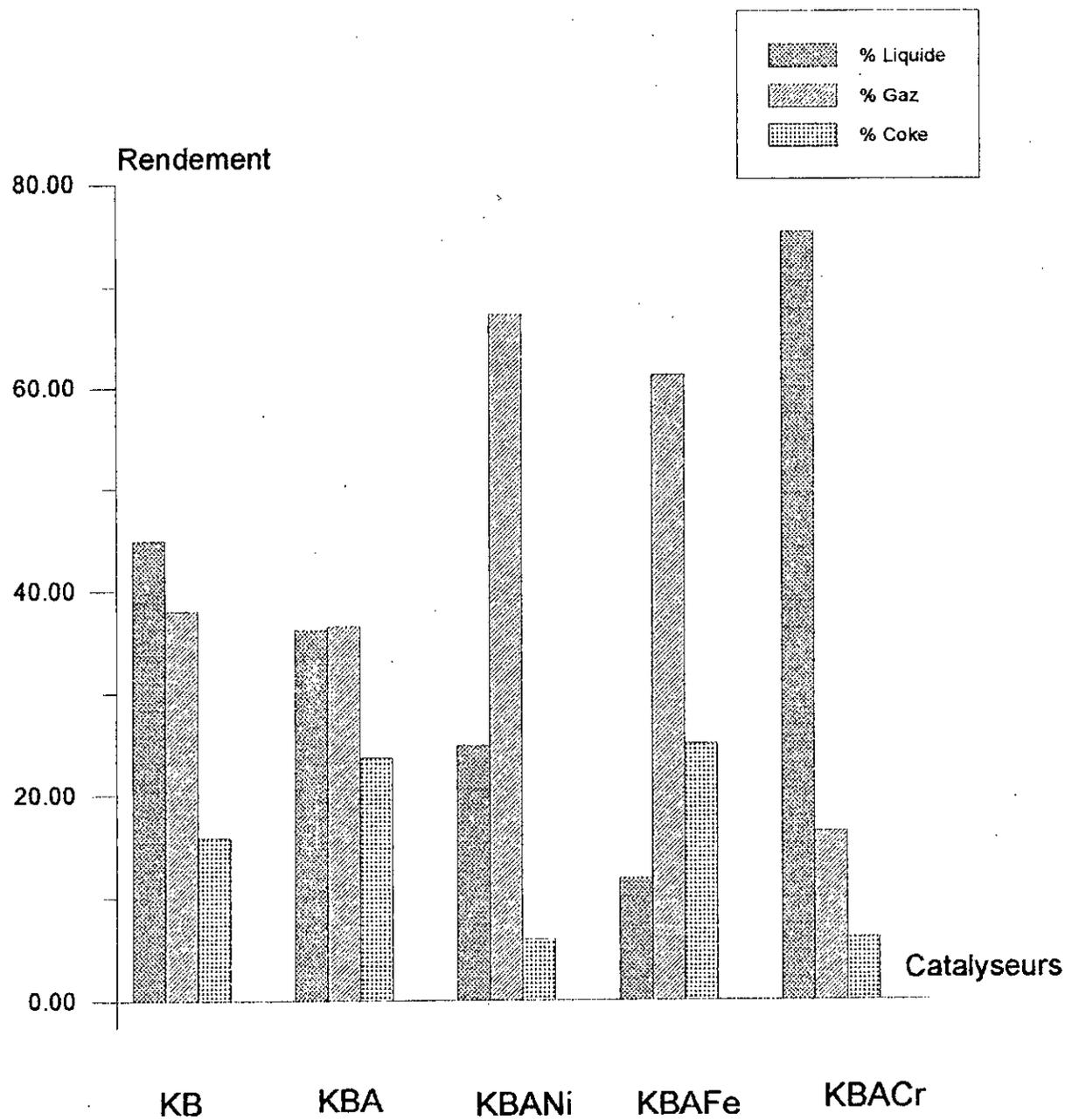


Figure II 8: Rendements en produits de cracking de la decaline

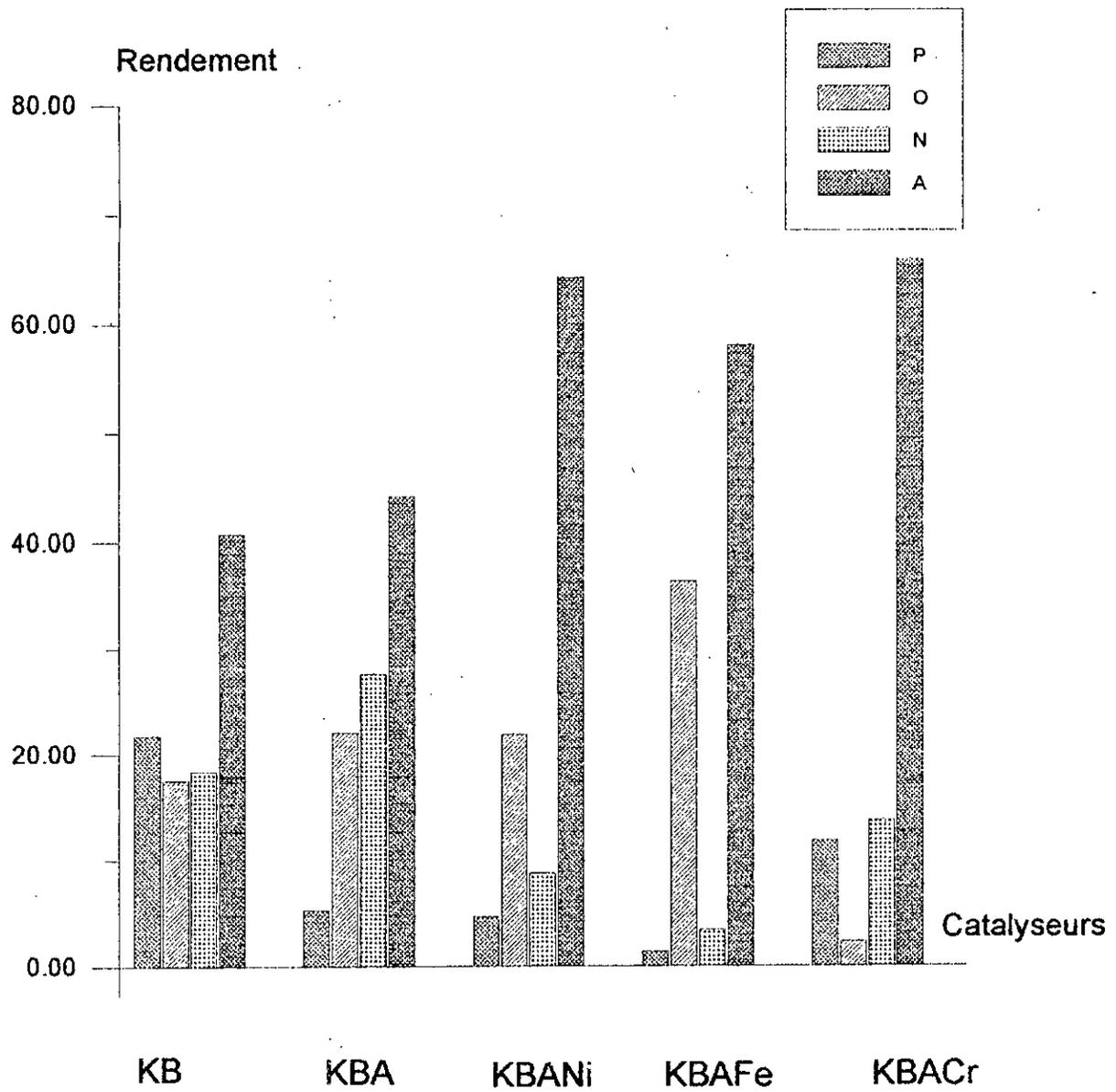


Figure II 9: Rendements par familles d'hydrocarbures (decaline)

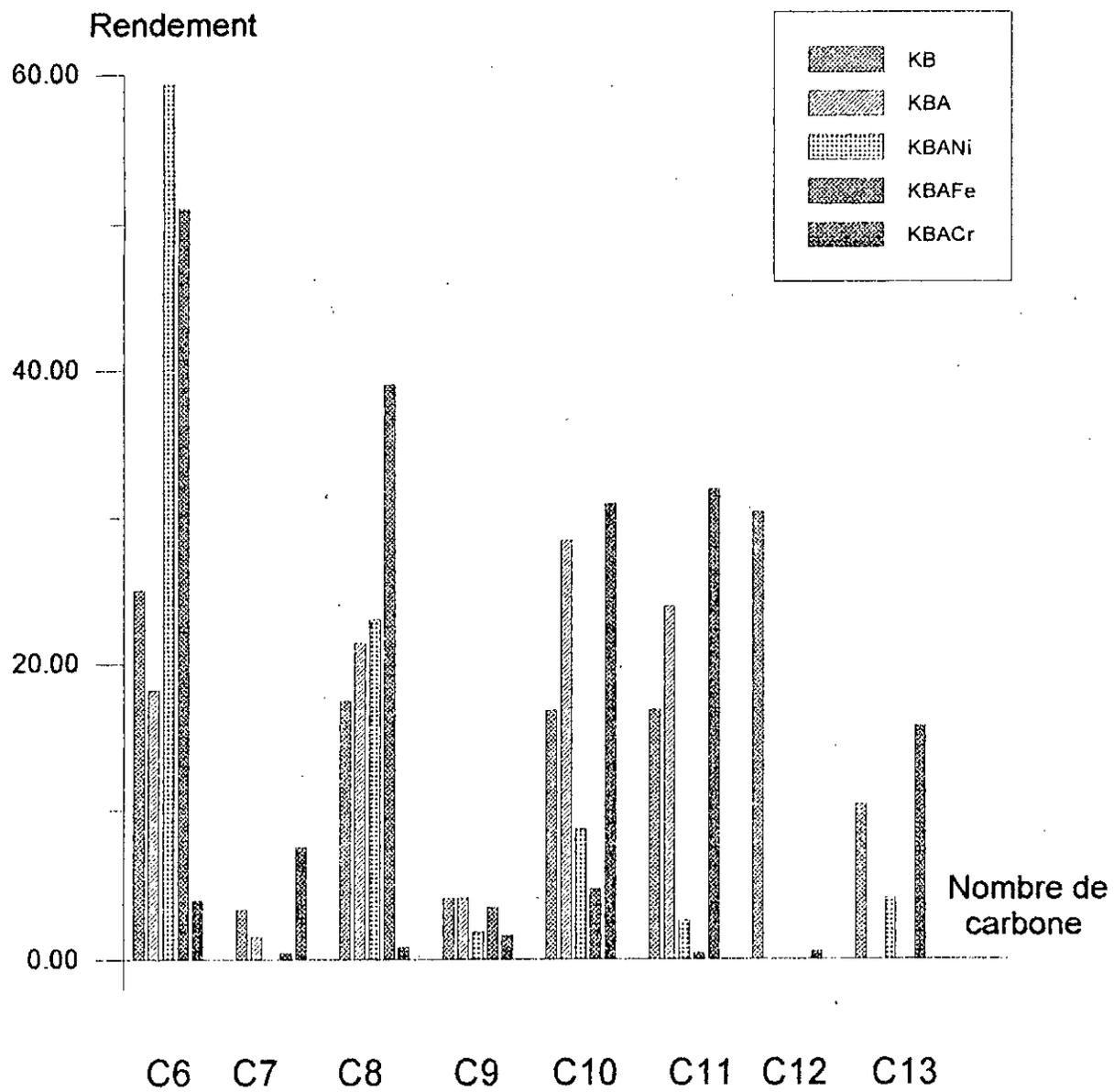


Figure II 10: Rendements par nombre de carbone (decaline)

