

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Mémoire de Magister

Présenté par

HAMDOUN Abdelkarim

Filière : Génie des procédés

Option : Raffinage

Valorisation des fractions lourdes par craquage catalytique sur des catalyseurs naturels (Bentonite) et Zéolithiques (HY)

Soutenu le 21/06/2012 Devant le jury :

KADDOUR	Omar	Prof	UMBB	Président
KADI	Hocine	Prof	UMMTO	Examineur
OTMANINE	Gazi	MC/A	UMBB	Examineur
MIMOUN	Hadj	MC/A	UMBB	Examineur
BENTAHAR	Noureddine	MC/B	UMBB	Rapporteur

Année Universitaire : 2011/2012

Dédicaces

Pour ma mère

Pour mon père

Frères et sœurs

Amis(es) et collègues

À toute la famille

Remerciements

Tout d'abord, je rends grâce à ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté pour achever ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Mr BENTAHAR NOUREDDINE, pour m'avoir soutenu, orienté et aussi pour les précieux conseils qu'il m'a donnés pendant toute la durée de mes travaux, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour l'aide considérable qu'il m'a fournie en tant qu'encadreur.

Je remercie Mr O.KADDOUR pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens également à remercier Mr H.KADI de l'université de TIZI OUZOU, Mr G.OTMANINE, Mr H.HADJ MIMOUN, pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Mr BOUCENA, Mr HADJ MIMOUN, M^{me} SAIB, pour leurs conseils bénéfiques; qu'ils trouvent ici mon profond respect et ma sincère gratitude.

Mes remerciements vont à M^{me} SAHRAOUI de la société SETIM BOUMERDES, Mr Boudis, Mr Khoudja, Mr Belkadi responsables et ingénieurs au CRD, les laborantins de la raffinerie d'Alger pour leurs aides et leurs conseils.

Hamdoun Abdelkarim

Résumé

Le craquage catalytique est le procédé de raffinage le plus important et le plus employé pour valoriser les fractions lourdes en produits de valeurs ajoutées élevées.

Le procédé a connu une évolution très rapide pour s'adapter aux exigences économiques et environnementales très sévères, et vu la demande croissante en carburants (essence, gasoil...etc.), l'utilisation des charges plus lourdes s'accroît, et le domaine de catalyse n'est pas à l'écart. Le catalyseur dans ce procédé était une simple argile (Les montmorillonites, étaient les premières utilisées dans le craquage) passant par les silicate-alumines, jusqu'aux zéolites.

La première partie est consacrée à la préparation et la caractérisation des catalyseurs (celui à base de bentonite a été élaboré dans des travaux antérieurs, et trois autres à base de zéolithe) par différentes méthodes.

Dans notre travail on s'intéresse aux deux fractions lourdes issues de la raffinerie d'Alger, en leur faisant une série d'analyses pour connaître leur nature, et prévoir leur comportement vis-à-vis le craquage catalytique.

Une série de tests catalytiques est réalisée en utilisant les catalyseurs, et à la fin on analyse les essences obtenues et on tire les différentes caractéristiques.

Avec cette étude, on aura une vision sur le comportement des fractions lourdes vis-à-vis du craquage, et prévoir un éventuel rendement d'essence avec des qualités plus ou moins connues sur des catalyseurs de caractéristiques adéquates.

Mots clés : craquage catalytique, essence, indice d'octane, bentonite, zéolithe.

Abstract

Catalytic cracking is the most important process of the refining and more usually employed to develop the heavy fractions in products of high added-values.

The process knew a very fast evolution to adapt to the economic and environmental requirements very severe, and considering the fuel increasing demand (gasoline, gasoil... etc), the use of the heavier loads accentuated, and the field of catalysis is not with the variation. The catalyst in this process was a simple clay (montmorillonites, were the first used in cracking) passing by silicate-alumina, to zeolites.

The first part is devoted to the preparation and the characterization of catalysts (that containing bentonite with was to work out in former work, and three other containing zeolite). In our work one is interested in the two heavy fractions resulting from the refinery of Algiers, one making him a series of analysis to know their natures, and to envisage their behavior opposite catalytic cracking.

A series of test catalytic is realized by using catalysts, and at the end one analyzes the gasoline obtained and one draws the various characteristics.

With this study, there will be a vision on the behavior of the heavy fractions opposite cracking, and to envisage a possible gasoline output with qualities at least known.

Key words: catalytic cracking, gasoline, octane number, bentonite, zeolite.

ملخص

يعتبر التكسير بالمعامل المساعد أحد طرائق التكرير الأكثر استعمالا و أهمية لتحويل القطفات الثقيلة إلى منتجات أكثر قيمة اقتصادية .

عرف التكسير بالمعامل المساعد تطورات و ذلك من أجل أن يتماشى مع المتطلبات الاقتصادية و البيئية الجد صارمة, و نظرا لتزايد الطلب على الوقود (بنزين , غازأويل) فقد أصبح استخدام القطفات الثقيلة أكثر إلحاحا و مجال الوسائط لم يكن بمنأى عن استعمالها.

كانت الوسائط في بدايتها عبارة عن طين عادي حيث استخدمت في أول الأمر في التكسير الوسطي أحد أنواع هذا الطين ما يسمى بالمنتموريونيت **montmorillonites** ثم تطورت في الأخير إلى مجموعة الزيوليت **zéolithes** مرورا بالسيليكات ألومين **silicate-alumines**.

خصص الجزء الأول من عملنا هذا لتحضير و معرفة خصائص الوسائط, ما يخص البنتونيت **bentonite** فقد تم تحضيرها في أعمال سابقة ونشرت في مذكرات. أما الثلاثة الباقون من الزيوليت كان إعدادهم بطرق مختلفة.

كان اهتمامنا منصبا على قطفتين ثقيلتين محصلتين من مصفاة الجزائر، حيث تم إخضاع هذين القطفتين لسلسلة من التحاليل لمعرفة طبيعتهما والتنبؤ بسلوكهما أثناء عملية التكسير الوسطي.

كذلك تم انجاز مجموعة من التجارب على هذين القطفتين بالتكسير الوسطي باستخدام الوسائل المذكورة ثم تم القيام بالتحاليل للبنزين المتحصل عليه حيث نحصل على مختلف الخصائص.

منخلا لهذه الدراسة يمكن أن نقول أنه ستكون لنا نظرة حول سلوكيات القطفات الثقيلة إزاء التكسير و التنبؤ لمردود محتمل للبنزين مع خصائص تقريبا لوسائط ذات نوعية ملائمة.

الكلمات المفتاح : لتكسيرا بالمعامل المساعد, رقم اكتان , بنزين, زيوليت, بنتونيت .

Sommaire

Chapitre I Introduction au craquage catalytique et ses applications industrielles.....	1
I.1. Introduction	4
I.2. Historique.....	4
I.3. Définition.....	5
I.3.1 Le craquage thermique	5
I.3.2 Le craquage catalytique.....	5
I.4 Le procédé de craquage catalytique	6
I.4.1 Charge.....	8
I.4.2 Produits.....	11
I.4.3 Réactions, réactivité et mécanisme réactionnel	14
I.4.3 .1 Réactions	14
I.4.3 .2 Mécanisme réactionnel.....	15
I.4.4 Réactivité des familles d'hydrocarbures vis-à-vis du craquage catalytique :	18
I.4.5 Les composés non hydrocarboniques.....	19
I.4.5 Variables opératoires	21
I.4.6 Procédés commerciaux	25
I.5 Conclusion	30
Chapitre II Argiles et zéolithes : définitions et applications	31
II.1 Catalyseur hétérogène.....	32
II.1.1 Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels.....	34
II.2 Les catalyseurs du procédé : des formulations en évolution permanente :.....	36
II.2.1 Introduction	36
II.3 Les argiles	36
II.3.1 Les matériaux argileux.....	37
II.3.2 Classification des minéraux argileux	38
II.3.2 .1 Kaolinite	40
II.3.2.2. Smectites	40
II.3.2.3. Illite	40
II.3.3. Capacité d'échange cationique (CEC).....	40
II.3.4 La bentonite.....	41
II.3.4.1 Composition.....	42
II.3.4.2 Minéralogie de la montmorillonite	42
II.3.4.3 Microstructure de la bentonite.....	43
II.3.4.4 Techniques de caractérisation structurale et microstructurale.....	43
II.4 Les zéolithes.....	43
II.4.1 Structures et propriétés des zéolithes :.....	43
II.4.1.1 Structure	43
II.4.1.2 Structure poreuse	44
II.4.2 Synthèse, modification et caractérisation des zéolithes.....	46
II.4.2.1 Synthèse hydrothermale des zéolithes	46
II.4.2.2 Modification des zéolithes	47
II.4.3 Acidité et sélectivité de forme	49
II.4.4 La zéolithe FAU (faujasite).....	50
II.4.5 Application des zéolithes	51

II.4.6 Les zéolithes dans les procédés industriels	54
II.4.6.1 La matrice	54
II.4.6.2 Les additifs	54
II.4.6.3 Types de zéolithe Y utilisés dans le craquage	55
II.4.6.4 Désactivation et régénération des zéolithes	57
Chapitre III Synthèse et caractérisation des catalyseurs	59
III.1 Introduction	60
III.2 Préparations du catalyseur à base de bentonite :	60
III.2.1 Propriétés de la bentonite brute	60
a- Caractérisation par DRX	60
b- Caractérisation par FTIR	62
III.2.2 Protocole de préparation du catalyseur à base de bentonite	63
a- Caractérisation par FTIR	65
III.3 Préparation des catalyseurs à base de zéolithe	66
a- Caractérisation par DRX	67
b- Caractérisation par FTIR	67
III.3.1 Synthèse du catalyseur zéolithique par voie hydrothermale	68
b- Caractérisation par FTIR	69
a- Caractérisation par DRX	70
III.3.2 Synthèse du catalyseur zéolithique par traitement acide et traitement hydrothermal	71
a- Caractérisation par DRX	72
b- Caractérisation par FTIR	72
III.3.2 Synthèse du catalyseur zéolithique modifiée par un cation	73
a- Caractérisation par FTIR	74
III.4 Détermination de l'acidité des catalyseurs	74
Chapitre IV Propriétés des charges	77
IV.1 Propriétés des charges de craquage	78
IV.2 La méthode n.d.M	80
IV.3 Le test catalytique : matériels et méthodes	81
IV.3.1 Dispositif du test catalytique	81
IV.3.2 Mode opératoire	82
IV.3.3 Les conditions de marche	82
IV.3.4 Le déroulement des essais	83
Chapitre V Test catalytique et résultats	84
V.1 Résultats et discussions	85
V.2 Qualité des essences obtenues	87
V.3 Interprétation des résultats	94
Conclusion et recommandations	96
Bibliographie	
Annexe	

Liste des Tableaux

Tableau I.1: historique du craquage catalytique	4
Tableau I.2 comparaison entre les deux types de craquage	6
Tableau I.3 Rendement d'une charge avec et sans prétraitement.....	9
Tableau I.4 Indications générales de la charge de craquage catalytique	10
Tableau I.5 Exemple des charges de craquage catalytique.....	12
Tableau 1.6 Charges et produits de différents procédés	12
Tableau 1.7 Comparaison entre craquage thermique et catalytique	13
Tableau I.8 Influence de la nature de la charge sur la conversion et la distribution des produits	13
Tableau I.9 La réaction de craquage catalytique.....	14
Tableau I.10 Modes de scissions des ions carbenium en C ₈ β scission	17
Tableau I.11 Principales réactions d'hydrocarbures en craquage catalytique	20
Tableau II.1 Une comparaison entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes	34
Tableau II.2 Demande mondiale en catalyseurs et les prévisions à moyen terme prévision (milliard \$(US)/an) par secteur	34
Tableau II.3: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces	40
Tableau. II.4 : Les valeurs de la Capacité d'échange cationique des principaux niveaux argileux en méq/100 g d'argile calcinée déterminée à pH 7	42
Tableau II.5 Composition minéralogique de la bentonite MX-80.....	43
Tableau II.6 surface spécifique de quelques échantillons	44
Tableau II.7 Quelques dates clés des zéolithes.....	45
Tableau II.8 Caractérisation des catalyseurs zéolithiques. Techniques et informations obtenues. ...	49
Tableau II.9 Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique	53
Tableau II.10 Les zéolithes utilisées dans le raffinage et la pétrochimie.	54
Tableau II.11 Types de catalyseur employés dans l'industrie et ceux à base de zeolithe	55
Tableau III.1 Composition minéralogique de la bentonite par DRX	61
Tableau III.2 Angles de diffraction de la bentonite brute	61
Tableau III.3 Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids).....	61
Tableau III.4 Caractéristiques physique et rhéologique	61
Tableau III.5 Proportion de la silice ajoutée	64
Tableau III.6 Propriétés techniques de fournisseur	66
Tableau III.7 Angles de diffraction de la Zéolithe NH ₄ Y	67
Tableau III.8 Angles de diffraction de la Z1	71

Tableau III.9 Angles de diffraction de la Z2	73
Tableau III.10 acidité des catalyseurs préparés	75
Tableau IV.1 Propriétés des charges.....	78
Tableau IV.2 Distillation ASTM des charges.....	79
Tableau IV.3 La distribution du carbone selon la methode (n,d,M)	80
Tableau V.1 Résultats de craquage des charges.....	85
Tableau V.2 Propriétés de l'essence issue de Gasoil/BEN	88
Tableau V.3 Propriétés de l'essence issue de Gasoil/Z1.....	88
Tableau V.4 Propriétés de l'essence issue de Gasoil/Z2.....	88
Tableau V.5 Propriétés de l'essence issue de Gasoil/Z3.....	89
Tableau V.6 Propriétés de l'essence issue de Résidu/BEN	89
Tableau V.7 Propriétés de l'essence issue de Résidu/Z1	89
Tableau V.8 Propriétés de l'essence issue de Résidu/Z2	90
Tableau V.9 Propriétés de l'essence issue de Résidu/Z3	90
Tableau V.10 Propriétés des essences obtenues	91
Tableau V.11 Compositions des essences obtenues par familles d'hydrocarbures	93

Liste des figures

Figure I.1 le procédé à lit fluidisé (FCC UNIT)	7
Figure I.2 Pourcentage de carbone Conradson qui va cokéfier	11
Figure I.3 Influence de la nature de la charge sur le rendement en essence	21
Figure I.4 Effet de la pression à 440°C : alimentation: gasoil East Texas, M/H/M=1.25 ; catalyseur synthétique Si-Al.....	23
Figure I.5 Effet de la température: alimentation: gasoil East Texas, C/HC=1.5 ; catalyseur synthétique Si-Al.....	24
Figure I.6 Relation typique entre les différentes variables opératoires et les rendements en essence et coke	25
Figure I.7 Unité de craquage catalytique à lit fluidisé (model IV)	26
Figure I.8 a) Procédé de craquage de residu Kellogg-Phillips, Heavy oil cracking(HOC)	
b) Procédé de craquage de résidu IFP-Sone & Webster-Total R2R	29
Figure II.1 Représentation de l'action d'un catalyseur.....	34
Figure II.2 Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1	38
Figure II.3 Structure idéale des feuillets des phyllosilicates..	39
Figure II.4 a) Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux type 2 :1 TOT(cas d'une Illite) b) Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite)	40
Figure II.5 a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.....	42
Figure II.6 a) Structure de la montmorillonite b) Structure multi-échelle de la montmorillonite	
c) Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite.....	43
Figure II.7 Zolithes naturelles :a) la Scolecite. b) Stilbite.....	45
Figure II.8 Les tétraèdres (T-Site). (a) aluminium-oxygène,(b) silicium-oxygène	46
Figure II.9 Structure poreuse des principales zéolithes utilisées industriellement	46
Figure II.10 Illustration typique de la dimension des pores des zéolithes.....	47
Figure II.11 Schéma de la synthèse des zéolithes.....	48
Figure II.12 Sites acides de Brønsted dans les zéolithe.....	51
Figure II.13 Structure poreuse de la faujasite (FAU).	52
Figure II.14. Schéma de la composition des catalyseurs de FCC et de leurs fonctions.	57
Figure. II.15 Effet de taille de cellules d'unité sur les propriétés catalytiques	57

