

وزارة الجامعات والبحث العلمي
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONTRIBUTION
A L'ELABORATION DE CATALYSEURS DE
CRACKING
A BASE DE KIESELGUHR , COMPRENANT
DES CATIONS (Ni^{++} , Cu^{++})

Proposé par : P. CHITOUR Etudié par : DOUAR : R Dirigé par : P. CHITOUR
ZETTILI. R

PROMOTION
JUN 1992

MINISTRE DES UNIVERSITES

وزارة البحوث

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE CHIMIE MINIERE

PROMOTEUR: M^r LE P. CHITOUR

ELVES INGÉNIEURS: DOUAR RACHID

ZATTIL REBOUANE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

دايرة الهندسة الكيميائية

الأستاذ: شيبور

اللامنة: دوار رشيد

زيتلي رهوان

الموضوع: تحضير محفزات على أساس الكيميلغور محملة بشحبات
(Ni⁺⁺, Cu⁺⁺).

الملخص: تحضير محفزات على أساس كل من الكيميلغور والبنتونيت، متشربة
بالنيكل والنحاس، لإستعمالها في تكسير جزيئات نموذجية والغازيل
الغنية. مع ملاحظة فعل الحرارة على التحويل، المراد من البترول،
الغاز والنسبة المئوية من الفحم. وأخيرا محاولة لدراسة الحدود
الإنتشارية لتفاعلات التكسير.

subject: Elaboration de catalyseurs à base de kieselgühr
comportant des cations (Ni⁺⁺, Cu⁺⁺)

Résumé: Elaboration de supports catalytiques à base de kieselgühr et de bentonite,
imprégnés par le nickel et le cuivre, en vue de leur utilisation pour le cracking de molécules
soudes, et du gaz à l'легer. L'effet de la température sur la conversion, le rendement
en essence, celui du gaz, et le pourcentage en coke est observé. Enfin des essais pour
étudier le régime diffusional sont menés.

subject: Elaboration catalysts based on kieselgühr
with (Ni⁺⁺, Cu⁺⁺).

Abstract: Elaboration of catalysts based on nickel and copper, supported by kiesel-
gühr and bentonite in order to use them for the catalytic cracking of different molecules
and light gas oil.

The temperature effect on conversion gasoline yield Wt% of gas and Coke is
observed, in order to select the best catalysts.

Remerciements:

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Le présent travail a été effectué au laboratoire de valorisation des énergies fossiles, du département de génie chimique de l'école nationale polytechnique (E.N.P) que nous remercions en la personne de son directeur monsieur le professeur CHITOUR.

Que monsieur le professeur CHITOUR qui a proposé et dirigé ce sujet trouve dans ces quelques lignes l'expression de notre profonde gratitude, pour les conseils avisés dont il nous a fait bénéficier, et pour le soutien constant dont il a fait preuve tout au long de notre travail.

Que monsieur AZZOUZ maître de recherches au C.B.M, qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous tenons à remercier madame MBPTI chargée de cours à l'E.N.P, monsieur BENINE maître assistant à CNRFP, et monsieur ISAAQI maître assistant à BLISA, pour avoir accepté de faire partie de la commission d'examen.

Nos remerciements également à toutes les personnes qui nous ont aidé, en particulier notre ami ATTAF Ahmed.

SOMMAIRE:

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

1 LA CATALYSE

- 11 GENERALITE SUR LA CATALYSE 2
- 12 MECANISME DE LA CATALYSE HETEROGENE 3
- 13 INFLUENCE DE LA DIFFUSION 4
- 14 GENERALITES SUR LES CATALYSEURS
 - 14.1 L'ACTIVITE ET LA SELECTIVITE 8
 - 14.2 CLASSIFICATION DES CATALYSEURS 10

2 LE CRACKING CATALYTIQUE

- 21 GENERALITES SUR LE CRACKING 13
- 22 LE CRACKING DES DIFFERENTES FAMILLES D'HYDROCARBURES 14
- 23 FACTEURS INFLUENTS SUR LE CRACKING CATALYTIQUE
 - 23.1 LES CONDITIONS OPERATOIRES 17
 - 23.2 LES CATALYSEURS DE CRACKING 18
- 24 ASPECT INDUSTRIEL DU CRACKING 19

3. LE SOLIDE CATALYTIQUE

- 3.1 METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS 22
- 3.2 GENERALITES SUR LES SUPPORTS UTILISES 24
- 3.3 LA BENTONITE ET LE KIESELGUHR
 - 3.3.1 LA BENTONITE 25
 - 3.3.2 LE KIESELGUHR 26

4. FABRICATION DES CATALYSEURS

4.1 PREPARATION DES SUPPORTS	28
4.2 IMPREGNATION DU SUPPORT	30
4.3 CARACTERISATION DES CATALYSEURS PREPARES	34

5. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

6. CRACKING DES MOLECULES MODELES ET DIFFUSION

6.1 EXPERIENCE DE DIFFUSION	38
6.2 CRACKING DES MOLECULES SONDES	
6.2.1 CRACKING DU NONANE	43
6.2.2 CRACKING DU CUMENE	46
6.2.3 CRACKING DE LA DECALINE	47
6.3 CONCLUSION	41

7. LE CRACKING DU GASOIL LEGER

7.1 ANALYSE DE LA CHARGE ET CONDITIONS OPERATOIRES	51
7.2 TESTS CATALYTIQUES	53
7.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	54
7.4 ANALYSE PAR GC/MS DES PRODUITS DE CRACKING	60
7.5 EXPLOITATION DES RESULTATS	71

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

INTRODUCTION

Pour répondre à une demande croissante en produits légers, notamment des essences de hauts indices d'octanes. Des procédés de transformation importants ont été développés. Il s'agit entre autre du cracking catalytique.

Les catalyseurs les plus utilisés sont les aluminosilicates naturelles ou synthétiques.

Le présent travail est réalisé dans le cadre des activités du laboratoire de valorisation des énergies fossiles. Il a comme objectif notamment, la mise au point de catalyseurs à partir de matières premières locales. L'intérêt est aussi porté sur la valorisation de coupes pétrolières dans le but de produire des quantités supplémentaires d'essence.

Pour cela nous avons fabriqué des catalyseurs à base de kieselgühr et de bentonite utilisée comme liant. L'imprégnation par des sels de métaux (nickel et cuivre) a été réalisée.

Dans un deuxième temps, nous avons remis en marche l'installation de cracking. Cela avant de nous lancer dans les tests catalytiques.

Ces tests ont porté en premier lieu sur le cracking de molécules sondes: (nonane, cumène et décaline). Cela pour avoir une idée d'une part sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs, et d'autre part déterminer les principales réactions mises en jeu.

Le cracking d'un gasoil léger a aussi été abordé. L'influence de la température sur la conversion, les rendements en essence, et en gaz, et enfin la teneur en coke a été étudiée.

1 LA CATALYSE :

11 GENERALITES SUR LA CATALYSE :

La catalyse est l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques par une substance dite catalyseur. Ce dernier ne modifie pas les possibilités réactionnelles, celles ci sont fixées par la thermodynamique.

On parlera de catalyse homogène chaque fois que le catalyseur et les réactifs (ou produits) appartiennent à une même phase. Dans le cas de la catalyse hétérogène, les catalyseurs sont des solides divisés (grains fins ou poreux), de rapport surface sur volume élevé. Les réactifs sont liquides ou gazeux. La réaction est localisée en surface, le fluide sert alors de réservoir à molécules de réactifs et produits [1]. Les molécules de réactif, très peu réactives dans le fluide deviennent réactives au contact de la surface.

La catalyse traduit une interaction intermédiaire entre les réactifs et le catalyseur. Elle fournit ainsi un nouveau chemin réactionnel par lequel les réactifs finissent par se transformer en produits de la réaction [2]. Ce nouveau chemin réactionnel est souvent plus complexe que celui suivi par les réactifs en l'absence de catalyseur. Notamment le nombre d'étapes intermédiaires est plus élevé en présence du catalyseur, mais les hauteurs d'énergie de ces étapes individuelles sont toutes

inférieures à celle des étapes intermédiaires d'une même réaction globale non catalysée (cf fig 1.1).

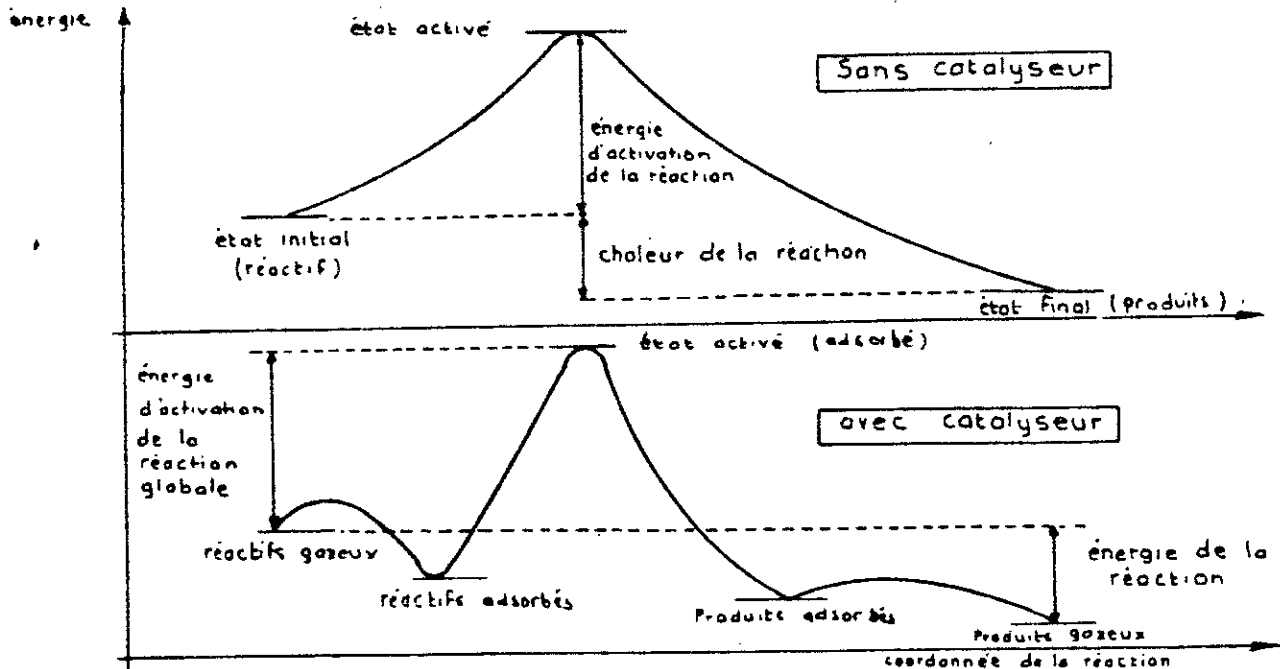


Fig 1.1 Diminution de l'énergie d'activation dans une surface catalytique

12 MECANISME DE LA CATALYSE HETEROGENE:

Dans les réactions de catalyse hétérogène, les réactifs présents dans le fluide vont réagir à la surface active d'un catalyseur, en général un solide poreux. Les produits de la réaction repartent ensuite de la surface catalytique vers le fluide. L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes placées en série:

1. La diffusion des réactifs sur le catalyseur;
2. L'adsorption des réactifs sur le catalyseur;

3. La réaction chimique proprement dite;
4. La désorption des produits de la surface du catalyseur;
5. La diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant la surface du catalyseur.

Les étapes 1 et 5 sont purement physiques, alors que les étapes 2,3 et 4 sont des actions chimiques. Chacune des étapes précédentes se déroule à une vitesse spécifique, la vitesse globale apparente du processus étant la résultante de ces vitesses partielles [3]. Du fait que les phénomènes se déroulent successivement. C'est l'étape la plus lente qui détermine la vitesse globale.

13 INFLUENCE DE LA DIFFUSION

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser la concentration d'un réactif d'une région de concentration élevée, à celle d'une région de basse concentration. Dans notre cas, la diffusion tend à égaliser la concentration d'un réactif au sein de la solution à la concentration sur la surface du catalyseur, cette dernière étant évidemment plus faible.

La diffusion a lieu généralement en deux étapes:

1. La diffusion extragranulaire:

Dans ce cas, les réactifs et les produits de la réaction entourant le grain de catalyseur forment une couche laminaire, qui oppose une résistance au mouvement des molécules. on observe cependant une diminution de la

concentration. En représentant par S la surface extérieure du catalyseur par unité de volume de lit catalytique, on peut écrire la vitesse de réaction comme suit:

$$r = \frac{C_b}{\frac{1}{K_s \cdot A_s} + \frac{1}{K_a}} \quad (1)$$

- avec: C_b : concentration du réactif au sein de la phase homogène;
 K_s : coefficient de transfert du réactif à travers la couche laminaire;
 A_s : surface extérieure du catalyseur;
 K_a : constante de vitesse apparente.

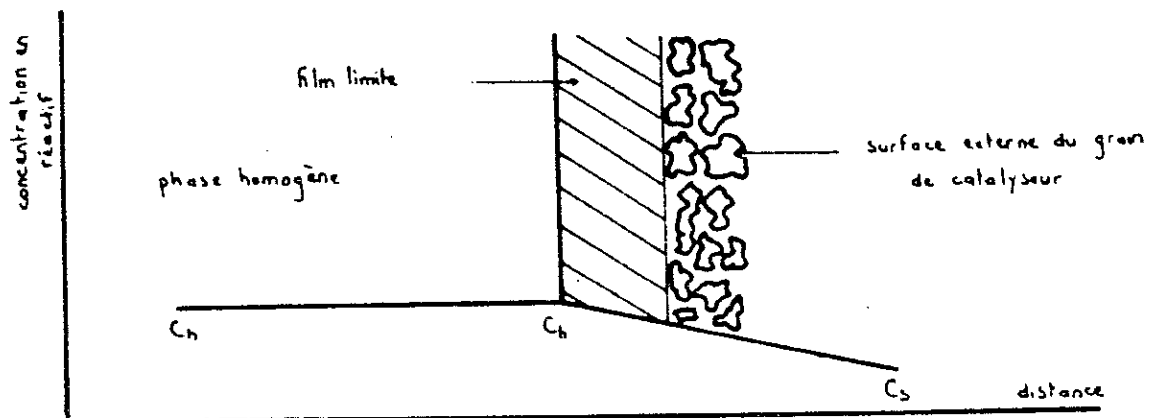


Fig 1.2 Limitation diffusionnelle extragranulaire à travers la couche laminaire immobile entourant les grains de catalyseur.

Dans le cas où $K_s \cdot A_s \gg K_c$, les limitations diffusionnelles extragranulaires sont négligeables. La vitesse devient:

$$r = K_c \cdot C_b \quad (2)$$

Si par contre $K_s \cdot A_s \ll K_c$, alors ce sont les phénomènes au niveau du film laminaire qui limiteront en régime stationnaire la vitesse, celle ci se traduit par:

$$r = K_s \cdot A_s \cdot C_b \quad (3)$$

2. La diffusion intragranulaire:

Celle ci a lieu dans les pores du catalyseur. Elle permet aux molécules de réactif l'accès à la surface interne du solide. Soit r la vitesse de réaction rapportée au grain du catalyseur, et soit r^0 la vitesse en absence de limitation diffusionnelle intragranulaire. Le facteur d'efficacité est défini par:

$$\eta = \frac{r}{r^0} \quad (4)$$

Dans le domaine cinétique $\eta=1$. Dans le domaine de diffusion interne, sa valeur est proportionnelle au rapport de la surface du grain au volume

du grain pour une densité et un texture identiques. Pour des particules de même forme, cette valeur est inversement proportionnelle au diamètre du grain.

Par exemple: pour une réaction irréversible, isotherme d'ordre 1, se déroulant en phase gazeuse sur un grain de catalyseur nous avons:

$$\eta_1 = \frac{3}{\phi_1} \left[\frac{1}{\tanh \phi_1} - \frac{1}{\phi_1} \right] \quad (5)$$

ϕ_1 : est le module de THIELE, il est donné par l'expression suivante:

$$\phi_1 = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{K_1 \cdot \rho_s \cdot S}{D_e}} \quad (6)$$

avec: K_1 : constante de vitesse intrinsèque;
 d_p : diamètre du grain sphérique;
 ρ_s : masse spécifique du grain;
 S : surface spécifique du grain;
 D_e : coefficient de diffusion effectif du réactif dans les pores

Le module de THIELE mesure la grandeur de la vitesse de réaction par rapport à la vitesse de diffusion. les faibles valeurs de ϕ définissent le domaine chimique, tandis que les valeurs élevées traduisent le domaine diffusionnel.

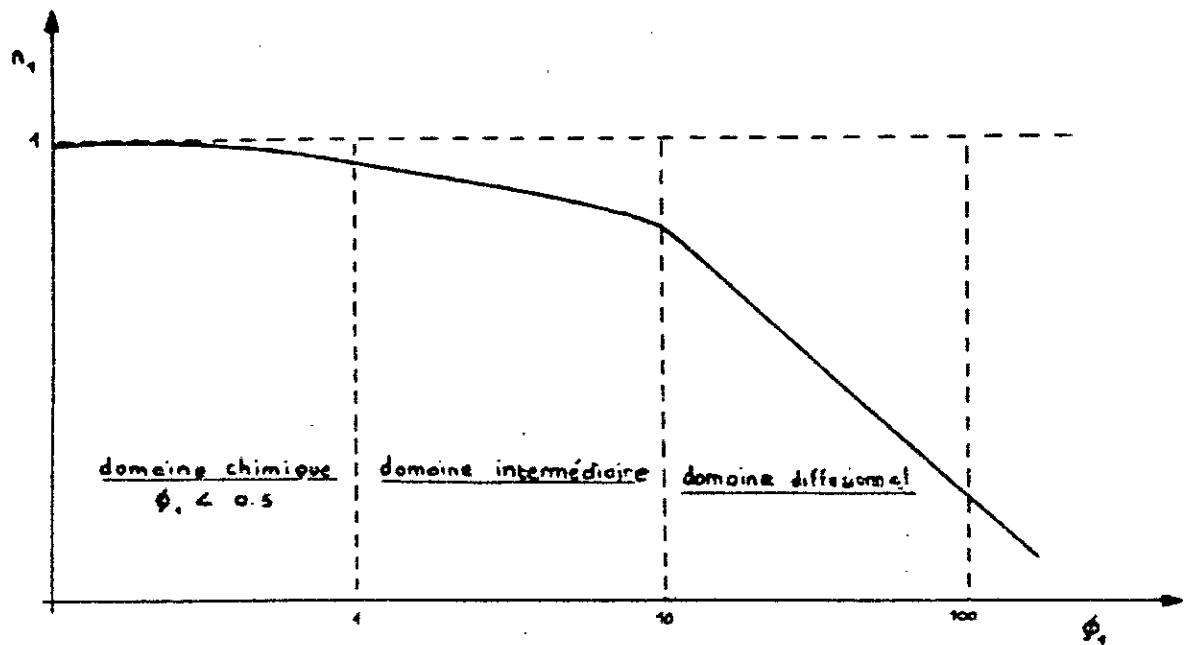


Fig 1.3 Evolution du facteur d'efficacité en fonction du nombre de THIELE

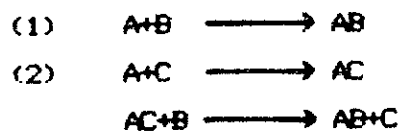
En réalisant une série d'expériences à temps de contact constant, avec des grains de dimensions différentes, si la conversion ne varie pas, alors nous pouvons conclure que nous sommes dans le domaine chimique.

14 GENERALITES SUR LES CATALYSEURS:

1.4.1 L'activité et la sélectivité:

a-L'activité:

L'activité catalytique est définie comme l'accroissement relatif de la vitesse de réaction [4]. Soit la réaction simple:



La réaction (1) se fait sans catalyseur. La réaction (2) se fait en présence du catalyseur C en deux étapes. Le produit AC est appelé complexe intermédiaire, il se réalise sur la surface du catalyseur.

On peut exprimer l'activité A en fonction du rendement pratique:

$$A = \frac{R \cdot 100}{Q} \quad (1)$$

avec R: rendement pratique du produit final;
Q: quantité de catalyseur utilisée.