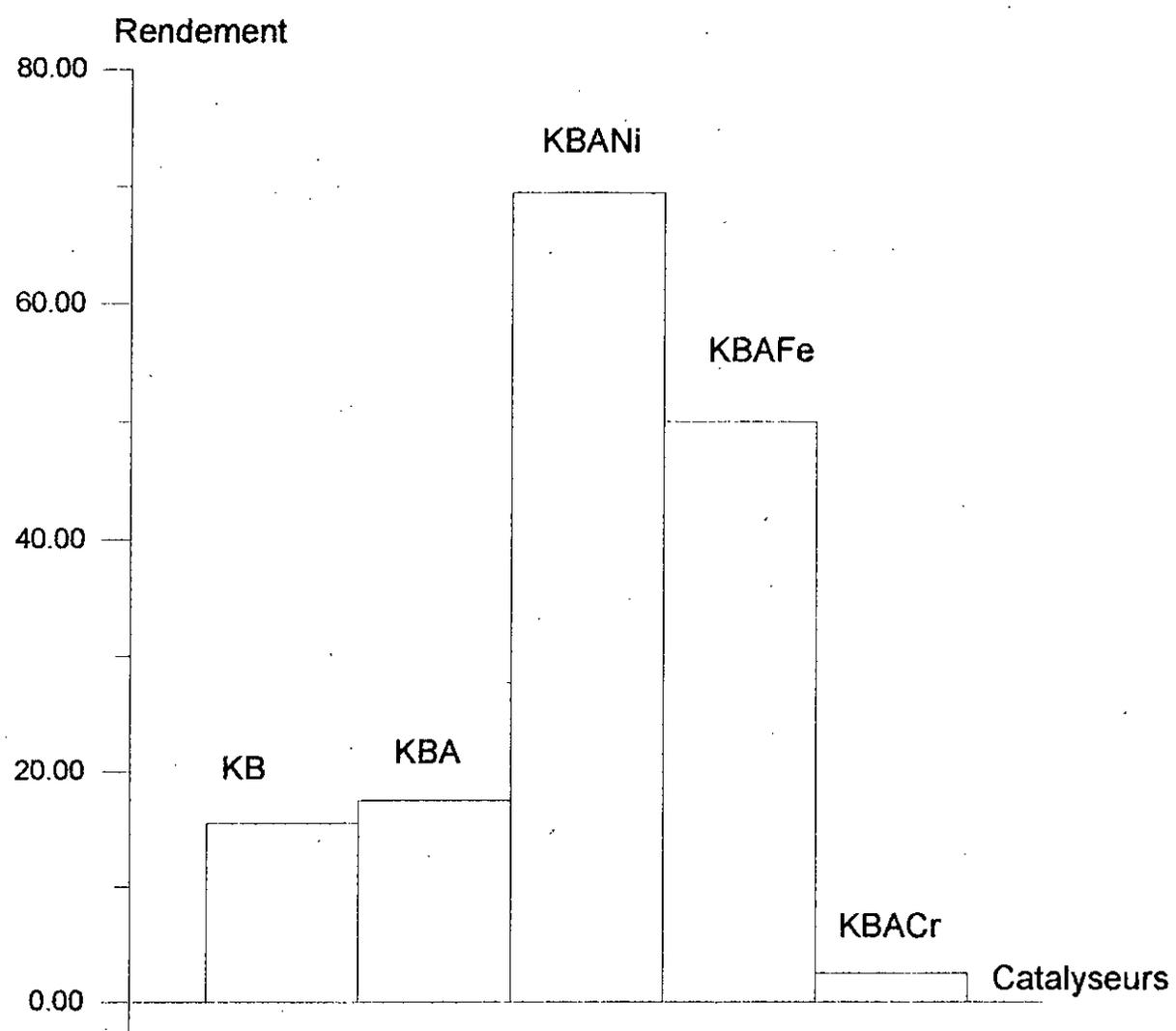


Figure II 11: Rendements en benezène (decaline)

et oléfines, la rupture intervenant principalement au niveau des cycles ; le tronçonnage de la chaîne aliphatique latérale (pour produire du méthane) se révèle peu important. Ils peuvent aussi éventuellement se condenser en hydrocarbures polycycliques de poids moléculaires plus élevés.

Quant aux aromatiques ne comportant pas de chaîne latérale, ils s'avèrent, par suite de la grande stabilité du noyau benzénique, quasi réfractaires au craquage, ils évoluent donc principalement selon les voies parasites conduisant à la formation de coke [6] [12].

b) Tests catalytiques :

L'installation décrite au paragraphe II-2 à été utilisée pour les différents tests de cracking des catalyseurs préparés, dans les conditions opératoires citées précédemment.

Le volume de la charge est de 20 cc, de pureté 99 % et de densité 0,862.

Les résultats du cracking sont reportés dans le tableau suivant :

TABLEAU II-9 :

Catalyseurs	Rl	Rg	Rc	d _{liq}	% pertes	% final	conversion
KB	91,76	2,96	1,45	0,879	3,83	3,870	95,13
KBA	71,40	18,39	5,63	0,912	4,58	-	99,00
KBANi	61,66	18,30	12,64	0,909	6,96	-	99,00
KBAFe	65,25	20,30	10,96	0,907	3,48	-	99,00
KBACr	76,62	16,36	6,09	0,899	0,93	-	99,00

• La composition en nombre de carbone, ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif aux produits sont donnés dans le tableau suivant :

TABLEAU II-10 :

CATALYSEURS	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	P	A
KB	1,314	0,363	-	6,581	90,364	0,307	2,765	96,194
KBA	11,023	5,023	5,789	27,793	28,254	15,811	7,128	86,565
KBANi	23,02	6,112	12,291	17,905	27,320	10,889	-	97,537
KBAFe	13,022	4,709	11,158	21,323	37,56	11,134	0,354	98,552
KBACr	1,120	3,05	19,592	5,931	56,366	4,791	0,537	90,568

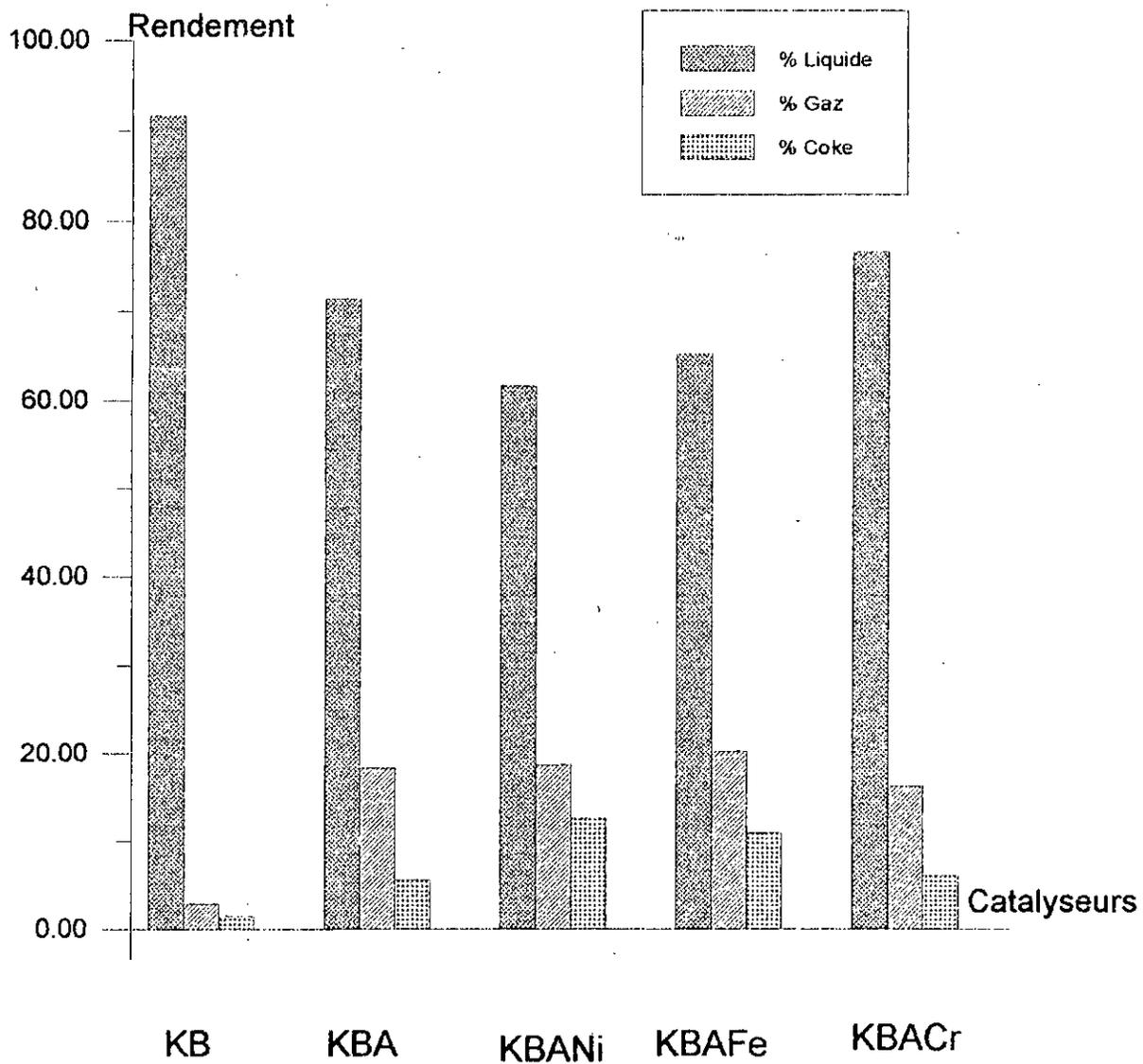


Figure II 12: Rendements en produits de cracking du Cumène

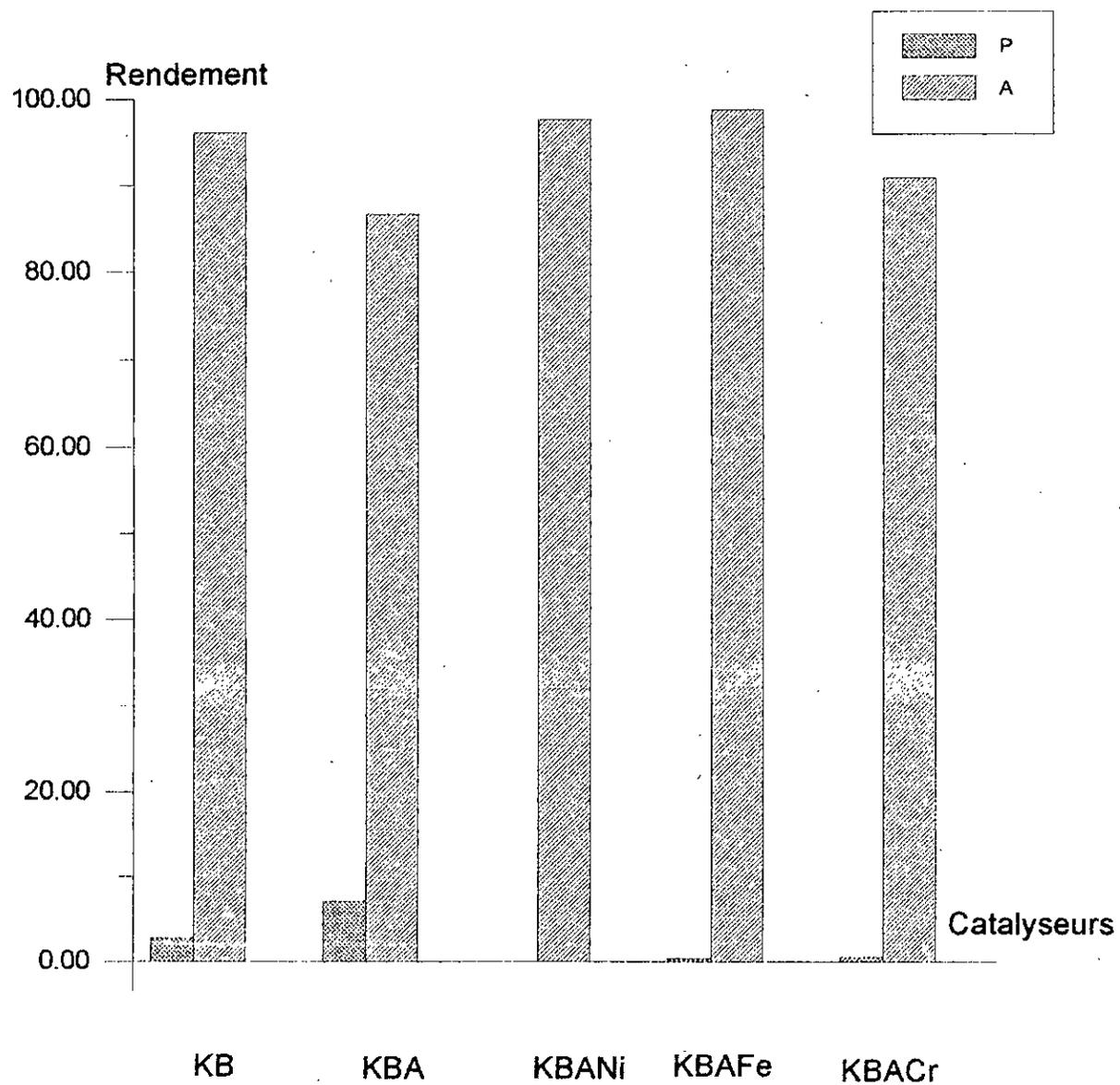


Figure II 13: Rendements par familles d'hydrocarbures (Cumène)