Figure. II.16 Domaine de composition des catalyseurs de FCC correspondant à des utilisations spécifiques.....	58
Figure III.1 La bentonite brute.	60
Figure III.2 Diffractogrammes DRX de la bentonite brute.	61
Figure III.3 Spectres FTIR de la bentonite brut.	63
Figure III.4 Etape de préparation du catalyseur BEN.	64
Figure III.5 Le catalyseur à base de bentonite en extrudés cylindriques.....	65
Figure III.6 Spectres FTIR de la bentonite après traitement.	65
Figure III.7 La zéolithe NH ₄ Y Brute.....	66
Figure III.8 Diffractogrammes DRX de la zéolithe NH ₄ Y.....	67
Figure III.9 Spectres FTIR de la zéolithe NH ₄ Y	68
Figure III.10 Installation de traitement des zéolithes par voie hydrothermale.....	69
Figure III.11 Spectres FTIR de la Z1	70
Figure III.12 Diffractogrammes DRX de la Z1	71
Figure III.13 Spectres FTIR de la Z2	72
Figure III.14 Diffractogrammes DRX de la Z2.....	73
Figure III.15 Spectres FTIR de la Z3.	74
Figure III.16 Acidité.....	75
Figure III.17 Acidité des catalyseurs préparés (en Meg/g.....	76
Figure IV.1 Courbe de distillation ASTM	79
Figure IV.2 La distribution du carbone selon la méthode n.d.M	80
Figure IV.3 Réacteur en quartz.....	81
Figure IV.4 Dispositif expérimental	81
Figure V.1 Chromatographe de l'essence issue de gasoil/BEN.....	86
Figure V.2 Rendement en essence pour les deux charges	86
Figure V.3 Rendement en coke pour les deux charges:	86
Figure V.4 Taux de conversion.....	87
Figure V.5 Indice d'octane des essences obtenues.	91
Figure V.6 Densités des essences obtenues.	92
Figure V.7 TVR des essences obtenues	92
Figure V.8 Teneur en Iso-paraffine des essences obtenues.	92
Figure V.9 Teneur en Aromatique des essences obtenues.....	93
Figure V.10 Repartitions des familles d'hydrocarbure des essences issues du gasoil lourd.....	94

Figure V.11 Répartitions des familles d'hydrocarbure des essences issues du résidu..... 94

Abréviations

°API: Densité

BEN: Catalyseur préparé à base de bentonite

BTX : Benzène, Toluène, Xylène

DY : Dealuminated Y (Zéolithe Y désaluminé)

FCC : Fluid catalytic cracking: craquage catalytique à lit fluidisé

FTIR : Fourier Transformation Infrared

HCO : Heavy cycle oil

K_{uop}: Facteur de caractérisation

LCO :Light cycle oil

LPG : (liquefied petroleum gas) ou GPL gaz de pétrole liquéfié

MON : Motor Octane Number

Nb-C: Nombre de carbone

NO : Indice d'octane

REY : Rare earth zéolithes

RON : Research Octane Number

TVR : Tension de vapeur Reid

USY : Ultrastable Y

UCS (unit cell size) : paramètre de la maille élémentaire en Å.

VGO : Vacuum gas oil (gasoil de distillation sous vide).

Z1 : Catalyseur préparé à base de zéolithe par la méthode 1

Z2 : Catalyseur préparé à base de zéolithe par la méthode 2

Z3 : Catalyseur préparé à base de zéolithe par la méthode 3

Introduction générale :

Les besoins du marché en produits pétroliers ne peuvent être satisfaits sans transformation des coupes lourdes de distillation en fractions plus légères¹. Deux procédés catalytiques sont utilisés pour cette transformation :

- L'hydrocraquage dont l'objectif est d'obtenir des distillats moyens (kérosène + gasoil) fonctionne sous pression élevée d'hydrogène avec un catalyseur bifonctionnel.
- Le craquage encore appelé FCC (Fluid Catalytic Cracking), qui vise à obtenir des produits légers (C₃-C₄ et essence) de rapport H/C faible.

À de très rares exceptions près, chaque raffinerie possède sa propre unité de craquage avec laquelle elle cherche à maximiser le rendement en essence (dont la demande reste aujourd'hui prépondérante) ou en oléfines légères. Les unités FCC (il en existe plus de 350 dans le monde) sont capables de traiter des quantités de charge très importantes². D'une grande flexibilité, ces unités permettent la transformation des charges lourdes de qualités très diverses, choisies sur des critères économiques, en essence de bon indice d'octane ou en oléfines légères (C₃ - C₄).

Une des particularités de ce procédé est la production importante de « coke » qui reste bloqué sur le catalyseur : 5 à 6 % de la charge sont convertis en ces composés polyaromatiques lourds.

Depuis le lancement des unités FCC (1942), les catalyseurs ont beaucoup évolué, ce qui s'est traduit par une diminution très importante du rendement en coke et par une augmentation considérable de leur activité craquante. Ceci a eu pour conséquence un changement majeur dans la conception des unités, en particulier le passage de réacteurs à lit fluidisé à des réacteurs à lit entraîné (riser ou élévateur). Pour être facilement transporté, le catalyseur se présente sous la forme de microsphères d'environ 60 µm de diamètre.

Les catalyseurs doivent être stables à l'impact physique et aux chocs thermiques et doivent résister à l'action du dioxyde de carbone, de l'air, des composés azotés, et de la vapeur. Ils devraient également être résistants aux composés de soufre ; les catalyseurs synthétiques et certaines argiles choisies semblent être meilleures à cet égard que les catalyseurs naturels non traités.

Les premiers catalyseurs utilisés pour le craquage catalytique étaient les argiles traitées à l'acide, façonnées sous diverses formes. Dans le fait, les argiles sont encore utilisées comme catalyseur dans quelques procédés de craquage.

Les argiles sont une famille des solides cristallins d'aluminosilicate et le traitement à l'acide développe les emplacements acides en enlevant l'aluminium de la structure. Les emplacements acides catalysent également la formation de coke, et le développement d'un procédé à lit mobile qui a continuellement enlevé les dépôts de coke dans réacteur a réduit le rendement en coke ; la régénération d'argile a été réalisée par oxydation avec de l'air.

Les argiles sont les composés normaux de la silice et d'alumine, contenant des quantités importantes d'oxydes de sodium, potassium, magnésium, calcium, et d'autres alcali et métaux alcalino-terreux. Du fer et d'autres métaux de transition sont souvent trouvés dans des argiles naturelles, diminuant le pourcentage en aluminium. Des oxydes de chaque métal sont pratiquement trouvés comme impuretés posées.

Les principaux composants d'un catalyseur de craquage sont une zéolithe acide de type faujasite : FAU (Y) (5–40 %) associée à une matrice souvent active catalytiquement et à un liant. Une série d'additifs ont été développés, servant à orienter la sélectivité du catalyseur

¹E.T. Habib, Jr., X. Zhao, G. Yaluris, W.C. Cheng, L.T. Boock, J.P. Gilson, *Zeolites for Cleaner Technologies*, M. Guisnet, J.P. Gilson (Eds.), Imperial College Press, 2002.

²R. Von Ballmoss, D.H. Harris, J.S. Magee, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Wiley, 1997.

(par exemple vers les oléfines légères), à limiter sa désactivation, à réduire les émissions polluantes, etc.

L'introduction de la zéolite comme catalyseurs commerciaux de FCC a lieu au début des années 60, c'est l'une des avancées les plus significatives dans l'histoire du craquage catalytique. Les catalyseurs zéolithiques ont fourni un grand bénéfice pour peu d'investissement de capitaux. Simplement indiqués, les catalyseurs zéolithiques étaient et sont toujours la plus grande affaire de tout le temps pour le raffineur. Les améliorations en technologie du catalyseur ont continué, permettant aux raffineurs de satisfaire les demandes de leur marché avec un minimum d'investissement de capitaux.

Comparés aux catalyseurs amorphes de silice-alumine, les catalyseurs à base de zéolite sont plus actifs et plus sélectifs. L'activité et la sélectivité plus élevées se traduisent par des rendements en produits liquides plus profitables et à la capacité de craquage additionnelle. Pour profiter pleinement du catalyseur zéolithique, les raffineurs ont amélioré des unités plus anciennes pour craquer des matières premières plus lourdes et de basse valeur.

Ce travail se divise en deux parties :

- La première partie divisée en deux chapitres présente une étude bibliographique, le premier chapitre visera le craquage catalytique durant ses évolutions avec une brève chronologie du procédé, les améliorations apportées, et les nouvelles technologies. Et le second chapitre est orienté vers les catalyseurs en général : les argiles comme anciens catalyseurs, et les zéolites comme nouveaux,
- La seconde partie est totalement expérimentale : divisée en trois chapitres
 - La préparation et la caractérisation des catalyseurs utilisés dans les expériences.
 - La détermination des propriétés de charges utilisées ainsi, la mise en œuvre de l'installation et la description du mode opératoire.
 - Les résultats obtenus avec les interprétations.

En fin, on terminera notre travail avec une conclusion qui va récapituler tous les résultats tirés de cette expérience ainsi que les recommandations proposées.

Chapitre I
Introduction au craquage
catalytique
et ses applications industrielles

1.1. Introduction

Dans le but de produire un maximum de gasoil et d'essence de bonne qualité et afin de répondre aux besoins du marché mondial en carburants, l'industrie du raffinage est orientée vers des procédés d'amélioration et de valorisation des fractions lourdes et des résidus pétroliers. Parmi ces procédés on peut citer le craquage catalytique.

Le craquage catalytique est le procédé de raffinage le plus important et le plus employé pour convertir les fractions lourdes en produits qui ont plus de valeur [1]. À l'origine, le craquage a été accompli thermiquement mais le procédé catalytique a presque totalement remplacé le craquage thermique parce que l'essence ayant un octane plus élevé, des fuels moins lourds et des gaz légers sont produits, les gaz légers produits par ce dernier contiennent plus d'oléfines que ceux produits par le craquage thermique [2]. Le craquage catalytique est un procédé de conversion qui peut être appliqué à une variété d'alimentations très larges (en général du distillat sous vide, résidu atmosphérique désasphalté, et même du distillat du visbreaking, résidu de l'hydrocraquage, et de leur mélange [3].

1.2 Historique

Les premières expériences pour réduire la masse moléculaire des fractions lourdes datent de 1912 [4].

Mais l'étude réalisée par l'ingénieur français Eugene Houdry a abouti en 1936 à un procédé industriel qui porte son nom dont la première unité a été construite aux USA par la "**Houdry Process Corporation**", il s'agit d'un procédé à lit fixe qui utilisait un catalyseur naturel traité, mais l'évolution ne s'arrête pas à ce stade tant que la demande en essence de bonne qualité et en grande quantité et la valorisation des fractions lourdes ne cessent d'augmenter. Les 70 dernières années ont enregistré une avancée substantielle dans le développement des procédés catalytiques [5]. Ceci a comporté non seulement des avancées rapides dans le volet physicochimique des catalyseurs mais également technologique (conception des réacteurs, lits catalytiques à savoir « fixe, mobile, ou fluidisé » et innovation de nouveaux catalyseurs et tout cela nous a permis d'avoir des améliorations très importantes en termes d'efficacité et de rendement des produits désirés)[6].

Le **Tableau I.1** nous trace l'historique du craquage catalytique :

Tableau I.1: historique du craquage catalytique

Année	Procédé	Réacteur	Catalyseur	Forme du catalyseur
1920	McAfee		AlCl ₃	Granuleuse
1936	Houdry	Lit fixe	Naturel	Granuleuse traitée à l'acide
1940	Suspensoides	Phase liquide	Naturel	Poudre décolorée
1942	FCC	Lit fluidisé	Naturel	Poudre traitée à l'acide « bien filtrée »
1942	FCC	Lit fluidisé	Synthétique SiO ₂ Al ₂ O	Terre
1945	TCC houdry flow	Lit mobile	Naturel	Granules traitées à l'acide
1946	FCC	Lit fluidisé	Synthétique SiO ₂ Al ₂ O	Microsphères
1965	FCC	Lit fluidisé	X, Y Zéolithes	Microsphères

Les innovations ne s'arrêtent pas à ce stade, tant que les exigences du marché, de l'industrie mécanique, et surtout la protection de l'environnement sont tributaires des nouvelles normes.

1.3. Définition :

Les premières méthodes de craquage du pétrole sont proposées par le professeur de chimie Benjamin Silliman en 1855. de la Sheffield Scientific School (SSS) à l'université de **Yale** dans la **Connecticut**(USA).

1.3.1 Le craquage thermique Le terme craquage s'applique à la décomposition des constituants d'hydrocarbures qui est induite par des températures élevées ($>350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $>662^{\circ}\text{F}$), par lesquelles, les constituants qui ont une masse moléculaire élevée (et une température d'ébullition supérieure à de l'essence) sont convertis en produits de faible masse moléculaire. Les réactions de craquage concernent la rupture de la liaison carbone-carbone et sont thermodynamiquement favorisées par la température élevée [7]. La première méthode de craquage thermique, (le procédé de craquage de Choukhov) a été découverte par l'ingénieur russe Vladimir Choukhov, dans l'Empire russe le 27 novembre 1891.

1.3.2 Le craquage catalytique est la décomposition thermique des constituants d'hydrocarbures de pétrole en présence d'un catalyseur. Le craquage thermique a été remplacé par le craquage catalytique comme procédé pour la fabrication des essences. En effet, les essences produites par le craquage catalytique sont plus riches en paraffines ramifiés, en cyclo-paraffines, et en composés aromatiques, qui servent à améliorer la qualité de l'essence. Le craquage catalytique a également comme conséquence la production de la quantité maximum de butène et de butane (C_4H_8 et C_4H_{10}), plutôt que l'éthylène et l'éthane (C_2H_4 et C_2H_6)[8].

C'est un procédé de conversion qui fait appel à une variété de charge allant du gasoil lourd jusqu'au pétrole brut lourd.

Le craquage catalytique est le procédé le plus employé dans l'industrie du raffinage de pétrole pour convertir les fractions pétrolières à haut point ébullition en produits de bas points d'ébullition appropriés pour l'usage comme essence et gasoil. [9-10]

Le craquage catalytique a de nombreux avantages par rapport au procédé thermique. En effet, l'essence produite par le craquage catalytique a un nombre d'octane plus élevé et riche en paraffines ramifiés et en aromatiques. Les isoparaffines et les aromatiques ont un indice d'octane élevé et une plus grande stabilité chimique que les mono oléfines et dioléfinés (les oléfines et dioléfinés sont présentes en grande quantité dans l'essence craquée thermiquement). En outre, une quantité substantielle des gaz de méthane (CH_4) d'éthane (C_2H_6) et d'éthylène (C_2H_4) est produite, et qui conviennent pour l'usage pétrochimique. Les composés sulfureux sont transformés de telle manière que la teneur en sulfure de l'essence produite par le craquage catalytique est inférieure à celle de l'essence produite par le craquage thermique. Le craquage catalytique produit moins de résidu et plus de constituants de valeur et de gas-oil. En conclusion, le procédé a une flexibilité considérable, permettant la préparation de l'essence (auto et aviation) et une variation dans la production de gas-oil pour contrecarrer les changements du marché de l'essence [11].