L'activité du catalyseur change avec le temps. Quand celle ci tombe lentement, on dit que le catalyseur vieillit. Si par contre l'activité tombe brusquement, on dit qu'il est empoisonné. Contrairement au vieillissement du catalyseur, dans le cas de son encrassement en surface, c'est le cas par exemple des catalyseurs utilisés pour le cracking des hydrocarbures, le dépôt en surface est enlevé en régénérant le catalyseur par simple combustion du carbone déposé.

b. La sélectivité :

Toute réaction est constituée par une série d'états intermédiaires, parallèles et successifs. un même catalyseur possède une activité différente pour diverses réactions .

Il peut être actif pour une réaction donnée, comme il peut être inactif pour une autre réaction. La sélectivité est la propriété de catalyser la réaction recherchée et seulement celle-ci. C'est une qualité fondamentale du catalyseur. En effet si une faible activité peut être compensée par l'addition d'une certaine quantité de catalyseur, ou bien par une élévation de température, la sélectivité est difficile à compenser.

Outre l'activité et la sélectivité, qui sont des propriétés fondamentales du catalyseur, celui-ci doit être stable dans les conditions de mise en oeuvre. De plus un catalyseur industriel doit posséder les propriétés techniques suivantes: à savoir, une morphologie adaptée au procédé catalytique utilisé. Une bonne résistance à l'encrassement. Une bonne conductivité thermique favorisant les transferts de chaleur. Une reproductibilité parfaite, et un coût raisonnable.

14.2 CLASSIFICATION DES CATALYSEURS:

Les masses de contact sont subdivisées en deux grandes familles; les catalyseurs métalliques dont la phase active est un métal, et les autres catalyseurs dont la phase active est le plus souvent un oxyde ou une combinaison (pas toujours complète) d'oxydes et plus rarement de sulfures [4] .

Cette deuxième famille est désignée par le terme: catalyseurs oxydes.

L'intérêt accordé aux propriétés électroniques des phases actives a conduit à classer les masses de contact en trois groupes: Les catalyseurs métalliques dits aussi conducteurs, les semiconducteurs et les isolants.

a- Les catalyseurs "conducteurs" ou métaux:

Ceux ci offrent une faible résistance à la circulation des électrons lorsqu'on applique une force électromotrice. Les métaux purs catalyseurs sont ceux des 4, 5, et 6^{ème} périodes de transition et quelques métaux IB limitrophes:

Exemple: l'hydrogénation de l'éthylène à 300 K est favorisée dans l'ordre de réactivité suivant:



b- Les semi-conducteurs:

Il sont dit aussi oxydes d'éléments à valence variable. Ce sont des oxydes de métaux de transition ou de certains éléments B lourds, qui présentent plusieurs degrés d'oxydation stables. Leur caractère le plus remarquable est de pouvoir, sans changer de structure cristalline s'écarter entre certaines limites de leur composition théorique, par perte ou gain d'oxygène avec réduction ou oxydation concomitante du cation.

Exemple: transformation du butane en butadiène sur Cr_2O_3 ou Mn_2O_3 :



C- Les isolants ou oxydes d'éléments à valence fixe:

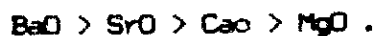
Ce sont des oxydes solides des métaux IA, IIA et des métaux et métalloïdes IIIB, IVB et VB légers. Les oxydes des premiers sont basiques, ceux des seconds acides.

Ils catalysent les mêmes réactions que les acides et les bases en solution.

* Les oxydes acides: ils ont comme type l'alumine, les alumines actives résultent de la déshydratation thermique des hydroxydes: $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ et $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ en $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (avec $0 < x < 1$).

Nous pouvons citer parmi ces catalyseurs les argiles naturelles activées, et les zéolithes naturelles et synthétiques.

* Les oxydes basiques: c'est l'activité des centres O^{2-} qui prédomine.
La force basique est liée à l'électronégativité du métal:



Notons que les solides qui se rattachent par leurs propriétés à deux ou plusieurs de ces classes, sont dits catalyseurs bi ou polyfonctionnels.

2. LE CRACKING CATALYTIQUE:

2.1 GENERALITES SUR LE CRACKING:

Le cracking est un procédé destiné à transformer des coupes lourdes en composés plus légers, et plus valorisables. Surtout en essences, et à un degré moindre en gaz de pétrole liquifié [5] .

La réaction fondamentale qui gouverne le cracking des fractions lourdes, consiste en la scission, dans le cas d'un hydrocarbure aliphatique saturé en une paraffine et une oléfine: c'est le cracking primaire. Les entités ainsi formées conduisent par des réactions de cracking secondaire à des produits légers variés: gaz incondensables, gaz liquifiés et essences riches en oléfines dont la composition et le rendement dépendent des conditions opératoires retenues.

On distingue les opérations de cracking suivant qu'elles s'effectuent sous la seule influence de la température, ou bien en présence de catalyseur.

a- Le cracking thermique:

Les procédés ont été développés dès 1913 aux ETATS-UNIS. Ces procédés fonctionnaient suivant la nature de la charge entre 460 et 530 °C. La pression de marche pouvait atteindre 30 à 40 atmosphères comme dans le procédé CROSS.

Les essences obtenues sont de qualité médiocre, et donnent un rendement

en poids de 40 à 45 % par rapport à la charge. Elles présentent un nombre d'octane clair compris entre 75 et 80.

Le caractère fortement insaturé de ces essences dû à la présence d'oléfines et de dioléfines, leur confère une mauvaise stabilité thermique. Une susceptibilité au plomb médiocre et une dépréciation en octane importante. Notons aussi que dans le cracking thermique la scission des molécules s'effectue par l'intermédiaire de radicaux libres, par séparation d'un doublet électronique.



b- Le cracking catalytique:

Par rapport à l'action unique de la température, l'emploi d'un catalyseur permet d'accroître la quantité d'essence obtenue aux dépens des sous produits, et aussi d'améliorer sa qualité. La température de cracking est de 450 à 550 °C [7], et la pression voisine de la pression atmosphérique. Le cracking catalytique nécessite la présence de donneurs de protons H⁺ (centres actifs du catalyseur), pour obtenir un ion carbonium par transfert d'un doublet et formation d'un ion électropositif.



2.2 LE CRACKING DES DIFFÉRENTES FAMILLES D'HYDROCARBURES:

a- Le cracking des paraffines et des naphthènes:

Par cracking primaire et secondaire, les paraffines lourdes conduisent à un mélange d'hydrocarbures par rupture des liaisons C-C internes de la paraffine. Cette rupture diffère de celle qui a lieu dans le cas de radicaux. En effet les chaleurs de formation des ions méthyl et ethyl sont plus grandes que celles correspondant aux ions supérieurs. Donc les ruptures qui conduisent à la formation des ions méthyl et ethyl ont lieu à petite vitesse. De ce fait il y'a formation plus réduite de méthane, ethane et ethylène dans les gaz produits au cours du cracking catalytique, comparativement au cracking thermique.

Les paraffines donnent:



Dans les premières séries les paraffines se deshydrogènt:



Elles peuvent aussi s'isomériser en produisant des chaînes ramifiées, cette ramification améliore le nombre d'octane (NO).

Le cracking des naptènes commence d'abord par une désalkylation:



Ils se deshydrogènt facilement avec formation d'aromatiques, ce qui élève le NO.

b- Le cracking des aromatiques:

Dans le cas des alkyl aromatiques, il y a rupture du groupement alkyl au niveau du cycle, avec formation d'une oléfine et d'un aromatique dépourvu de chaîne latérale alkylique:



Eventuellement, les aromatiques peuvent se condenser en hydrocarbures polycycliques de poids moléculaires plus élevés.

c - le cracking des oléfines:

Elles sont formées essentiellement par le cracking des paraffines. Elles peuvent se polymériser ou se déshydrogéner selon les conditions opératoires pour donner respectivement: soit des polymères ou bien des dioléfines.

Les principales réactions de cracking sont résumées dans le tableau 2-1



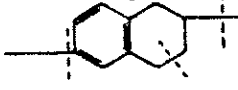
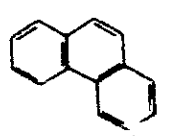
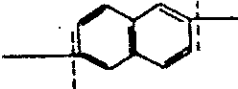
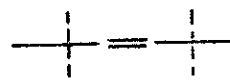
Hydrocarbures	Structure chimique schématique	Nature des réactions prédominantes	Principaux produits obtenus
Paraffines (normales et iso)		Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points; les ruptures en bout de chaîne sont défavorisées.	Paraffines et oléfines ramifiées comprenant au moins 3 atomes de carbone; peu de méthane.
Naphtènes		Rupture des cycles et des chaînes latérales.	Paraffines et oléfines; un peu d'aromatiques.
Naphtènes aromatiques		Ouverture du cycle naph-ténique; rupture des chaînes latérales au niveau du cycle aromatique.	Paraffines, oléfines et aromatiques.
Aromatiques sans chaîne latérale		Crackage 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 2-1 Principales réactions intervenant dans le cracking catalytique:

2.3 FACTEURS INFLUENTS SUR LE CRACKING CATALYTIQUE:

2.3.1 LES CONDITIONS OPERATOIRES:

a- La température:

Le cracking étant endothermique ($\Delta H > 0$), la conversion sera favorisée par de hautes températures, de l'ordre de 450 à 550 °C.

L'augmentation de température a généralement pour effet d'augmenter la proportion en gaz et de diminuer le pourcentage d'essence, tout en élevant son indice d'octane [8] .

b- La pression:

En général dans le cracking catalytique, le processus est réalisé à des pressions proches de la pression atmosphérique.

c- Le temps de contact:

C'est le temps pendant lequel la charge est en contact avec le catalyseur à la température de réaction. Son inverse est le WH:

$$VWH = \frac{\text{volume d'hydrocarbures / temps}}{\text{volume de catalyseur}} \quad (8)$$

L'abaissement du WH entraîne une élévation du taux de conversion.

Nous définirons aussi le PPH, qui peut être rattaché directement à un bilan de matière:

$$PPH = \frac{\text{poids d'hydrocarbures / temps}}{\text{poids de catalyseur}} \quad (9)$$

d- La nature de la charge:

Le cracking catalytique des fractions lourdes est beaucoup plus aisé, et de meilleurs rendements en essence sont obtenus.

2.3.2 LES CATALYSEURS DE CRACKING:

Le mécanisme du cracking catalytique montre l'importance du caractère acide du catalyseur. C'est pour cela que les recherches se sont orientées vers les catalyseurs type silice-alumine.

Les aluminosilicates actifs dans le cracking renferment des protons qui compensent les charges conférées au réseau tridimensionnel: par l'aluminium tétravalent (Fig 2.1.a), l'aluminium et le silicium (Fig 2.1.b) ou le silicium seul (Fig 2.1.c). Ils apparaissent liés à des groupements hydroxyles (acides de BRÖNSTED), dans le dernier cas l'aluminium trivalent présente un défaut électronique caractéristique des acides de LEWIS.

Les premiers catalyseurs utilisés pour le cracking étaient à base d'argiles de type Bentonite. L'activation étant obtenue, soit sous l'effet de la température, soit par voie chimique (activation acide). Ces argiles ont été vite supplantées par des catalyseurs synthétiques:

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (10 à 25 % Al_2O_3) ou bien $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ (25 à 35 % MgO).
 Des catalyseurs zéolithiques sont aussi utilisés. En général les zéolithes sont dispersés dans une matrice de silice-alumine. Ces catalyseurs ont une grande activité et une bonne stabilité thermique.

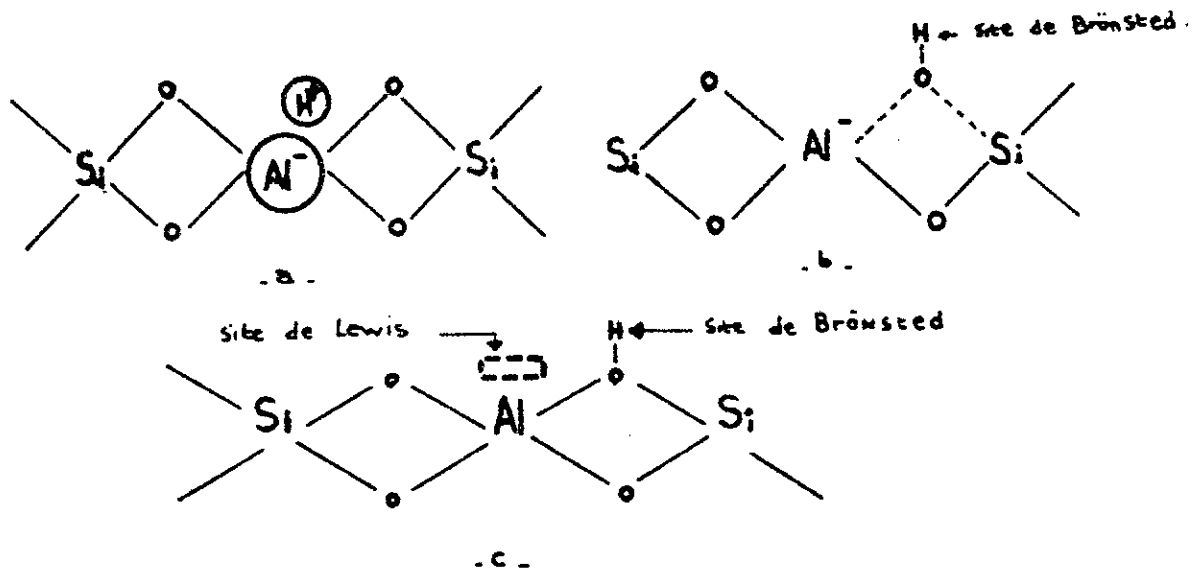


Fig 2.1 Nature des sites actifs (acides) dans les catalyseurs de cracking:

2.4 ASPECT INDUSTRIEL DU CRACKING:

Dans l'industrie les procédés utilisent différents types de réacteurs:

a-Le réacteur à lit fixe:

Le cracking catalytique a été réalisé à l'échelle industrielle, pour la première fois aux ETATS-UNIS en 1937. Le procédé était constitué de trois réacteurs fonctionnant alternativement en réaction puis en régénération. Pour un réacteur un cycle durait 30 minutes également réparties entre le cracking, la régénération et la purge à la vapeur d'eau, destinée à éviter tout contact entre les hydrocarbures et l'air de combustion.

Le lit fixe est constitué par un empilement compact de grains de catalyseur, à l'intérieur d'une enceinte généralement verticale. 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 succession des différentes étapes demande une rapidité absolue. Le phénomène de corrosion provoqué par le soufre issu de la charge, sont des inconvénients qui ont fait que d'autres procédés soient aujourd'hui utilisés: les réacteurs à lit mobile, et les réacteurs à lit fluidisé.

b- Le réacteur à lit mobile:

Le lit mobile est constitué d'un empilement de grains de catalyseur à l'intérieur d'un tube. Le catalyseur descend d'une trémie placée à la partie supérieure de l'unité, et traverse par gravité le réacteur et le régénérateur. Dans le procédé TOC AIR LIFT c'est un courant d'air qui élève le catalyseur à partir de la base du régénérateur jusqu'au sommet de la superstructure de l'unité.

c- Le réacteur à lit fluidisé:

Les particules de catalyseur sont mises dans un tube, une grille placée en bas empêche leur descente par gravité. Par suite de l'écoulement du fluide vers le haut, les particules de catalyseur sont fluidisées. La technique du lit fluidisé, bien que plus difficile à mettre en œuvre,

présente des avantages certains. Surtout en terme de transfert: le transport de matière se fait sous de bonnes conditions. La température de réaction est facilement contrôlable, il n'y a pas de gradients avec points chauds".

Le soutirage et l'injection de catalyseur se fait facilement. Et enfin, l'élimination et l'apport de calories sont aisés.

Le schéma de principe d'un réacteur de cracking catalytique est représenté ci dessous: (Fig 2.2)

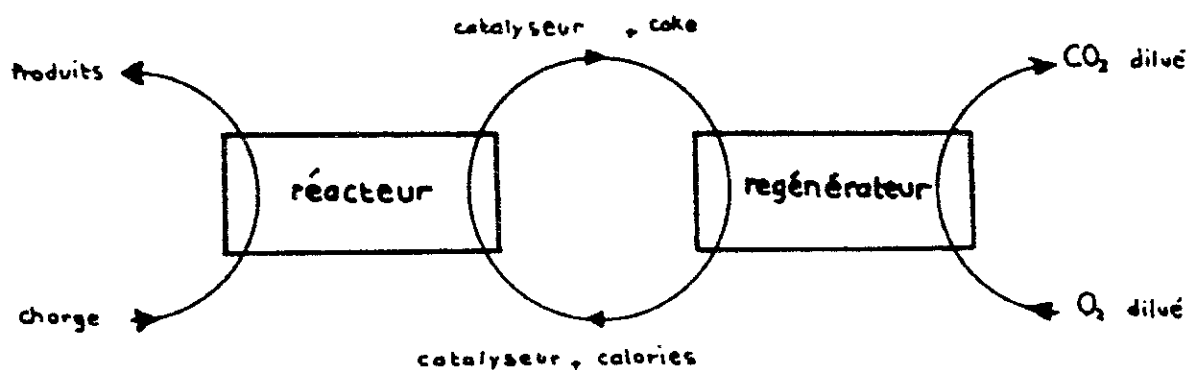


Fig 2.2 schéma de principe du réacteur de cracking catalytique:

3. LE SOLIDE CATALYTIQUE:

3.1 METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS:

L'utilisation de catalyseurs métalliques n'est pas vraiment intéressante car l'efficacité du métal (activité par unité de poids de matière active) est loin d'être optimisée. Il coûte de ce fait même cher. De plus ces catalyseurs présentent une faible stabilité thermique, qui se caractérise par une diminution de leur surface métallique par frittage. Pour contourner cette difficulté, les métaux nobles sont plutôt supportés sur des matrices de hautes surfaces spécifiques. Cette opération contribue à augmenter l'efficacité du catalyseur par un maximum de surface spécifique, à accentuer la stabilité thermique, mais aussi à l'accroissement de sa sélectivité.

La majorité des catalyseurs industriels du raffinage, et de la pétrochimie sont constitués d'éléments métalliques divers disposés sur un support de grande surface. Notons que nous avons deux possibilités pour répartir un métal sur un support. [10] :

1. En catalyse bifonctionnelle où le support joue un rôle actif, on cherche à atteindre le degré d'intimité optimal entre le métal et la surface du support.
2. En catalyse monofonctionnelle, si une dispersion élevée est en général l'objectif à atteindre, en revanche une répartition homogène n'est plus un facteur forcément favorable.

La préparation des catalyseurs supportés comporte en général au moins trois étapes essentielles:

- L'imprégnation du support par un précurseur métallique;
- Le séchage du support imprégné;
- La calcination finale.

L'imprégnation du support:

Les éléments métalliques sont introduits dans les supports poreux sous forme de sel, ou d'un complexe organique précurseur mis en solution le plus souvent dans l'eau.

Il faut cependant éviter:

- Les précurseurs qui se décomposent à températures trop élevées (risque de frittage du métal);
- Les précurseurs contenant certains ions, qui risquent de se comporter comme des poisons du catalyseur final (chlorures, sulfates par exemple);
- Les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

L'imprégnation peut être faite de deux manières:

- L'imprégnation sans interaction: le précurseur n'interagit pas. Il reste à l'état dissous dans la solution.
- L'imprégnation avec interaction: le précurseur se disperse en formant des liaisons plus ou moins fortes avec le support.

3.2 GENERALITES SUR LES SUPPORTS UTILISES:

Dans le but de mettre au point des masses catalytiques, à partir de matières premières locales. Nous avons opté pour l'utilisation du kieselgühr, auquel une quantité de bentonite sera ajoutée, et ce dans le but d'obtenir une bonne mise en forme.

a- Les roches sédimentaires:

Les roches dites sédimentaires se sont formées au cours des temps à la surface de la terre, aussi bien sur le sol, qu'au fond des eaux, à partir d'une matière préexistante.

Nous retiendrons les deux caractères fondamentaux de ces roches:

- Elles sont stratifiées. C'est à dire que les sédiments sont disposés en couches parallèles.
- Elles contiennent des fossiles, vestiges d'anciens êtres vivants.

En examinant ces roches, on trouve divers minéraux, comme le quartz, le feldspath, le mica notamment, provenant des roches antérieures non sédimentaires qui ont été désagrégées.

b- Classification des roches sédimentaires:

En se basant sur leur composition chimique, les roches sédimentaires sont classées en 7 catégories: [11] les roches silicieuses, carbonatées, argileuses, salines, phosphatées, ferrifères et enfin carbonnées.

Notre intérêt sera porté aux roches siliceuses (kieselgühr), et argileuses (bentonite):

- Les roches siliceuses:

Ce sont des roches dures, composées principalement de silice sous forme de quartz, de calcédoine ou d'opale. La plupart d'entre elles rayent le verre et l'acier, et ne font pas effervescence en présence d'acide.