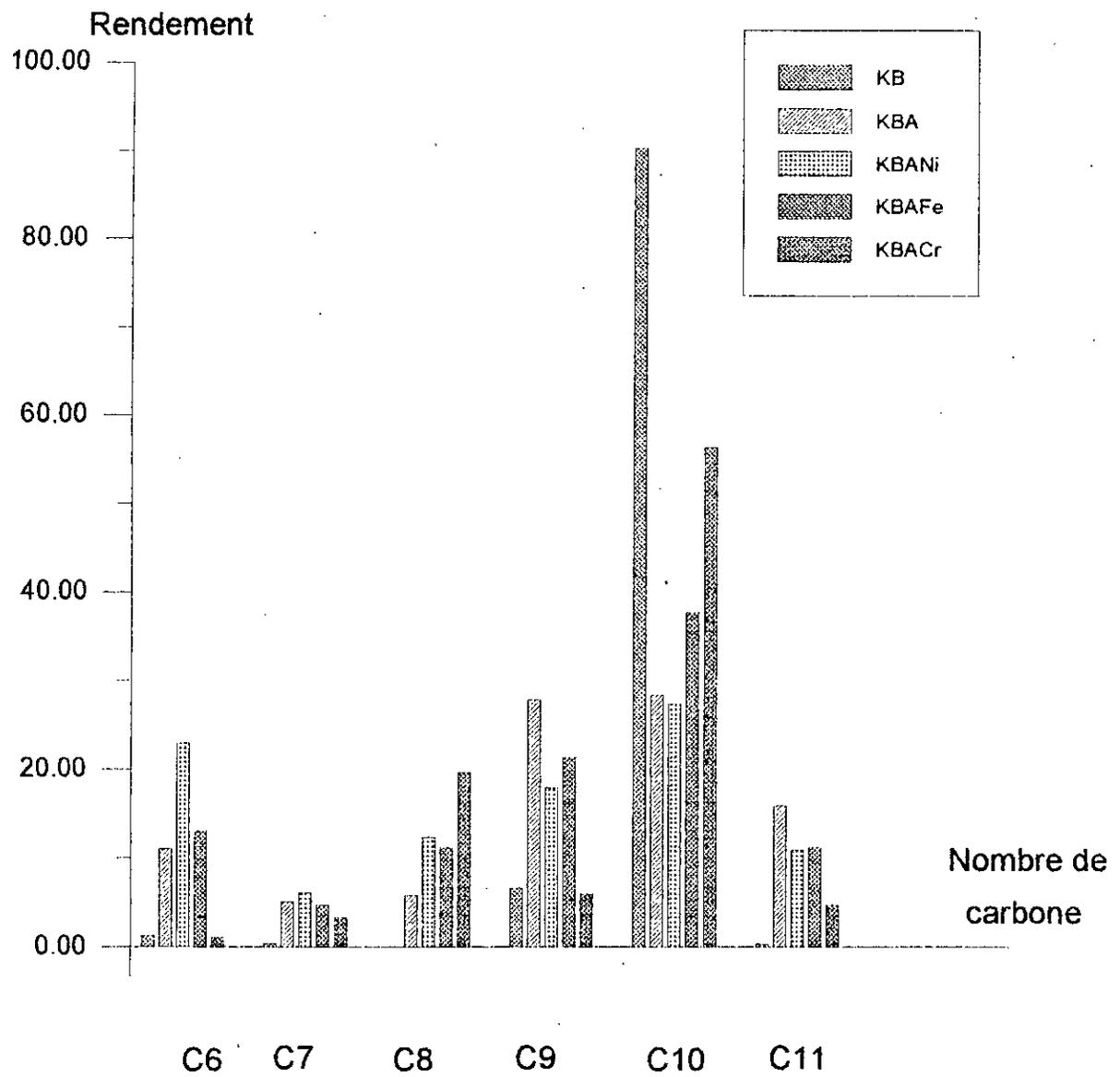


Figure II 14: Rendements par nombre de carbone (Cumène)

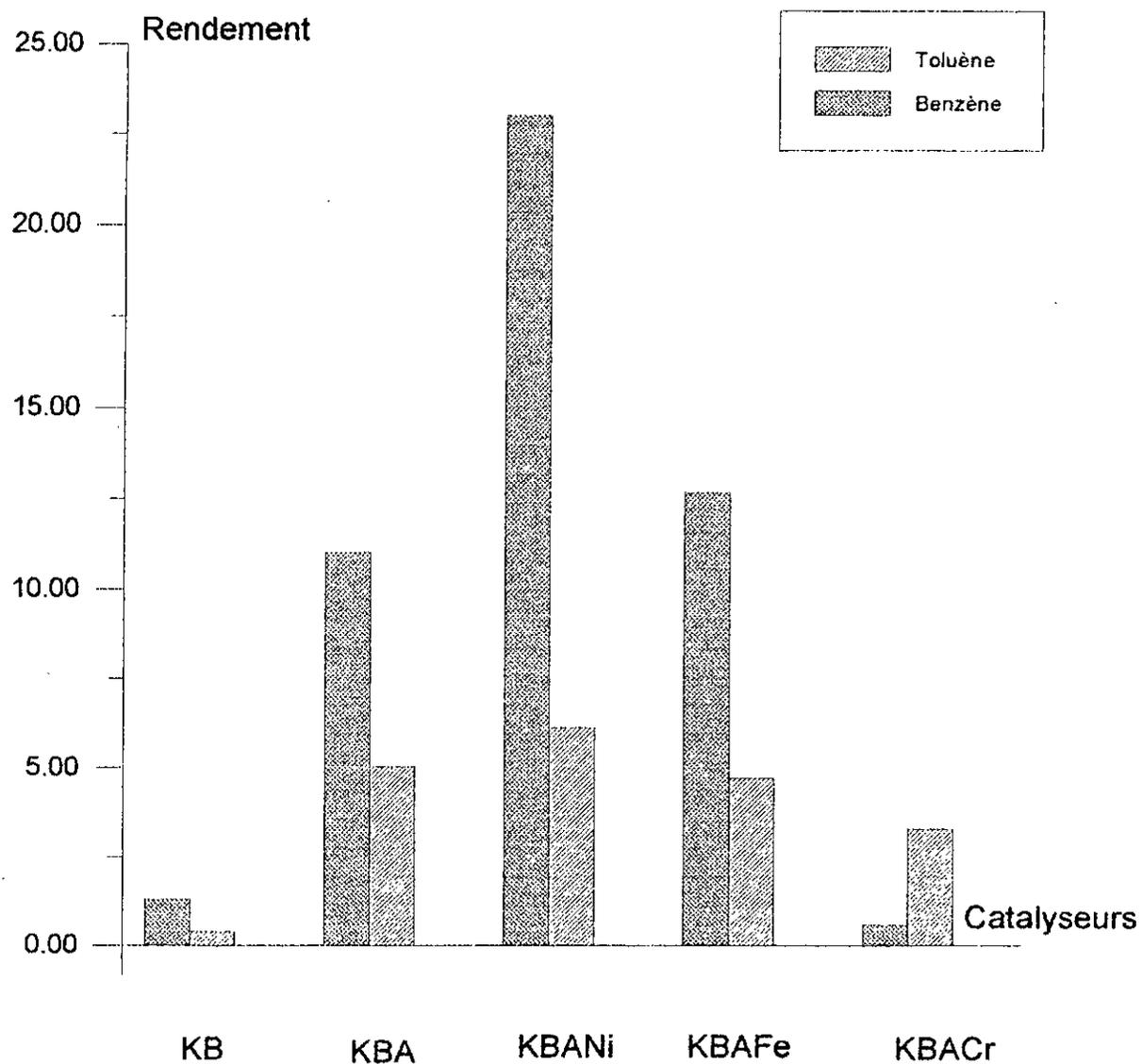


Figure II 15: Rendements en benzène et Toluène en fonction des catalyseurs (Cumène)

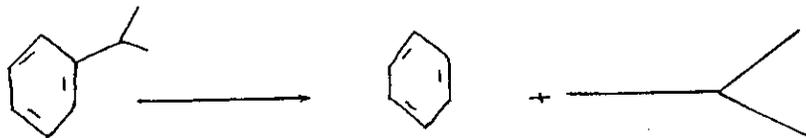
c) Interprétation :

- Du point de vue conversion, nous constatons que les catalyseurs acidifiés sont très actifs vis-à-vis du cumène, en effet la totalité de la charge est transformée sauf dans le cas du cracking avec le catalyseur KB qui est non acidifié.

- Tous les catalyseurs présentent de faibles rendements en gaz, les meilleurs rendements en liquide ont été obtenus à partir des catalyseurs KB et KBACr, ces derniers donnent aussi de faibles rendements en coke, suivi du catalyseur KBA, contrairement aux catalyseurs KBAFe et KBANi qui présentent une production importante en coke (fig II-12).

- Nous constatons que la densité des différents produits de cracking a augmenté par rapport à celle de la charge, ce qui n'est pas prévisible pour un cracking catalytique, mais parfaitement justifiable. En effet, comme le montre les figures II-13 et II-15 le cracking a donné surtout des aromatiques en C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, et C₁₁, comme le benzène, le toluène et le diméthyl 1,2 benzène (Tableau 3-4 annexe 3) dont la densité est supérieure à celle de la charge.

Au vu de tous ces résultats, l'une des principales réactions de cracking que nous suggérons est la désalkylation :



III.5 - Conclusion :

Les tests de cracking catalytique des trois charges ont mis en œuvre les cinq catalyseurs dans le but de mettre en évidence les performances de chacun d'eux.

Le catalyseur présentant une bonne conversion, produisant le maximum de liquide et le minimum de gaz et de coke est le catalyseur KBACr, c'est ce qui oriente notre choix du catalyseur le plus performant et nous pousse à le retenir pour le cracking du gas-oil.

IV - Cracking du gas-oil :

IV.1 - Introduction :

Le cracking catalytique traite des charges excédentaires et peu valorisables du raffinage. Il conduit à des mélanges très complexes, toutefois l'utilisation des catalyseurs alumino-silicates oriente le craquage sélectivement vers la production d'essence de bonne qualité (à indice d'octane élevé).

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

La littérature propose plusieurs schémas réactionnel (fig. II-16) du cracking catalytique du gas-oil, ainsi John et Wojciechowski [26] ont proposé un schéma réactionnel qui détaille la composition des gaz. Propylène, n-butane et butène qui sont considérés comme des produits primaires et secondaires, ce qui veut dire qu'ils peuvent être formés à partir du gas-oil et de l'essence. Coke, méthane, éthane, éthylène, propane et isobutane sont considérés comme produits secondaires (formés uniquement à partir de l'essence). Corma et Al [26] ont changé une partie de ce schéma en considérant le propane et l'isobutane comme des produits primaires et secondaires (fig. II-17).

L'ensemble de ces réactions est résumé sur les figures :

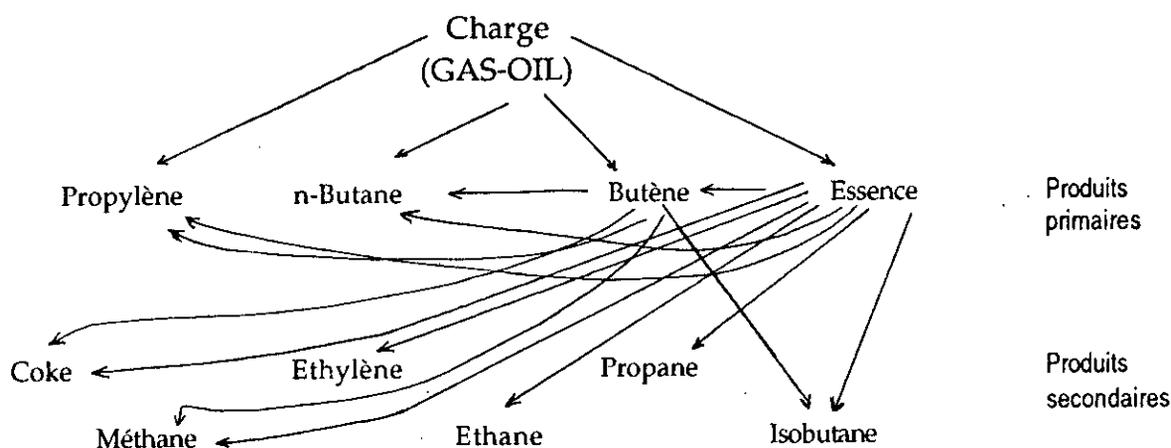


Fig. II-16 : Schéma proposé par John et Wojciechowski (26) pour le cracking catalytique du gas-oil.