Il est bien visible que l'adoption du craquage catalytique au lieu du procédé thermique n'est pas un fruit du hasard, mais bien due à l'efficacité du premier qui opère à des

conditions moins sévères (pression et température) et qui fournit des produits de bonne qualité, moins de résidu et un gaz riche en C₃ et C₄ facilement polymérisable en essence. On peut dire que les produits pétroliers lourds correspondant aux fractions qui ne peuvent pas être traitées par la distillation atmosphérique présentent habituellement un point d'ébullition au-dessus de 350°C, avec une densité plus bas de 20 °API. Une Fraction lourde, définie comme molécule contenant plus que 25 atomes de carbone (C₂₅), présente une complexité structurale qui augmente avec le point d'ébullition aussi bien que le poids moléculaire, la densité, la viscosité, l'indice de réfraction (aromaticité) et la polarité (contenu des heteroatomes et des métaux). [12]

Tableau I.2 comparaison entre les deux types de craquage

CRAQUAGE THERMIQUE	CRAQUAGE CATALYTIQUE
<ul style="list-style-type: none"> • Aucun catalyseur • une température plus élevée • Une pression plus élevée qu'au craquage catalytique (7 à 70 bars) • Mécanismes libres de réaction radicalaire • Efficacité thermique modérée • Pas de régénération de catalyseur • Rendements modéré d'essence et d'autres distillats. • Le rendement en gaz dépend de la charge • Sélectivité faible à modérée de produit • Production d'alcanes mais le rendement dépend de la charge • Indice d'octane bas. • Quelques alcanes ont des branchements • Rendement faible à modéré d'oléfines en C₄ • Rendements faible à modéré des composés aromatiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Emploie un catalyseur • Une température modérée • Une pression relativement basse (1,2 à 3,5 bars) • Plus flexible en termes de gamme de produits • Mécanismes ioniques de réaction • Efficacité thermique élevée • Bonne intégration du craquage et de la régénération • Rendements élevés d'essence et d'autres distillats • Bas rendements en gaz • Sélectivité élevée de produit • Bas rendements de n-alcane • Indice d'octane élevé de l'essence produite • Chaîne ramifié et rendement élevé d'oléfines en C₄ • Rendements élevés en composés aromatiques

1.4 Le procédé de craquage catalytique

Les multiples procédés actuellement utilisés dans le craquage catalytique diffèrent principalement dans la méthode de manipulation du catalyseur, bien qu'il y ait un chevauchement en ce qui concerne le type de catalyseur et la nature des produits. Le catalyseur, qu'il soit naturel activé, ou synthétique, est utilisé sous forme de bille, granulé, ou microsphère, et peut être employé en tant que lit fixe, lit mobile, ou fluidisé.

Le procédé à lit fixe est le premier utilisé industriellement, comme son nom l'indique, le catalyseur est fixé dans le réacteur et on opère à une alimentation en continue de la charge.

Le procédé à lit mobile utilise une réaction en laquelle le craquage aura lieu et un four en lequel le catalyseur épuisé est régénéré, le mouvement entre les capacités est fourni par divers moyens.

Le procédé à lit fluidisé diffère de celui à lit fixe ou bien à lit mobile par l'introduction du catalyseur (en poudre) en parallèle avec la charge. [5]

Le procédé à lit fluidisé

Le procédé de craquage catalytique à lit fluidisé (**Fig. I.1**) est le procédé le plus employé pour valoriser les fractions lourdes [5][13] et est caractérisé par l'utilisation d'un catalyseur en poudre qui se déplace dans le réacteur ; et les configurations d'écoulement peuvent varier selon la configuration précise du réacteur. Les particules du catalyseur sont d'une telle taille qu'une fois aérée avec un courant d'air ou d'hydrocarbure, le catalyseur se comporte comme un liquide et peut être transporté via des pipes.

Ainsi, l'ensemble de la matière première vaporisée et le catalyseur passe dans une chambre de réaction où le catalyseur, toujours dispersé dans l'hydrocarbure se vaporise et forme un lit dans la chambre de réaction. Les vapeurs craquées traversent des cyclones situés au dessus de la chambre de réaction, et la poudre du catalyseur est éjectée en se séparant des vapeurs par la force centrifuge. Les vapeurs craquées entrent dans la colonne de fractionnement pour la séparation du gasoil lourd, l'essence formée, et les gaz.

Avec la contamination du catalyseur par le coke, ce dernier est retiré sans interruption du fond du réacteur et soulevé au moyen d'un jet d'air dans un régénérateur où le coke est enlevé par une combustion commandée. Le catalyseur régénéré est transporté et injecté avec l'alimentation fraîche, où la chaleur du catalyseur est suffisante pour vaporiser l'alimentation fraîche avant qu'elle n'atteigne le réacteur, où la température est aux alentours de 510°C (950°F).

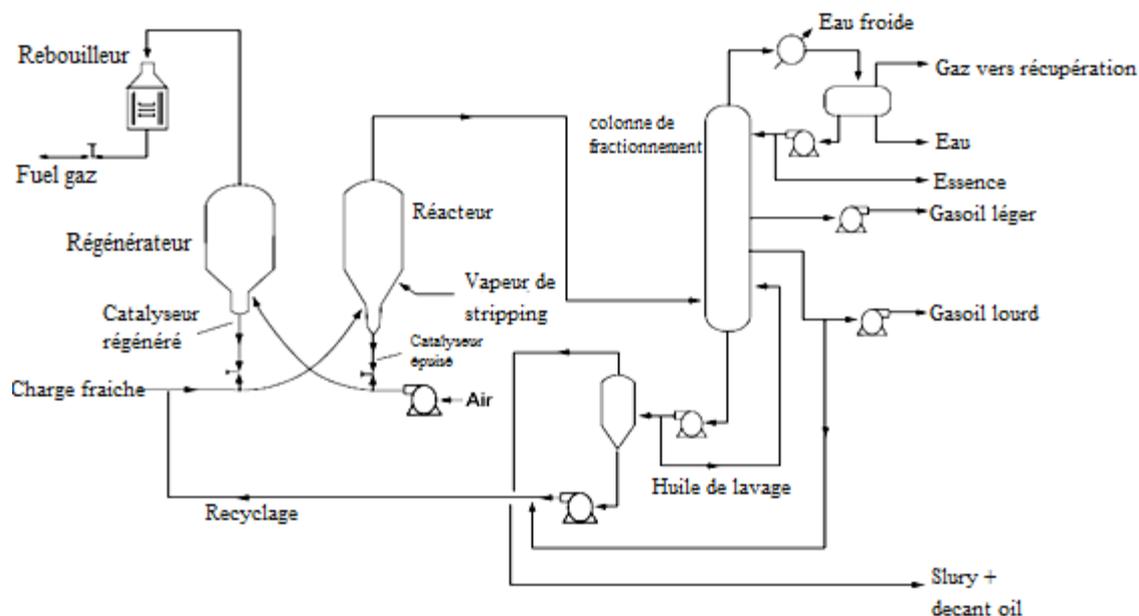


Fig. I.1 Procédé à lit fluidisé (FCC UNIT). [7]

Le développement principal dans le procédé de FCC et son matériel sont : [14]

- Un court temps de contact dans le réacteur (Riser).
- Distribution d'alimentation, atomisation.
- Une meilleure vaporisation de la charge.
- Injection multiple d'alimentation.
- Désengagement rapide et séparation du produit du catalyseur.
- Un stripping plus efficace.
- Réacteur de dépresseur (downflow).
- Amélioration de l'efficacité du régénérateur, inventaire inférieur.

- Commande améliorant la combustion (CO, CO₂, SO_x, NO_x).
- Conception améliorant la séparation entre produit et catalyseur.
- Refroidisseurs de catalyseur (chaleur/déplacement interne et externe).
- Récupération de l'énergie.
- Cyclones.
- Séparation cyclonique élevée (rendement élevé).
- Métallurgie résistante à hautes températures (moins d'érosion).

Ces développements ont mené aux réductions de la taille (altitude, volume, inventaire de catalyseur) et par conséquent le coût d'une unité de FCC requise par baril d'alimentation chargée et convertie.

1.4.1 Charge:

La caractérisation de l'alimentation est le processus de déterminer les propriétés physiques et chimiques de l'alimentation. Deux alimentations avec les gammes semblables de point d'ébullition peuvent montrer des différences dans la performance du procédé et les rendements en produits.

Généralement, la capacité de n'importe quelle unité de s'adapter à la grande variation en alimentation est une option liée à la flexibilité du procédé. Initialement, les unités de craquage catalytique ont été conçues pour traiter du gas-oil, mais beaucoup d'entre elles sont modifiées avec succès, et de nouvelles unités conçues, pour manipuler plus de matière première complexe, de résidus et des mélanges contenant des résidus [15].

Les matières premières pour le craquage catalytique peuvent être une fraction ou des mélanges de fractions :

- (1) Gas-oil lourd de distillation atmosphérique,
- (2) Gas-oil de distillation sous vide,
- (3) Résidu atmosphérique,
- (4) Résidu sous vide.

Si les mélanges de matières premières ci-dessus sont utilisés, la compatibilité des constituants des mélanges doit être assurément dans le réacteur aux conditions où le coke excessif sera fixé au dessus du catalyseur.

En outre, il y a plusieurs options de traitement préparatoire pour les matières premières pour des unités de craquage catalytique et celles-ci sont :

- (1) De-asphalting pour empêcher la cokéfaction excessive sur la surface du catalyseur,
- (2) De-metallation, c.-à-d, élimination du nickel, du vanadium, et du fer pour empêcher la désactivation du catalyseur.
- (3) l'utilisation de peu de temps de séjour comme moyen de préparer la matière première.
- (4) hydrotraitement ou hydrocraquage doux pour empêcher la cokéfaction excessive dans l'unité de craquage.

En outre, le but est de réduire la teneur en soufre du naphta de craquage, et pour cela il y a des options de procédé, les deux le plus importantes sont :

- (1) hydrotraitement la matière première utilisée dans l'unité de craquage catalytique
- (2) hydrotraiter le naphta produit par le craquage catalytique.

L'hydrotraitement de l'alimentation du craquage catalytique améliore le rendement et la qualité du naphta produit (**Tableau I.3**) et réduit les émissions d'oxyde de soufre(SO_x) à partir de l'unité, mais c'est typiquement le procédé à pression élevée et, de plus, la manipulation seul du soufre de la charge peut être insuffisante pour répondre à de futures

normes de rendement d'essence, notons aussi qu'un hydrotraitement de la charge va réduire en conséquence la teneur en contaminants et augmenter la teneur en composés hydrogénés, devenus de ce fait plus présentables et traitables [16].

Tableau I.3 Rendement d'une charge avec et sans prétraitement [15].

Charge (>370 °C)	Sans prétraitement	Avec un prétraitement
API	15,1	20,1
Sulfure (%pds)	3,3	0,5
Azote (%pds)	0,2	0,1
Résidu de carbone (%pds)	8,9	4,9
Nickel + vanadium ppm	51	7
Produits		
Naphta (C5-221°C) % vol	50,6	58,0
LCO(221-360°C) % vol	21,4	18,2
Résidu (>360°C) %pds	9,7	7,2
Coke (% pds)	10,3	7,0

Il est important de connaître la répartition des atomes de carbones entre saturés et aromatiques et à l'intérieur de ces deux classes, leur combinaison est naphténiq ou aromatique. Aussi il est impératif de connaître la teneur en contaminants du catalyseur ; la formation du coke augmente sensiblement avec la présence de l'azote.

Les bruts lourds et les résidus contiennent les composés organiques de soufre et d'azote et les composés organométalliques (principalement du vanadium et du nickel), la présence de ces composés pose une série d'inconvénients pour les réactions de craquage catalytique qui sont déjà décrits dans la littérature [17].

De tous les composés mentionnés ci-dessus, l'effet de vanadium sur le procédé de FCC a été souvent le phénomène le plus étudié parce qu'il semble être responsable de la destruction de la structure de zéolithe dans le catalyseur avec une perte permanente d'activité [18-19].

La production de coke et d'hydrogène excessifs est un résultat des réactions de déshydrogénation catalysées par ces métaux contaminant sur des catalyseurs d'équilibre [20]. La diminution du rapport atomique de H/C (<1) est acceptée comme indication d'augmenter le contenu poly aromatique du coke. Le rapport d'H/C de 0,41 s'est avéré une valeur typique pour le catalyseur épuisé du FCC du réacteur de craquage industriel [21].

Les contaminants en métal (par exemple, nickel, vanadium, et fer) sur le catalyseur de craquage favorisent une production excessive d'hydrogène et de coke au détriment de l'essence [22].

Chaque type d'hydrocarbure réagit dans les conditions de craquage catalytique de manière bien définie. La différence principale parmi les types d'hydrocarbures est dans leur craquabilité ou ampleur de conversion pour un ensemble donné de conditions de fonctionnement. Dans tous les cas, pour chaque type de molécule, l'augmentation du nombre de poids moléculaire ou de carbone augmente la craquabilité. Une série de réactions primaires et secondaires ont lieu pendant le craquage catalytique. Ces réactions incluent la rupture des chaînes, l'isomérisation, la cyclisation, la déshydrogénation, la polymérisation, le transfert d'hydrogène, et la condensation. Par conséquent, le résultat de craquage d'une simple molécule telle que la normale paraffine est avéré complexe [23]

Les paraffines ont des qualités variables. Le craquage des normales paraffines conduit la plupart du temps aux oléfines et aux paraffines et donne des rendements en essence très légère (la plupart du temps des hydrocarbures C₅ et C₆).

Les normales paraffines sont plus difficiles à craquer que des les isoparaffines et des naphthènes. La réaction, les taux et les produits de craquage des paraffines sont déterminés par la taille et la structure moléculaires.

Les naphthènes et les isoparaffines tendent à être craqués aux taux à peu près identiques, mais les distributions de produit sont bien différentes.

Les naphthènes produisent relativement peu de gaz et donnent d'excellents rendements en essence. L'essence est d'une meilleure qualité que celle de craquage des paraffines et contient des quantités appréciables de composés aromatiques résultant de la déshydrogénation des noyaux naphthéniques [24].

Le résultat net du craquage catalytique des hydrocarbures aromatiques est les rendements modérés de gaz et d'essence, de grandes quantités des aromatiques Cycle stock (Partie d'effluent de craquage catalytique non convertie en naphta et produits plus légers [généralement bouillant au-dessus 220 °C]), et de rendements élevés de coke [23]

La qualité générale de la matière première peut être indiquée par un facteur de caractérisation, le facteur de caractérisation = (MABP)¹³/ spécifique gravity 60°F/60°F

Où :

MABP est le point d'ébullition moyen en degré Rankine (°R=°F+460) le Tableau I.4 donne des exemples bien spécifiques. [15]

Tableau I.4 Indications générales de la charge de craquage catalytique.

Facteur de caractérisation K	Type de charge	Rendement en naphta (% vol)	Rendement en coke (% mass)	Réactivité relative (craquabilité relative)
11.0	Aromatique	35.0	13.5	Réfractaire
11.2	Aromatique	49.6	12.5	Réfractaire
11.2	Aromatique	37.0	11.5	Réfractaire
11.4	Aromatique-naphténique	47.0	9.1	Intermédiaire
11.4	Aromatique-naphténique	39.0	9.0	Intermédiaire
11.6	Naphténique	45.0	7.1	Intermédiaire
11.6	Naphténique	40.0	7.2	Intermédiaire
11.8	Naphténique- Paraffinique	43.0	5.3	Elevée
11.8	Naphténique- Paraffinique	41.0	6.0	Elevée
12.0	Naphténique- Paraffinique	41.5	4.0	Elevée
12.0	Naphténique- Paraffinique	41.5	5.3	Elevée
12.2	Paraffinique	40.0	3.0	Elevée

La propriété la plus simple qui influe directement sur les rendements est la densité de l'alimentation. Pour une gamme donnée de distillats, elle indique le degré de saturation des molécules.

Par exemple, la baisse de la densité est l'évidence d'un contenu élevé d'hydrogène et du potentiel de l'alimentation pour être aisément converti en produits de valeur ajoutée élevée tels que l'essence et les gaz liquéfiés ; en revanche, la densité élevée est l'évidence de haute aromaticité, de résistance de l'alimentation au craquage et de son potentiel de produire les

aromatiques lourds tels que **LCO**, **HCO** et **slurry**, les mêmes rapports sont trouvés lorsque l'alimentation est caractérisée par l'essai de point d'aniline qui mesure son aromaticité.

De plus, le Carbone Conradson est l'indicateur principal de la présence du résidu, généralement une augmentation en carbone de Conradson signifie également une augmentation en contenu d'asphaltenes et en métal (Nickel et Vanadium).

Un haut carbone de Conradson est synonyme d'un rendement élevé en coke et la température accrue de régénération du catalyseur (Tableau I.4). Certains hydrocarbures très lourds dans la charge ne peuvent être vaporisés et restent fixés sur la surface de catalyseur où ils cokéfient par la suite. La **Figure I.2** prouve que le pourcentage du carbone de Conradson qui va cokéfier est une fonction de la matière première et de la température dans le réacteur.