Parmi ces roches, nous citerons les diatomites (kieselgühr) qui sont d'origine organique.

- Les roches argileuses:

Ce sont des roches tendres, rayables à l'ongle, elles contiennent de la silice, de l'alumine et des ions H^+ et OH^- . Les minéraux argileux peuvent se trouver en lamelles :

C'est des minéraux phylliteux, parmi eux la kaolinite, la montmorillonite et l'illite.

3.3 LA BENTONITE ET LE KIESELGÜHR:

3.3.3 LA BENTONITE:

La bentonite est l'une des dénominations techniques de la montmorillonite, celle ci se compose d'unités sturcturelles qui sont faites de deux couches de tétraèdres de silicium entre lesquelles est disposée une couche centrale d'octaèdres d'aluminium. Les sommets des tétraèdres sont orientés vers la couche d'octaèdres.

La bentonite utilisée est fournie par l'E.N.O.F. Elle provient de la mine de MOSTAGHANEM. C'est une bentonite de charge, utilisée notamment pour la fabrication de pesticides, et dans l'agriculture. Sa composition chimique est donnée dans le tableau 3.1.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ti O ₂	PAF
65.20	17.25	2.10	3.10	1.20	2.15	0.60	0.20	8.20

Tableau 3.1 Composition chimique de la bentonite utilisée:

Nous observons d'après le tableau précédent, que la teneur en silice est importante (65.20 %), alors que les pourcentages en MgO, CaO et alcalins sont assez faibles.

Le taux SiO₂ / Al₂O₃, égal à 3.78 est une caractéristique montmorillonite.

3.32 LE KIESELEGUHR:

Le kieselgühr est une variété de silice pulvérulente, formée de coquilles microscopiques d'infusoires fossiles appelés " diatomées " [12]. Les diatomites, autre nom du kieselgühr, connu aussi sous le nom de tripoli peuvent être feuilletées ou compactes. Elles sont facilement friables à l'ongle.

On trouve le kieselg uhr très fréquemment en liaison avec des cendres volcaniques. L'altération de celles ci engendre notamment les bentonites. Les roches   diatomées contiennent souvent des poissons fossiles (SIG près d'ORAN) [13] .

Le kieselg uhr est utilisé comme presse   polir, comme matière inerte pour stabiliser la dynamite (par NOBEL notamment). Il est aussi utilisé comme produit filtrant et décolorant.

Utilisé comme support de catalyseur, le kieselg uhr améliore la résistance mécanique.

Le kieselg uhr dont nous disposons est produit par l'E.N.O.F. Il est extrait dans la mine de SIG.

Sa composition chimique est donnée dans le tableau 3.2

Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	H ₂ O	CO ₂	PAF
58.52	2.65	1.12	1.96	12.32	1.85	9.73	12

Tableau 3.2 Composition chimique du kieselg uhr utilisé:

Nous constatons d'après le tableau précédent, la faible teneur en alumine (2.65%) du kieselg uhr, et son taux SiO₂ / Al₂ O₃ élevé (22.08). nous observons aussi une forte teneur en CaO et CO₂, ce dernier ne figure pas dans la composition de la bentonite. Notons également l'absence d'alcalins dans la composition du kieselg uhr.

4 FABRICATION DES CATALYSEURS:

4.1 PREPARATION DES SUPPORT:

Du fait de l'impossibilité d'une mise en forme correcte du kieselgühr, et ce malgré plusieurs essais. Nous avons convenu de fabriquer un support mixte à base de kieselgühr et de la bentonite. Le tableau 4.1 donne $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la composition du support (voir annexe 1.1)

% kieselgühr	0	10	20	40	60	80	90	100
% bentonite	100	90	80	60	40	20	10	0
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	3.78	4.09	4.46	5.48	7.21	10.75	14.40	22.08

Tableau 4.1 Influence de la composition du support sur le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$

La courbe représentant ces variations (fig 4.1), peut être subdivisée en trois régions:

- 1- La première région: jusqu'à environ 20 % de teneur en kieselgühr, nous observons un taux $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ qui se situe aux alentours de 4. Les supports ayant des compositions incluses dans cette région, sont proches de la bentonite.
- 2- La seconde, c'est une zone de compositions intermédiaires (de 20 à 80 % en kieselgühr), le tuff ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ voisin de 5) appartient à cette région.
- 3- Enfin, La troisième région est caractérisée par une augmentation sensible

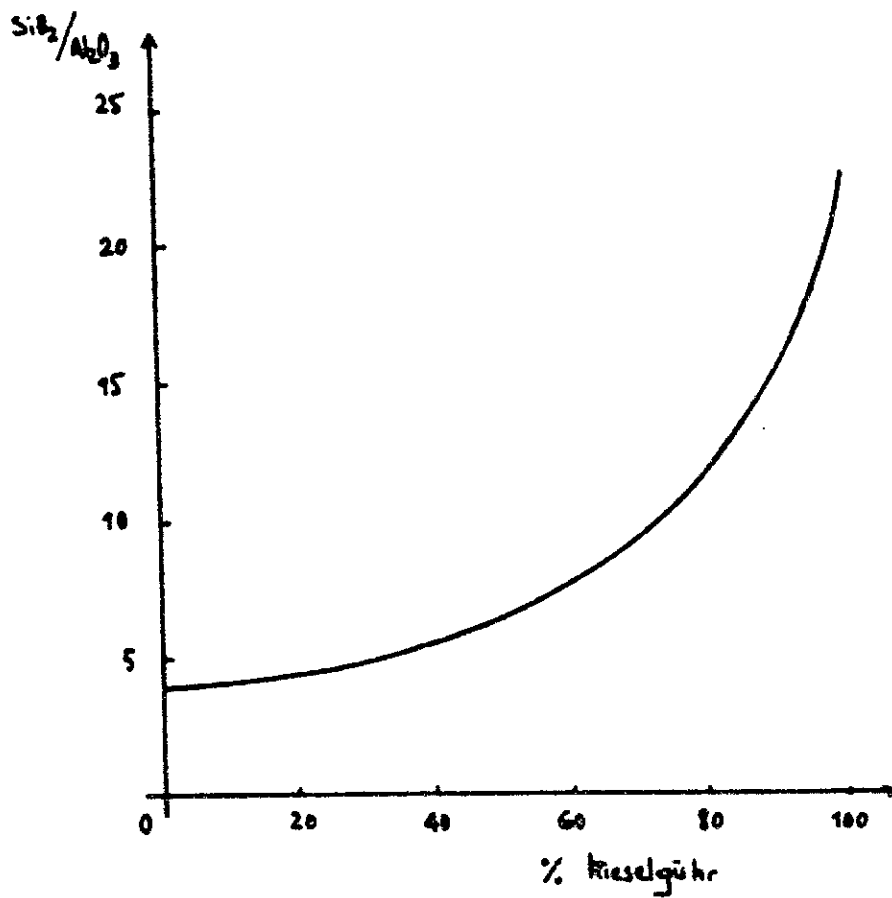


Fig 4.1 Evolution du taux $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la composition du support en bentonite et Kiesalgüter:

du taux $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. Notre choix s'est porté sur la fabrication de supports catalytiques dans cette zone de compositions.

Le processus de fabrication des supports est détaillé dans le tableau 4.2. Le but de cette manipulation est de déterminer la composition optimale. Les essais (voir annexe 1.2) ont été concluants pour une teneur de 93 % en kieselgühr et 7 % en bentonite. Nous travaillerons par la suite avec cette composition.

Le support issu de cette manipulation possède une composition chimique voisine de celle du kieselgühr (voir tableau 4.3).C'est globalement le but recherché.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	H_2O	CO_2	PAF
58.99	3.67	1.19	2.04	11.54	0.15	0.04	0.01	1.72	9.05	11.73

Tableau 4.3 *Composition chimique du support fabriqué:*

4.2 IMPREGNIATION DU SUPPORT:

L'imprégnation du support a été réalisée par mouillage au moyen de solutions de sels précurseurs. Nous avons opté pour le nitrate de cuivre trihydraté: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (MM=241.60 g), et le nitrate de nickel hexahydraté: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (MM=290.79 g).

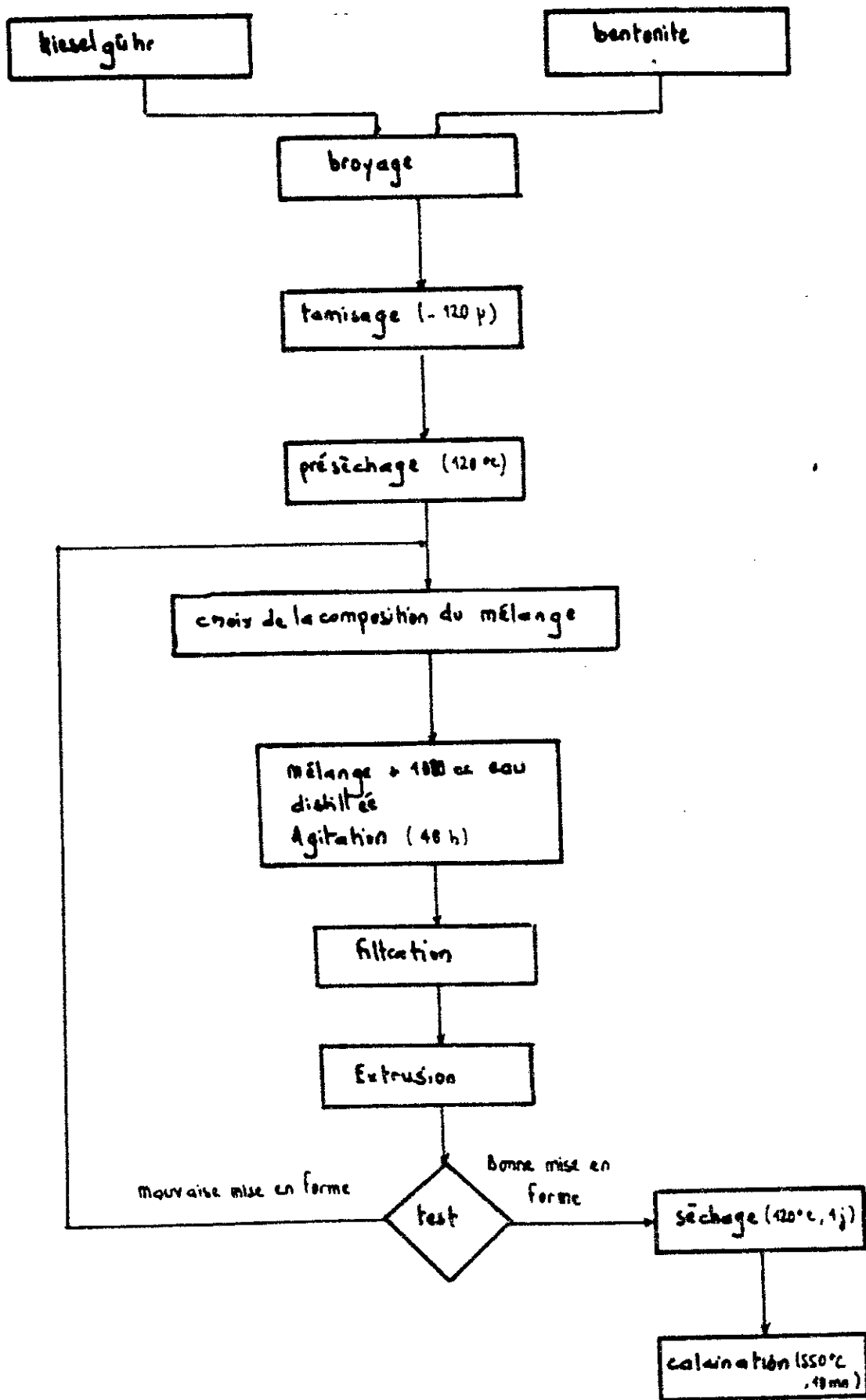


Tableau 4.2 Etapes de préparation des supports catalytiques :

a- Optimisation de la masse de métal à imprégner:

Nous avons ajouté environ 5 à 10 g de métal (contenu dans une masse déterminée de sel. Voir annexe 1.3) à 100g de support. Le volume d'eau utilisé est de 250 cc. Nous avons soumis le mélange à agitation pendant 24 heures. Par analyse colorimétrique (voir fig 4.2 et annexe 1.4) du filtrat, nous avons observé qu'approximativement la même masse de métal se fixait. Nous utiliserons par la suite une masse de métal égale à 5 g.

b- Optimisation du temps d'agitation:

Il est évident que la quantité de métal fixée dépendra de plusieurs paramètres:

A savoir, la température, le temps d'agitation, la nature du support, et aussi du sel utilisé.

Nous avons réalisé une imprégnation à la température ambiante. La masse de métal déposée est déterminée par colorimétrie (voir annexe 1.5).

Ce tableau 4.4 donne les masses de métal déposées en fonction du temps d'agitation.

Nous noterons par la suite: Cu le catalyseur imprégné par le cuivre, et Ni le catalyseur imprégné par le nickel.

Nombre de jours d'agitation	0.4	1	2	3	4
masses imprégnées Ni (g/250 cc)	0.63	1.07	1.60	1.95	2.05
masses imprégnées Cu	1.35	2.77	3.17	3.37	3.70

Tableau 4.4 Masses déposées au cours de l'imprégnation du support:

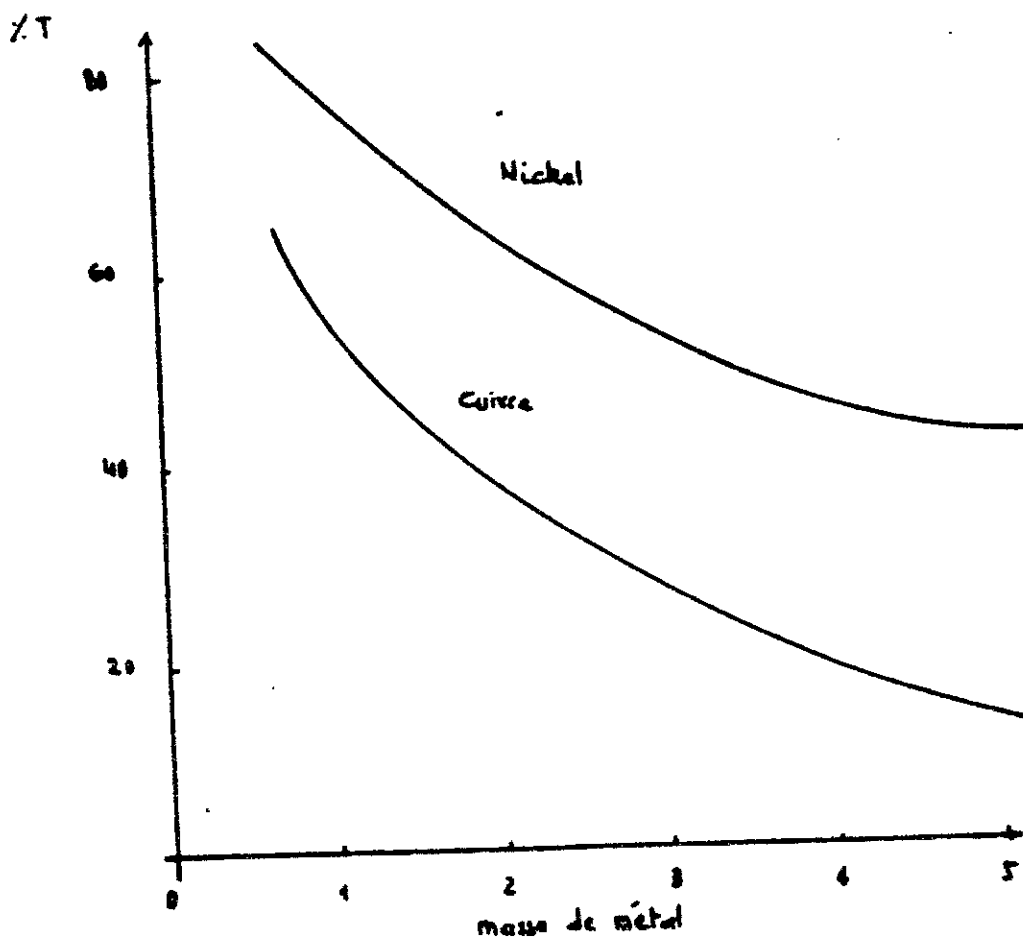


Fig 4.2 Courbes d'étalonnage: nickel et cuivre.

D'après la courbe donnant l'évolution de l'isprégnation au cours du temps (Fig 4.3), nous constatons que le catalyseur Cu se fixe mieux que le catalyseur Ni. Cela provient en partie du fait que le ligand $[Cu(NH_3)_2]^{++}$ soit moins volumineux que $[Ni(NH_3)_6]^{++}$, ce qui facilite l'insertion et par conséquent la fixation. De plus en comparant les deux courbes, nous observons que la courbe de Cu varie rapidement au début contrairement à celle de Ni.

Notons enfin que la fixation peut avoir lieu aussi bien dans les pores, qu'à la surface du support.

4.3 CARACTERISATION DES CATALYSEURS PREPARES:

La mesure des aires spécifiques par la méthode du BET (voir annexe 2) a donné des surfaces dépassent $160 \text{ m}^2/\text{g}$. L'analyse des filtrats par pH-métrie a montré que leur pH est au voisinage de 7.

Le tableau 4.5 donne les caractéristiques des catalyseurs.