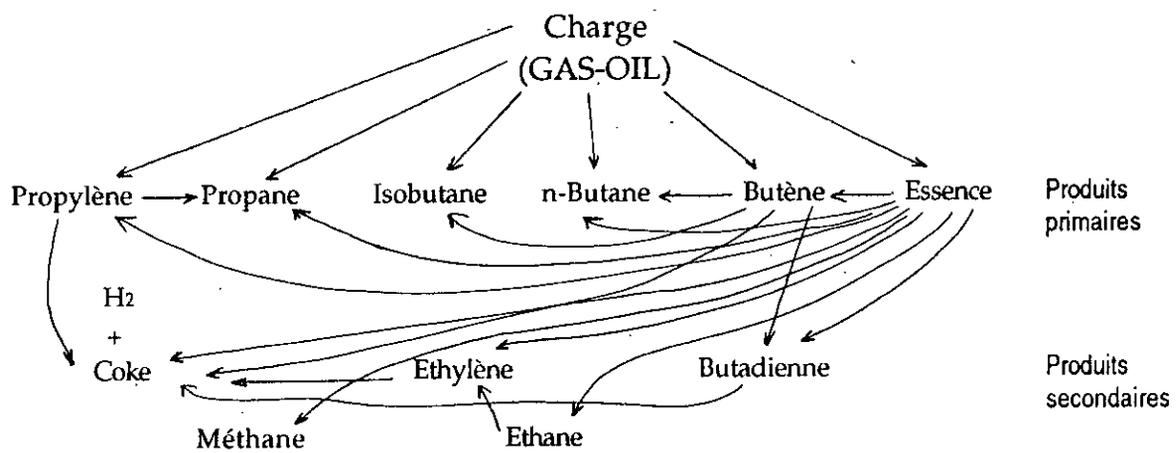


Fig. II-17 : Schéma proposé par Corma et Al (26) pour le cracking catalytique du gas-oil.

IV.2 - Tests catalytiques :

Nous procédons au cracking catalytique du gas-oil dans l'installation décrite au paragraphe II-2, à une température de 500° C, VVH = 1 h⁻¹ et volume de la charge 20 cc, en mettant en œuvre le catalyseur KBACr préalablement choisi.

- La charge utilisée, est le gas-oil léger issu du brut de Hassi Messaoud, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Point d'éclaire = 73
 Point de trouble = -6
 Point d'écoulement = -15
 d = 0,843
 n = 1,4742
 Point d'aniline = 80
 Viscosité à 37,8° C : 2,69 centipoise
 % CA = 26
 % CP = 65
 % CN = 9

La distillation A.S.T.M. de la charge a donné les résultats suivants :
 PI = 180° C, PF = 365° C.

TABLEAU II-11 :

V (cc)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
T (° C)	180	210	230	242	250	256	262	268	274	278	286	290	298	302
V (cc)	70	75	80	85	90	93	95							
T (° C)	310	316	326	339	353	360	363							

- Le résultats de cracking du gas-oil sont reportés dans le tableau suivant :

TABLEAU II-12 :

	Rl	Rg	Rc	% pertes	% final	Rd. ess/CH	conversion
Gas-oil	45,50	37,90	9,10	7,50	-	29	67

Pour le gas-oil, la conversion est calculée en considérant tous les hydrocarbures qui éluent avant le n- Dodécane (point final théorique des essences). Elle est calculée comme suit :

Conversion (% poids) = Rendement en essence/Charge + % gaz.

- Le rendement en essence est calculé de la façon suivante :

Rendement en essence/Charge = Rendement en essence/Produit x % liquide.

- Le rendement en essence/produit est calculé, en sommant les aires relatifs au corps sortant avant le C₁₂.

Analyse par GC/MS de la charge gas-oil et du produit de cracking
Conditions d'analyse par GC/MS
(C.P.G. couplée à la spectrométrie de masse)

Chromatographe : HP 5890 série 2

Température d'injection : 300 ° C

Gaz vecteur : Hélium

Débit : 1 cc/mn

Détecteur de masse : HP 5971 AMSD

Température du détecteur : 350 ° C

Collone capillaire (longueur 25 m et diamètre 0,2 mm)

Phase stationnaire HP-1 (100 % méthylsilicone)

Température de la colonne : 40° C en isotherme pendant 8 mn,

puis on élève la température à 2° C/mn

Volume injecté : 0,1 µl.

- L'analyse de la charge (gas-oil) est donnée dans le tableau II-13.

- L'analyse des produits de cracking du gas-oil éluant avant le nC₁₂ ainsi que l'identification des différents constituants est donné dans le tableau II-14.

TABLEAU II-13 : Analyse par GC/MS de la charge du gas-oil [21]

N°	CONSTITUANTS	% massique	nC	Nature
1	Ethyl benzène	0,548	8	A
2	Méthyl 2 éthyl 1 benzène	0,965	9	A
3	Triméthyl 2,4,6 octane	0,689	11	P
4	Diméthyl 2,5 undécane	1,271	13	P
5	Méthyl 2 éthyl 6 décane	2,110	13	P
6	Diméthyl 4,6 undécane	0,677	13	P
7	Méthyl 2 naphtalène	1,203	11	A
8	Triméthyl 2,6,7 décane	0,899	13	P
9	Ethylène indène 1 h	0,949	-	N
10	Pentadécane	4,333	15	P
11	Cyclohexy dodécane	0,946	-	N
12	Cyclohexane propényl	0,775	9	N
13	Diméthyl 6,9 tétradécane	0,717	16	P
14	Diméthyl 1,7 naphtalène	0,821	12	A
15	Diméthyl 2,7 naphtalène	0,948	12	A
16	Triméthyl 2,6,7 dodécane	1,776	15	P
17	Diméthyl 2,6 naphtalène	2,216	12	A
18	Diméthyl 2,3 naphtalène	1,477	12	A
19	Méthyl 3 pentadécane	6,989	16	P
20	Diméthyl 1,5 naphtalène	1,135	12	A
21	Ethyl 1 méthyl 3 cyclopentane	0,693	8	N
22	Méthyl 1 benzène	1,128	7	A
23	Cyclohexyl undécane	0,418	17	N
24	Triméthyl 2,7,1 dodécane	2,429	15	P
25	Triéthyl 1,4,5 naphtalène	0,736	15	P
26	Naphtalène 2 (méthyl éthyl)	0,607	13	A

N°	CONSTITUANTS	% massique	nC	Nature
27	Triméthyl 1,4,6 naphtalène	1,325	13	A
28	Méthyl 6 pentadécane	1,310	16	P
29	Triméthyl 2,3,6 naphtalène	7,910	13	A
30	Triméthyl 1,3,6 naphtalène	0,866	13	A
31	Triéthyl 1,3,6 naphtalène	1,029	13	A
32	Ethyl 1 diméthyl 1,3 cyclopentane	0,849	9	N
33	Dérivé du naphtalène	0,528	9	N
34	Méthyl 3 hexadécane	0,639	17	P
35	Diéthyl 1,2 naphtalène	0,637	14	A
36	Dérivé naphténique	0,747	-	N
37	Propyl 6 méthyl 2 dodécane	6,976	16	P
38	Naphtalène 1 méthyl 7 (1 éthyl méthyl)	1,062	14	A
39	Dérivé paraffinique	0,744	-	P
40	Hexyl cyclonexane	0,575	12	N
41	Naphtalène 1 (1,1 diméthyl éthyl)	2,409	14	A
42	Méthyl 8 heptadécane	6,131	18	P
43	Tétraméthyl 2,6,10,14 hexadécane	5,391	20	P
44	Méthyl 5 octadécane	1,851	19	P
45	Diméthyl 2,3 phénanthrène	0,588	15	P
46	Diméthyl 2,6 heptadécane	4,018	19	A
47	Triméthyl 2,3,5 phénanthrène	0,782	16	P
48	Méthyl 10 cosane	3,698	21	A
49	Méthyl 3 cosane	3,079	21	P
50	8 Hexyl hexadécane	2,038	22	P
51	3 Hexyl hexadécane	1,688	22	P

TABLEAU II-14 : Analyse par GC/MS des produits de cracking du gas-oil éluant avant le nC₁₂

N°	CONSTITUANTS	% massique	nC	Nature
1	Pentène -1	0,195	5	O
2	Pentène -2	0,463	5	O
3	Pentadiène 1,3	0,201	5	O
4	Méthyl 2 butène 2	0,365	5	O
5	Cyclopentadiène 1,3	0,576	5	O
6	Cyclopentène	0,347	5	O
7	Cyclohexane	1,068	6	O
8	Hexène -2 (Z)	0,679	6	O
9	Cyclohexadiène 1,3	1,051	6	O
10	Benzène	4,471	6	A
11	Heptène -1	1,151	7	O
12	Heptène -3	0,824	7	O
13	Heptane	1,009	7	P
14	Heptène 2	0,612	7	O
15	Diméthyl -1,5 cyclopentène	0,190	7	O
16	Heptène 2 (E)	0,403	7	O
17	Toluène	7,526	7	A
18	Méthyl -2 heptane	0,356	8	P
19	Octène -1	0,669	8	O
20	Octène -4	0,157	8	O
21	Octène -3 (E)	0,364	8	O
22	Ethyl cyclohexane	0,126	8	N
23	Ethynyl benzène	0,605	8	A
24	Diméthyl -1,4 benzène	1,893	8	A
25	Nonène -1	0,450	9	O
26	Nonène -4	0,240	9	O

N°	CONSTITUANTS	% massique	nC	Nature
27	Nonane	0,388	9	P
28	Méthyl -1 éthyl 2 benzène	0,982	9	A
29	Propyl benzène	0,253	9	A
30	Ethyl -4 méthyl -1 benzène	0,682	9	A
31	Ethyl -2 méthyl -2 benzène	0,558	9	A
32	Triméthyl 1,2,4 benzène	0,482	9	A
33	Méthyl 1 Ethényl benzène	0,717	9	A
34	Triméthyl 1,3,5 benzène	2,118	9	A
35	Ethényl -1 méthyl 2 benzène	0,402	9	A
36	Ethényl -1 méthyl 4 benzène	0,786	9	A
37	Méthyl -1 diméthyl -1,4 benzène	0,719	10	A
38	Méthyl -1 propyl -4 benzène	0,131	10	A
39	Ethyl -5 diméthyl -1,2 benzène	0,497	10	A
40	Ethyl -2 diméthyl -1,4 benzène	0,929	10	A
41	Ethényl -4 diméthyl -1,2 benzène	0,227	10	A
42	Ethényl -1 diméthyl -2,4 benzène	0,655	10	A
43	Ethényl -3 Diméthyl -1,4 benzène	0,624	10	A
44	Ethyl -4 diméthyl -1,2 benzène	0,657	10	A
45	Tétraméthyl -1,2,3,5 benzène	1,117	10	A
46	Tétraméthyl -1,1,3,4 benzène	1,177	10	A
47	Naphtalène	1,082	10	A
48	Ethyl -1 triméthyl -2,4,5 benzène	0,556	11	A
49	n- dodécane	0,831	12	P

Après avoir identifié par CPG et par GC/MS les constituants les plus probables pour les produits de cracking du gas-oil, on calcul la composition par familles d'hydrocarbures. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

TABLEAU II-15 :

Familles	A	P	N	O
Gas-oil	55,32	11,90	3,64	24,35

Calcul du nombre d'octane (NO) :

Le NO est l'une des caractéristiques les plus importantes d'une essence. Son calcul est fait pour le produit de cracking du gas-oil en considérant l'additivité des indices individuels et ceci pour les constituants éluant avant le nC₁₂.