1.4.2 Produits :

Le craquage catalytique convertit en général un gas-oil de faible valeur en produits de plus de valeur ; un objectif important de la plupart des unités de craquage est de maximiser la conversion de gas-oil en essence et LPG. Les produits du craquage catalytique sont :

1-Gaz sec : qui peut être du l'hydrogène, méthane, éthane, éthylène et du sulfure d'hydrogène(H_2S)

2-LPG : du C_3 et de C_4

3-Essence

4-Gasoil

5-LCO

6-HCO

7-slurry

8-Coke

Les pourcentages des ces produits sont étroitement liés à la charge et aux conditions opératoires, on peut orienter un procédé vers un produit désiré tout en changeant ces conditions (propriétés de la charge, rapport charge/catalyseur, température, pression....).

Sur les Tableaux 1.5 1.6 1.7 on remarque cette variation des produits de différents procédés avec des charges différentes.

Le procédé de craquage catalytique est orienté vers d'autres gammes de produits de forte valeur tels que les oléfines légères (propylène, éthylène et autres) [25], En général environ 2 % en poids est le rendement d'éthylène et 3-6 % en poids de propylène [26].

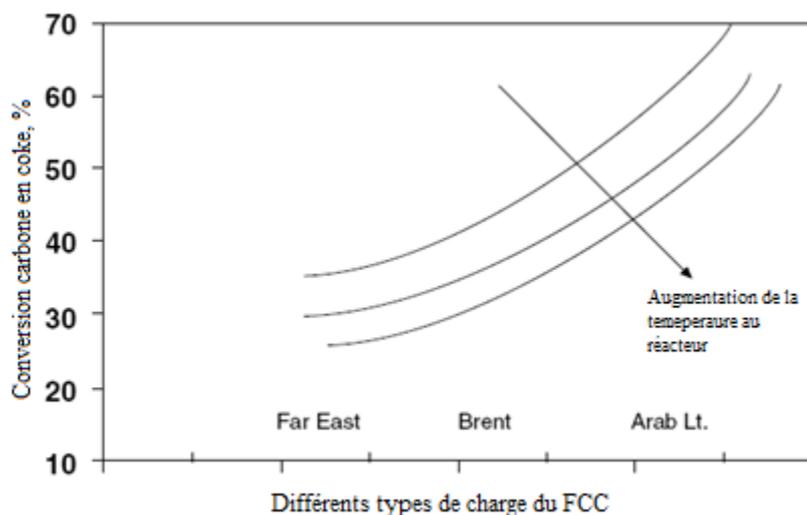


Figure I.2 : Pourcentage de carbone Conradson qui va se transformer en coke [27].

Tableau I.5 Exemple des charges de craquage catalytique [4]

Propriété	Charge			
	Charge 1	Charge 2	Charge 3	Charge 4
Specific gravity D_4^{15}	0.937	0.913	0.939	0.926
K_{uop}	11.67	11.91	11.86	12.00
Point d'aniline (°C)	79	87.40	90.80	97.80
Poids moléculaire g /m	458	450	612	510
Carbone Conradson	0.76	0.67	5.60	4.20
Sulfure(% pds)	2.20	0.90	0.90	0.35
Nitrogène(ppm)	1500	1400	2400	1000
Basic nitrogène	425	455	688	335
Nickel	1.10	0.10	4.0	4.0
Vanadium	1.50	0.40	11.0	5.0
Hydrogène	11.86	12.42	12.11	12.43
Distillation TBP (°C)				
5% pds	358	340	370	347
50% pds	476	443	508	506
90% pds	549	571	695	692
95% pds	566	615	719	733
Viscosite 100 °C (mm ² .s ⁻¹)	10.30	8,30	25.50	24.80

Tableau 1.6 Charges et produits de différents procédés [15]

Propriétés	Procédé					
	ART Process ¹	HOT Process ²	R2R Process ³	RCC Process ⁴	Shell FCC Process ⁵	S&W FCC Process ⁶
API	14.9	7.1	28.4	22.8	18.2	24.1
Sulfure (%pds)	4.1	4.2	-	-	1.1	0.8
Nitrogène (pds)	0.3	-	-	-	-	-
Résidu de carbone (%pds)	15.8	-	0.2	0.2	1.2	4.4
Nickel	52	-	1	1	-	-
vanadium ppm	264	-	-	-	-	-
Produits	-	-	-	-	-	-
Naphta % vol	62.1	23.4	63.4	59.1	49.5 (pds)	61.5
LCO* % vol	-	-	-	16.3	20.1 (pds)	16.6
Gasol léger % vol	-	8.2	-	6.2	-	-
Gasol lourd % vol	-	2.3	3.9	-	-	-
Résidu (>360°C) %pds	-	-	3.9	-	5.2 (pds)	5.6
Coke) % pds	-	-	4.6	8.4	5.9 (pds)	7.1

* LCO light cycle oil : 221°C–343°C

* HCO +343°C

¹ Mélange de résidu sous vide léger et de résidu sous vide lourd Arabe.

² Résidu sous vide léger Arabe

³ Résidu atmosphérique + gasoil de distillation sous vide

⁴ Résidu atmosphérique

⁵ Résidu atmosphérique

Tableau 1.7 Comparaison entre craquage thermique et catalytique [2]

	Craquage thermique		craquage catalytique	
	(pd %)	(pd %)	(pd %)	(pd %)
Alimentation fraîche	100.0	100.0	100.0	100.0
Gaz	6.6		4.5	
Propane	2.1	3.7	1.3	2.2
Propylène	1.0	1.8	2.0	3.4
Isobutane	.8	1.3	2.6	4.0
n-Butane	1.9	2.9	0.9	1.4
Butylènes	1.8	2.6	2.6	3.8
C5_ gasoline	26.9	32.1	40.2	46.7
Light cycle oil	1.9	1.9	33.2	32.0
Decant oil			7.7	8.7
Residual oil	57.0	50.2		
Coke	0		5.0	
Total	100.0	96.5	100.0	102.2

Tableau I.8 Influence de la nature de la charge sur la conversion et la distribution des produits.[28]

Caractéristiques de la charge			
	Paraffinique	Naphténique	Aromatique
Densité	0,855	0,893	0,934
Soufre (% poids)	0,13	0,40	0,90
Azote (% poids)	0,04	0,10	0,35
Fraction 10 % distillée	353 °C	304 °C	360 °C
50 %	443 °C	432 °C	440 °C
90 %	538 °C	540 °C	510 °C
Rendement			
Conversion	93,0	85,0	70,0
H₂S (%poids)	0,1	0,2	0,4
Gaz secs (% poids)	2,5	2,8	3,0
LPG (% volume)	34,5	27,5	24,3
Essence (% volume)	73,0	70,0	54,2
Gasoil (% volume)	5,0	10,0	20,0
Résidu (% volume)	2,0	5,0	10,0
Coke (% poids)	4,8	5,4	6,3

1.4.3 Réactions réactivité et mécanisme réactionnel

1.4.3 .1 Réactions

Les réactions de craquage (rupture de la liaison C–C) sont endothermiques, donc thermodynamiquement favorisées par la température élevée. Ces réactions de craquage sont accompagnées de diverses autres réactions (**Tableau I.9**), notamment le transfert d'hydrogène qui joue un rôle essentiel dans la distribution des produits de craquage et dans la formation de coke responsable de la désactivation. Le principal constituant des catalyseurs de craquage étant acide (zéolithe Y), ces réactions se produisent par l'intermédiaire de carbocations. Notons toutefois qu'un mécanisme radicalaire peut jouer un rôle dans la formation de certains produits (ex. : méthane) et que les métaux (Ni notamment) déposés sur les catalyseurs de craquage catalysent des réactions de déshydrogénation, hydrogénolyse, etc., avec pour conséquence une production plus importante de gaz (H₂, C₁, C₂) et de coke.

La transformation des hydrocarbures fait intervenir des états de transition du type carbocation : ions carbénium, arénium et carbonium, les sites protoniques étant les sites actifs. La force et la densité des sites protoniques déterminent leur activité mais aussi le mode de transformation : intra- ou intermoléculaire.

Par les contraintes stériques qu'elle exerce sur la formation des intermédiaires ou états de transition bimoléculaires, la structure poreuse a également un effet marqué sur les mécanismes de réaction.

Tableau I.9 les réactions de craquage catalytique [29]

1. Craquage :	
➤ Craquage des paraffines pour donner des oléfines et des paraffines plus petites	➤ C ₁₀ H ₂₂ → C ₄ H ₁₀ + C ₆ H ₁₂
➤ Craquage des Oléfines pour donner des oléfines plus petites	➤ C ₉ H ₁₈ → C ₄ H ₈ + C ₅ H ₁₀
➤ Aromatique : scission de la chaîne latérale	➤ ArC ₁₀ H ₂₁ → ArC ₅ H ₉ + C ₅ H ₁₂
➤ Naphtène (cyclo paraffines) craquées aux oléfines et aux composés cyclique plus petits.	➤ Cyclo-C ₁₀ H ₂₀ → C ₆ H ₁₂ + C ₄ H ₈
2. Isomérisation	
➤ Décalage de la double liaison d'oléfine	➤ 1-C ₄ H ₈ → trans-2-C ₄ H ₈
➤ N-oléfine pour donner iso-oléfine	➤ n-C ₅ H ₁₀ → iso-C ₅ H ₁₀
➤ N-paraffine pour donner des iso-paraffines	➤ n-C ₄ H ₁₀ → iso-C ₄ H ₁₀
➤ Cyclo-hexane pour donner cyclo-pentane	➤ C ₆ H ₁₂ → C ₅ H ₉ CH ₃
3. Transfert d'hydrogène	Naphtène + Olefin → Aromatique + Paraffine
Cyclo-aromatisation	➤ C ₆ H ₁₂ + 3 C ₅ H ₁₀ → C ₆ H ₆ + 3C ₅ H ₁₂
4. Trans-alkylation /transfert du groupe d'alkyl	➤ C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ + C ₆ H ₆ → 2C ₆ H ₅ CH ₃
5. Cyclisation d'oléfines pour donner les naphtènes	➤ C ₇ H ₁₄ → CH ₃ -cyclo- C ₆ H ₁₁
6. Déshydrogénation	➤ n-C ₈ H ₁₈ → C ₈ H ₁₆ + H ₂
7. Desalkylation	➤ Iso-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₅ → C ₆ H ₆ + C ₃ H ₆
8. Condensation	➤ Ar-CH=CH ₂ + R ₁ CH=CHR ₂ → Ar-Ar + 2H

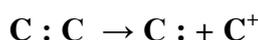
Réactions de polycondensation:[30] les réactions de polycondensation sont défavorisées dans les conditions du craquage catalytique, mais pas impossibles. Les produits de cette réaction aboutissent à des composés polyaromatiques très résistants au craquage, et par l'accumulation dans les fractions liquides vont se disposer sur le catalyseur sous forme de coke.

Parmi les voies réactionnelles possibles, on peut citer :

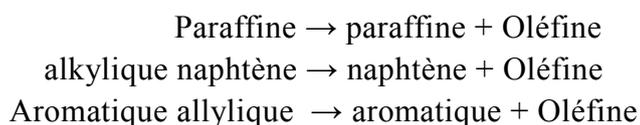
- Polymérisation des chaînes hydrocarbonées, suivie de cyclisation puis déshydrogénation par transfert d'hydrogène acide ou catalysée par les contaminants métalliques ;
- Alkylation d'aromatiques suivie de cyclisation de la chaîne alkyle sur le premier cycle aromatique et de la déshydrogénation du nouveau cycle ;
- Condensation de type Diels-Alder faisant intervenir des oléfines et dioléfines, suivie de la déshydrogénation des cycles formés.

1.4.3.2 Mécanisme réactionnel

Contrairement au craquage thermique, le mécanisme du craquage catalytique est caractérisé par la localisation du double des électrons qui lie les noyaux sur un atome de carbone et l'autre se charge positivement ainsi que formation d'un carbonium, une rupture qui demande une grande énergie et un donneur d'un proton H^+ qui vient du centre actif du catalyseur [30].



Les produits formés par le craquage catalytique sont le résultat des réactions primaires et secondaires [30]. Des réactions primaires sont conçues en tant que celles qui impliquent la scission initiale du lien de carbone-carbone et la neutralisation immédiate de l'ion carbonium. Les réactions primaires peuvent être représentées comme suit :



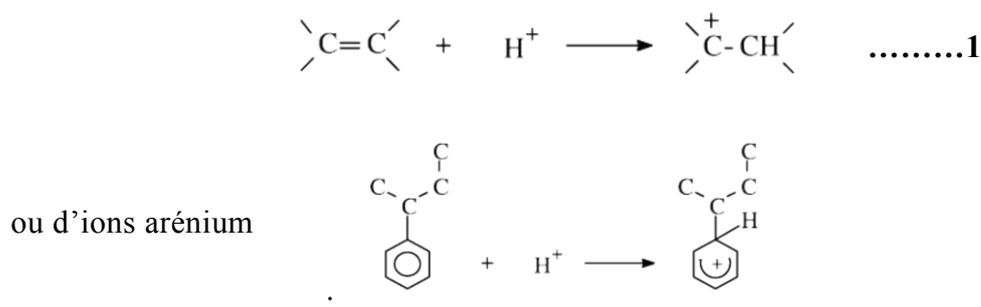
Thomas [31] a proposé un mécanisme tel que des ions de carbonium soient formés au commencement par un peu de craquage thermique des n-paraffines pour former des oléfines

a-Formation des carbocations

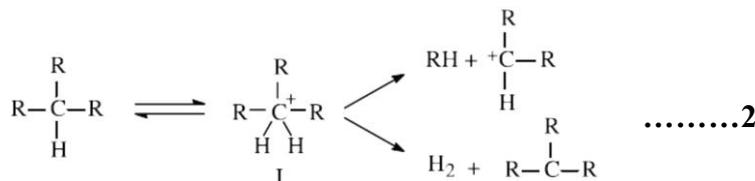
La formation de carbocations est la première étape d'une réaction de craquage.

Les réactifs basiques du type alcène et aromatique s'absorbent sur les sites protoniques sous la forme d'ions carbénium.

Ex :

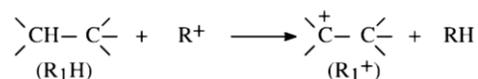


Pour les alcanes et naphènes saturés, la protonation est plus difficile mais c'est possible sur les zéolithes acides :



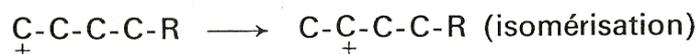
Les alcanes étant activés par transfert d'ion hydruide à des ions carbénium existant dans le milieu R^+ (provenant par exemple des réactions **1 et 2**

Ex :



b- Isomérisation et β scission

Après la formation d'un ion carbonium, l'étape suivante est l'isomérisation de l'ion carbonium alkylé en position normale instantanément pour venir en position secondaire.



La stabilité des ions carbonium formés dépend beaucoup de leur nature primaire, secondaire ou tertiaire ($\text{III} > \text{II} > \text{I}$). Ainsi en phase gaz, l'enthalpie de formation de $\text{C}-\text{C}-\text{C}^+$ (ion carbénium primaire, I) est de $138 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, celle de $\text{C}-\text{C}-\text{C}^+-\text{C}$ (II) de 67 kJ mol^{-1} , celle de (ion carbénium tertiaire) (III) étant nulle.

Le craquage des ions carbonium se produit en β de la charge positive. Pour les ions carbonium contenant 8 atomes de carbone ou plus, quatre principaux modes de scission appelés A, B₁, B₂ et C, selon la nature des ions carboniums impliqués peuvent se produire (Tableau I.10) [32]. Plus les carbocations impliqués sont substitués, donc stables, plus la vitesse de craquage est grande. Ainsi à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, le craquage de type A d'un décène est 50 fois plus rapide que les craquages de type B₁ et B₂, eux-mêmes 200 fois plus rapides que le craquage de type C [33].

Les craquages de type : D ($\text{III} \rightarrow \text{I}$), E ($\text{II} \rightarrow \text{I}$), F ($\text{I} \rightarrow \text{I}$) qui font intervenir des carbocations primaires sont très lents et ne jouent de rôle que dans le craquage des alcènes légers. Notons par ailleurs qu'à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, l'isomérisation de type A est à environ 5 fois plus rapide que l'isomérisation de type B [33].