Catalyseurs	masses déposées initialement g/250 cc	masses fixées g/250 cc	taux de fixation %	pH du filtrat	aires spcifiques m^2/g
Ni	5	2.05	41	6.9	167.0
Cu	5	3.70	74	6.8	165.0

Tableau 4.5 Caractéristiques des catalyseurs préparés:

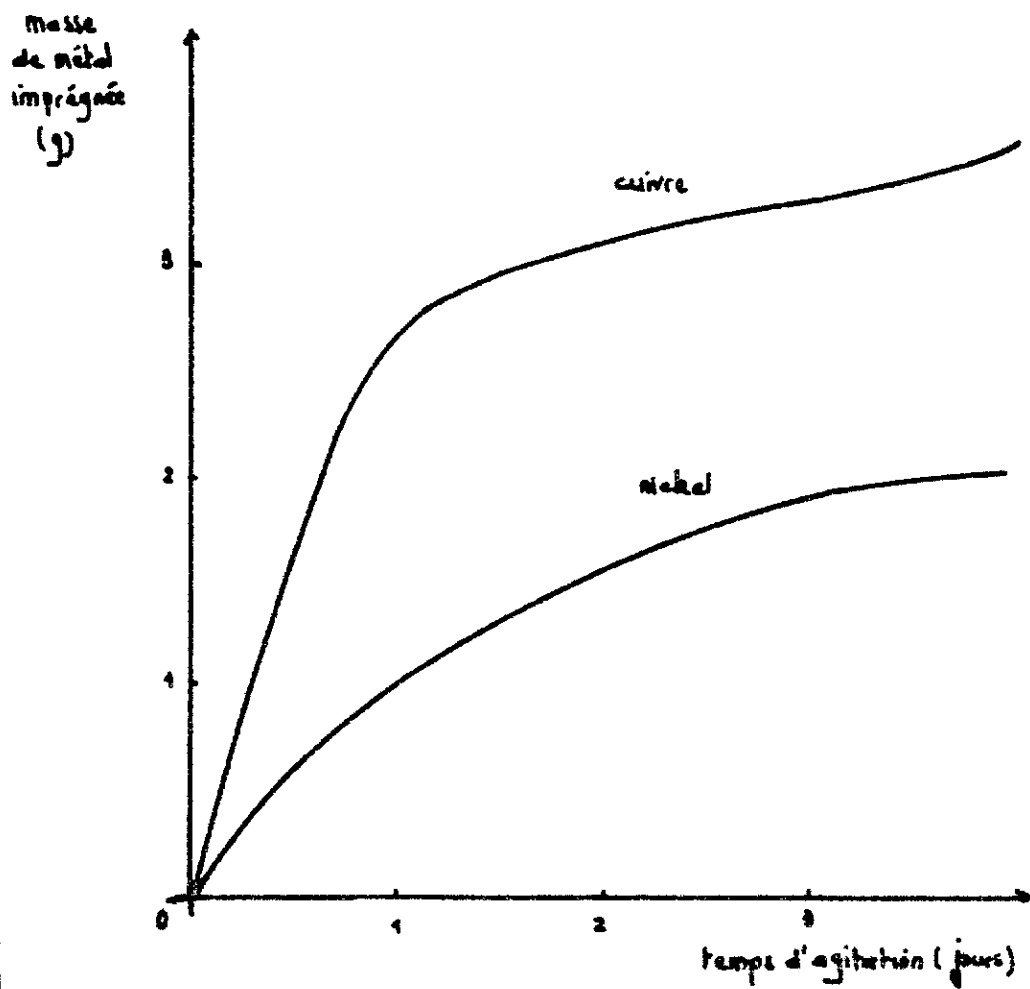


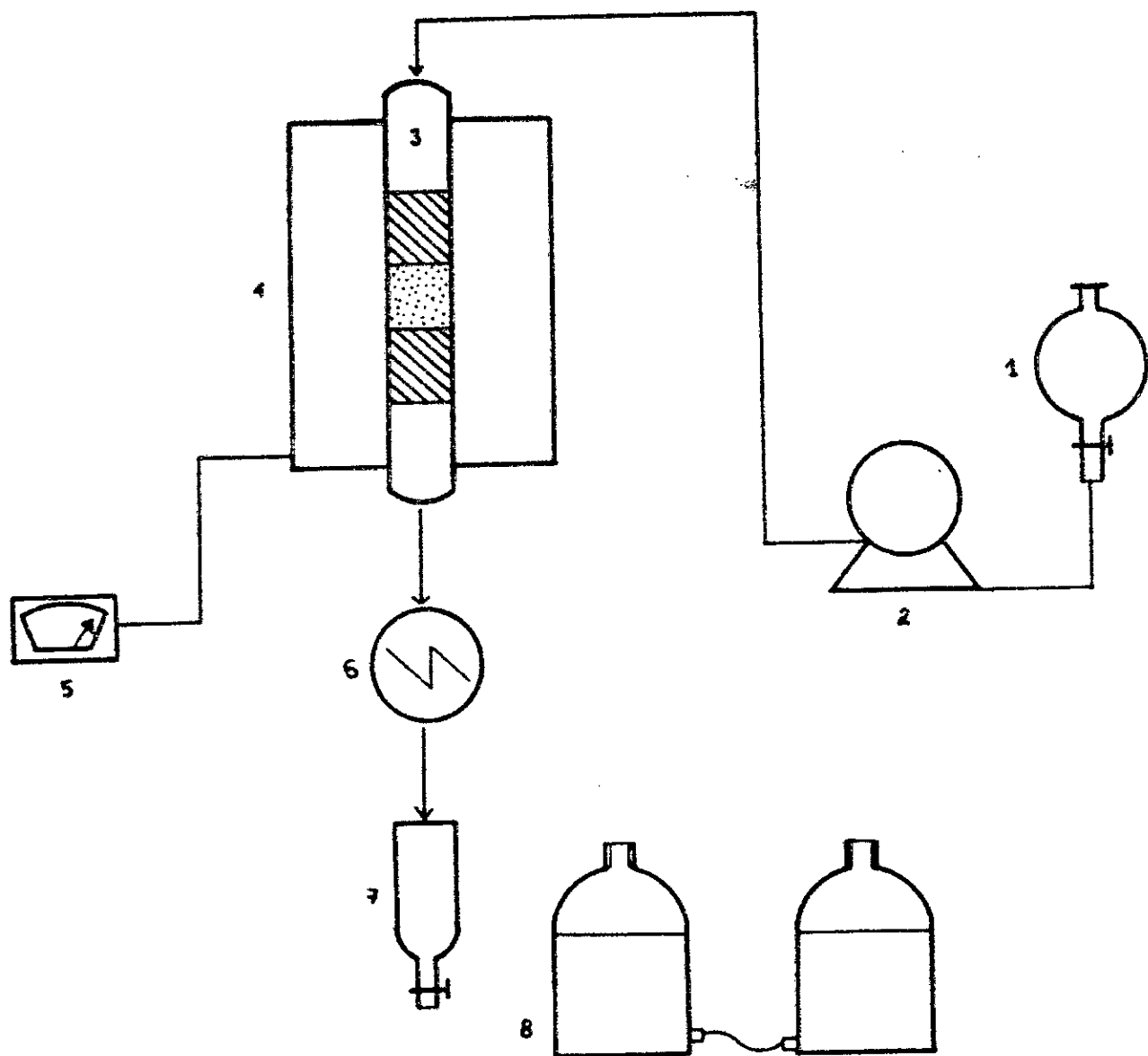
Fig 4.3 Masse de métal imprégné en fonction du temps d'agitation à température ambiante.

5 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE:

Le système que nous avons utilisé au laboratoire (voir fig 5.1) comporte trois sections:

- 1- une section d'alimentation en liquide réactif. Le liquide est soutiré à l'aide d'une pompe doseuse. Un étalonnage est effectué pour chaque type de charge.
- 2- Une section réactionnelle comportant un réacteur tubulaire en acier inoxydable, son volume est de 93 cc, son diamètre de 0.9 cm. Le chauffage est assuré par un four tubulaire atteignant de hautes températures, celles ci sont mesurées par un thermocouple intégré.
- 3- Une section de récupération, et séparation des effluents liquides et gazeux. A la sortie du réacteur les produits de réactions sont condensés, puis récupérés dans des flacons.

Notons enfin que le lit catalytique est placé au centre du réacteur entre deux phases de support inerte.



- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| 1 récipient d'alimentation | 5 lecteur de température |
| 2 pompe doseuse | 6 réfrigérant |
| 3 réacteur | 7 recette des produits liquides |
| 4 four tubulaire | 8 recette des produits gazeux |

FIG 5.1 SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

6. CRACKING DES MOLECULES MODELES ET DIFFUSION

6.1 EXPERIENCES DE DIFFUSION

Dans le but de déterminer l'influence de la diffusion sur l'acte catalytique. Nous avons opté pour réaliser des tests en jouant sur la dimension des grains de catalyseur, et sur le volume du lit catalytique.

a- Conditions opératoires et résultats:

La charge utilisée est du n-heptane ($d=0.684$, $n=1.386$).

Le volume de la charge est fixé à 30 cc. Nous avons utilisé le catalyseur Ni à 500 °C, et à $WH=1 h^{-1}$.

La conversion en heptane est définie comme suit:

$$\text{conversion (\% poids)} = \% nC7 \text{ (initial)} - \% nC7 \text{ (final)}.$$

Des pourcentages massiques sont déterminés par C.P.G (chromatographie en phase gazeuse) dans les conditions suivantes:

chromatographe: PYE Unicam 304.

détecteur: à ionisation de flamme.

colonne: OV 101 capillaire (25m).

gaz vecteur: azote.

T détecteur: 350 °C

T injection: 300 °C

T colonne: 40 à 100°C (2 °C/mn)

Volume injecté: 0.1 μ l.

Les résultats sont consignés dans les tableaux 6.1 a et b.

Notons que $\% nC7 \text{ (initial)} = 98.988$.

Le volume du lit est fixé a 20 cc; nous faisons varier la taille du grain:

taille moyenne du grain (cm)	% nC7 (final)	conversion(%)
1	76.94	21.648
1/2	88.0	10.588
1/3	89.068	9.52

Tableau 6.1.a *Expérience de diffusion intragranulaire:*

La taille du grain est fixée à 1 cm nous faisons varier le volume du lit catalytique:

volume du lit (cc)	% nC7 (final)	conversion(%)
10	89.496	9.092
20	76.94	21.648
30	70.316	28.272

Tableau 6.1.b *Expérience de diffusion extragranulaire:*

b- discussion des résultats:

b-1 diffusion intragranulaire (voir fig 6.1.a):

conversion en OC_7
(%)

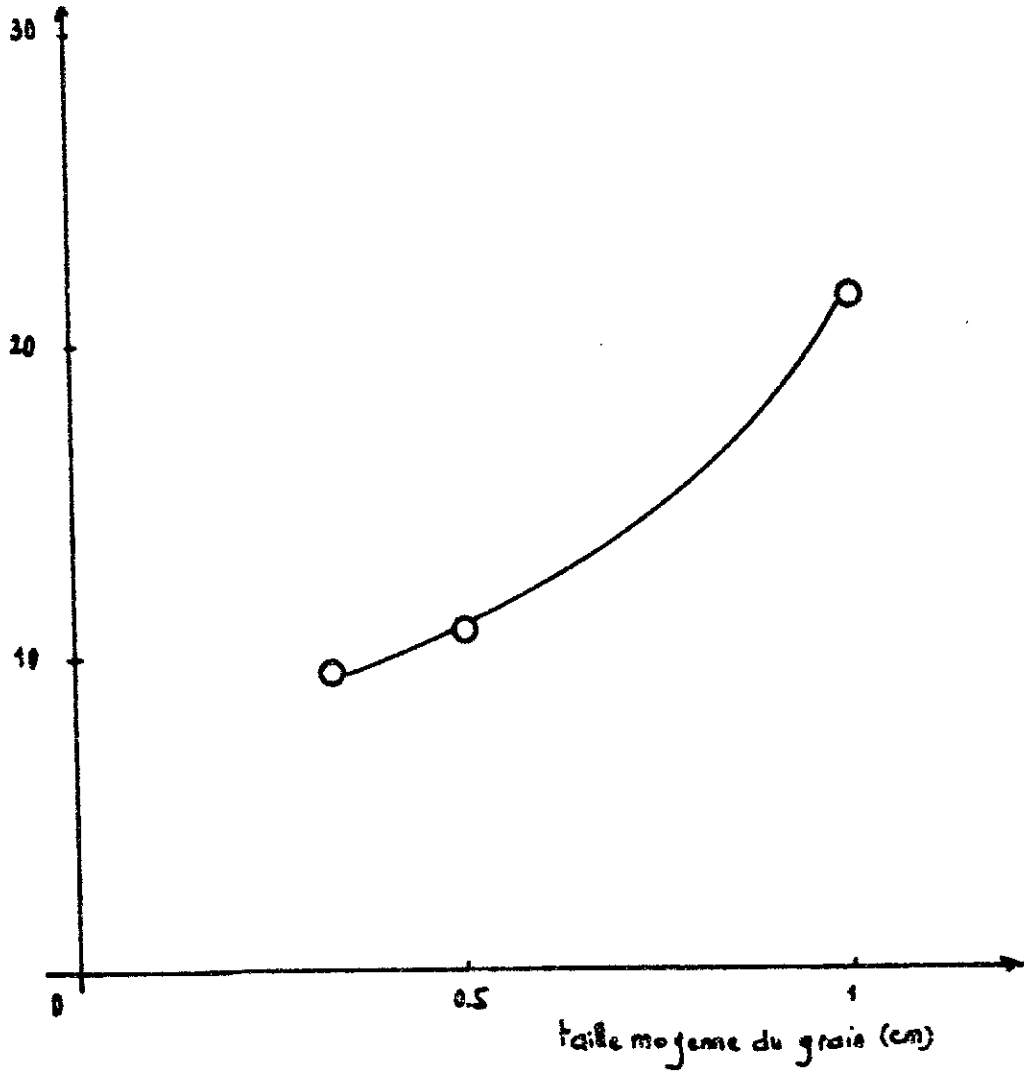


Fig 4.a expérience de diffusion intragranulaire:

D'après l'allure de la courbe représentant la conversion en fonction de la taille des grains. Nous remarquons qu'une augmentation de la dimension du grain entraîne une amélioration de la conversion. Cela est en contradiction avec la théorie. En fait cette anomalie peut s'expliquer, en partie, par le fait que plus le grain est petit, plus il diffuse dans le support inerte, entraînant la diminution du volume de lit catalytique dans la zone réactionnelle. D'où la baisse de conversion.

b.2 Diffusion extragranulaire (voir fig 6.1.b):

Nous constatons qu'une augmentation de volume du lit catalytique, entraîne une élévation de la conversion.

En fait l'augmentation du lit volume n'entraînera pas toujours celle de la conversion, car il y'a création de gradients de température.

c- Conclusion:

La diffusion extragranulaire est mise en évidence par les tests, elle intervient donc dans l'acte catalytique. Cependant l'expérience de diffusion intragranulaire ne nous permet pas de tirer de conclusions. Globalement nous pouvons dire que l'acte catalytique est influencé par les phénomènes diffusionnels.

conversion du n C₇
(%)

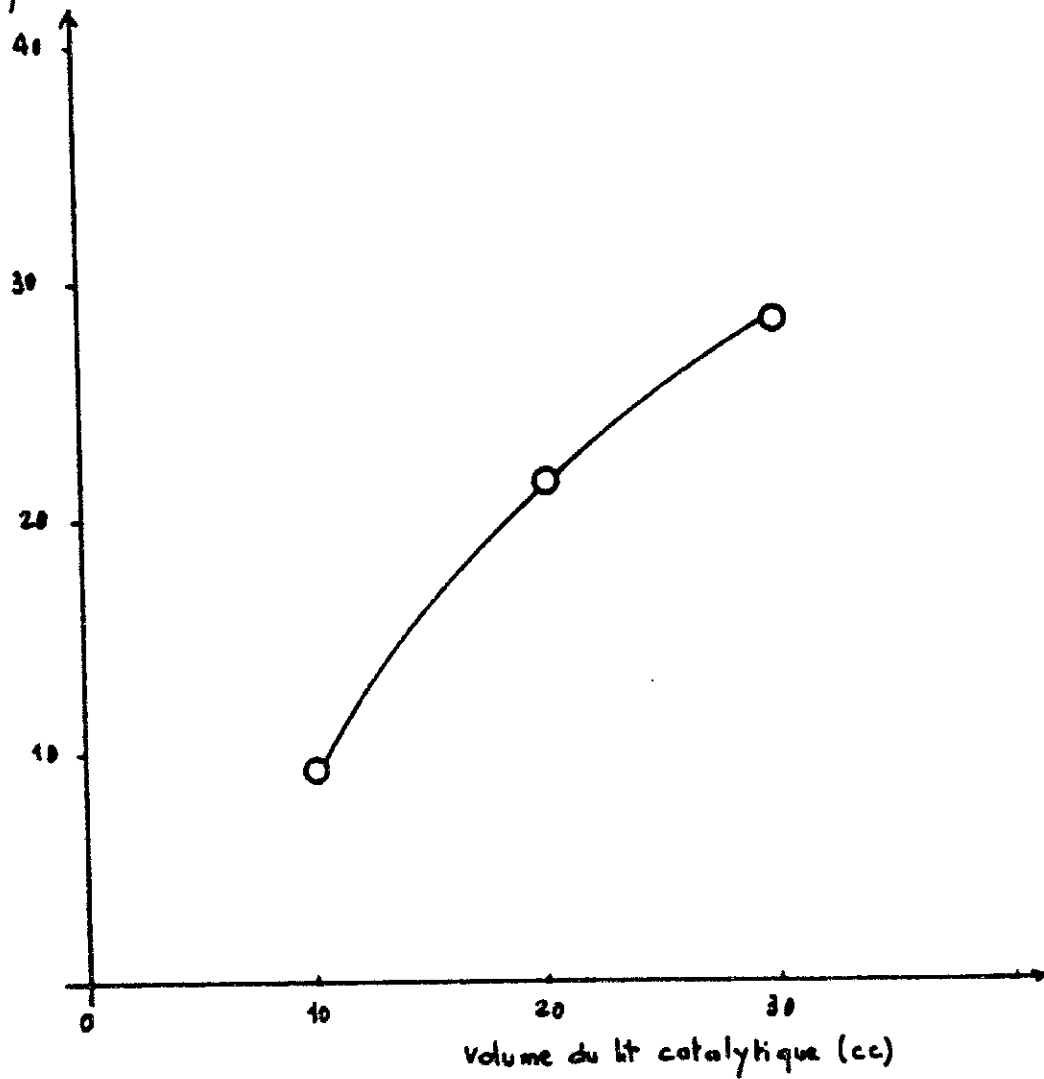


Fig 6.1.b expérience de diffusion extragranulaire.

6.2 CRACKING DES MOLECULES SONDES:

Une fraction pétrolière contient les trois familles d'hydrocarbures, à savoir les paraffines, les naphthènes et les aromatiques.

Dans le but d'avoir une idée sur l'activité de nos catalyseurs, nous avons opté pour trois molécules sondes, représentatives des trois familles: le n-nonane, le cumène et la décaline.

La conversion sera calculée en considérant la différence entre le % massique initial de l'hydrocarbure et le % massique après cracking.

Les % massiques seront déterminés par C.P.G (voir annexe 3)

6.2.1 CRACKING DU NONANE:

Nous procéderons à 500 °C et $VH=1 \text{ h}^{-1}$. Le volume de la charge est de 30cc ($n=1.4050$, $d=0.72$, $PA=72 \text{ }^\circ\text{C}$). La durée du cracking est de 15 mn.

Les résultats du cracking sont donnés dans le tableau 6.2

CATALYSEURS	Vl (cc)	Vg (l)	Mc (g)	n	d	PA
Ni	21.0	1.8	0.40	1.4142	0.7202	69
Cu	20.5	2.2	0.35	1.4033	0.7184	70

CATALYSEURS	% final	% conversion:	nombre de corps:
Ni	78.08	21.0	2.1
Cu	81.66	17.42	29

Tableau 6.2 Résultats:

Notons qu'initialement le % massique du nonane était de 99.08 %.
L'identification des différents constituants, issus des produits de cracking est donnée en annexe 4.1

Commentaire:

Nous observons que du point de vue conversion, le catalyseur Ni est plus actif que Cu. Cependant ce dernier donne un produit de cracking plus riche en constituants.

Le tableau 6.3 donne la composition en nombre de carbone, et aussi le caractère chimique en fonction du % massique relatif au produit. (O:oléfine, P:paraffine).

Catalyseurs	C5	C6	C7	C8	C9	C10	O	P
Ni (% massique)	2.019	7.948	1.079	0.207	0.238	7.631	9.851	8.586
Cu (% massique)	3.672	5.656	0.378	0.677	0.839	2.643	9.660	5.060

Tableau 6.3 Composition des produits de cracking:

Commentaire: (Voir fig 6.2)

En consultant le tableau 6.3, nous constatons que le cracking donne surtout des C5 et C6 à majorité oléfiniques. Nous pouvons supposer donc la présence de grandes proportions de butane et de propane dans les gaz. Nous constatons aussi un faible réarrangement du nonane sur les deux catalyseurs. une des réactions principales du cracking du nonane est:



△ Ni
○ E

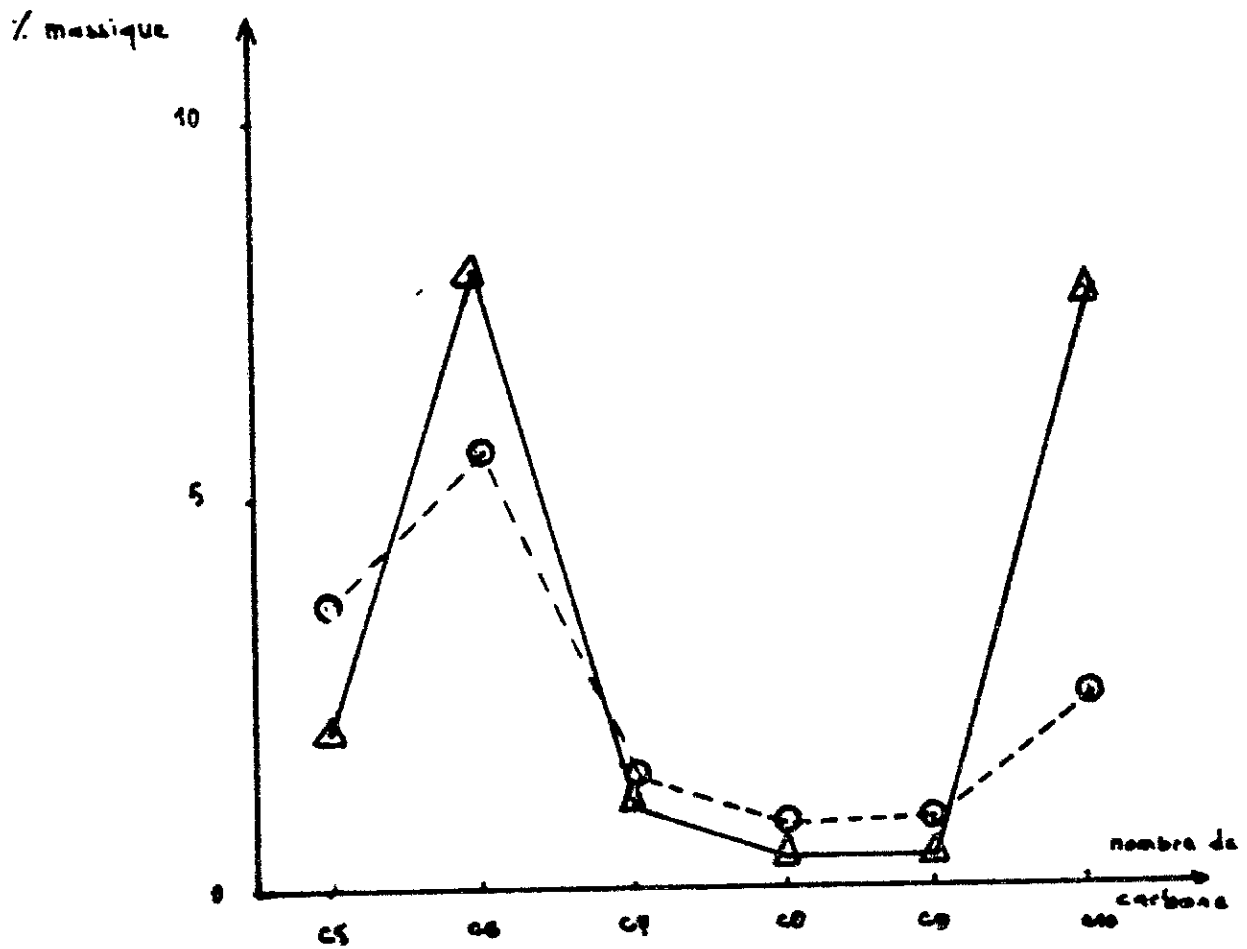


Fig 6.2 distribution des produits (de conversion) en fonction du nombre de carbones: pour le nonane.