Nous pouvons donc écrire :

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

V_i : Pourcentage en volume du constituant i

X_i : Pourcentage en masse du constituant i

d_i : La densité du constituant i

TABLEAU II-16 :

N°	di	Xi	Vi	NOi	ViNOi
1	0,646	0,195	0,302	80	24,15
2	0,656	0,403	0,706	80	56,46
3	0,656	0,201	0,306	90	27,58
4	0,656	0,365	0,556	97,3	54,14
5	0,678	0,576	0,850	86,1	73,15
6	0,678	0,347	0,512	62	31,73
7	0,793	1,068	1,364	63	85,93
8	0,678	0,679	1,002	80,8	80,92
9	0,678	1,051	1,55	53	82,16
10	0,884	4,471	5,058	114,8	581,02
11	0,691	1,151	1,666	50,7	84,45
12	0,691	0,824	1,192	68,8	82,04
13	0,688	1,009	1,466	0	0
14	0,691	0,612	0,886	79,3	70,23
15	0,691	0,190	0,275	-	-
16	0,691	0,403	0,583	68,8	40,12
17	0,871	7,526	8,640	103,5	894,30
18	0,698	0,356	0,510	0	-
19	0,699	0,669	0,957	34,7	33,21
20	0,699	0,157	0,225	74,3	16,68
21	0,699	0,364	0,521	68,1	35,46
22	0,785	0,126	0,160	71	11,39
23	0,871	0,605	0,695	97,9	68,00
24	0,868	1,893	2,181	109,6	239,02
25	0,722	0,450	0,623	70	43,63
26	0,722	0,240	0,33	70	23,26
27	0,707	0,388	0,548	<0	-
28	0,890	0,982	1,103	102,1	112,65
29	0,890	0,253	0,280	111	31,55
30	0,866	0,682	0,787	-	-
31	0,890	0,558	0,627	202,5	64,26
32	0,890	0,482	0,542	105,3	57,03
33	0,890	0,717	0,806	104,2	83,94
34	0,890	2,118	2,379	>120	285,57
35	0,890	0,402	-	-	-
36	0,890	0,786	-	-	-
37	0,890	0,719	-	-	-
38	0,890	0,131	0,147	110,5	16,26
39	0,865	0,497	0,574	114,8	65,96

N°	di	Xi	Vi	NOi	ViNOi
40	0,890	0,929	1,044	106	110,64
41	0,865	0,227	0,262	104,4	27,40
42	0,865	0,655	0,75	107,2	81,17
43	0,865	0,624	0,72	109,3	78,84
44	0,865	0,657	0,76	106	80,56
45	0,864	1,117	1,293	100,3	129,67
46	0,864	0,177	0,205	102,7	21,039
47	1,010	1,082	1,071	107	114,63
48	0,865	0,556	-	-	-
49	0,890	0,831	-	-	-

N : numéro du pic

L'indice d'octane de l'essence est de 92.

Détermination de la T_{mav} :

Il faut au préalable déterminer la pente S de la distillation

$$S = \frac{T_F - T_i}{100}$$

T_i : Point initial de la distillation

T_F : Point final de la distillation

La température volumétrique moyenne peut être prise comme suit :

$$T_V = \frac{T_i + T_F}{2} = T_{50\%}$$

Connaissant T_v et S, nous pouvons déterminer la T_{mav} en nous rapportant à l'abaque donnant la T_{mav} en fonction de la pente et de la température volumétrique.

On détermine la correction ou incrément (I) à ajouter à la T_v. On a alors : [19]

$$T_{mav} = T_v + I$$

Le tableau suivant donne T_F, T_i, S, T_v, I et T_{mav} pour le gas-oil avant et après cracking :

TABLEAU II-12 :

	T _i (° C)	T _F (° C)	S (%)	T _v (° C)	I (° C)	T _{mav} (° C)
Gas-oil avant cracking	180	363	1,8	286	-6	286
Gas-oil après cracking	96	332	2,36	214	-36	178

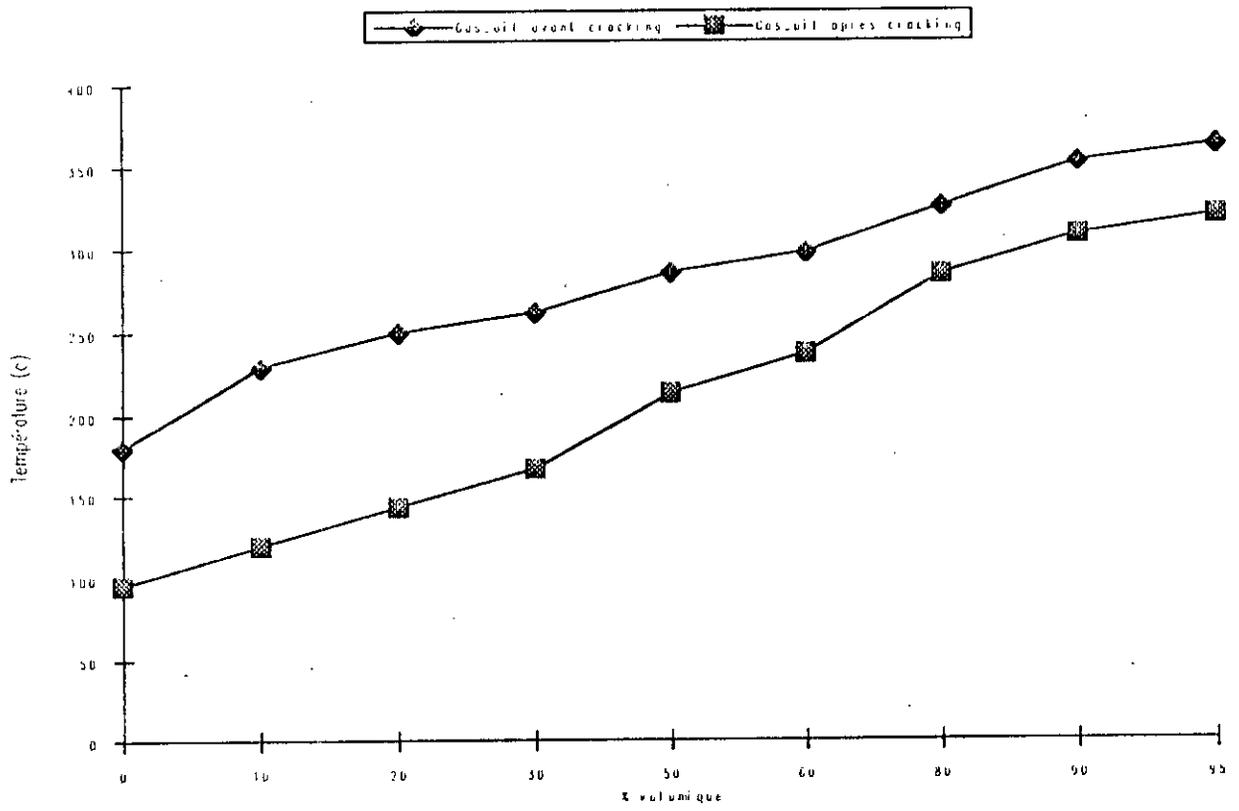


Figure II-16 courbe A.S.T.M

Interprétation :

Le tracé des courbes A.S.T.M. (Fig. II-16) a montré que le but recherché a été atteint, en effet, le cracking a permis d'obtenir un produit beaucoup plus léger que la charge introduite

$$(T_{\text{mav}} (\text{produit}) < T_{\text{mav}} (\text{charge}))$$

Le cracking a fourni aussi un bon rendement en liquide avec une fraction essence moyenne mais un indice d'octane appréciable.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré des supports catalytiques à base de kieselguhr et de bentonite, ces derniers ont été activés à l'acide chlorhydrique et imprégnés aux sels de nickel, de chrome et de fer dans le but d'améliorer leurs performances.

La caractérisation physico-chimique de ces catalyseurs a été entreprise par la mesure de l'acidité et des surfaces spécifiques ainsi que par la spectroscopie infrarouge.

Des tests de cracking catalytiques mettant en œuvre les catalyseurs que nous avons élaboré ont été réalisés tout d'abord sur des molécules sondes : décane, décaline et cumène représentant les trois familles d'hydrocarbures paraffines, naphènes et aromatiques. A partir des résultats obtenus on a pu constater que le décane donnait beaucoup de produits indésirables (gaz) alors que le cumène et la décaline conduisent plus facilement à des produits liquides (essences) et aromatiques, parallèlement nous avons constaté qu'avec ces molécules la formation de coke est plus importante.

Compte tenu de tous ces critères nous avons essayé de classer nos échantillons de catalyseurs vis-à-vis du cracking et nous avons sélectionné le meilleur catalyseur (le catalyseur à base de chrome) pour les essais de cracking du gas-oil.

Il s'agit là d'un résultat nouveau par rapport aux travaux précédents et qui laisse espérer des développements intéressants d'autant que le cracking du gas-oil à l'aide de ce catalyseur a donné des rendements en produits liquides et en fraction essence appréciables.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. CLAUDEL La catalyse au laboratoire et dans l'industrie
Edition Masson, (1967) Paris
- [2] J. F. LEPAGE Catalyse de contact
Edition Technip, (1978) Paris
- [3] J. VILLERMAUX Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs
Technique et documentation (Lavoisier) (1982)
- [4] J. E. GERMAIN Catalyse de contact
Technique de l'ingénieur J 1180 et J 1182 (1992)
- [5] J. E. GERMAIN Catalyse hétérogène
Edition Dunod, (1959) Paris
- [6] D. DECROOCQ Le craquage catalytique des coupes lourdes
Edition Technip, (1978) Paris
- [7] G. LUCAS Les roches sédimentaires (Tome 1 et 2)
DOIN Editeurs, (1976) Paris
- [8] G. MILLOT Géologie des argiles
Masson Cie, (1963) Paris
- [9] S. CAILLERE Minéralogie des argiles
INRA et Masson, (1982) Paris
- [10] M. MANA Craquage catalytique d'une coupe pétrolière sur catalyseur à base de bentonite
Magister E.N.P. (1991)
- [11] ANONYME Propriétés chimiques des composés minéraux
Technique de l'ingénieur K 120 (1992)
- [12] ANONYME Craquage catalytique
ENSPM – Formation industrie – (1986)
- [13] X. NORMAND Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole (Tome 1)
Edition Technip (1982) Paris
- [14] F. C. THYRION Méthodes instrumentales d'analyse chimique
Université d'Alger (E.N.P.) (1973)
- [15] R. H. PERRY Chemical engineer's Handbook (Sixth edition)
International Edition (1987)
- [16] B. DENINE Fabrication des catalyseurs de cracking à base de métaux déposés sur différents supports
Magister E.N.P. (1991)

- [17] S. MESSEKDJI Etude des masses catalytiques pour le cracking des fractions lourdes
P.F.E. - E.N.P. (1990)
- [18] M. CHAVANNE Chimie organique expérimentale
Editions BELIN (1986)
- [19] S. E. CHITOUR Raffinage du pétrole (Tome 1)
Corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières (Tome 2)
O.P.U. (1983) Alger
- [20] S. E. CHITOUR Chimie des surfaces - Introduction à la catalyse
O.P.U. (1981) Alger
- [21] R. DOUAR et R. ZETILI
Contribution à l'élaboration de catalyseurs de cracking à base de Kieselguhr, comprenant
des cations (Ni^{2+} , Cu^{2+}) - P.F.E. - E.N.P. (1992)
- [22] B. ARIFI et B. DENINE
Elaboration d'un catalyseur à base de bentonite et utilisation en craquage catalytique
P.F.E. - E.N.P. (1987)
- [23] N. DJELLALI et M. LABIOD
Cracking catalytique des coupes lourdes sur catalyseurs à base de bentonite
P.F.E. - E.N.P. (1988)
- [24] N. D. SKOULARIKIS, R. W. COUGHLIN
Catalytic performance of Iron (III) and Chromium (III) exchanged pillared clays
Applied catalysis, 39 (1988) ; P. 61-76
- [25] S. BENYAHIA et H. YAKOUB
Contribution à l'élaboration d'un catalyseur à base de Bentonite et Kieselguhr
P.F.E. - E.N.P. (1993)
- [26] LAURA L. OLIVEIRA
Catalytic cracking kinetic models. Parameter estimation and model evolution
American chemical society (1989) ; Vol. 28, N° 3 ; P. 264-271
- [27] M. L. OCCELLI Surface properties and cracking activity of delaminated clay catalysts
Revue : Catalysis today, 2 (1988) ; P. 339-355
- [28] M. L. OCCELLI Spectroscopic characterization of some iron - Contaming pillared clays
Revue : Journal of molecular catalysis (1991) ; Vol. 64 ; P. 221-236
- [29] V. CADET Nickel contamination of fluidised cracking catalysts a model study
Revue : Applied catalysis (1991) ; Vol. 28, N° 1/2 ; P. 263-275
- [30] B. BENNIKOUS Préparation d'argiles acides et à piliers de bonne stabilité thermique
Magister E.N.P. (1985)

- [31] R. ISSADI Elaboration de nouveaux catalyseurs à base de bentonite
Magister E.N.P. (1990)
- [32] ANONYME Recueil de référence "Les Zéolithes"
Edition Centre d'actualisation scientifique et technique - Lyon (1974)
- [33] J. C. GUIBET Carburants et moteurs (Tome 1)
Editions Technip (1987)
- [34] R. HAUL et G. DUMBGEN
Chem. - Ing. - Techn.
35 (1963) ; P. 586-589

ANNEXES

ANNEXE 1

Analyse colorimétrique :

Nous avons utilisé un colorimètre de type OGAWA SEIKI Model FO 1. L'étalonnage a donné les résultats suivants :

C (g/250 CC)	2	4	6	8	10	Filtrat	N° du filtre
T _{Ni}	92	85	79	74	71	84,5	47
T _{Fe}	68	60	57	55	53	73,5	42
T _{Cr}	21	14,5	10,5	7	5	12	42

T: transmittance

A l'aide des courbes d'étalonnage on détermine la masse de métal restée dans chaque filtrat.