Tableau I.10 Modes de scission des ions carbonium en C₈ β scission

Types	Ions impliqués	Exemples
A	III→III	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}^+-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}^+-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} + \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$
B ₁	II→III	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}^+-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}^+-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} + \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
B ₂	III→II	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}^+-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} + \text{C}-\text{C}^+-\text{C}-\text{C}$
C	II→II	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}^+-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} \longrightarrow \text{C}-\text{C}^+-\text{C} + \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$

Aspect thermodynamique de la réaction d'isomérisation :

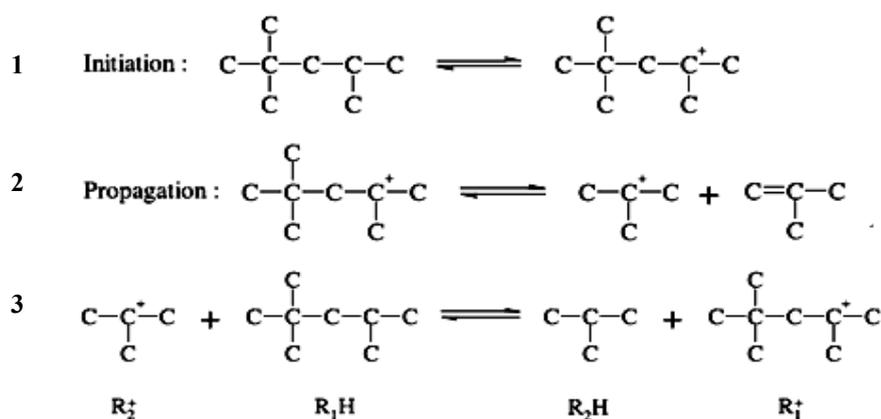
L'isomérisation est une réaction d'équilibre, pour les paraffines, n'importe quelle élévation de la température favorise la formation des produits qui de moins en moins sont embranchés.

L'isomérisation consécutive de la charge légère s'est embranchée des carbocations avec 5 à 7 (ou même 8) atomes de carbone, donc n'est pas thermodynamiquement favorisée par la température normale utilisée. D'ailleurs, la cinétique de craquage ajustée par des conditions de fonctionnement sur la production d'essence désirée n'est pas très favorable à l'isomérisation consécutive. Elle ne permet pas une approche efficace à l'équilibre thermodynamique en ce qui concerne des isomères avec au moins deux branches. Pour les structures naphténiques, une augmentation de la température favorise des anneaux avec 5 atomes de carbone aux dépens de ceux avec 6.

β- scission est une réaction endothermique, thermodynamiquement favorisée à pression élevée et basse températures. Elle peut être considérée comme complète pour les naphténiques et les structures particulièrement paraphréniques et oléfiniques unissant dedans des conditions [27].

Réarrangement et craquage d'alcane

Un mécanisme en chaîne par ions carbénium permet d'expliquer une grande partie des résultats obtenus en isomérisation et craquage d'hydrocarbures saturés sur zéolithes acides [15]. À titre d'exemple, les étapes intervenant dans le craquage de l'isooctane (triméthyl-2,2,4 pentane) sont indiquées ci-après :



L'abstraction d'ions hydrures de molécules d'alcane par des sites acides de Lewis du catalyseur, mécanisme également proposé, n'a jamais été démontrée. Remarquons toutefois que dans les étapes 1 et 3 de transfert d'hydrure, les ions carbénium R^+ et R_2^+ agissent comme accepteurs de doublet d'électrons et sont donc des sites acides de Lewis

La propagation fait intervenir le réarrangement et/ou la **β scission** des ions carbéniums formés mais aussi une étape très importante, le transfert intermoléculaire d'hydrure entre les ions carbéniums R_2^+ résultant de l'isomérisation ou du craquage et les molécules de réactif R_1H avec régénération d'un ion carbénium R_1^+ (étape bimoléculaire 1)

1.4.4 Réactivité des familles d'hydrocarbures vis-à-vis du craquage catalytique :

1.4.4.1 Les paraffines

Le craquage catalytique de paraffine est caractérisé par une production élevée des hydrocarbures C_3 et C_4 dans les gaz, les taux de réaction et les produits craqués sont déterminés par la taille et la structure des paraffines, et l'isomérisation aux structures embranchées et les hydrocarbures aromatiques résultant des réactions secondaires impliquant des oléfines [34]. En ce qui concerne les taux de réaction, l'effet du catalyseur est plus prononcé à mesure que le nombre d'atomes de carbone dans la molécule augmente, mais l'effet n'est pas appréciable jusqu'à ce que le nombre d'atomes de carbone soit au moins six. Le taux de craquage est également influencé par la structure de la molécule, et ceux qui contiennent les atomes de carbone tertiaires se craque le plus aisément, alors que les atomes de carbone quaternaires sont les plus résistants. Les composés contenant les deux types d'atomes de carbone tendent à se neutraliser sur une base linéaire. Par exemple, le 2.2.4-triméthylpentane (un tertiaire et un quaternaire) se craque seulement légèrement plus rapidement que le n-octane, alors que le 2.2.4.6.6-pentaméthylheptane (un tertiaire et deux quaternaires) se craque à un taux plus lent que le n-dodécane.[31]

1.4.4.2 Les oléfines

Les taux de craquage catalytique d'hydrocarbures oléfiniques sont beaucoup plus hauts que ceux de la correspondance paraffine. Les réactions principales sont

- 1-la rupture carbone-carbone
2. Isomérisation
3. Polymérisation
4. Saturation, aromatisation, et carbone formation

L'isomérisation d'oléfine suivie de saturation et d'aromatization sont à l'origine d'indice d'octane élevé et mènent la susceptibilité des essences catalytiquement craquées. [31]

La vitesse élève des réactions de transfert d'hydrogène pour les oléfines branches résulte du rapport entre l'iso et le normal paraffines plus élevé que le rapport d'équilibre des oléfines d'origine. En outre, les naphènes agissent en tant que donateurs d'hydrogène dans des réactions de transfert avec des oléfines pour produire des isoparaffines et des aromatiques [15]

1.4.4.3 Les naphènes

La réaction de craquage la plus importante des naphènes en présence des alumino-silicat est la déshydrogénation aux composés aromatiques. Il y a également la rupture de la liaison carbone-carbone dans l'anneau et les chaînes latérales jointes mais aux températures au-dessous de 540°C (1000°F) la réaction de déshydrogénation est considérablement plus grande. La déshydrogénation est très étendue pour C₉, produisant des naphènes plus grands et une essence à indice d'octane élevé.

Les produits liquides non cycliques et les gaz craqués résultant du craquage des hydrocarbures naphéniques sont plus saturés que ceux qui résultant du craquage des hydrocarbures paraffines.

1.4.4.4 Les aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques avec les groupes alkyles contenant plus moins de trois atomes de carbone ne sont pas très réactifs. La réaction prédominante pour des composés aromatiques avec de longues chaînes alkylées est la division propre à la fin des chaînes latérales sans casser les noyaux aromatique (**le noyau ne peut pas être craque malgré la présence du catalyseur**). Le lien de carbone-carbone rompu est celui à côté du noyau, et les composés de benzène contenant les groupes alkyles peuvent être craqués avec le rétablissement presque quantitatif du benzène.

1.4.5 Les composés non hydrocarboniques : Comme l'azote, le fer, le nickel, le vanadium, et les composés de cuivre, agissent en tant que poisons aux catalyseurs de craquage

Tout le contenu d'azote est considéré comme indicateur d'inhibition de craquage par les composés azotés de base. La déposition du métal sur le catalyseur est une cause de la réduction des sorties en augmentant la formation de coke, aussi, la teneur en soufre d'une alimentation n'a aucun effet principal sur le craquabilité de l'alimentation, mais elle affecte fortement la distribution et la qualité des produits [24].

Les principales réactions sont illustrées, avec des exemples, sur le tableau suivant

Tableau I.11 Principales réactions d'hydrocarbures en craquage catalytique [28]

Craquage*	
Alcanes C_nH_{2n+2} $n = m + p$	→ alcènes + alcanes → $C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2}$ (1)
Alcènes C_nH_{2n} $n = m + p$	→ [diène] → 2 alcènes → $C_mH_{2m} + C_pH_{2p}$ (2)
Naphtènes C_nH_{2n} $n = m + p$	→ [diènes] → 2 alcènes → $C_mH_{2m} + C_pH_{2p}$ (3)
Alkylaromatiques $A_zC_nH_{2n+1}$	→ aromatiques + alcènes → $A_zH + C_nH_2$ (4)
Autres réactions	
Transfert d'hydrogène	
naphtène + 3 alcènes	→ aromatique + 3 alcanes (5)
précurseur de coke + alcène	→ coke + alcanes (6)
Formation de coke <i>via</i> des étapes de condensation (inverses de 2, 4), de cyclisation, de transfert d'hydrogène (6).	

* Le craquage peut se faire en diverses positions, les produits formés pouvant à leur tour se craquer.

Dans le graphe suivant on peut remarquer l'influence de la nature de la charge, c'est-à-dire la famille d'hydrocarbures sur le rendement en essence et l'importance de chaque famille:

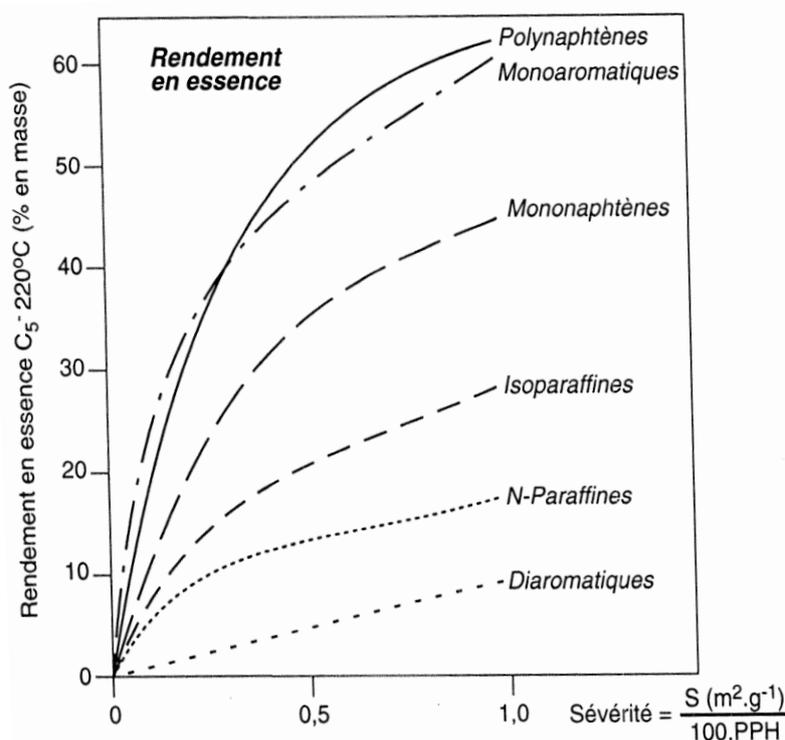


Figure I.3 Influence de la nature de la charge sur le rendement en essence [4]

1.4.5 Variables opératoires

En plus de la nature de la charge, les principales variables opératoires qui influent sur la conversion et la distribution de produits sont la température de craquage, le rapport de catalyseur/charge, la vitesse spatiale, le type de catalyseur et l'activité, et le taux de recyclage. Pour un meilleur arrangement du procédé, plusieurs limites doivent être définies

Activité : Capacité de craquer une charge pour donner un produit spécifique avec un point d'ébullition bas.

Rapport de catalyseur/huile (C/O) = lb catalyseur/lb charge

Conversion Toutes les variables indépendantes dans le craquage catalytique ont un effet significatif sur la conversion qui est vraiment une variable dépendante mais, peut être montrées comme fonction du degré API aussi bien que d'autres fonctions [35][36].

La fonction de conversion peut être présentée comme suit [2] :

Conversion = 100 (volume d'alimentation.- cycle stock) / volume d'alimentation.

Il convient de noter qu'une augmentation de la conversion ne signifie pas nécessairement une augmentation de rendement d'essence, pendant qu'une augmentation de la température au-dessus d'un certain niveau peut augmenter des rendements de conversion, de coke et de gaz, et d'indice d'octane, mais aussi la diminution de rendement d'essence. [37] [38][39].

Efficacité = (% essence) x conversions

Taux de recyclage Le début de la réaction secondaire et la diminution du rendement d'essence peuvent être évité en réutilisant une partie du produit de réacteur, généralement un produit réfractaire avec un point d'ébullition de l'ordre de 345-455°C.

Le taux de recyclage = Le volume recyclé /alimentation fraîche.

Le potentiel en essence du gasoil de recyclage est bien faible à celui d'une charge fraîche ;

D'autres essais ont montré les effets d'augmenter le taux de recyclage quand la vitesse spatiale a été simultanément ajustée pour maintenir la conversion constante:

1. Augmentation de rendement d'essence significative.
2. Diminution de rendement du coke de manière significative.
3. Le rendement des composants de gaz secs, de propylène, et de propane, diminue.
4. Diminution du rendement en butane, et légère augmentation de rendement en butylène.
5. Augmentation du rendement en LCO léger, mais celui en LCO lourd diminue.

Sélectivité : Le rapport du rendement de produits souhaitables au rendement de produits indésirables (coke et gaz).

Vitesse spatiale:

La Vitesse spatiale peut être définie sur un volume (V.V.H (h⁻¹)) ou à base du poids (M.M.H (h⁻¹)). Dans un réacteur à lit fluidisé, le V.V.H a peu de signification parce qu'il est difficile d'établir le volume du lit.

Le poids du catalyseur dans le réacteur peut être facilement déterminé ou calculé à partir du temps de séjour et du rapport de C/O.

$$\text{Vitesse spatiale} = \frac{\text{Débit massique horaire de la charge}}{\text{Masse du catalyseur dans la zone de réaction du réacteur}} = \text{M. M. H.}$$

$$\text{Vitesse spatiale} = \frac{\text{Volume d'hydrocarbures liquides chargé par heure}}{\text{Volume de catalyseur dans le réacteur}} = \text{V.V.H.}$$

Le préchauffage : L'augmentation de la température de l'alimentation jusqu'à celle du réacteur de craquage réduit la chaleur qui doit être assurée par la combustion du coke déposé sur catalyseur dans le régénérateur. Le préchauffage de la matière première est habituellement assuré par l'échange thermique avec les produits chauds, un préchauffeur, ou tous les deux [15].

Une température élevée de préchauffage avec une constante de température de réaction cause une diminution du :

- rapport de catalyseur/alimentation
- rendement de coke
- conversion.

Mais la température du régénérateur augmente.

Pression

La pression est légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Les pressions dans les unités commerciales sont généralement dans la gamme de 1-2,4 bars.

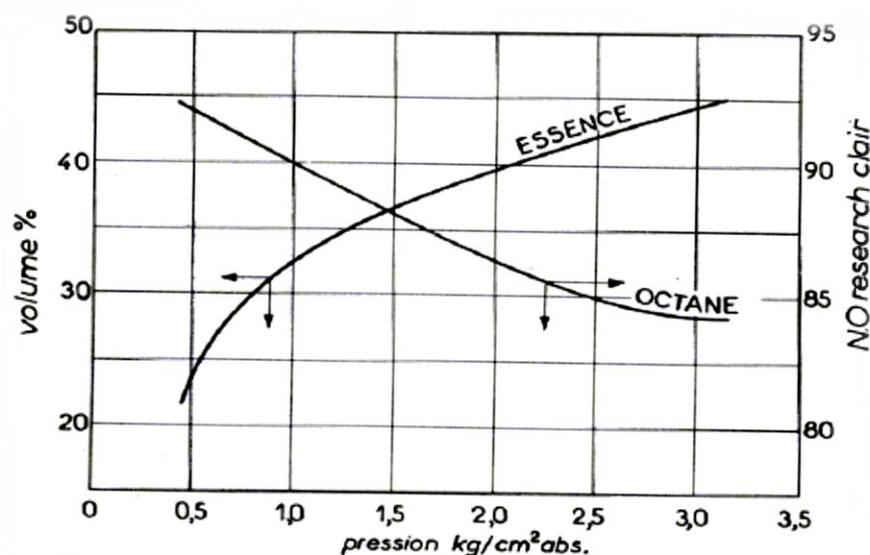


Figure I.4 Effet de la pression à 440°C : alimentation: gasoil East Texas, M/H/M=1.25 ; catalyseur synthétique Si-Al [30]

Pour le même taux de conversion, la production de coke et d'essence augmente marginalement et le rendement en gaz léger est enregistré à la pression plus élevée. La teneur en soufre de la fraction d'essence est réduite.