Nous observons aussi que le catalyseur Ni donne beaucoup plus de C10 (paraffiniques) que Cu. Cette production de C10 laisse supposer l'existence de mécanismes radicalaires.

Soulignons aussi le fait que les deux catalyseurs Ni et Cu donnent sensiblement les mêmes % massiques de produits effectivement craqués (conversion - % en C9+ C10). Ces % sont respectivement 11.382 % pour le catalyseur Cu et 11.253 % Pour Ni.

6.2.2 CRACKING DU CUMENE:

Nous procéderons comme pour le nonane (500 °C, WH=1h⁻¹)

(n=1.4091, d=0.862, PA=22 °C)

Les résultats sont donnés dans le tableau 6.4 (voir aussi annexe 4.2).

Rappelons qu'initialement nous avions 99.5 % de cumène.

Catalyseurs	Vl (cc)	Vg (l)	Mc (g)	n	d	PA
Ni	21.5	204	0.51	1.4942	0.8584	16
Cu	22	2.1	0.45	1.4958	0.8532	19

Catalyseurs	% final	% conversion	Nombre de corps:
Ni	46.76	52.74	11
Cu	51.17	48.33	17

Tableau 6.4 Résultats:

Commentaire:

De même pour les nonane, nous constatons que la conversion est plus élevée

dans le cas du catalyseur Ni. Dans le même temps le catalyseur Cu donne un produit de cracking plus riche en constituants.

Le tableau 6.5 donne les composés majoritaires exprimés en % massique rapporté au produit.

catalyseurs	benzène	C10 aromatiques
Ni	33.64	7.93
Cu	27.95	4.07

Tableau 6.5 Composés majoritaires

Commentaire:

En consultant le tableau 6.5, nous observons une forte proportion de benzène. Cela laisse suggérer une désalkylation. La réaction principale devrait être la suivante:



Les produits gazeux devrait contenir une forte proportion en propène.

La présence de C10(aromatique) surtout dans le cas du catalyseur Ni laisse supposer d'autres réactions, notamment radicalaires.

6.23 CRACKING DE LA DECALINE:

Nous procéderons de même que précédemment. Nous sommes en présence des deux isomères de la décaline: trans-décaline (50.05 %) et cis-décaline (49.05 %). ($n=1.4753$, $d=0.87$, $PA=65^\circ\text{C}$).

Les résultats sont consignés dans le tableau 6.6

catalyseurs	V1 (cc)	Vg(l)	Mc(g)	n	d	PA
Ni	22.9	1.8	0.40	1.4802	0.8770	64
Cu	22.5	2.0	0.25	1.4742	0.8740	63

Tableau 6.6 Résultats:

La conversion est donnée dans le tableau 6.7 (voir aussi annexe 4.3).

Catalyseurs	trans décaline		Cis décaline	
	% final	% conversion	% final	% conversion
Ni	43.69	6.36	28.51	20.54
Cu	43.62	6.42	27.85	21.2

Tableau 6.7 Calcul de conversion:

Commentaire:

Nous constatons en premier lieu que les deux catalyseurs ont sensiblement la même activité vis à vis de la décaline (cis et trans). La conversion est de 27.62 % pour le catalyseur Cu et 25.9 % pour Ni.

Nous remarquons aussi, que la cis décaline s'est mieux transformée que la trans décaline. Cela est dû vraisemblablement à une adsorption plus aisée dans le cas de la cis décaline.

Le tableau 6.8 donne la composition (% massique) des produits de cracking en fonction du nombre de carbones:

catalyseurs (% en)	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Ni	3.349	5.154	1.612	11.935	0.905	1.288
Cu	5.066	6.183	1.823	10.579	0.835	2.204

Tableau 6.8: Composition des produits de cracking

Commentaire: (voir fig 6.3)

Nous constatons une forte proportion en C8, ce qui laisse supposer que les gaz présents seraient des C2.

De plus nous observons aussi une production en C5 et C6 appréciable, surtout dans le cas du catalyseur Cu.

Le tableau 6.9 donne le caractère chimique des produits de cracking:

catalyseurs (% en)	paraffines	oléfines	naphthéniques	aromatiques
Ni	4.05	11.64	4.88	4.09
Cu	5.09	12.66	4.19	5.15

Tableau 6.9 Caractère chimique des produits de cracking:

Commentaire:

Nous remarquons une forte présence d'oléfines, due probablement à une rupture du cycle saturé. Les oléfines proviennent aussi de la deshydrogénation des paraffines (C5 et C6 notamment).

L'aromatisation est aussi observée, mais à un pourcentage plus faible.

Enfin, nous constatons que globalement les deux catalyseurs ont une même activité, et une même sélectivité.

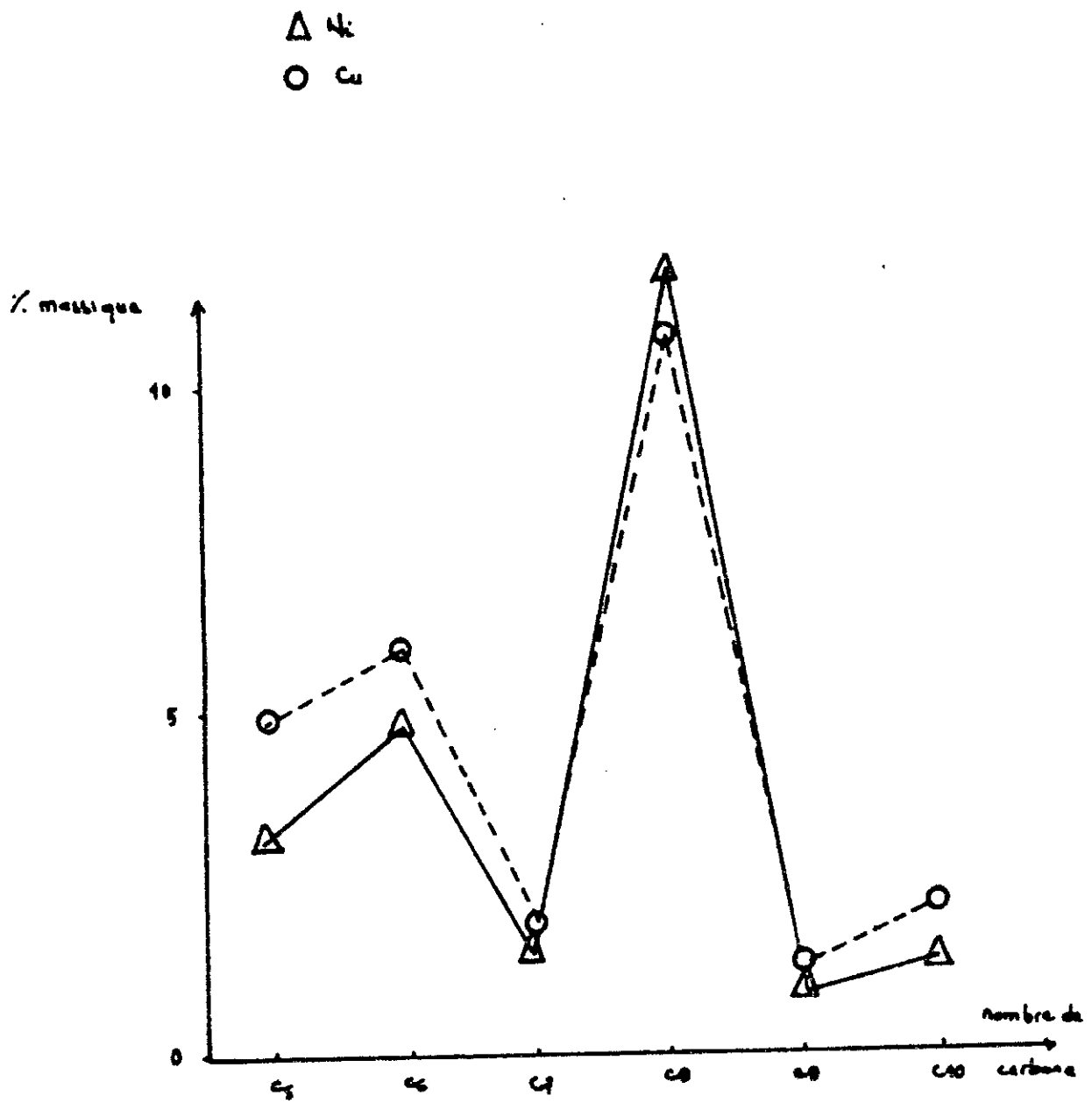


Fig 6.3 distribution des produits (de conversion) en fonction du nombre de carbone ; pour la dicaline.

6.3 CONCLUSION

Le cracking des molécules sondes a permis de comparer la réactivité des différentes familles d'hydrocarbures. La meilleure conversion a été obtenue avec la charge de cumène, suivie par la décaline, et enfin le nonane.

En ce qui concerne l'activité des catalyseurs, nous constatons que le catalyseur Ni donne de meilleures conversions. Néanmoins ce catalyseur favorise aussi la formation de molécules plus lourdes. Le catalyseur Cu donne des produits de cracking plus riches en constituants. De même que la sélectivité de ce dernier en C5 + C6 est légèrement plus importante que Ni.

7. LE CRACKING CATALYTIQUE: DU GAS OIL:

7.1 ANALYSE DE LA CHARGE ET CONDITIONS OPERATOIRES:

a- Analyse de la charge:

Après avoir travaillé avec des molécules sondes, nous avons testé les catalyseurs avec une charge de gasoil léger de HASSI MESSAOUD.

Les caractéristiques du gasoil sont les suivantes:

Point d'éclair=73	d=0.8354	% CA=26.36
point de trouble=-6	n=1.4664	% DN=64.64
point d'écoulement=-15	PA=80	% CP=9.19

Distillation A.S.T.M de la charge :PI=180 °C PF=365 °C

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
	70	75	80	85	90	93	95							
	310	316	325	338	353	360	363							

Tableau 7.1 Distillation A.S.T.M du gasoil:

b- choix des conditions opératoires:

Nous allons procéder à $W/H=1 \text{ h}^{-1}$ couramment employé. Nous travaillerons à des températures de 450, 500 et 550 °C.

Le volume du lit catalytique est fixé à 30 cc, la taille moyenne des grains de catalyseur étant de 1 cm.

Le volume de la charge est pris égal à 30 cc.

Notons enfin que la durée de cracking est d'environ 15 minutes.

Calcul de la conversions:

La conversion sera calculée en considérant tous les hydrocarbures qui éluent avant le n dodécane. Nous avons pris ce dernier pour le point final théorique des essences.

La conversion peut être calculée comme suit:

Conversion (% poids) = rendement en essence / charge + % gaz.

Le rendement en essence / charge est lui aussi calculé:

Rendement en essence / charge = rendement en essence / produit * % liquide.

Le rendement en essence / produit est calculé par C.P.G: le calcul se fait en sommant les pourcentages des aires relatifs aux corps sortant avant le C12 .

Les conditions d'analyse sont les mêmes que pour les molécules modèles, sauf pour la programmation de température qui devient de 45 à 200 °C à raison de 3 °C/mn. Dans ces conditions le temps de rétention du n C12 est de 21.53 mn.

7.2 TESTS CATALYTIQUES:

Dans le but de détecter l'apport éventuel des parois métalliques, ainsi que du support inerte, nous avons convenu de procéder aux tests catalytiques suivants: cracking avec réacteur vide, et cracking avec le support inerte.

Les résultats sont consignés dans le tableau 3.2:

	n	T(°C)	n	d	PA(°C)
charge	1		1.4664	0.8354	80
réacteur	2	425	1.4661	0.8335	78
a					
vide	3	500	1.4632	0.8301	76
réacteur	4	425	1.4673	0.8313	77
avec					
support inerte	5	500	1.4659	0.8283	70

Tableau 7.2 Tests catalytiques:

Commentaire:

En consultant le tableau 7.2, nous constatons que pour les lignes 2, 3 et 4 il n'y a pas eu de changements notables. Nous remarquons cependant une diminution de la densité et du point d'aniline (PA) pour la ligne 3, cela dénote un début de cracking thermique à 500 °C. Pour la ligne 5 une baisse sensible de la densité dénote un dégagement gazeux, de même que la diminution du point d'aniline indique la formation d'aromatiques.

7.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE:

Le WH est fixe à 1h. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau 7.3.

Catalyseurs	T (°C)	Vl (cc)	Vg(l)	Mc(g)	n	d	PA(°C)
Cu	450	22.5	1.8	0.8	1.4763	0.8243	76
	500	21.2	2.65	1.4	1.4813	0.8235	69
	550	18.4	4.35	1.0	1.4770	0.8224	66
Ni	450	22.0	1.55	1.0	1.4715	0.8186	75
	500	21.2	2.6	1.6	1.4733	0.8140	65
	550	19.0	4.15	1.1	1.4740	0.8242	61

Tableau 7.3 Résultats:

Le bilan de matière est donné dans le tableau 7.4 (voir annexe 6 pour l'exemple de calcul). Tous les pourcentages sont massiques.

catalyseurs	T(°C)	%liq	%gaz	%coke	rd ess/pdt	rd ess/ch	conversion
Cu	450	74.0	9.66	3.19	64.84	47.98	57.64
	500	69.72	14.12	5.59	73.19	51.03	65.15
	550	60.38	23.4	3.99	71.89	43.4	66.8
Ni	450	71.84	8.32	3.99	66.93	48.08	56.4
	500	68.43	13.89	6.38	79.95	54.71	68.6
	550	62.5	22.28	4.39	78.76	49.22	71.5

Tableau 7.4 Calculs:

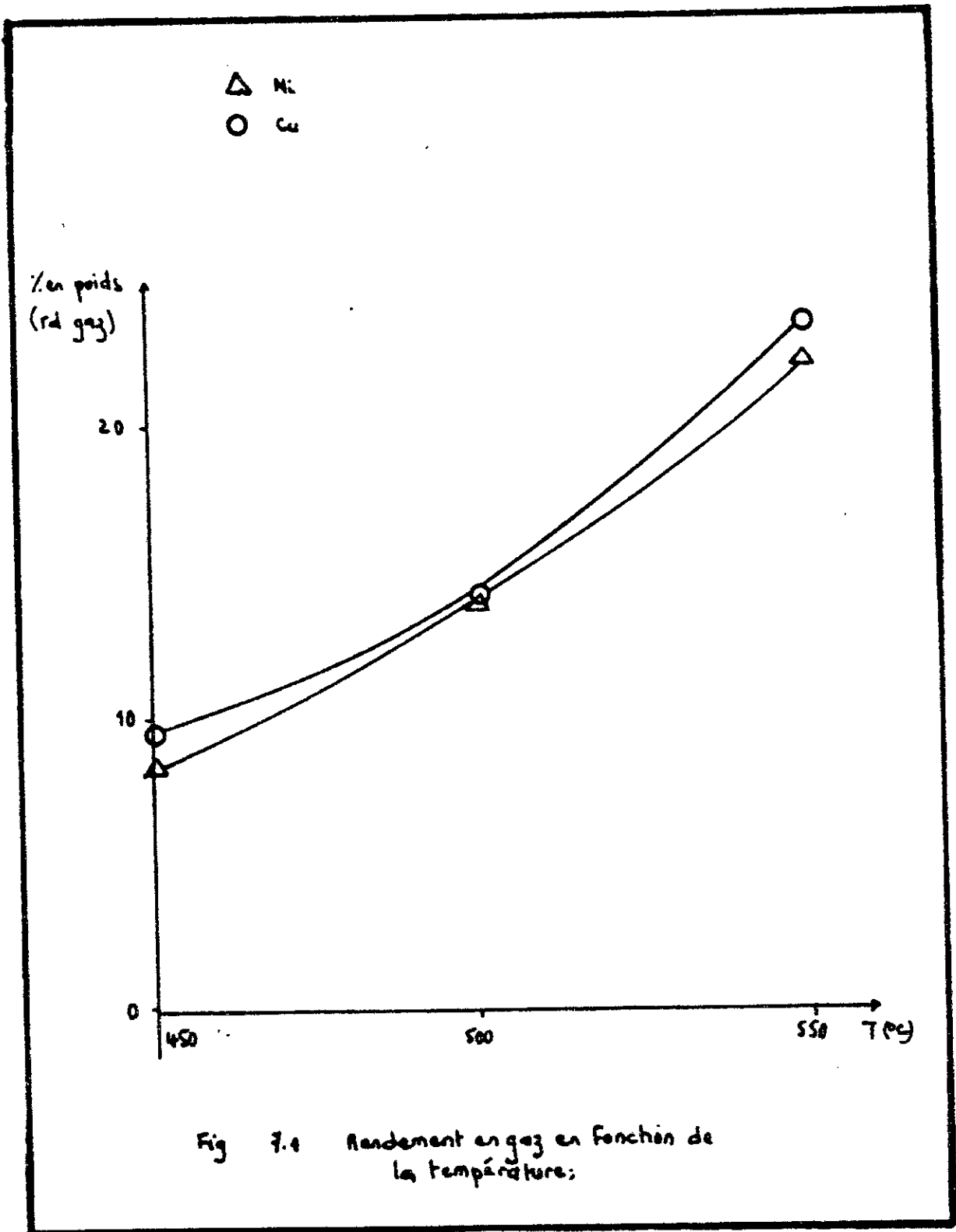
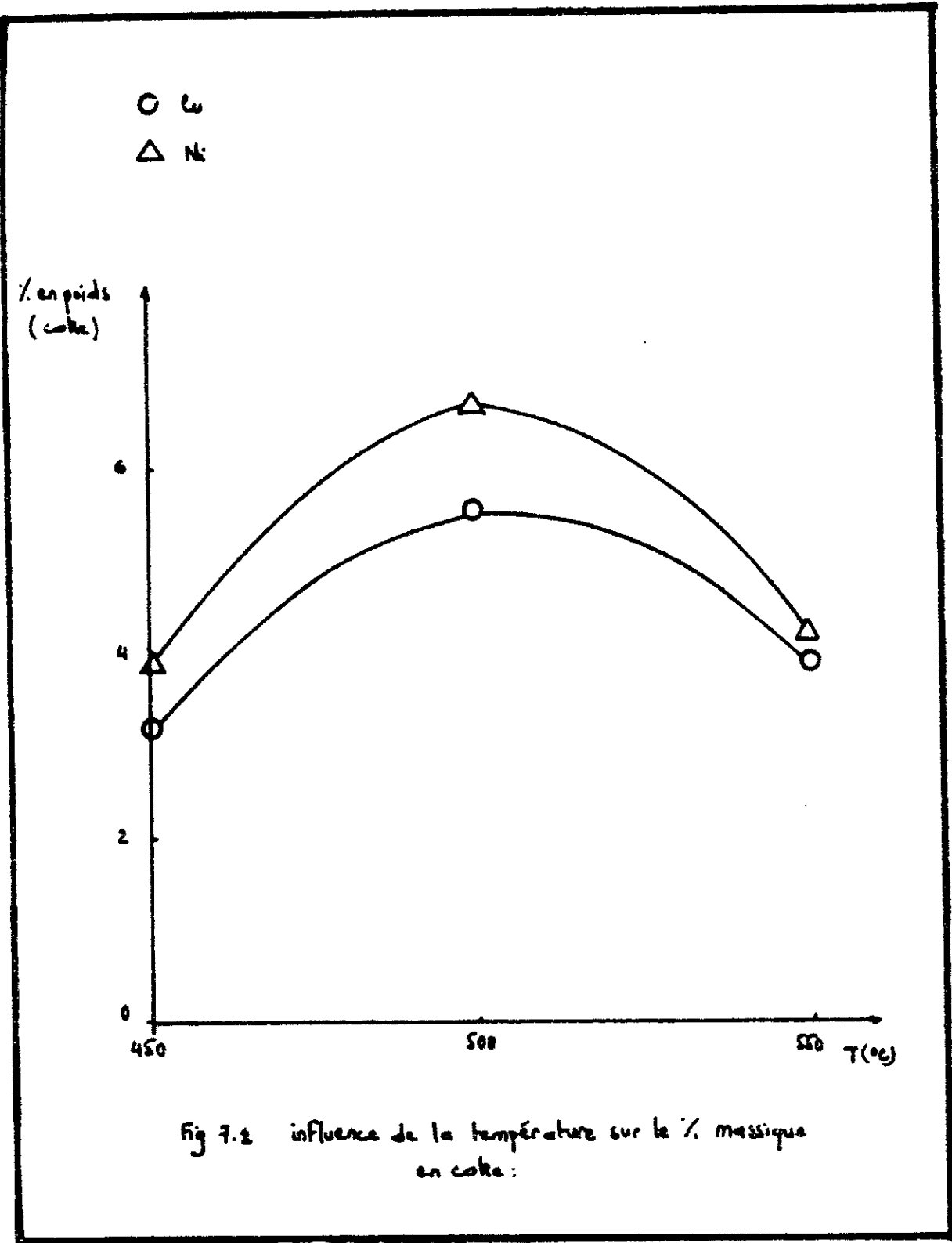