La masse imprégnée est égale à la masse initiale (10 g) moins la masse restée dans le filtrat.

Fig I-1 : Courbe d'étalonnage pour le Ni.

Fig I-2 : Courbe d'étalonnage pour le Fe.

Fig I-3 : Courbe d'étalonnage pour le Cr.

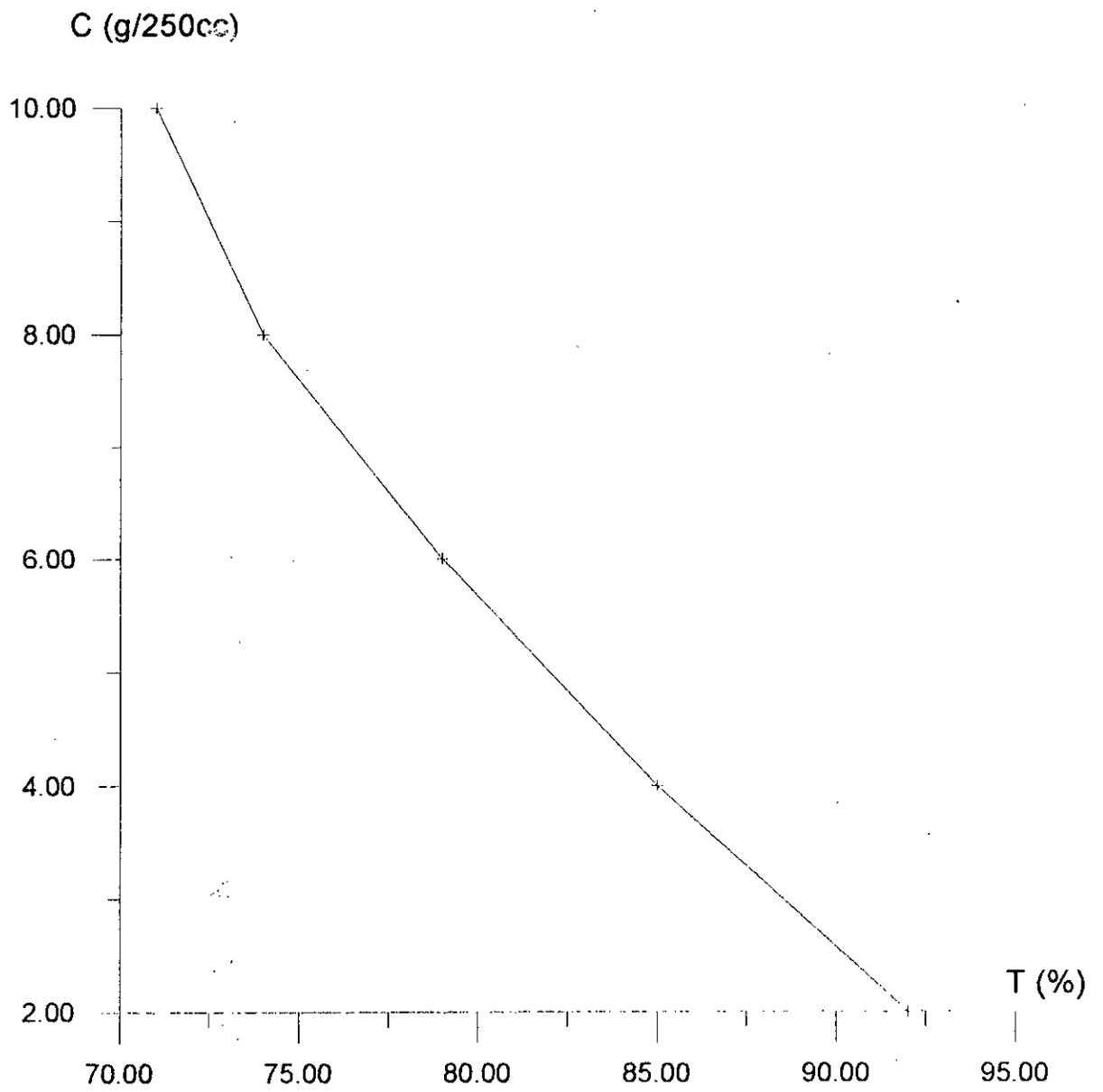


Figure I 1: Courbe d'étalonnage du Nickel

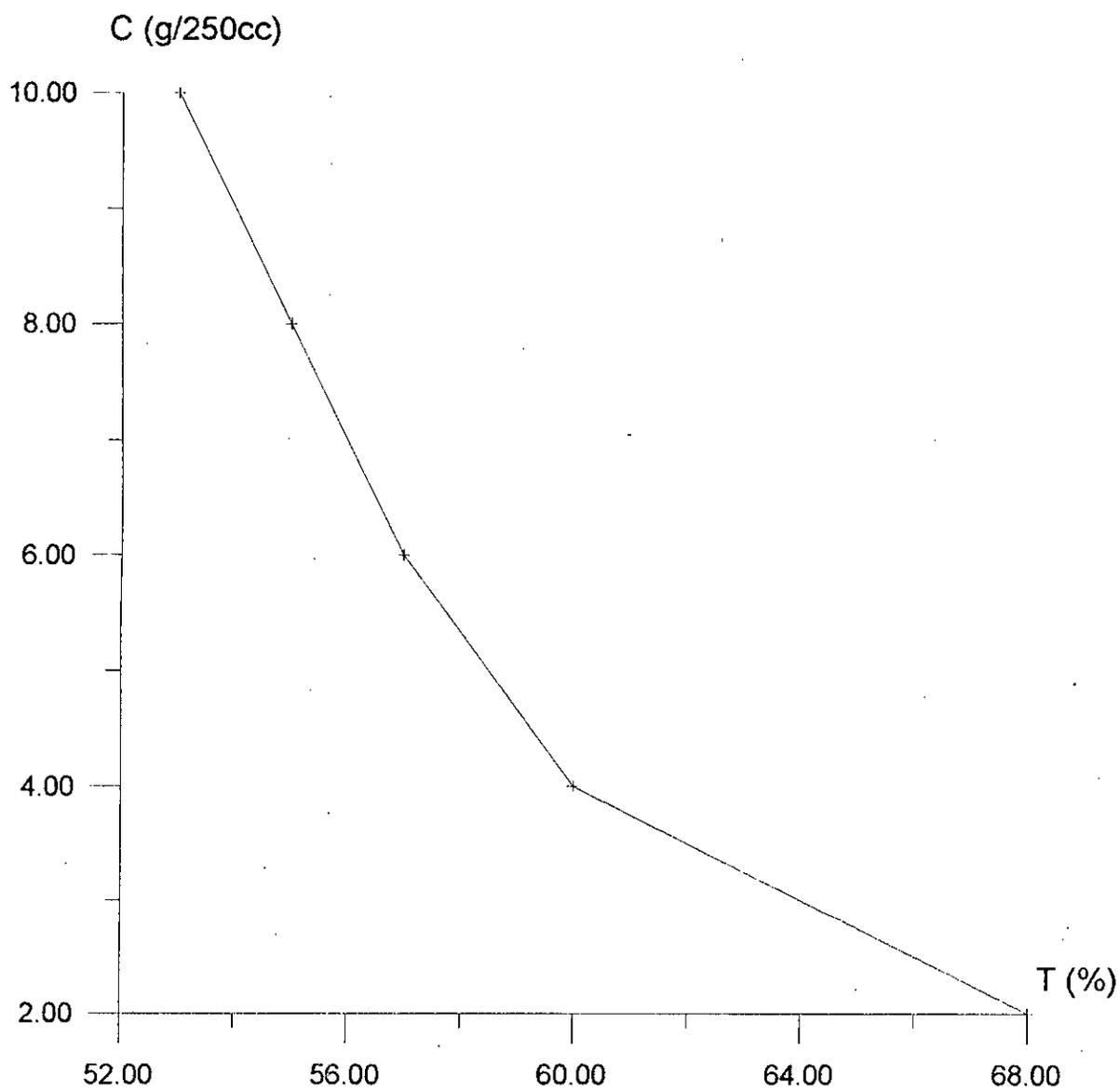


Figure 1 2: Courbe d'étalonnage du Fer

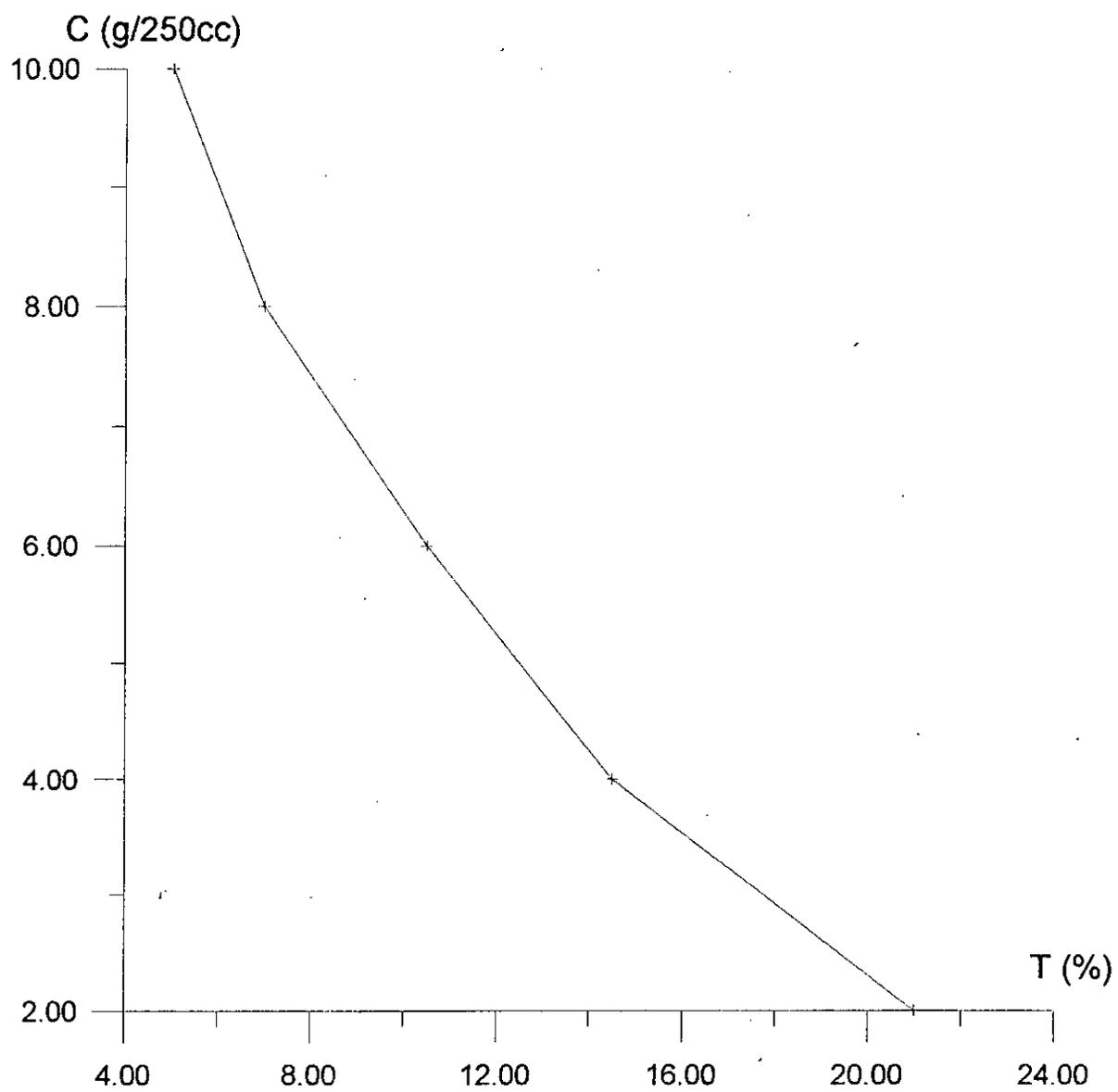


Figure I 3: Courbe d'étalonnage du Chrome

ANNEXE 2

a) Conditions opératoire CPG :

Nous avons utilisé un chromatographe du type PVE UNICAM 304 C

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

Détecteur : à ionisation de flamme (F.I.D.)