Température aux réacteurs :

Elle est de l'ordre de 480-540°C, elle accélère la vitesse de réaction et la constante K (constante de vitesse d'une réaction). La température élevée du réacteur augmente la conversion de la matière première, principalement par un plus haut taux de réaction pour la réaction de craquage endothermique et également par le rapport accru de catalyseur-hydrocarbure.

Une augmentation de 10 °F de la température de réacteur peut augmenter la conversion de 1% à 2% absolu mais encore, ceci est dépendant de la charge. Une température plus élevée aux réacteurs augmente également la teneur d'oléfines dans l'essence et dans les gaz. C'est dû à la vitesse plus élevée des réactions primaires de craquage relative aux réactions secondaires de transfert d'hydrogène [15].

Une augmentation de température est donc favorable à la conversion. La quantité d'essence augmente ainsi que le nombre d'octane [30].

Il est certain que, l'effet d'un changement de température sur les unités de craquages est très compliqué, par ce que d'autres variables vont automatiquement changer pour maintenir la balance thermique, à savoir : le taux de recyclage, le préchauffage de la charge ...etc.

La Figure I.5 montre l'influence d'une augmentation de la température sur la conversion et le NO pour une charge donnée.

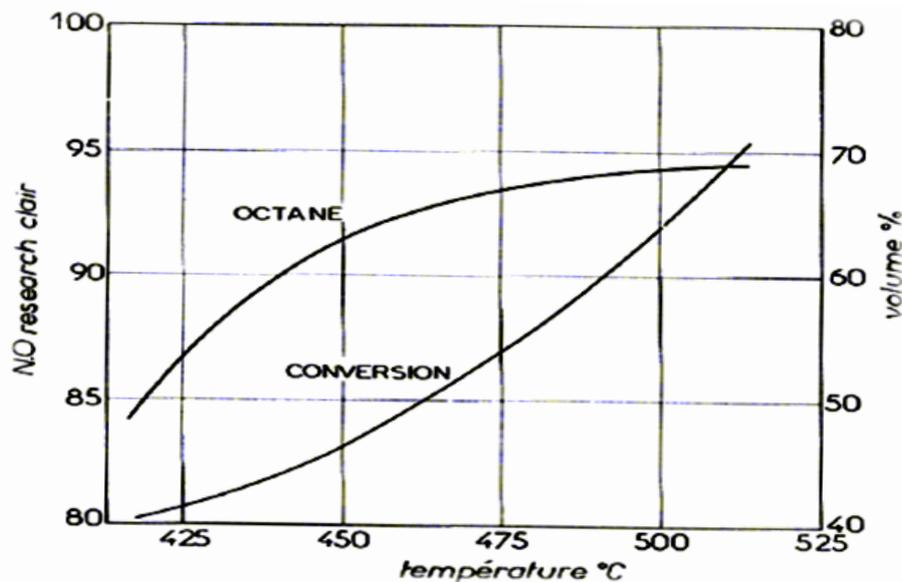


Figure I.5 Effet de la température: alimentation: gasoil East Texas, C/HC=1.5 ; catalyseur synthétique Si-Al [30]

On peut regrouper les variables opératoires en deux types :

Les variables indépendantes

- Les températures de réaction et de préchauffage.
- Débit de recyclage.
- Activité et sélectivité du catalyseur.
- Mode de combustion dans le régénérateur (totale ou partielle).

Les variables dépendantes :

- Température de régénérateur.
- Débit de circulation du catalyseur.
- Conversion.
- Débit d'air de combustion.

Les principales variables indépendantes peuvent varier comme suit :

- L'augmentation de la température de réaction
 - Augmente la circulation du catalyseur
 - Augmente la température du régénérateur.
 - Augmente la conversion.
 - Augmente ou diminue le rendement en essence suivant la position du point de craquage.
 - Augmente le NO et l'oléfinicité de l'essence.
 - Augmente légèrement le rendement en coke.
- L'augmentation de la température de préchauffe à température de réaction constante :
 - Diminue le rapport catalyseur/charge.
 - Diminue le rendement en coke.
 - Diminue la conversion.
 - Augmente la température de régénération.

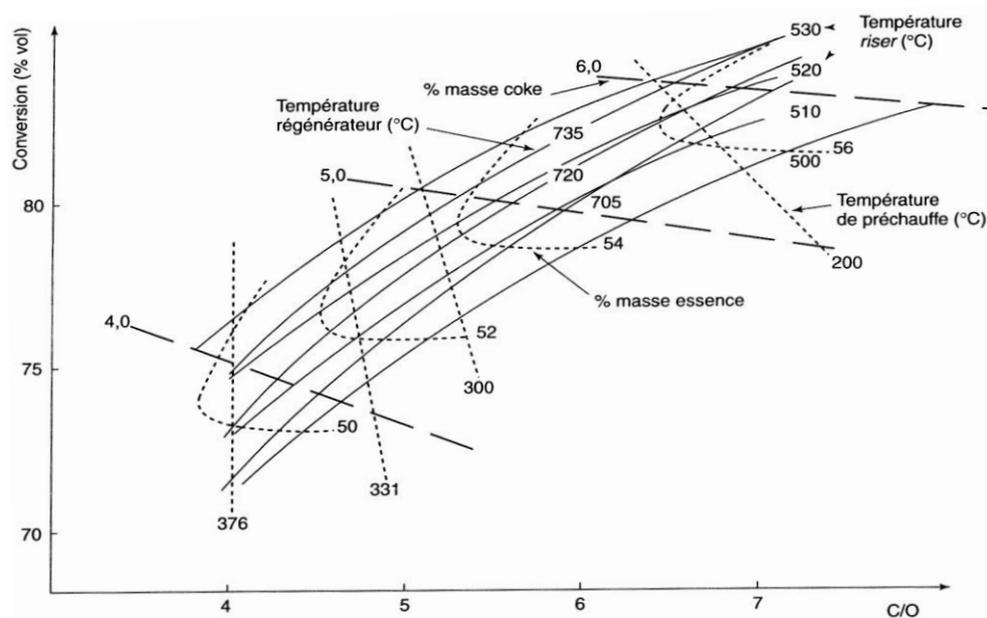


Figure I.6 Relation typique entre les différentes variables opératoires et les rendements en essence et en coke

1.4.6 Procédés commerciaux

1.4.6.1 Procédés à lit fluidisé : Figure I.1

Le craquage catalytique à lit fluidisé est le procédé le plus importants et le plus utilisé pour la valorisation des fractions lourdes et la conversion du naphta en produit de valeur ajoutée plus élevée, environ 400 unités existent dans le monde [40]. La plupart des unités FCC existantes sont conçues ou modifiées par six importantes sociétés de licence technologique à savoir: [5]

1. ABB Lummus Global
2. Exxon Research and Engineering (ER&E)
3. Kellogg Brown & Root—KBR (ou bien The M.W. Kellogg Company)
4. Shell Oil Company
5. Stone & Webster Engineering Corporation (SWEC)/IFP
6. UOP (Universal Oil Products)

a. Procédé de ESSO Engineering model IV (Figure I.7): [7]

Cette unité implique un procédé dont le catalyseur est transféré entre le réacteur et le régénérateur à l'aide des coudes en U et le débit du catalyseur peut être varié par rapport à la quantité d'air injectée dans le coude en U du catalyseur épuisé. L'air de régénération, autre que celui employé pour commander la circulation, entre dans le régénérateur par une grille, le réacteur et le régénérateur sont montés côte à côte.

La conception du modèle IV de bas élévateur de 1947 a été précédée par la conception modèle de la balance pression III, la conception du modèle du Downflow II en 1944, et le model original I en 1941.

La première installation commerciale du model IV aux Etats-Unis a été mise en production en 1952.

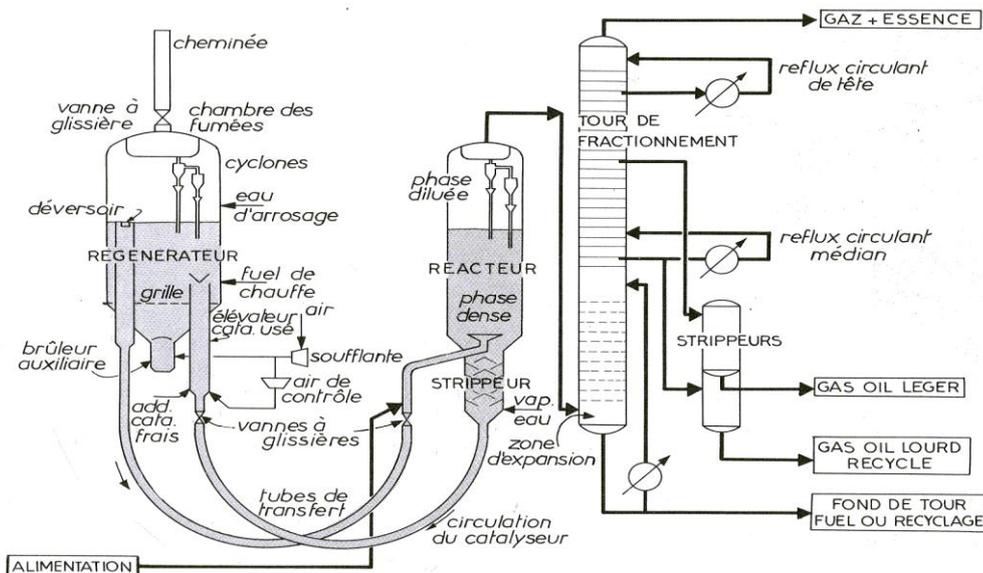


Figure I.7 : Unité de craquage catalytique à lit fluidisé (model IV)

b. Procédé Orthoflow

Ce procédé emploie la conception unitaire des colonnes, qui fournit un écoulement à ligne directe du catalyseur et réduit au minimum de ce fait l'érosion produite dans des coudes de tuyauterie. Les conceptions commerciales d'Orthoflow sont de trois types : modèles A et C, avec le régénérateur au-dessous du réacteur, et modèle B, avec le régénérateur au-dessus du réacteur. Dans tous les cas, la section de stripping-catalyseur est située entre le réacteur et le régénérateur. Toutes les conceptions utilisent le principe d'équilibre de chaleur avec l'incorporation de l'alimentation fraîche et celle de régénération.

c. Procédé UOP : [7] [41]

Ce procédé est adaptable aux besoins des grandes et petites raffineries. La distinction des dispositifs du procédé sont :

- 1) Elimination de la canalisation verticale d'air avec ses grands propres joints de dilatation,
- 2) Elimination des appuis considérables d'acier de construction,
- 3) Réduction dans le régénérateur et dans la ligne air- taille sous une pression de 1,02 à 1,22 bars.

d. Craquage catalytique à lit fluidisé à deux étages de Shell: [7][15]

Le craquage catalytique à lit fluidisé à deux étages a été conçu pour permettre une plus grande flexibilité dans la distribution de produit une fois dicté par le demandeur. Ainsi, la matière première d'abord entre en contact avec le catalyseur de craquage dans un réacteur à canalisation verticale, c.-à-d., un pipe dans lequel est fluidisé le catalyseur et l'écoulement de la matière première vaporisé concurremment vers le haut, où le temps de contact dans cette première phase est de l'ordre de quelques secondes.

Les températures, 470°C à 565°C, sont utilisées pour réduire les dépôts indésirables de coke sur le catalyseur sans modérer la qualité d'essence par le craquage secondaire. D'autres conditions de fonctionnement dans la première phase sont : une pression de 1,08 bar et un rapport de catalyseur/matière première de 3:1 à 50:1, et des gammes de conversion volumiques entre 20% et 70% ont été enregistrées.

L'ensemble ou une partie du produit inconvertible ou partiellement converti de gas-oil de la première phase est alors craquée plus loin dans le réacteur du deuxième étage. Les conditions de fonctionnement sont : une température de 480°C à 540°C et une pression de 1,08 bar avec un rapport de catalyseur/huile de 2:1 à 12 : 1. La conversion dans la seconde étape varie entre 15% et 70%, avec une gamme globale de conversion de 50% à 80%.

e. Procédé de craquage catalytique (Deep Catalytic Cracking 'DCC') [42]

Ce procédé a été développé par Stone&Webster (S&W Research Institute of Petroleum Processing "RIPP", et SINOPEC) pour produire les oléfines légères dans la gamme de C₃-C₅ à partir des matières premières lourdes telles que l'AR et le VGO [18]. Le procédé 'DCC' est semblable au craquage catalytique fluidisé (FCC) mais est actionné sous une sévérité élevée (rapport de catalyseur/Oil =10, rapport de vapeur/huile =0.3). Pour augmenter le rendement des oléfines légères, un catalyseur particulièrement conçu, ZRP ayant la zéolite ZSM-5 au lieu de la zéolite Y, est employé pour ce procédé. RIPP a passé plus de 10 ans pour développer un catalyseur sélectif pour le propylène et le butylène de la matière première lourde. La première usine commerciale a été construite en 1997 en Thaïlande, et actuellement neuf usines commerciales sont en production. Il est considéré comme l'un des procédés les plus efficaces pour satisfaire à une demande croissante de propylène. Le procédé de DCC est classifié en deux types, types I et types II, et différents types de catalyseur sont employés selon les conditions opératoires. Les catalyseurs sont conçus pour maximiser le rendement de propylène dans le type I et maximiser l'isobutène et l'iso butylène dans le type II.

1.4.6.2 Procédés à lit mobile

a- Le procédé TCC (Airlift Thermofor Catalytic Cracking)

C'est un procédé de « Socony Mobil Company », un réacteur est placé au-dessus du régénérateur en procédé continu pour la conversion du gasoil lourd en une essence de haute qualité et des distillats de fuels moyens. La préparation de l'alimentation peut être réalisé par flashe dans un séparateur pour obtenir une partie supérieure à l'état vapeur, et le fond de séparateur peut être envoyé à une tour sous vide à partir de laquelle l'alimentation liquide est produite.

La vapeur-liquide de gasoil passe en bas par le réacteur en même temps que le catalyseur synthétique régénéré. Le catalyseur est purgé par la vapeur à la base de réacteur puis descend par gravité dans le four, où la régénération consiste à employer un courant d'air injecté dans le four. Approximativement 70% du carbone disposé sur le catalyseur est brûlé dans la zone supérieure du four et le reste au fond. Le catalyseur après régénération et refroidissement entre dans la zone de transport pneumatique, où l'air à basse pression le remonte jusqu'au distributeur au dessus du réacteur pour la réutilisation. [7]

L'objectif principal est de produire plus d'éthylène et de propylène, le rapport massique de propylène-éthylène du produit étant plus haut que celui obtenu par le steam cracking [43-44]. En outre, le TCC montre quelques autres avantages techniques et environnementaux importants (Des températures réactionnelles plus basses et moins de dépôt de carbone sur les parois de réacteur) [44-45].

b- Le Procédé HCC (Houdresid Catalytic Cracking):

C'est un procédé qui emploie une variété de catalyseurs à lit mobile, conçu pour obtenir les rendements élevés d'essence à indice d'octane élevé et du distillat en utilisant une charge de brut réduit.

Le résidu, s'étendant du résidu atmosphérique aux résidus sous vide (comprenant du soufre ou l'azote) peut être employé comme matière première, et le catalyseur est synthétique ou naturel.

Bien que l'équipement utilisé est semblable à celui utilisé dans les unités Houdrifiow, les dispositifs de procédés originaux modifient ou éliminent les effets nuisibles sur catalyseur et les produits, la sélectivité résulte habituellement quand les métaux (tels que le nickel, le cuivre de vanadium, et le fer) sont présents dans le carburant. Le réacteur et le catalyseur catalytiques de Houdresid ainsi que le four de régénération sont contenus dans une seule capacité. L'alimentation fraîche plus le gas-oil de recyclage sont injectés au dessus de l'unité dans un état partiellement vaporisé et mélangées à la vapeur. [7]

c- le procédé Houdriflow Catalytic Cracking

C'est un procédé continu, à lit mobile, où le réacteur et le four de régénération sont dans une même capacité. La matière première peut être n'importe quelle fraction de la distillation directe du brut entre le naphta et le résidu atmosphérique. Le catalyseur est transporté du fond de l'unité jusqu'au dessus dans un ascenseur de gaz utilisant la fumée et la vapeur.