Fig 7.4 Rendement en gaz en fonction de la température;



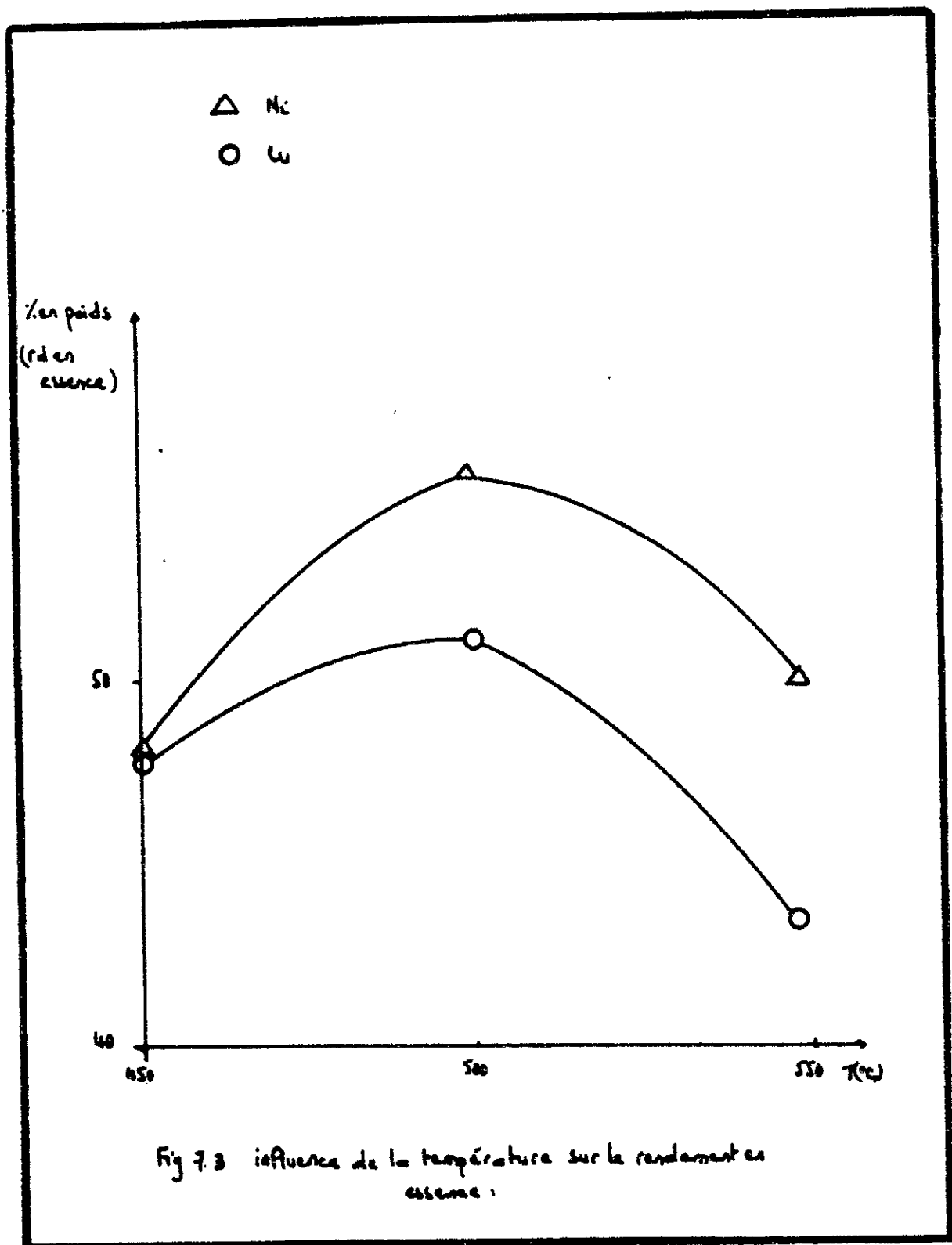


Fig 7.3 influence de la température sur le rendement en essence :

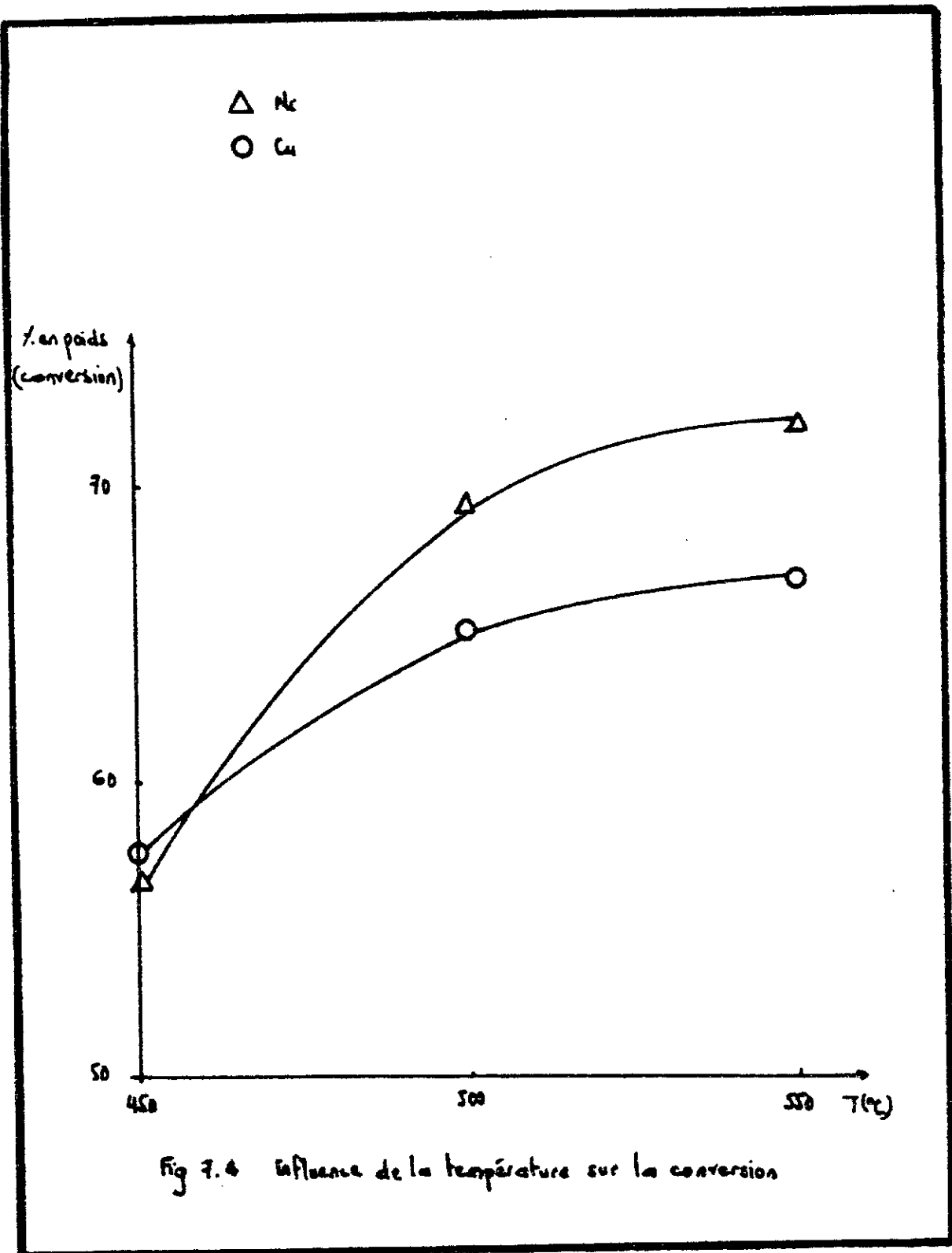


Fig 7.4 Influence de la température sur la conversion

Commentaires:

a- Zen gaz (voir fig 7.1):

Nous observons qu'une élévation de température favorise la production de gaz. ce dernier est aussi obtenu par cracking secondaire des essences.

Nous avons déterminé pour un exemple (voir annexe 5) la composition du gaz. Les composés majoritaires sont le butane, puis l'éthylène et l'éthane. Signalons enfin que le catalyseur Cu donne plus de gaz que Ni

b- X en coke (voir fig 7.2):

En ce qui concerne la formation de coke, l'élévation de température favorise son apparition jusqu'à 500 °C, puis la production de coke diminue avec l'augmentation de la température. Cela est expliqué par la formation de gaz à hautes températures, ce qui empêche le dépôt de coke, r.a. tant par la saturation des sites du catalyseur.

c- Le rendement en essence /charge (voir fig 7.3):

Le même phénomène décrit pour le coke est observé. A savoir que le rendement en essence augmente jusqu'à 500 °C puis décroît. Cette diminution est due à un cracking secondaire favorisant la production des gaz.

Notons que le catalyseur Ni donne de meilleurs rendements en essences.

d- La conversion (voir fig 7.4):

Finalement, pour la conversion nous observons son augmentation avec la température. Le catalyseur Ni donne de meilleures conversions.

7.4 ANALYSE PAR GC/MS DES PRODUITS DE CRACKING:

conditions d'analyse par GC/MS:

(C.P.G couplée a la spectrométrie de masse.)

chromatographe: HP 5890 série 2.

détecteur de masse : HP 5371 A MSD

colonne: OV 101 (25 m)

gaz vecteur: hélium (0.5 ml/min)

T détecteur: 350 °C

T injection: 300 °C

T colonne : de 45 à 200 °C 3° C/mn.

volume injecté: 0.1 µl

Nous allons analyser les produits ayant donné un meilleur rendement en essence, c'est à dire à 500 °C.

Analyse par GC / MS de la charge: Gasoil léger.

N	constituants:	% massiques:	n carbone:	natures:
1	ethyl benzène	0.548	C8	A
2	benzène 1. ethyl 2 méthyl	0.965	C9	A
3	2.4.6 Triméthyl octane	0.689	C11	P
4	2.5 diméthyl undécane	1.271	C13	P
5	décane 6 ethyl 2 méthyl	2.110	C13	P
6	undécane 4.6 diméthyl	0.677	C13	P
7	2 méthyl naphthalène	1.203	C11	A
8	2.6.7 triméthyl décane	0.899	C13	P
9	1 h indène ethylène	0.949		N
10	pentadécane	4.333	C15	P
11	cyclohexy dodécane	0.946		N
12	cyclohexane propènyl	0.775	C9	N
13	tetradécane 6.9 diméthyl	0.717	C16	P
14	naphthalène 1.7 diméthyl	0.821	C12	A
15	naphthalène 2.7 diméthyl	0.948	C12	A
16	dodécane 2.6.1 triméthyl	1.776	C15	P
17	naphthalène 2.6 diméthyl	2.216	C12	A
18	naphthalène 2.3 diméthyl	1.477	C12	A
19	3 méthyl pentadécane	6.989	C16	P
20	naphthalène 1.5 diméthyl	1.135	C12	A
21	cyclopentane 1 ethyl 3 méthyl	0.693	C8	N
22	benzène 1 méthyl	1.128	C7	A
23	undécane cyclohexyl	0.418	C17	
24	dodécane triméthyl 2.7.1	2.429	C15	P

N	constituants:	Z massiques	N C	natures:
25	dodécane triméthyl 2.7.1	2.429	C15	P
26	1.4.5 triethyl naphthalène	0.736	C13	A
27	naphthalène 2(méthyl ethyl)	0.607	C13	A
28	1.4.6 triméthyl naphthalène	1.325	C13	A
29	6 méthyl pentadécane	1.310	C16	P
30	2.3.6 triméthyl naphthalène	7.910	C13	A
31	1.3.6 triethyl naphthalène	0.866	C13	A
32	triméthyl naphthalène	1.029	C13	A
33	cyclopentane 1 méthyl 3.1 méthyl ethyl	0.849	C9	N
34	dérivé du naphthalène	0.528	C9	N
35	3 méthyl hexadécane	0.639	C17	P
36	naphthalène 1.2 diethyl	0.637	C14	A
37	dérivé naphénique	0.747		N
38	dodécane 2 méthyl 6 propyl	6.976	C16	P
39	naphthalène 1 méthyl 7(1 ethyl méthyl)	1.062	C14	A
40	dérivé paraffinique	0.744		P
41	cyclohexane hexyl	0.575	C12	N
42	naphthalène 1 (1.1 diméthyl ethyl)	2.409	C14	A
43	8 méthyl heptadécane	6.131	C18	P
44	2.6.10.14 tetraméthyl hexadécane	5.391	C20	P
45	tetraméthyl hexadécane	1.851	C20	P
46	phénanthrène 1 méthyl	0.588	C14	A
47	5 méthyl octadécane	4.018	C19	P
48	phénanthrène 2.3 diméthyl	0.782	C15	A
49	heptadécane 2.6 diméthyl	3.698	C19	P

N	constituants:	Z massiques	N	natures:
50	phénanthrène 2.3.5 triméthyl	3.079	C16	A
51	10 méthyl cosane	2.038	C21	P
52	3 méthyl cosane	1.688	C21	P
53	8 hexylhexadécane	1.108	C22	P
54	3 hexylhexadécane	0.990	C22	P

Analyse de la charge: produit de cracking catalyseur Cu

Les constituants les plus probables:

N	Constituants:	Massiques	n:C	natures:
1	cyclopropane 1.2 diméthyl	0.46	C5	N
2	pentène	2.766	C5	O
3	pentane	0.723	C5	P
4	1 pentène 2 méthyl	0.290	C6	O
5	1 pentène 3 méthyl	3.394	C6	O
6	1 3 5 hexadien 5 yne	4.376	C6	O
7	heptène	3.388	C7	O
8	dérivé naphténiqne	0.971	C7	N
9	benzène méthyl	6.317	C7	A
10	2 octène	0.944	C8	O
11	benzène ethyl	2.175	C8	A
12	benzène 1 4 diméthyl	6.548	C8	A
13	benzène 1 2 diméthyl	3.018	C8	A
14	décane 2 5 6 triméthyl	0.326	C13	P
15	benzène 1 ethyl 2 méthyl	3.411	C9	A
16	benzène 1 2 3 triméthyl	0.444	C9	A
17	benzène 1 3 5 triméthyl	1.069	C9	A
18	benzène 1 ethyl 2 méthyl	0.759	C9	A
19	benzène 1 ethyl 4 méthyl	0.427	C9	A
20	benzène 1 2 3 triméthyl	4.808	C9	A
21	benzène 1 ethyl 2 méthyl	0.727	C9	A
22	benzène 1 2 3 triméthyl	0.616	C9	A
23	benzène 1 ethyl 3 méthyl	0.526	C9	A

N	Constituants:	Z massiques	N:C	natures:
24	benzène 1 ethenyl	0.648	C9	A
25	benzène 1.2 propadienyl	0.687	C9	A
26	benzène 1 méthyl 3 propyl	0.744	C10	A
27	benzène 1 méthyl 2 propyl	0.765	C10	A
28	benzène 2 ethyl 1.4 diméthyl	1.232	C10	A
29	benzène méthyl (1 méthyl ethyl)	1.898	C10	A
30	benzène méthyl (1 méthyl ethyl)	1.380	C10	A
31	benzène 2 ethyl 1 4 diméthyl	0.220	C10	A
32	benzène 1.2.3.5 tetraméthyl	0.255	C10	A
33	benzène 1.2.3.6 tetraméthyl	0.746	C10	A
34	benzène (1 méthyl 2 cyclopropen-10. yl)	0.934	C10	A
35	1 h indène 3 méthyl	1.300	C10	D
36	1 h indène 3 méthyl	0.946	C10	D
37	benzène (1 méthyl 2 cyclopropen-1-yl)	1.432	C10	A
38	1 h indène 1 ethylidène	0.907	C11	D
39	naphtalène 2 méthyl	0.190	C11	A
40	naphtalène 1 méthyl	0.518	C11	A
41	naphtalène 1.5 diméthyl	1.484	C12	A
42	naphtalène 1.7 diméthyl	1.735	C12	A
43	naphtalène 1.6 diméthyl	0.881	C12	A
44	nonane 3 méthyl 5 propyl	1.239	C13	P
45	naphtalène 1.4.6 triméthyl	2.723	C13	A
46	pentadécane	3.009	C15	P
47	naphtalène 1.4.6 triméthyl	1.400	C13	A
48	naphtalène 1.3.6 triméthyl	0.725	C13	A

N	Constituants	% massiques:	N:C	Natures:
23	benzène 4 ethyl 1.2 diméthyl	1.400	C10	A
24	benzène 2 ethyl 1.4 diméthyl	1.550	C10	A
25	naphthalène	1.672	C10	A
26	naphthalène 1 (2 propenyl méthyl)	4.998	C14	O
27	naphthalène 1 méthyl	2.932	C11	A
28	tridécane	2.054	C13	P
29	naphthalène 2.7 diméthyl	2.514	C12	A
30	naphthalène 1.5 diméthyl	1.821	C12	A
31	naphthalène 2.6 diméthyl	3.975	C12	A
32	naphthalène 1.7 diméthyl	2.460	C12	A
33	nonane 3 méthyl 5 propyl	2.274	C13	P
34	naphthalène 2 (1 ethyl méthyl)	1.978	C13	A
35	dérivé oléfinique	1.581		O
36	nonadécane	2.740	C19	P
37	tridécane hexyl.7	1.818	C19	P
38	heptacosane	5.115	C27	P

Commentaires:

Après avoir identifié par GC/MS les constituants les plus probables, pour la charge (gasoil léger), de même que pour les produits de cracking. Le tableau 7.7 donne la composition de ces produits.

	gasoil	produit (Cu)	produit (Ni)
% aromatiques	26.362	58.5	63.21
% paraffines	64.644	17.664	18.10
% naphènes	9.194	1.452	1.15
% oléfines	0	22.351	17.121
total	100.0	99.967	99.581

Tableau 7.7 Composition des produits:

La charge de gasoil qui est de nature paraffinique a donné par cracking sur le catalyseur Ni un pourcentage en aromatiques plus élevé que sur Cu. Dans le même temps le pourcentage en oléfines est plus élevé sur le catalyseur Cu. Ce catalyseur favorise donc la deshydrogénation. Signalons enfin la faible production de naphènes. Nous remarquons aussi que le catalyseur Cu donne beaucoup plus de constituants que Ni.

7.5 EXPLOITATION DES RESULTATS:

1- calcul du nombre d'octane (NO):

Le NO est l'une des caractéristiques les plus importantes dans une essence. Nous nous proposons donc de le calculer pour les produits de cracking obtenus. Le calcul est fait en considérant les indices individuels (NO_i) des constituants éluant avant le n C12 .