Gaz vecteur : Azote

Température de détecteur : 350° C

Température de l'injection : 300 ° C

Température de la colonne : 45 à 90° C (2,5° C/mn) pendant 8 mn
90 à 200 ° C (10° C/mn)

Volume injecté : 0,4 µl.

B) Etalonnage par la méthode de KOVATZ :

Cette méthode permet d'identifier les pics chromatographiques en tenant compte de l'élution du produit entre 2 alcanes normaux pris comme référence.

Cette méthode est basée sur le fait de l'existence d'une relation linéaire entre logtr (logarithme du temps de rétention) et l'indice de KOVATZ I_k .

L'indice de KOVATZ I_k d'un alcane normal est égal à 100 Z (Z : nombre d'atomes de carbone) quelque soit la phase liquide et température [14].

Dans notre travail nous avons injecté les n- alcanes et nous mesurons leur temps de rétention (tr) puis on trace le logarithme de ce temps en fonction de I_k et d'autre d'autre part cet indice en fonction de la température d'ébullition des n- alcanes.

Les valeurs de l'étalonnage sont données dans le tableau 2-1, et les courbes dans les figures 2-1 et 2-2.

TABLEAU 2-1 : Tableau d'étalonnage des courbes de KOVATZ

n- Parafinnes	tr (mn)	log tr	I_k	Teb (° C)
n- Hexane	1,36	0,133	600	68,7
n- Octane	4,61	0,664	800	125,7
n- Décane	16,41	1,215	1.000	174,1
n- Dodécane	27,77	1,443	1.200	216,3
n- Tétradécane	32,30	1,509	1.400	252,5
n- Héxadécane	35,36	1,548	1.600	287,5

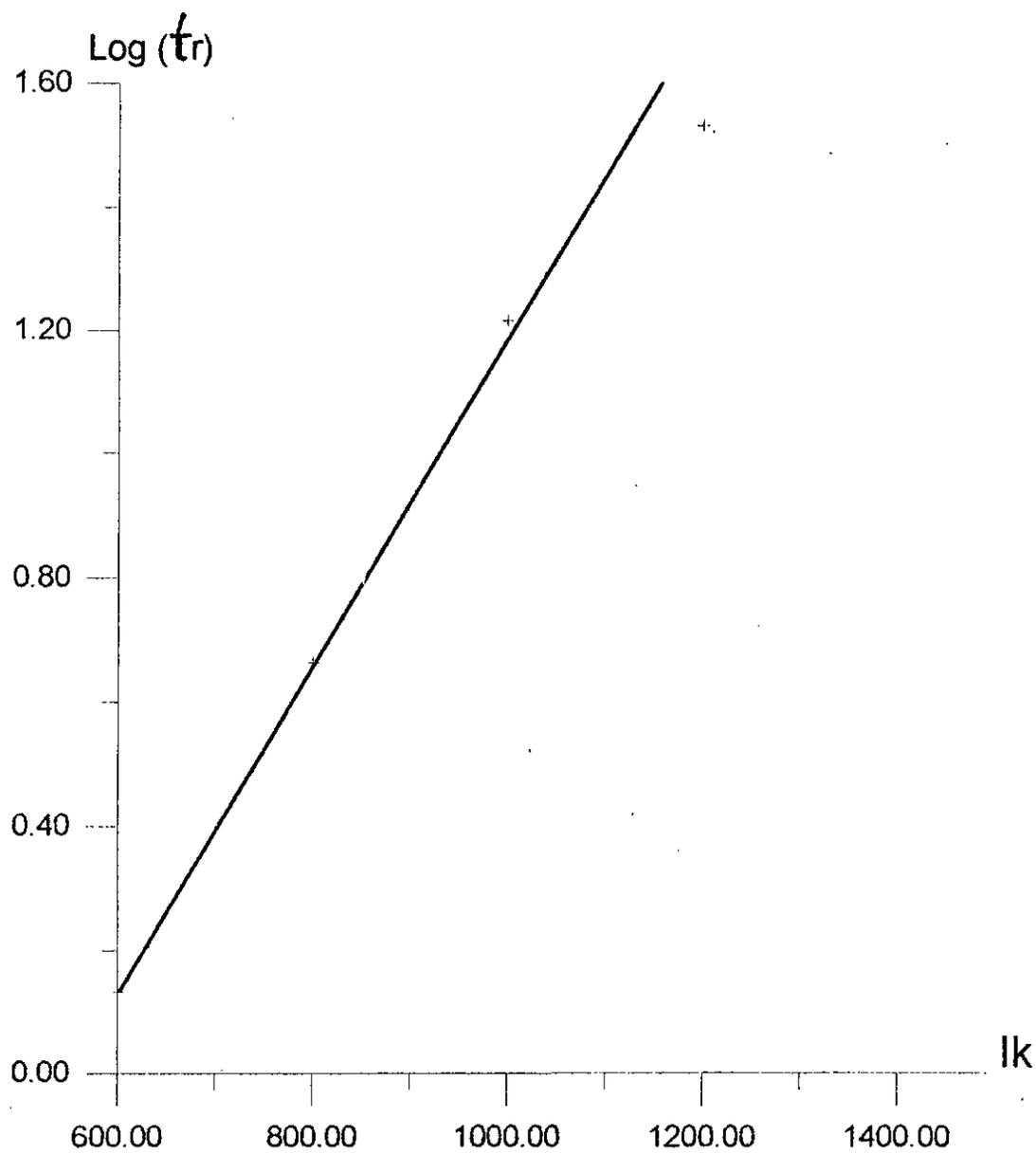


Figure 2 1: $\text{Log}(\bar{t}_r) = f(I_k)$

Courbe d'étalonnage de KOVATZ

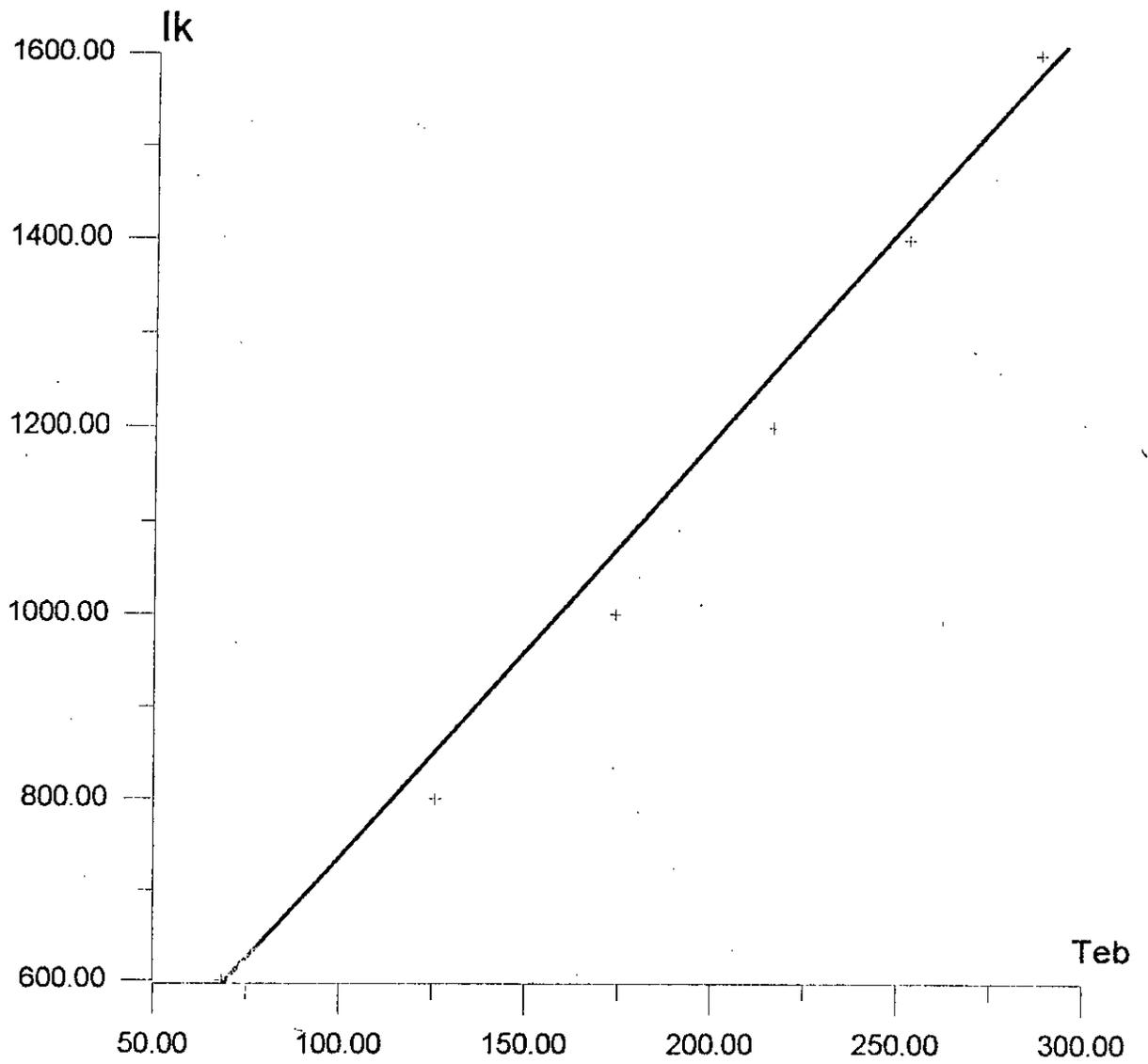


Figure 2 2: $I_k = f(T_{eb})$

Courbe d'étalonnage de KOVATZ

On injecte le produit du cracking des molécules sondes dans les mêmes conditions que celles des étalons, on mesure les t_r à chaque pic apparu et en utilisant les deux courbes nous déterminons leurs températures de Kovatz T_k .

En se référant aux données de la littérature nous déterminons la nature et le nom de l'hydrocarbure [15].

Note : Il est à noter que la méthode des indices est valable pour les paraffines, mais on peut aussi l'étendre pour les naphènes et les aromatiques.

ANNEXE 3

L'identification des constituants issus des tests préliminaires, et du cracking catalytique du décane, décaline, et cumène est donnée dans les tableaux suivants :

Tableau 3-1 : Identification des produits issus des tests (1) préliminaires.

Tableau 3-2 : Identification des produits de cracking du décane.

Tableau 3-3 : Identification des produits de cracking de la décaline.

Tableau 3-4 : Identification des produits de cracking du cumène.

Tableau 3-1

Identification des produits des tests (1) préliminaires

N° du pic	tr	log tr	I _k	T _k (°C)	% mass			Constituants possibles	Teb (°C)	Nombre carbone	Nature du corps
					CT T = 500°	CT T = 450°	C+supi. T = 500°				
1	1,11	0,045	522	53	0,917	-	2,369	Méthyl 4 pentène 1	53,87	6	O
2	1,17	0,07	537	57	2,419	1,741	-	Diméthyl 2,3 butane	57,99	6	P
3	1,45	0,16	577	66	0,753	0,503	0,699	Cis 3 hékène	66,45	6	O
4	1,67	0,22	606	74	1,769	-	1,942	Diméthyl 2,3 butène	73,2	6	P
5	1,83	0,26	624	76	13,528	-	28,02	Diméthyl 3,3 pentène	77,84	7	O
6	1,93	0,285	642	81	0,371	6,998	-	Benzène	80,1	6	A
								Cyclohexane	80,73		N
								Diméthyl 2,4 pentane	80,5		P
7	2,73	0,44	706	99	0,611	1,565	0,699	Triméthyl 2,5,4 pentane	99,238	8	P
8	3,41	0,53	748	109	10,558	0,232	-	Diméthyl 2,5 hexane	109	8	P
9	3,71	0,57	766	112	7,622	5,571	28,745	Diméthyl 2,5 hexane 1	111,2	8	O
10	4,03	0,605	782	117	0,364	6,557	0,987	Diméthyl 3,4 hexane	131,78	8	P
11	4,99	0,698	828	131	0,880	1,178	0,45	Ethyl cyclo-hexane	131,78	8	N
12	6,19	0,79	868	139	0,743	-	-	Triméthyl 2,2,4 pentane	138,79	8	P
13	6,61	0,82	881	142	1,166	0,983	5,132	Méthyl 3 octane	142,42	9	P
14	7,87	0,895	916	150	0,63	1,407	2,425	Triméthyl 2,2,5 heptane	150,8	10	P
15	7,88	0,896	918	151	0,47	-	-	Isopropyl benzène	151,39	9	A
16	7,89	0,896	920	152	1,221	0,47	-	n-propyl benzène	152,5	9	A
17	9,51	0,978	960	162	0,864	0,121	-	Méthyl 1 éthyl 4 benzène	161,989	9	A
18	10,17	1,01	964	163	0,133	-	-	Diméthyl 3,3 ethyl hexane	162,9	10	P
19	11,58	1,06	966	163,5	0,369	-	-	Diméthyl 3,4 octane	163,4	10	P
20	12,17	1,08	967	164	0,15	-	0,329	Diéthyl 3,4 hexane	163,9	10	P
21	13,09	1,117	1018	173	-	0,215	0,155	Phenyl 1 methyl 2 propane	172,76	11	A
22	13,71	1,137	1028	178	0,208	-	-	Méthyl 1 propyl 2 benzène	178,18	10	A
23	14,15	1,15	1034	180	-	-	0,142	Diéthyl 1,3 benzène	180,14	10	A
24	16,77	1,22	1064	187	-	-	0,104	Trans décaline	185,3	10	N
25	19,14	1,282	1096	195	30,014	41,064	15,044	Cis décaline	195,7	10	N