1.4.6.3 les Procédés pour traitement des charges lourdes : [7]

Les procédés suivants sont la progéniture évolutionnaire du craquage catalytique à lit fluidisé et les procédés de craquage catalytique de résidu. Certains de ces nouveaux procédés emploient des catalyseurs avec différents rapports de silice/alumina sur un support acide métallique tels que Mo, Co, Ni, et W. En général, le premier catalyseur employé pour éliminer les métaux des huiles était le catalyseur conventionnel de l'hydro-désulfurisation (HDS). Des minerais normaux divers sont également employés en tant que matière première pour l'élaboration des catalyseurs adressés à la valorisation des fractions lourdes. Parmi ces minerais nous citant : argiles ; nodules de manganèse ; bauxite activée avec du Vanadium (V), Nickel (Ni), Chrome (Cr), Fer (Fe), et Cobalt (Co), aussi bien que des latérites de Fer, sépiolites ; et sulfures minéraux de nickel et de métal de transition supportés sur la silice et l'alumine. D'autres genres de catalyseurs, comme le sulfure de vanadium, sont produits in situ, probablement dans les états colloïdaux.

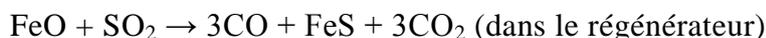
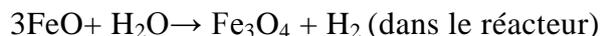
a- Le Procédé ART (Asphalt Residual Treating):

Le procédé d'ART est utilisé pour augmenter la production des fuels de transport et réduit la production des fuels lourds, sans hydrocraquage. Dans ce procédé, la matière première préchauffée (qui peut être un résidu atmosphérique, résidu sous vide, ou bitume de sable bitumeux) est injectée dans un jet de catalyseur fluidisé et chaud (nom commercial : ArtCat).

b- Le Procédé HOT (Heavy Oil Treating) :

Ce procédé de craquage catalytique est utilisé pour améliorer les matières premières lourdes comme le pétrole brut flashé, les résidus de distillation sous vide, et les fonds du solvant désasphalté par utilisation d'un lit fluidisé des particules de minerai de fer.

La section principale du procédé se compose de trois réacteurs fluidisés et les réactions séparées ont lieu dans chaque réacteur (craquage, régénération, et désulfurisation) :



c- Le Procédé HOC (Heavy oil cracking): Figure I.8 (a)

Ce procédé est une version de craquage catalytique fluidisé qui est adapté à la conversion des résidus qui contiennent des valeurs élevées de constituants en métal et d'asphaltene. Dans ce procédé, le résidu désulfuré et la fraction non-volatile à partir de l'unité de l'hydro-désulfurisation est une charge pour l'unité de RFCC.

Les matières premières pour le procédé sont évaluées sur la base du résidu de carbone et du contenu des métaux. Ainsi, les matières premières de bonne qualité sont le résidu de carbone plus moins de 5% en poids et plus moins de 10 ppm de métaux.

d- Le procédé R2R : [44] [46] Figure I.8 (b)

C'est un procédé pour la conversion des fractions lourdes et qui met en jeu une technique développée par IFP-SWEC –TOTAL qui utilise un régénérateur de catalyseur à double étage qui protège le catalyseur de la désactivation par les métaux lourds, aussi en premier régénérateur l'eau est éliminée.

Dans ce procédé, la matière première est vaporisée en entrant en contact avec le catalyseur régénéré chaud à la base du riser et soulève le catalyseur dans la chambre de séparation de réacteur.

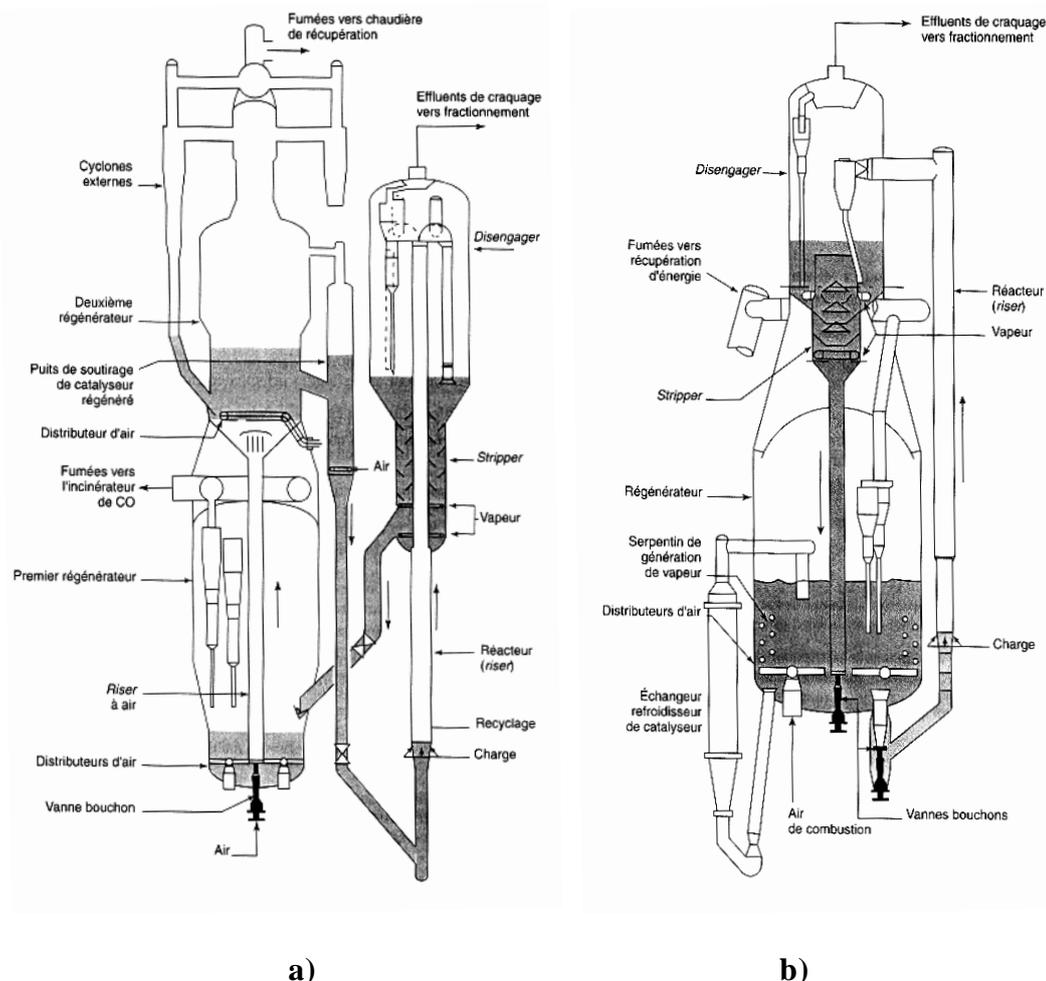


Figure I.8 a) Procédé de craquage de résidu Kellogg-Phillips, Heavy oil cracking (HOC) [4]
b) Procédé de craquage de résidu IFP-Sone & Webster-Total R2R [4].

e- Shell FCC Process :

C'est un procédé conçu pour augmenter la production en distillat en traitant des résidus. La charge préchauffée (gasoil sous vide, résidu atmosphérique) est mélangée avec le catalyseur chaud régénéré. Après la réaction dans le riser, les fractions volatiles et le catalyseur sont séparés, et après, et dès que le catalyseur est épuisé, il est immédiatement strippé des hydrocarbures adsorbés et entraînés dans un stripper multi-stage très efficace.

Nouvelle technologie [42]

Dans les dernières décennies, de grands efforts ont été faits de produire des oléfines légères par des procédés catalytiques afin de réaliser une utilisation raisonnable de matières premières lourdes ou sous-produits pétrochimiques. Quelques articles dans ce secteur

présenté au 17ème WPC ont attiré une attention considérable parmi les chercheurs académiques et industriels. Une série de procédés très prometteurs ont été développés, et certains ont été déjà commercialisés.

Des avancées technologiques récentes ont été dirigées vers l'adoption et la variation des types de matière première qui peuvent être traités. Utilisées avec succès dans quelques procédés, les alimentations incluent maintenant :

- VGO
- VGO Hydrotraité
- Deasphalted Oil
- Résine Dewaxing
- Gasoil de cokage
- Résidu Atmosphérique

Parmi les nouvelles technologies des procédés catalytiques, celles focalisent pour la production des oléfines légères

1.5 Conclusion

La demande continue de l'essence, la nécessité de réduire la partie résiduelle du baril de brut et une soif toujours croissante pour le raffinage et la pétrochimie assureront une position première pour l'unité de craquage catalytique dans le raffinage et l'industrie pétrochimique.

Bien que le craquage catalytique soit parfois considéré comme un procédé entièrement mûri, les nouveaux défis et opportunités dans son application et la continuité des innovations dans les procédés et la catalyse, s'assurent qu'il restera important et dynamique à l'avenir du raffinage.

Le craquage catalytique est bien placé pendant que nous écrivons une nouvelle décennie du raffinage de pétrole.

Chapitre II
Argiles et zéolithes :
définitions et applications

II.1 Catalyseur hétérogène :

Un catalyseur a été défini par J.J. Berzelius en 1836 comme substance qui augmente le taux d'une réaction chimique sans qu'elle-même est changé dans le procédé. C'est-à-dire, la substance appelée un catalyseur est identique après la réaction qu'avant. Pendant la réaction, il peut devenir une entité différente, mais après le cycle catalytique complet, le catalyseur est identique qu'au début [47][48][49]. Les catalyseurs utilisés sont des solides, tandis que les réactifs sont des gaz ou des liquides [50][51].

Les points suivants doivent être notés au sujet de l'action des catalyseurs.

D'abord, les catalyseurs ne changent pas la thermodynamique des réactions. Aucun catalyseur ne favorise une réaction thermodynamiquement impraticable. En conséquence, la réaction procéderait même sans catalyseur, bien que peut-être trop lentement être observée ou soit utile dans un contexte donné. En outre, l'utilisation d'un catalyseur ne change pas la composition en équilibre parce qu'elle augmente les taux des réactions vers l'avant et d'inversion par la même ampleur. Voici se poser la question : puisqu'un catalyseur ne peut pas changer la position de l'équilibre, pourquoi est-ce qu'on lui dit que du point de vue pratique, la caractéristique la plus importante d'un catalyseur est sa sélectivité ? Nous devrions maintenir dans l'esprit qu'en cas d'un réseau complexe de réaction, ce qui est souvent le cas, le catalyseur pourrait affecter chaque réaction jusqu'à un degré différent, de ce fait changeant la sélectivité globale de réaction. Par exemple, la réaction entre l'éthanol et l'oxygène gazeux en azote, aux températures comprise entre 150-300 °C et sous une pression atmosphérique, n'est pas simplement une réaction d'oxydation mais un réseau comprenant des réactions complexes. [51]

Le mécanisme catalytique comporte cinq étapes consécutives :

- Diffusion des réactifs sur le catalyseur ;
- Adsorption des réactifs ;
- Interaction des réactifs adsorbés ;
- Désorption des produits de la surface du catalyseur ;
- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Deux facteurs interviennent spécifiquement au niveau des lois de vitesse pour une transformation chimique : le facteur pré-exponentiel, **A**, et l'énergie d'activation, **E_a**. L'expression classique de la constante de vitesse **K** est :

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

Contrairement à la thermodynamique qui ne tient pas compte du chemin suivi (principe de l'état initial et de l'état final), la cinétique chimique en est largement dépendante. En modifiant ce chemin, on modifiera la barrière de potentiel. Si **E_a** augmente, la barrière s'élève et la constante de vitesse décroît et inversement.

Une comparaison entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes du point de vue d'un expert en matière homogène de catalyse est présentée ci-dessous : [52] voir tableau II.1 et II.2

Tableau II.1 Une comparaison entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes

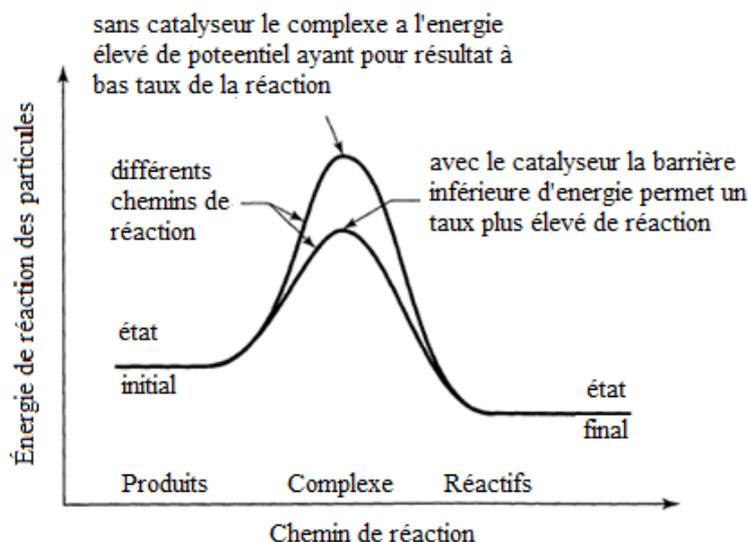
	Homogène	Hétérogène
Activité	haut	variable
Sélectivité	élevée	variable
États de la réaction	douce	dure
Temps de la vie de catalyseur	variable	longtemps
Sensibilité à la désactivation	basse	haute
Problèmes dus à la diffusion	aucune	difficile à résoudre
Le recyclage du catalyseur	habituellement difficile	peut facilement être fait
Les propriétés électriques et stériques	facilement changées	aucune variation possible
Mécanisme	modèles réalistes existent	non évident

Les catalyseurs hétérogènes, ou plus spécifiquement les catalyseurs solides, dominent la catalyse industrielle. De tous les procédés catalytiques industriels, 80% comporte l'utilisation des catalyseurs solides et l'autre 20% : pour les catalyseurs homogènes (17%) et les biocatalyseurs (3%). [53]

Tableau II.2 Demande mondiale en catalyseur et les prévisions à moyen terme (milliard d'US\$/Année) par secteur. [47]

Année	2007	2010	2013	TCAM*
Secteur				
Raffinage	4.35	4.98	5.58	5.7
Pétrochimie	3.03	3.64	4.34	7.2
polymère	3.24	3.75	4.3	5.4
Chimie fine et autre	1.47	1.59	1.7	2.5
Environnemental	5.51	6.28	6.93	4.3
total	17.6	20.2	23.1	~5

*Taux moyen de croissance de la demande annuel (%).

**Fig. II.1** Représentation de l'action d'un catalyseur [54]

On peut citer quelques spécifications des catalyseurs hétérogènes :

1. Superficie spécifique (mètres carrés par gramme) : la somme des superficies externes et internes.
2. Porosité spécifique : l'espace accessible de vide de pore par Massachussetts d'unité.³.
Forme de pore : difficile à décrire excepté dans des caisses de structures régulières telles que des zéolites.
4. Distribution de grandeurs de pore : la distribution du volume de pore contre la taille de pore.
5. Taille moyenne de pore : c'est la distribution de grandeurs de pore ou la porosité spécifique divisée par la superficie spécifique. Des pores sont divisés en trois catégories : macro (30-50 nanomètre), méso (taille intermédiaire), et micro (plus moins de 2 nanomètre).
6. Formes et tailles des agglomérés des particules : par exemple, granules, et extrudés.
7. Distribution de dimension particulaire : pour les métaux soutenus ; parfois mesuré à partir des micrographes électroniques et parfois calculé à partir du chiffre analysés des atomes extérieurs divisés par tout le nombre d'atomes.