En supposant que le NO est une propriété additive, nous pouvons écrire:

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

Où v_i = % en volume de constituant $i = x_i/d_i$
 x_i = % en masse et d_i = densité.

Les constituants sont donnés dans l'analyse par GC/MS

a- Résultats pour le catalyseur Ni:

n	d _i	x _i	v _i	NO _i	v _i NO _i
1	0.6557	0.486	0.741	90	66.7
2	0.6557	0.651	0.993	90	89.37
3	0.6910	0.865	1.252	98	122.696
4	0.6910	2.177	3.15	98	308.7
5	0.678	1.147	1.691	82	138.66
6	0.7101	0.545	0.767	82	62.89
7	0.691	1.001	1.643	98	161.01
8	0.691	0.388	0.561	98	54.97
9	0.86	3.739	4.347	118	512.95
10	0.6915	2.918	4.22	75	316.5

n	di	xi	vi	NOi	VI NOi
11	0.6557	0.486	0.741	90	66.7
12	0.6557	0.651	0.993	90	89.37
13	0.691	0.865	1.252	98	122.696
14	0.691	2.177	3.15	98	308.7
15	0.678	1.147	1.691	82	138.66
16	0.7101	0.545	0.767	82	62.89
17	0.691	1.001	1.643	98	161.01
18	0.86	0.388	0.561	98	57.97
19	0.6915	3.739	4.347	118	512.95
20	0.6915	2.918	4.22	75	316.5
21	0.6915	1.042	1.506	75	112.95
22	0.865	1.027	1.485	75	111.375
23	0.8717	9.278	10.726	112	1201.3
24	0.8717	2.435	2.8	107	299.6
25	0.89	8.555	9.814	107	1050.01
26	0.89	3.579	4.021	90	361.89
27	0.89	3.415	3.837	90	345.33
28	0.89	1.428	1.604	90	144.36
29	0.89	1.479	1.661	90	149.49
30	0.89	1.278	1.436	90	129.24
31	0.89	5.819	6.538	90	588.42
32	0.89	1.769	1.987	90	178.83
33	0.89	1.4	1.573	90	141.57
34	0.89	1.55	1.741	90	156.69

Nous trouvons NO=96.98

b- résultats pour le catalyseur Cu:

n	dc	xi	vi	NDi	ViNDi
1	0.6557	0.46	0.701	90	63.09
2	0.6557	2.765	4.217	90	379.53
3	0.6557	0.723	1.103	90	99.27
4	0.6910	0.29	0.42	98	41.16
5	0.691	3.394	4.912	98	481.376
6	0.691	1.498	2.168	98	212.464
7	0.691	4.376	6.333	98	620.634
8	0.6915	3.368	4.87	75	365.25
9	0.6915	0.972	1.406	75	105.45
10	0.8717	6.317	7.303	107	781.421
11	0.8717	0.944	1.365	73	99.645
12	0.8717	2.175	2.495	107	266.965
13	0.8912	6.548	7.512	107	803.784
14	0.89	3.018	3.452	107	370.434
15	0.89	0.326	0.366	90	32.94
16	0.89	3.411	3.832	90	344.88
17	0.89	0.444	0.499	90	44.91
18	0.89	1.069	1.201	90	108.09
19	0.89	0.759	1.853	90	76.77
20	0.89	0.427	0.48	90	43.2
21	0.89	4.809	5.403	90	486.27

N	di	xi	vi	NDi	Vi NDi
22	0.89	0.727	0.817	90	73.53
23	0.89	0.616	0.692	90	62.28
24	0.89	0.526	0.591	90	53.19
25	0.89	0.648	0.728	90	65.52
26	0.89	0.687	0.772	90	69.48
27	0.89	0.744	0.836	90	75.24
28	0.89	0.765	0.859	90	77.31
29	0.89	1.232	1.384	90	124.56
30	0.89	1.898	2.132	90	191.88
31	0.89	1.380	1.56	90	139.5
32	0.89	0.22	0.247	90	22.23
33	0.89	0.255	0.286	90	25.74
34	0.89	0.746	0.838	90	75.42
35	0.89	0.934	1.049	90	94.41
36	0.79	1.300	1.645	90	148.05
37	0.79	0.946	1.2	90	148
38	0.89	1.432	1.609	90	144.81

Le ND= 94.43

Nous constatons que pour les deux catalyseurs, les produits de cracking présentent des ND élevés, ce qui est prévisible vu qu'ils présentent une teneur en oléfines et aromatiques très élevée.

2- Evolution du taux $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de l'activité:

Le caractère acide dans le catalyseur de cracking est fondamental, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ peut nous renseigner sur cette acidité. Nous avons donc essayé de comparer nos résultats à ceux de MANA.M [30] notamment qui a travaillé sur le même gasoil à $\text{WH} = 1\text{h}^{-1}$. Son catalyseur optimal est une bentonite activée chimiquement (20% HCl), notée K20. Le tableau 7.9 donne cette comparaison:

Catalyseurs	K20	K20	Ni	Cu
T (°C)	475	525	500	500
activité (ramenée au g)	7.69	9.61	4.76	4.44
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.75	3.75	16.07	16.07

Fig 7.8 Comparaison des résultats:

Commentaire:

Nous constatons que malgré les conditions différentes, nous observons une diminution de l'activité avec l'élévation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Donc ce rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ influe sur l'activité.

CONCLUSION

Nous nous sommes proposé dans le présent travail d'élaborer des masses catalytiques à base de kieselgühr. Cet objectif a été atteint en ajoutant une quantité bien déterminée de bentonite, celle ci a agit comme liant. L'imprégnation par des sels de métaux a été effectuée. Nous avons constaté une meilleure fixation dans le cas du cuivre. La mesure des aires spécifiques a donné de bons résultats pour les deux catalyseurs.

Après la remise en marche de l'appareillage, des tests de cracking ont été faits préalablement sur des molécules modèles: le nonane (paraffine), le cumène (aromatique), et la décaline (naphtène). Le cumène s'est mieux craqué, le groupement alkyl s'étant détaché facilement du cycle. Dans l'ordre de réactivité vient ensuite la décaline, notons que la cis-décaline s'est mieux transformée que la trans-décaline. Cela vraisemblablement parce que la configuration cis s'adsorbe plus aisément. Enfin le nonane qui est moins bien craqué. Son cracking a surtout donné des C5 et C6 ce qui laisse suggérer une rupture des liaisons C-C internes. Du point de vue activité, le catalyseur Ni s'est relativement mieux comporté dans le cas du cumène et celui de nonane. Par contre les deux catalyseurs présentent une activité sensiblement égale pour la décaline. Notons aussi que le catalyseur Cu présente un nombre de constituants plus élevé.

Pour ce qui est du cracking du gasoil, nous avons remarqué que l'augmentation de la température avait un effet positif sur la conversion, et le rendement en gaz. Le rendement en essence augmente jusqu'à 500 °C puis décroît, cela est dû au cracking secondaire qui favorise la production de gaz.

Le catalyseur Ni s'est révélé plus actif, tandis que le catalyseur Cu a donné plus de constituants. Notons que les produits de cracking présentaient des indices d'octane appréciables, cela est justifié par leur forte teneur en aromatiques et oléfines.

Les problèmes diffusionnels ont été abordés au cours de ce travail, nous avons constaté que l'augmentation du volume du lit catalytique a entraîné celle de la conversion. L'expérience de diffusion intragranulaire ne nous permet pas de conclure.

Une voie de continuation serait d'aborder les problèmes diffusionnels avec un réacteur plus petit. Cela permettrait d'avoir une idée sur les paramètres cinétiques.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] GERMAIN J.E. catalyse de contact J 1100,
Techniques de l'ingénieur.
- [2] CLAUDEL B. La catalyse au laboratoire et dans l'industrie,
MASSON (1967), PARIS.
- [3] RASEEV S. Raffinage du pétrole
IPCG - UNESCO (1969), BUCAREST.
- [4] CHITOUR SE chimie des surfaces, introduction à la catalyse,
OPU (1984), ALGER.
- [5] CHITOUR SE Raffinage du pétrole,
OPU (1983), ALGER.
- [6] WITNIER P. Raffinage et génie chimique, tome 1,
Technip (1972), PARIS.
- [7] GERMAIN J.E. catalysis conversion of hydrocarbons,
Academic Press (1969), LONDON.
- [8] NORMAND X. leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du
pétrole tome 1, Technip (1977), PARIS.
- [9] ROCHFORT A et LE FELTIER F. Revue I.F.P
Mars - Avril, (1991)
- [10] MARCILLY.C. et FRANCK J.P. Revue I.F.P
Mai - Juin, (1994)
- [11] CARATINI R. Encyclopédie BORDAS vol 15 : (1973), PARIS.
- [12] ENCYCLOPÉDIE LAROUSSE (3 volumes).

- [13] LUCAS. G. Les roches sédimentaires JOHN (1976), PARIS.
- [14] VILLERMAUX J. Génie de la réaction chimique
Tec et Doc (1985), PARIS.
- [15] DECROOCQ J. Le craquage catalytique des coupes lourdes,
Technip, (1970), PARIS.
- [16] HOUGEN O.A. chemical process principles tome 3
J. WILEY (1964), NEWYORK.
- [17] LE PAGE J.F. catalyse de contact Technip (1970), PARIS.
- [18] MELIK. B. catalyse par les métaux CNRS (1984), PARIS.
- [19] LEVEBRE G. chimie des hydrocarbures Technip (1970), PARIS.
- [20] ETTEL. W. Silicate sciences Academic Press (1964), London.
- [21] HORAK. J. conception des réacteurs chimiques industriels,
Eyrolles (1984), PARIS.
- [22] BOUDART M. cinétique des réactions en catalyse hétérogène,
Masson (1982), PARIS.
- [23] MOUKHELENOV I. Principes de la technologie chimique.
Mir (1983), MOSCOW.
- [24] CHITOUR S.E. corrélations sur le pétrole brut, OPU (1988), Alger.
- [25] MARCILLY C. Revue IFP Juillet - Août (1987).
- [26] MARCILLY C. Revue I.F.P septembre - octobre (1988).
- [27] NICAUD J. Revue I.F.P Mai - Juin (1989).
- [28] ISAAFI R. MAGISTERE E.N.P (1990).
- [29] DENINE B. MAGISTERE E.N.P (1991).
- [30] MAMA.H. MAGISTERE E.N.P (1991).

- [31] SAOUDI M. & HOUARI. B P. F. E ENP (1991).
- [32] MESSEKATI S. P. F. E ENP (1990).
- [33] DJELLALI M & LABIOD M. P. F. E ENP (1988).
- [34] ARIFI. B & BENINE. B. P. F. E ENP (1987).

ANNEXE 1 :

1.1 Exemple de calcul du taux $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$:

Pour le support de composition : 40 % kieselgühr et 60 % bentonite

$$\% \text{SiO}_2 = 0.60 \times 65.20 + 0.40 \times 58.52 = 62.53$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.60 \times 17.25 + 0.40 \times 2.65 = 11.41$$

$$\text{d'où : } \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{62.53}{11.41} = 5.48$$

1.2 Essais pour déterminer la composition optimale :

Essai 1 : 90 g de kieselgühr + 10 g de bentonite

Très bonne mise en forme.

Essai 2 : 95 g de kieselgühr + 5 g de bentonite

mise en forme moyenne.

Essai 3 : 94 g de kieselgühr + 6 g de bentonite

mise en forme moyenne.

Essai 4 : 93 g de kieselgühr + 7 g de bentonite

bonne mise en forme.

1.3 Exemple pour la détermination de la masse de sel :

Pour obtenir 10 g de cuivre, nous devons utiliser M , M étant

la masse de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

$$M = \frac{241.60 \times 10}{63.54} = 38.02 \text{ g de sel à utiliser.}$$

1.4 Analyse colorimétrique:

Nous avons utilisé un colorimètre de type OGAWA SEIKI model F01.

Le filtre est de longueur d'onde 660 nm.

L'étalonnage a donné les résultats suivants:

C (g/250 cc)	5	2.5	1.67	1.25	1	0.83	0.71
%T							
Ni	13.5	31	42	49	55	61	64
Cu	40.5	57.6	67.5	73.2	78	81	81.4

1.5 Résultats de l'imprégnation:

Nous avons effectué l'analyse des différents filtrats par colorimétrie.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant. Nous avons obtenu la

masse de métal restée dans le filtrat, en nous servant de la courbe

d'étalonnage. La masse déposée est égale à la masse initiale (5g)

moins la masse restée dans le filtrat.

Nombre de jours d'agitation		0.4	1	2	3	4
/T	Ni	42	44	48	52	53
	Cu	18	34	40	43	48
masses restées (g/250cc)	Ni	4.37	3.93	3.40	3.05	2.95
	Cu	3.63	2.23	1.83	1.63	1.30
masses imprégnées (g/250cc)	Ni	0.63	1.07	1.60	1.95	2.05
	Cu	1.37	2.77	3.17	3.37	3.70

ANNEXE 2 :

La théorie de BRUNAUER, EMMET et TELLER :

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

$$\frac{P}{V_{adm}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

où V_m est le volume adsorbé correspondant à la formation d'une monocouche (exprimé en cc/g à T.P.N.).

V_{adm} est le volume adsorbé à la pression P (exprimé en cc/g à T.P.N.).

P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'expérience.

C est une constante caractéristique du couple adsorbant-adsorbant liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction de l'adsorbant.

Le tracé de $\frac{P}{V_{adm}(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ est une droite de pente

$\frac{C-1}{V_m \cdot C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m \cdot C}$, d'où on peut déterminer V_m et C .

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

$$S (\text{m}^2/\text{g}) = \sigma \cdot N \cdot \frac{V_a}{V_m} \quad (2)$$

où σ est l'aire de la section moyenne de la molécule adsorbée (en Å^2)

N est le nombre d'AVOGADRO.

V_m est le volume molaire (22400 cc à T.P.N.).

On opère généralement avec l'azote comme adsorbant (c'est notre cas)
à sa température normale d'ébullition soit 77 K.

($\sigma_{N_2} = 16 \text{ \AA}^2$ à 77 K).

Le domaine de validité de la transformation B.E.T est limité aux valeurs
de $\frac{P}{P_0}$ allant de 0.05 à 0.35, et une définition de celle-ci nécessite au
moins trois points.

Nos mesures ont été effectuées au Laboratoire de chimie-physique du
solide à l'U.S.T.H.B, sur un appareil de type MICROMETRIE 1.

ANNEXE 3.

a. Conditions opératoires C.P.G :

chromatographe : PYE UNICAM 304 .

détecteur : à ionisation de flamme .

colonne : OV (101) capillaire (25 m).

gaz vecteur : azote .

T détecteur : 350 °C

T injection : 300 °C

T colonne : de 45 - 150 °C (2°C/mm) .

Volume injecté : 1 µl .

b. Etalonnage, méthode de KOVATZ :

n paraffines	tr (mn)	Intr	T ébullition (°C)
n C ₆	2.73	1.00	69
n C ₈	7.49	2.01	125.6
n C ₁₀	19.11	2.95	174
n C ₁₂	33.56	3.51	216.3

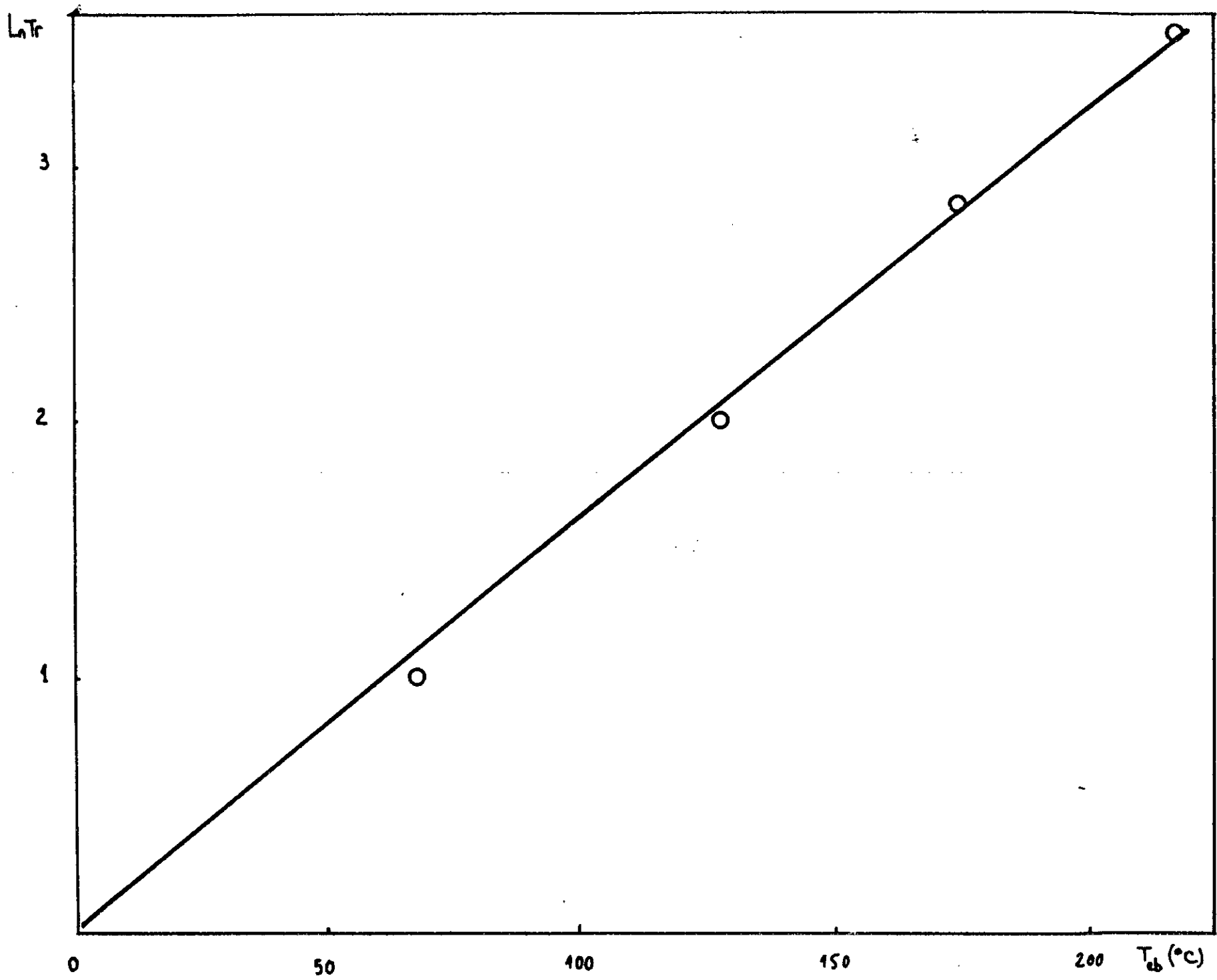


Fig. courbe d'étalonnage de KOVATS:

ANNEXE 4 :

L'identification des constituants issus du cracking du nonane, du cumène, et de la décaline (sous la température 500°C et le $\text{VH} = 1 \text{ hr}$) est donnée dans les tableaux suivants.

L'identification a été faite par la méthode de KOVATZ.

ANNEXE 4.1 : Identification des produits de cracking du nonane.

ANNEXE 4.2 : Identification des produits de cracking du cumène.

ANNEXE 4.3 : Identification des produits de cracking de la décaline.