N° du pic	tr	log tr	I _x	T _x (°C)	% mass			Constituants possibles	Teb (°C)	Nombre carbone	Nature du corps
					CT T = 500°	CT T = 450°	C+supl T = 500°				
26	21,5	1,33	1120	201	5,478	-	0,83	Méthyl 1 tort-butyl 4 benzène	200,45	11	A
27	22,77	1,357	1144	202	12,215	-	0,208	Diméthyl 2,2 éthyl nonane	202	13	P
28	23,37	1,369	1136	205	3,602	30,319	-	Triméthyl 1,2,3 benzène	205,04	9	A
								n- penthyl benzène	205,46	11	A
								Diméthyl 2,3 décane	206	12	P
29	26,42	1,422	1164	215	-	-	2,252	Triméthyl 1,2,3 éthyl 5 benzène	215,8	11	A

Tableau 3-2

Identification des produits du cracking du décane

N° pic	tr	log tr	I _k	T _k (°C)	% mass					Constituants possibles	Teb (°C)	Nombre carbone	Nature du corps
					KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBAcr				
1	1,08	0,03	516	53	0,225	0,199	1,114	0,432	0,446	Méthyl 4 pentène 1	53,87	6	O
2	1,13	0,05	526	55	-	-	1,206	-	-	Méthyl 2 pentène 1	54,178	6	O
3	1,31	0,12	560	63	0,52	-	-	0,762	0,698	Méthyl 3 pentène	63,70	6	P
4	1,37	0,14	568	64	-	0,511	-	-	-	Ethyl 2 butène	64,63	6	O
5	1,81	0,26	624	78	2,205	3,021	3,051	2,747	2,005	Diéthyl 3,3 pentène	77,48	7	O
6	2,11	0,32	650	86	-	-	76,967	-	-	Méthyl 4 hexène 1	86,73	7	O
7	2,36	0,37	674	91	-	-	0,772	-	-	Méthyl 2 hexène 1	90,05	7	P
8	2,69	0,43	700	96	-	-	-	86,879	-	Méthyl 2 hexène 2	95,41	7	O
9	2,75	0,44	706	99	92,312	90,383	-	-	92,063	Heptane Triméthyl 2,2,4 pentane	98,4 99,238	7 8	P P
10	3,13	0,49	728	104	-	-	9,752	-	-	Diméthyl 3,3 hexène	104	8	O
11	3,49	0,54	752	110	2,592	3,491	-	2,652	2,739	Diméthyl 2,5 hexane Diméthyl 2,4 hexène 1	109,1 111,2	8	P O
12	6,25	0,79	868	114	-	0,357	-	0,779	0,294	Méthyl 4 Cis heptène 2	114	8	O
13	6,51	0,81	876	117	-	0,261	-	0,139	0,177	Diméthyl 3,4 hexène	117,72	8	O
14	6,70	0,83	878	140	0,302	-	3,381	-	-	Diméthyl 3,4 héptane	140,1	9	P
15	7,10	0,85	880	141,5	0,205	-	-	-	-	Méthyl 4 octane	142	9	P
16	7,51	0,87	908	149	0,770	0,851	1,815	2,222	0,539	Triméthyl 2,2,5 heptane	150,8	10	P
17	9,63	0,98	956	161	0,219	0,264	0,551	1,630	0,274	Méthyl - 2 éthyl - 3 heptane Méthyl - 4 éthyl - 3 heptane	161,2 160,8	10	P
18	13,33	1,12	1020	174	0,211	0,171	0,476	1,263	0,172	n- Décane	174,0	10	P
19	16,28	1,21	1044	182	-	-	1,024	-	0,178	Diméthyl 2,4 nonane	183,0	11	P
20	20,89	1,32	1120	205	-	-	1,476	-	-	Diméthyl 2,3 décane	206	12	P

Tableau 3-3

Identification des produits du cracking de la décaline

N° pic	tr	log tr	I _k	T _k (°C)	% mass					Constituants possibles	Teb (°C)	Nombre carbone	Nature du corps
					KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBAcr				
1	1,11	0,045	522	53	0,105	-	-	-	-	Méthyl 4 - pentène 1	53,87	6	O
2	1,12	0,049	526	55	-	0,158	-	0,286	0,304	Méthyl 3 - pentène 1	54,178	6	O
3	1,18	0,072	540	58	9,023	0,375	-	-	0,236	Diméthyl 2,3 butane	57,988	6	P
4	1,26	0,100	550	59	-	-	-	0,125	0,47	Méthyl 4 trans 2 pentane	58,61	6	O
5	1,47	0,180	584	68	0,302	0,2	-	0,136	0,355	n- hexane Cis 2 - hexène	67,74 68,891	6	P O
6	1,56	0,193	592	70	-	-	-	0,273	-	Méthyl 3 trans 2 pentène	70,438	6	O
7	1,73	0,240	614	77	-	0,541	-	0,107	0,893	Diméthyl 2,3 pentène 1	77,48	7	O
8	1,93	0,285	634	80	15,612	17,441	59,349	50,263	2,73	Benzène Cyclohexène Diméthyl 2,4 pentane	80,1 80,73 80,5	6 6 7	A N P
9	2,23	0,350	664	88	3,186	0,955	-	0,185	0,686	Diméthyl 1,1 cyclopentane Méthyl 4 trans 2 hexène	87,85 87,56	7	N O
10	2,58	0,410	692	95	0,143	-	-	0,105	0,264	Méthyl 2 hexène 2	95,41	7	O
11	2,82	0,450	709	99	0,101	0,122	-	-	0,760	Triméthyl 2,2,4 pentane	99,24	8	P
12	3,13	0,495	746	106	-	-	-	-	5,683	Méthyl benzène	110,63	7	A
13	3,73	0,57	760	112	16,339	20,76	21,628	35,252	-	Diméthyl 2,4 hexène 1	111,2	8	O
14	3,81	0,590	770	114	0,621	0,236	-	-	-	Méthyl 4 Cis 2 heptène	114	8	O
15	4,30	0,630	792	118	0,198	-	-	-	-	Cis 1 trans 2 diméthyl cyclopentane	118	8	N
16	5,10	0,710	832	131	0,312	0,301	0,217	0,195	0,464	n- propyl cyclopentane Ethyl 3 cyclohexène	131,2 131,6	8	O
17	6,12	0,787	868	138,5	-	-	1,123	3,598	-	Diméthyl 1,4 benzène	138,35	8	A
18	6,70	0,830	886	143	1,91	3,036	0,587	1,211	1,105	Méthyl 2 octane Ethyl 3 heptane	143,26 143	9	P
19	7,30	0,860	900	147	1,312	1,538	-	-	0,697	Triméthyl 2,4,6 heptane Diméthyl 2,3 éthyl hexane	147,6 147	10	P
20	7,93	0,900	922	152	1,955	2,916	1,222	2,27	0,509	Isopropyl benzène	152,39	9	A

N° pic	tr	log tr	I _k	T _k (°C)	% mass					Constituants possibles	Teb (°C)	Nombre carbone	Nature du corps
					KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBAcr				
21	9,13	0,960	946	159	0,207	0,132	-	-	-	n- propyl benzène	152,39	9	A
22	10,17	0,997	964	164	0,250	-	-	-	0,105	Diméthyl 2,3 octane	164,41	11	P
										Méthyl 3 éthyl 3 heptane	163,8	10	P
										Diéthyl 1,3 benzène	164,8	10	A
23	12,02	1,080	1004	172	0,160	0,177	-	-	0,106	Phenyl 1 méthyl 2 propane	172,76	10	A
24	15,05	1,10	1052	184	0,219	0,826	-	-	0,467	Trans décaline	185	10	N
25	18,73	1,270	1092	194	14,763	25,865	8,729	3,194	12,565	Cis - décaline	193,7	10	N
26	21,02	1,324	1116	200	4,577	-	-	-	7,712	Méthyl 1 tort - butyl 4 benzène	200,45	11	A
27	21,40	1,390	1118	202	5,796	-	4,066	-	7,991	Diméthyl 2,3 éthyl 7 nonane	202	13	P
28	22,89	1,359	1132	205	1,659	-	-	1,521	17,144	Tétraméthyl 1,2,3,4 benzène	205,09	10	A
29	23,39	1,369	1136	206	3,038	-	-	-	0,535	Diméthyl 2,3 décane	206	12	P
30	23,64	1,374	1138	207	3,998	-	-	-	5,233	Diméthyl 1,3 n propyl 4 benzène	206,6	11	A
										Méthyl 1 diéthyl 2,3 benzène			
31	26,64	1,425	1162	216	12,592	23,85	2,531	0,397	26,745	Triméthyl 1,2,3 éthyl 5 benzène	215,8	11	A

Tableau 3-4

Identification des produits du cracking du cumène

N° pic	tr	log tr	I _k	T _k (°C)	% mass					Constituants possibles	Teb (°C)	Nombre carbone	Nature du corps
					KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBAcr				
1	1,11	0,04	528	57	-	-	-	0,354	0,537	Diméthyl 2,3 butane	57,988	6	P
2	1,87	0,272	632	81	1,314	11,023	23,02	12,668	0,583	Benzène	80,1	6	A
3	3,10	0,491	732	110	0,393	5,023	6,112	4,709	3,305	Méthyl benzène	110,625	7	A
4	6,14	0,788	872	140	2,765	-	-	-	-	Diméthyl 3,4 heptane Méthyl 3,4 éthyl hexane	140,1 140,4	9	P P
5	6,84	0,835	890	142	-	7,128	-	-	-	Méthyl 4 ocatne Éthyl 3 héptane	142,42 143	9	P P
6	6,97	0,843	894	145	-	5,789	12,291	11,158	19,592	Diméthyl 1,2 benzène	144,4	9	A
7	7,89	0,897	920	152	3,816	-	-	-	-	n- propyl benzène (cumène)	152,5	9	A
8	9,51	0,978	960	162	-	17,604	17,905	21,323	5,931	Méthyl - 1 éthyl - 4 benzène	161,989	9	A
9	9,69	0,986	964	163	-	3,061	-	-	-	Triméthyl 1,3,5 benzène	164,71	9	A
10	11,53	1,061	996	170	20,726	11,626	12,614	21,951	22,833	Phényl 2 méthyl 2 propane	169,119	10	A
11	12,16	1,085	1004	173	58,394	6,458	3,349	2,793	14,402	Phényl 1 méthyl 2 propane	172,759	10	A
12	14,61	1,165	1040	182	11,244	10,170	11,357	12,816	19,131	Méthyl 1 - n propyl 3 benzène	181,98	10	A
13	17,23	1,236	1076	190	0,307	14,682	9,892	10,240	3,834	Phényl 3 pentane	191	11	A
14	18,51	1,267	1092	194	-	0,712	0,503	0,522	0,608	Diméthyl 1,3 isopropyl 5 benzène	194,5	11	A
15	20,59	1,314	1112	200	-	0,119	0,126	0,372	0,349	Méthyl 1 tort - butyl 4 benzène	200,45	11	A
16	22,56	1,353	1128	205	-	0,127	0,368	-	-	n- penthyl benzène Méthyl 1 n- butyl 4 benzène	205,4 205	11	A
17	26,42	1,422	1164	215	-	0,171	-	-	-	Triméthyl 1,2,3 éthyl 5 benzène	215,8	11	A

File: D:\CHEMPC\DATA\KBACR.D
Operator:
Date Acquired: 22 Jun 94 10:24 am
Method File Name: DEFAULT.M
Sample Name: Cracking Gas-oil POLYTH
Misc Info:
Bottle Number: 1