N° du pic	I _r	ln I _r	T _{éb} (°C) Kovats	% massiques		constituants possibles	T _{éb} (°C)	nombre de carbones	nature du amys	observations
				Cu	Ni					
1	1.62	0.482	30	0.304	0.338	1. pentène	30	5	0	
2	1.73	0.548	34	0.731	0.585	2 méthyl -4,3 butadiène	34	5	0	
3	1.77	0.571	36	0.942	0.491	trans - 2 - pentène	36	5	0	
4	1.99	0.680	42	0.764	0.432	1 trans 3 butadiène 3,3 diméthyl -1- butène	42.02 41.47		0	
5	2.07	0.728	46	0.781	0.856	1,2 pentadiène	44.85	5	0	
6	2.43	0.756	47	1.785	0.549	2,3 pentadiène	48	5	0	
7	2.22	0.798	50	0.132	-	cyclopentène	49.26	5	0	
8	2.37	0.863	53	0.460	-	4 méthyl 1 pentène	53.87	6	0	
9	2.63	0.967	59	0.377	0.351	2,3 diméthylbutane 4 méthyl trans 2 pentène	57.99 58.61	6		le 4 méthyl trans 2 pentène est plus proche
10	2.79	1.026	63	1.293	0.506	3 méthylpentane 1 hexène	63.70 68.48	6		
11	2.85	1.047	64	0.489	0.204	2 ethyl 1. butène	64.68	6	0	
12	2.97	1.089	66	0.465	0.118	cis 3 hexène	66.95	6	0	
13	3.11	1.135	69	0.198	-	cis 2 hexène n hexane	68.48 68.74	6		

14	3.16	1.151	70	0.118	-	methyacyclopentane 3 méthyl trans 2 pentène	71.81 70.44	6		
15	3.41	1.227	75	2.247	6.769	2,3 diméthyl 2-butène	73.2	6	0	
16	3.53	1.261	78	0.145	-	3,3 diméthyl -1. pentène	77.48	7	0	
17	3.65	1.295	80	0.185	-	2,4 diméthyl pentane cyclohexane benzène	80.5 80.73 80.1			
18	4.08	1.486	87	0.195	0.307	4 méthyl 1. hexène 1,1 diméthyl cyclopentane 4 méthyl trans 2- hexène	86.73 87.85 87.56	7		probablement un oléfinique.
19	4.36	1.472	90	0.787	0.479	2 méthyl hexane 1 trans 2 diméthylcyclopentane	90.05 90.73	7		
20	4.54	1.513	94	0.114	0.173	3 ethylpentane 1 heptène 2 ethyl 1 pentène 3 méthyl trans 3 hexène	93.47 93.64 94 93.44	7	0	
21	4.63	1.533	95	0.137	0.120	2 méthyl 2-hexène 3 méthyl trans 2 hexène	95.41 95.18	7	0	

22	5.78	1.754	109	0.677	0.207	2,2 diméthyl hexane 2,5 diméthylhexane 1 trans 2 cis 4 triméthylcyclopentane	108.84 109.1 109.29	8		probablement un CO paraffinique.
23	9.54	2.255	140	0.385	0.238	3,4 diméthylheptane 3 méthyl 4 éthylhexane	148.1 148.4	9	P	
24	9.97	2.3	143	0.343	-	2. méthyl octane 3 éthylheptane	143.26 143.	9	P	
25	10.176	2.32	144	0.411	-	3 méthyl octane 2,3 diméthyl 3 éthyl pentane	144.21 144.7	9	P	
26	11.02	2.4	147	0.212	0.134	2,4,6 triméthylheptane 2,2 diméthyl 4 éthylhexane 1 nonène	147.6 147 146.87	10	P	
27	11.88	2.47	149	0.156	0.403	2,2,6 triméthyl heptane	148.93	10	P	
28	12.9	2.56	150.5	81.656	78.079	n. nonane	150.8	9	P	
29	13.21	2.581	161	1.978	6.151	2,4 diméthyl 4 éthyl hexane 2 méthyl 3. éthylheptane 4 méthyl -3. éthylheptane	161.1 161.2 160.8	10	P	
30	16.46	2.8	175	0.57	4.377	n décane	174.52	10	P	
			TOTAL:	98.742	97.767					

N° du pic	t _r	Int _r	leb Kovatz	% mass Cu	% mass Ni	constituants possibles:	T _{eb} (°C)	nom de carbones	no du corps	observations
1	1.62	0.482	30	0.878	0.625	1 pentène	30	5	0	
2	3.33	1.293	80	27.949	33.636	benzène cyclohexane 2,4 diméthylpentane	80.1 80.73 80.5			le benzène probable. meat.
3	5.39	1.685	104	0.538	4.552	2,3 diméthylhexène 3,5 diméthylhexène 5,5 diméthyl trans 2 hexène 2,4,4 triméthyl 1 pentène	104. 104 104.1 104.	8	0	
4	8.47	2.137	133	2.839	2.242	2,4 diméthylheptane 2,2,3,4 tétraméthylpentane	132.89 132.5	9	1	
5	9.51	2.252	140	0.791	0.308	3,4 diméthylheptane 3 méthyl 4 ethylhexane	140.1 140.4	9	1	
6	9.7	2.272	142	0.411	-	3 méthylactane	142.42	9	1	
7	11.41	2.434	159	51.173	46.756	cumène	159.2			
8	12.49	2.525	161	0.614	-	2 méthyl 3 ethylheptane 4 méthyl 3 ethylheptane 1 ethyl 4 ethyl benzène	161.2 160.0 161.3			

9	13.77	2.622	163	10.656	5.812	3,4 diméthyl octane 4 méthyl 3 éthyl heptane 3,3 diméthyl éthyl hexane 1 méthyl 4 éthyl benzène	163.4 163 162.9 162.			probablement un C10 paraffinique
10	13.99	2.638	164	-	0.332	2,3 diméthyl octane 3 méthyl 3 éthyl heptane 3,4 diéthyl hexane 1,3,5 triméthyl benzène	164.41 163.8 163.9 164.72			
11	14.15	2.65	165	0.148	-	5 méthyl nonane 1 éthyl 3 éthyl benzène	165.1 165.53			
12	15.77	2.758	172	0.563	-	isobutyl benzène	172.79	10	A	
13	16.47	2.802	174	0.160	-	n décane sec. butyl benzène	174.52 173.33			
14	17.75	2.876	179	1.594	4.734	1 méthyl 2 isopropyl benzène	178.18	10	A	
15	19.89	2.99	185	1.192	2.892	1 méthyl 2 propyl benzène	184.83	10	A	
16	21.79	3.081	192	0.270	-	4,3 diméthyl 4 éthyl benzène	190.4	10	A	
17	22.41	3.11	194	0.165	-	4,2 diméthyl 3 éthyl benzène	193.96	10	A	
18	23.31	3.149	197	0.283	0.308	tétraméthyl benzène	198.5	10	A	
			TOTAL	59.419	95.227					

N° du pic	t_r	$\ln t_r$	Teb Kovatzg	% mass Cu	% mass Ni	constituants possibles :	Teb (°a)	nombre de carbones	nature du corps	observations :
1	1.75	0.56	35	1.976	1.406	n pentane	35	5	P	
2	2.05	0.718	45	1.53	1.039	1,2 pentadiène	45	5	O	
3	2.25	0.841	50	1.56	0.904	cyclopentène	50	5	O	
4	2.60	0.906	60	0.947	0.564	2 méthylpentane	60.27	6	P	
5	2.95	1.075	67	0.959	0.631	n hexane trans-3-hexène	67.74 67.09	6		
6	3.42	1.130	69	3.022	2.010	cis-2-hexène Trans-2-hexène	68.40 67.80	6	O	
7	3.47	1.244	72	0.236	0.206	méthylcyclopentane 4,4 diméthylpentène	71.01 72.52			
8	3.63	1.289	78	0.306	0.193	3,3 diméthyl 1-pentène	77.48	7	O	
9	3.89	1.358	81	0.969	0.935	2,4 diméthylpentane cyclohexène benzène	80.5 80.73 80.1			probablement un naphhténique.
10	4.08	1.406	87	0.444	0.343	4 méthyl 1-hexène 1,1 diméthylcyclopentane 4 méthyl trans 2-hexène	86.73 87.85 87.56	7		probablement un naphhténique

A.3										
11	4.3	1.459	90	0.416	0.368	2 méthylhexane 1 trans 2 diméthylcyclopentane	90.05 90.77	7		
12	4.62	1.53	95	0.704	0.723	2 méthyl 2 hexène 3 méthyl trans 2-hexène	95.41 95.18	7	0	
13	5.21	1.651	102	4.251	5.108	5,5 diméthyl 1 hexène 2,5 diméthyl trans 3 hexène	102.5 102.09	8	0	
14	5.41	1.608	105	0.397	0.308	1,1,2 triméthylcyclopentane 3,3,4 triméthyl 1-pentène 2,4,4 triméthyl 2-pentène	104.81 105 104.91	8		
15	6.27	1.836	114	0.146	0.135	4 méthyl cis 2 heptène 4 méthyl trans 2 heptène 2,3 diméthyl cis 3 hexène 2,3 diméthyl trans 3 hexène	114 114 114 114	8	0	
16	6.87	1.902	118	0.151	0.131	3,4 diméthylhexane 1 cis 2 trans 3 diméthylcyclopentane 5 méthyl cis 2 heptène 5 méthyl trans 2 heptène	117.72 118 118 118	8		
17	7.68	2.089	127	1.166	1.598	2,2,4 triméthylhexane 11-cyanopyl cyclopentane	126.54 126.42	9		

18	8.39	2.127	132	0.974	1.406	2,2 diméthyl heptane ethylcyclohexane	132.69 131.79			
19	0.05	2.10	136	4.042	3.693	2,5 diméthyl heptane 3,5 diméthyl heptane ethylbenzène	136 136 136.19			probablement un C ₉ paraffinique
20	9.81	2.203	142	0.604	0.739	4 méthyl octane	142	9	P	
21	10.95	2.398	149	0.394	0.401	2,2,6 triméthyl heptane	148.93	10	P	
22	11.45	2.430	152	-	0.445	isopropyl benzène	152.39	9	A	
23	13.14	2.576	161	0.416	0.222	3,6 diméthyl octane 4 méthyl 4 ethyl heptane	160.0 160.0	10	P	
24	13.66	2.614	163	0.409	0.521	4 méthyl 3 ethyl heptane	163	10	P	
25	15.61	2.748	171	0.470	0.150	1 décane	170.57	10	O	
26	15.95	2.769	172	0.409	0.121	isobutyl benzène	172.79	10	A	
27	18.02	2.091	180	0.440	0.465	1,3 diethyl benzène	180.14	10	A	
28	21.2	3.054	189	43.622	43.607	trans décaline	187.27	10	N	
29	25.3	3.231	200	27.854	20.51	cis décaline	195.77	10	N	
30	20.24	3.341	207	0.050	-	1,2,3,4 tétraméthyl benzène	205.09	10	A	
			TOTAL:	90.560	96.863					

ANNEXE 5 :

Analyse du gaz issu du cracking du gas-oil, sur le catalyseur
Ni à $T = 500^{\circ}\text{C}$ et $VVH = 1 \text{ h}^{-1}$:

a. conditions d'analyse :

chromatographe: PERKIN ELMER F17.

détecteur: à ionisation de flamme.

colonne: PORASIL B (silice amorphe) de remplissage (2 m).

gaz vecteur: azote (débit = 8.1 ml/min).

T colonne ($^{\circ}\text{C}$) = 80

T injection ($^{\circ}\text{C}$) = 100

T détecteur ($^{\circ}\text{C}$) = 225

b. Résultats obtenus :

N° Pic	constituants :	masses moléculaires	% massiques
1	méthane (+ hydrogène)	16 (2)	12.25
2	éthane	30	16.41
3	éthylène	28	24.62
4	propane	44	8.02
5	butane	58	32.64
6	propylène	42	0.49
7	néo-pentane	72	0.96

N° Pic	constituants :	masses moléculaires	% massiques :
8	butène 1 + butène 2	56	4.69 + 0.73
9	butadiène	54	0.21
10	pentène	70	0.75

La masse moléculaire moyenne est: M_{moy}

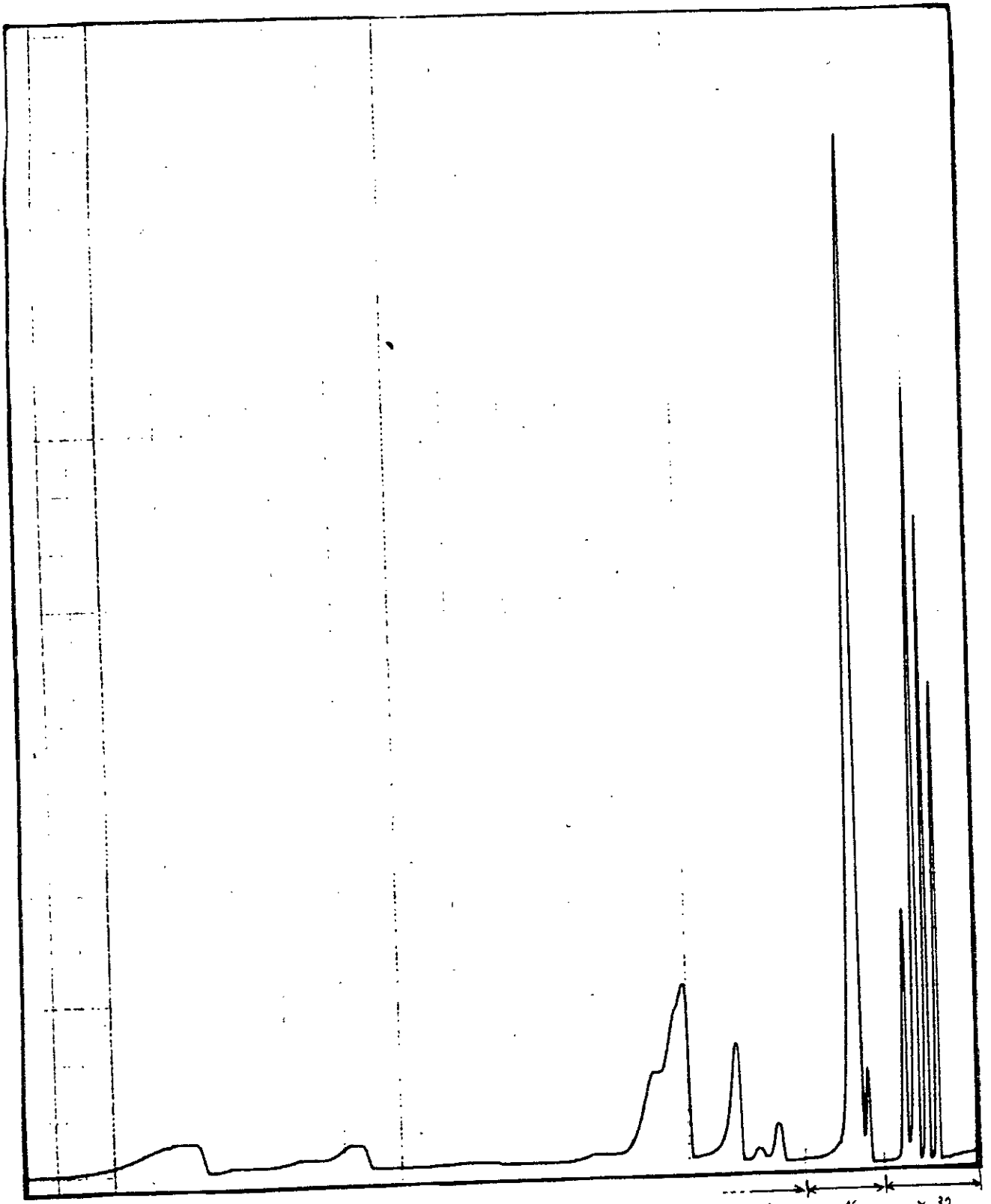
$$M_{\text{moy}} = \sum_{i=1}^{10} x_i M_i$$

avec: x_i = % massique du constituant i .

M_i = masse moléculaire du constituant i .

Nous trouvons $M_{\text{moy}} = 39 \text{ g}$ d'où $\bar{a} = \text{T.P.N}$

$$d_{\text{gaz}} = \frac{39}{29} = 1.345.$$



x 4 x 16 x 32

ANNEXE 6:

Exemple de calcul de la conversion:

Prenons le cas du cracking du gas oil sur le catalyseur Cu ($T=450^{\circ}\text{C}$, $VVH=9\text{h}^{-1}$).

a. Bilan de matière:

Les résultats obtenus sont:

$V_{\text{liquide}} = 22.5 \text{ cc}$	$d = 0.8243$
$V_{\text{gaz}} = 1.70 \text{ L}$	$d = 4.345 \text{ (g/L)}$
$m_{\text{coke}} = 0.8 \text{ g}$	(voir annexe 5)

entrée en g:	sortie en g:	% massiques:
25.062	liquide = 18.54	74.00
	gaz = 2.42	9.66
	coke = 0.8	3.19

b. calcul de la conversion par C.P.G.:

Le rendement en essence par rapport au produit liquide ($Rd_{\text{ess/liq}}$): est la somme des % surfaciques relatifs aux constituants sortant avant le C_{12} .

Le rendement en essence par rapport à la charge = $Rd_{\text{ess/liq}} \times \% \text{ liquide}$

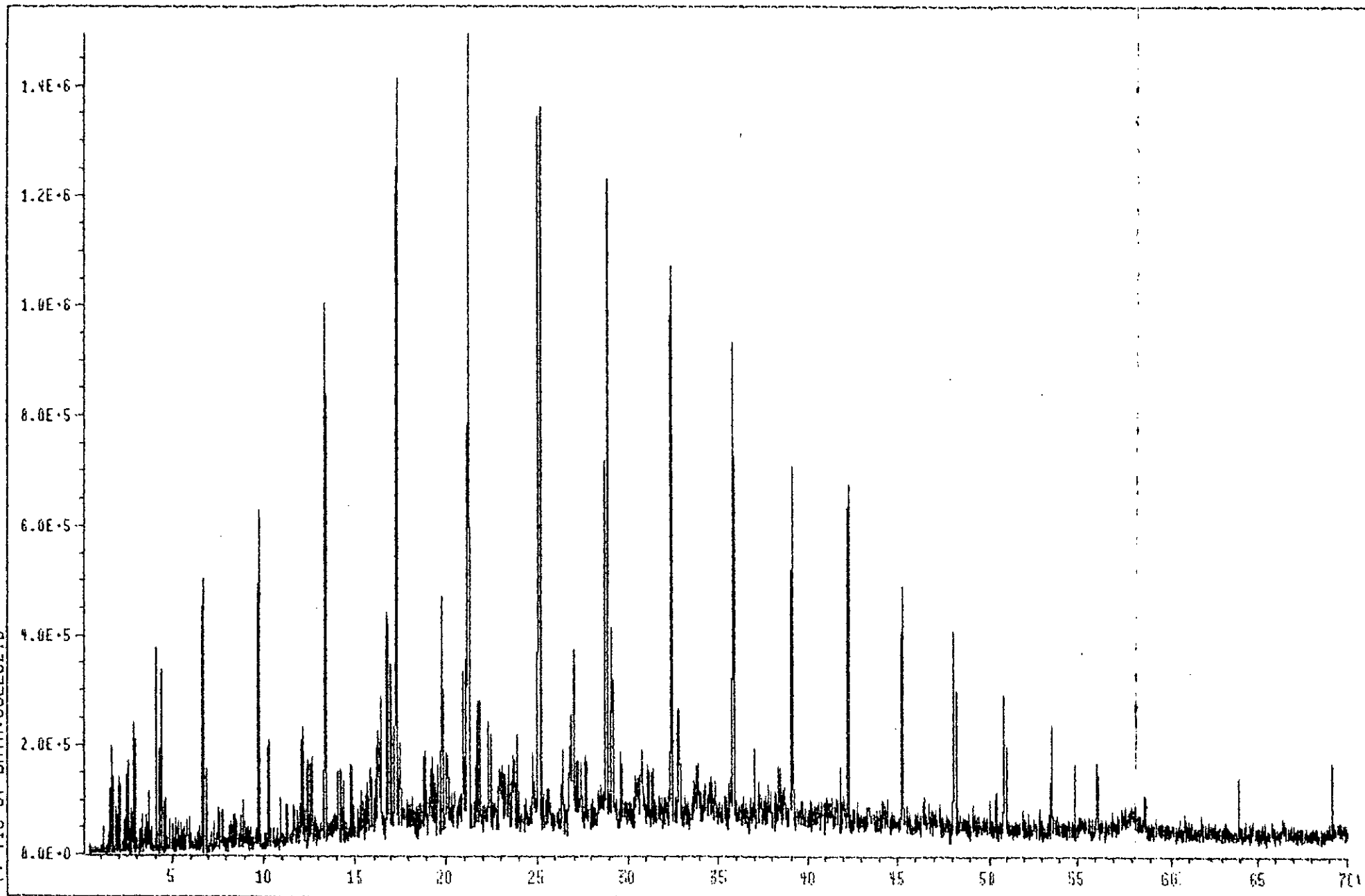
dans notre cas: $Rd_{\text{ess/liq}} = 64.84 \%$

$Rd_{\text{ess/charge}} = 64.84 \times 0.74 = 47.98\%$

conversion = $Rd_{\text{ess/charge}} + \% \text{ gaz}$

= $47.98 + 9.66 = 57.64 \%$

1: TIC of DATA:60LEGZ.D



End of plot. Chart speed = 0.34 cm/unit

1: TIC of DATA:CUCRAQ.D