II.1.1 Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels : [55][49][56][57]

En plus des propriétés fondamentales qui viennent de la définition même d'un catalyseur, c.-à-d., activité, sélectivité, et stabilité, les applications industrielles exigent qu'un catalyseur soit régénérable, reproductible, mécaniquement et thermiquement stable, original, économique, et posséder les caractéristiques morphologiques appropriées.

a-Activité

Une forte activité sera reflétée dans la productivité élevée des réacteurs et des volumes relativement petits de catalyseur ou en conditions de fonctionnement douces, en particulier la température, qui augmente la sélectivité et la stabilité si la thermodynamique est plus favorable.

b-Sélectivité

La sélectivité élevée conduit à un rendement élevé en produit désiré tout en supprimant des réactions concurrentielles et consécutives indésirables. Ceci signifie que la texture du catalyseur (en particulier volume de pore et distribution de pore) devrait être améliorée pour réduire les limitations par la diffusion interne, qui dans le cas des réactions consécutives réduit rapidement la sélectivité.

c-Stabilité

Un bon catalyseur perdra avec la stabilité très lentement sa stabilité au cours du temps dans des conditions de régénération et d'utilisation. En effet, c'est seulement dans la théorie qu'un catalyseur reste inchangé pendant la réaction. La pratique réelle est loin de cet idéal. Certaines des choses qui mènent à une perte progressive d'activité ou de sélectivité ou de force mécanique sont comme suit :

- (a) Le coke formé sur quelques catalyseurs par l'intervention des réactions parasites de hydrogenolysis, de polymérisation, de cyclisation, et de transfert d'hydrogène.
- (b) Les réactifs, les produits ou les poisons peuvent attaquer les agents actifs ou le support.
- (c) Des agents volatils, tels que le chlore, peuvent être perdus pendant les réactions telles que la reformation.
- (d) Les cristaux d'un métal déposé peuvent devenir grands ou regroupés. Un changement de la structure cristalline du support peut causer une perte de la force mécanique.
- (e) L'adsorption progressive des traces de poisons dans l'alimentation ou des produits peut réduire l'activité. On l'a précisé que les matières premières industrielles sont rarement des

produits purs, mais des mélanges contenant des parties d'impuretés qui doivent parfois être éliminées à l'avance pour que le catalyseur puisse être employé, dans de bonnes conditions.

d-Morphologie

Les caractéristiques morphologiques externes d'un catalyseur, forme et la taille du grain, doivent être adaptés au processus correspondant. Pour des réacteurs à lit mobile ou à lit fluidisé la forme sphérique est recommandée pour réduire des problèmes d'usure et d'abrasion

. Dans un lit fluide, une poudre sphérique est préférée pour limiter l'usure, et ses grains devraient avoir des distributions de grandeurs déterminées bonnes pour obtenir la bonne fluidification. Dans un lit fixe, les perles, les anneaux, les granules, les extrudât, ou les flocons peuvent être employés ; mais leur forme et dimensions auront une influence sur la chute de pression causée par le lit. Ainsi pour un diamètre équivalent donné, des catalyseurs peuvent être classifiés selon les chutes de pression qu'ils causent, comme suit :

Anneaux < billes < granules (pastilles) < extrudés < écrasé

Cette chute de pression doit être assez haute pour assurer la distribution égale du fluide réactionnel à travers le lit catalytique, mais elle ne doit pas être si haute pour ne pas causer une augmentation en coût de compression et de recyclage du gaz.

Précisons encore que la densité de grain et particulièrement la densité de remplissage sont des propriétés qui préoccupent considérablement l'utilisateur ; et ceux-ci dépendent de la morphologie en termes de volume de pore. Le catalyseur est acheté en poids en vue de remplir un réacteur donné, et le coût de la charge de catalyseur dépendra de sa densité de remplissage. En conclusion, en ce qui concerne la morphologie, les catalyseurs sous forme de billes se prêtent mieux à manipuler, à remplir et à se vider dans les réacteurs, aussi bien que tamiser qui peut sembler nécessaire pour éliminer des fines particules après un certain nombre de régénérations.

e- La résistance mécanique

La résistance mécanique d'un catalyseur est démontrée par sa résistance à l'écrasement, qui permet au catalyseur de rester intact en traversant toutes les contraintes, prévues et accidentelles, qui se produisent dans le lit de catalyseur. Cette résistance mécanique est également démontrée par la résistance des grains à l'usure par le frottement, qui produit des fines particules et peut causer une augmentation de la chute de pression dans le lit catalytique. Dans le cas des catalyseurs en poudre destinés pour des lits de fluide ou d'ébullition, une résistance à l'abrasion sur les murs ou à l'érosion par les fluides est également exigée.

f- Caractéristiques thermiques

Pour certains catalyseurs, la conductivité thermique et la chaleur spécifique exigent une considération. La conductivité thermique élevée de la masse catalytique mène aux gradients de température réduits dans le grain, aussi bien que dans le lit catalytique, pour des réactions endothermiques ou exothermiques, en améliorant le transfert de chaleur. Pour d'autres catalyseurs, la chaleur spécifique prend plus d'importance ; une chaleur spécifique élevée permet à un catalyseur de craquage catalytique de supporter une grande charge thermique de la combustion du coke, et renvoyer de nouveau à la réaction de craquage endothermique, où elle est utilement consommée.

g-Régénération

Comme nous avons précisé par rapport à la stabilité, c'est seulement dans la théorie que le catalyseur est trouvé intact à la fin de la réaction. Le long de la vie des catalyseurs ; et quand leurs activités ou leurs sélectivités sont devenues insuffisantes, ils doivent être régénérées par un traitement qui renverra la partie ou toutes leurs propriétés catalytiques. Le traitement le

plus commun est la combustion du carbone, mais le frottement avec les gaz appropriés est également fréquemment utilisé pour désorber certains poisons réversibles ; l'hydrogenolyses des composés d'hydrocarbure peut être fait quand le catalyseur le permet, aussi bien qu'une injection des composés chimiques.

Quand le traitement n'inclut pas la combustion du carbone déposé sur le catalyseur, il s'appelle souvent le rajeunissement.

Plus le cycle du délai de fonctionnement entre deux régénérations est court, plus la régénération est plus importante. Il devient évident qu'elle n'est pas assez pour que le catalyseur récupère son activité et sélectivité, il doit également préserver sa force mécanique pendant des régénérations successives ou rajeunissements.

h-Reproductibilité

La reproductibilité caractérise la préparation d'un catalyseur autant que le catalyseur lui-même ; elle est une préoccupation des utilisateurs industriels qui veulent être assurés de la qualité des frais successifs du catalyseur ; et elle préoccupe également les divers ingénieurs responsables de développer le catalyseur du laboratoire à la fabrication industrielle. En effet, la préparation d'un catalyseur a lieu généralement à plusieurs étapes plutôt complexes dépendantes d'un grand nombre de variables difficiles à commander simultanément. Le résultat est qu'il est indispensable pour vérifier rapidement que la reproductibilité de la préparation est faisable, aussi bien que pour maintenir dans l'esprit qui la formule développée dans le laboratoire devrait être capable de l'extrapolation à l'échelle pilote et à la balance industrielle dans des conditions économiques acceptables.

i-Originalité

Il est également important que le catalyseur et les procédés pour lesquels il sera employé puissent être exploités légalement par des licences. C'est seulement possible l'un ou l'autre si le catalyseur est original, qui est rare, ou s'il appartient au domaine public, qui est plus fréquent. Dans le premier cas, il peut être protégé par des brevets fondamentaux ; dans le deuxième cas, les brevets possibles peuvent s'appliquer seulement aux améliorations.

Plus l'originalité est grande, plus les redevances potentielles se sont associées au catalyseur ou à haut le processus pour lequel c'est la cloison de contrôle.

j-Coût

Même lorsqu'un catalyseur possède toutes les propriétés et caractéristiques juste énumérées, là reste une dernière condition : il doit résister à la comparaison avec les catalyseurs concurrentiels ou les procédés avec des fonctions équivalentes du point de vue du coût ; ou au moins son coût devrait ne pas placer un fardeau trop lourd sur les économies du procédé pour lequel il sera employé.

II.2 Les catalyseurs du procédé : des formulations en évolution permanente :[58]

II.2.1 Introduction :

Le premier catalyseur mis au point par le français Eugene Houdry en 1923 à base d'argile naturelle (montmorillonite) voire Tableau I.1

Le craquage catalytique se produit sur beaucoup de types de matériaux catalytiques, mais des rendements élevés de produits souhaitables sont obtenus avec des silicates d'aluminium hydratés. Ceux-ci peuvent être activés (les argiles normales traitées à l'acide du type de bentonite) ou les préparations synthétisées de silice-alumine ou de silice-magnésie. Leur activité pour rapporter essentiellement les mêmes produits peut être augmentée dans une certaine mesure par l'incorporation d'un peu d'autres matériaux, tels que les oxydes du zirconium (zirconia, ZrO_2), du bore (boria, B_2O_3 , qui a une tendance de se volatiliser loin sur l'utilisation), et du thorium (Thoria, ThO_2) [12]

Les catalyseurs en silice-alumine donnent une essence de haut indice d'octane, et la silice-magnésie les plus grands rendements, avec des argiles normaux tombant entre eux.

II.3 Les argiles

Le terme d' "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [59] [60]

Elles ont de nombreuses propriétés physico-chimiques telles que : l'adsorption, les propriétés catalytiques, capacité d'échange d'ion, acidité de surface, forte perméabilité..., ces propriétés permettent notamment leur utilisation comme : liant, céramique, décolorant, dépolluant (des eaux), stockage des déchets radioactifs, catalyse hétérogène, cosmétique, médicament, nano composite argile-polymère [61]. Elle permet, du fait de ses propriétés rhéologiques, de faire face aux nombreuses exigences du forage, telles que la stabilité de l'ouvrage (par imprégnation du terrain et par fabrication d'un cake pour limiter la filtration vers la paroi) et l'évacuation des déblais [62][63]. Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques [64].

Les argiles se définissent comme des phyllosilicates dont les particules ont généralement des dimensions inférieures à $2 \mu\text{m}$ et ayant un comportement particulier avec l'eau.

II.3.1 Les matériaux argileux :

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [65]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la Fig. II.2 [66]

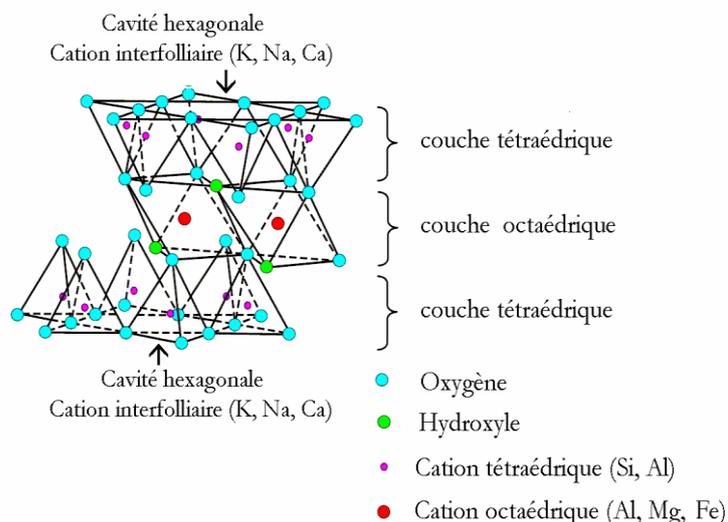


Fig. II.2: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [66]

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [67]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la

couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Le tétraèdre SiO_4 est l'unité structurale de base des aluminosilicates. Leurs enchaînements peuvent conduire, par la mise en commun des atomes d'oxygène occupant les sommets, à une structure tridimensionnelle dans laquelle, on définit des canaux et des cavités, ce sont les téchosilicates auxquelles appartiennent les zéolithes. Le remplacement fréquent de Si^{IV} par Al^{III} crée un déficit de charge, compensé par la présentation de cations.

II.3.2 Classification des minéraux argileux :

La classification est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. On distingue ainsi quatre groupes [63][68] :

- i) Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- ii) Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- iii) Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires,
- iv) Minéraux interstratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de Classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mering et Pedro (1969), prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la luorohectorite, le fluoromica ou la laponite. Le **Tableau II.3** présente une classification déduite des travaux de Brindley (1966) et Mc Kenzie (1975) qui donne la valeur de la charge permanente du feuillet qui a servi comme critère pour établir une classification des phyllosilicates

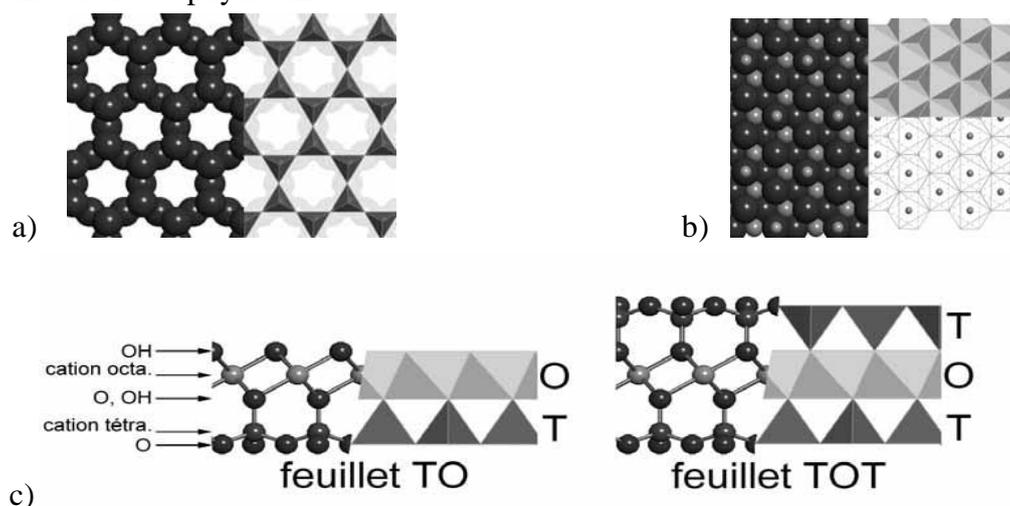


Fig. II.3 Structure idéale des feuillets des phyllosilicates. a) Couche tétraédrique idéale vue selon c^* (normal à la couche). b) Couche octaédrique idéale vue selon c^* . c) structure TO et TOT idéale (vues parallèles aux feuillets). [61]

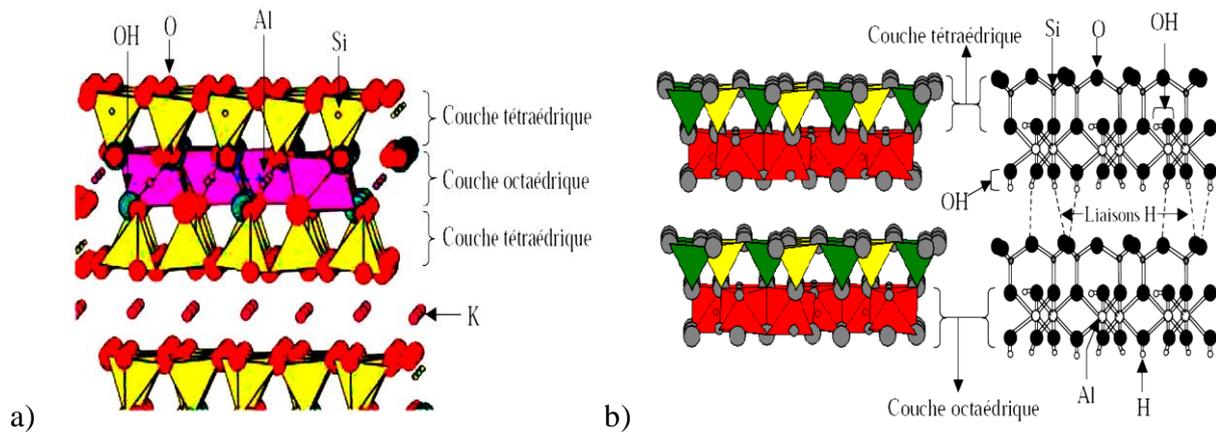


Figure II.4 [64]:a) Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux type 2:1 TOT(cas d'une illite).

b) Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).

Tableau II.3: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T=couche de tétraèdres O=couche d'octaèdres
kaolinites	Kaolinites Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illite Vermiculites micas	Illite Vermiculites Muscovite Biolite	H ₂ O cations
Chlorites	chlorites	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sépiolites palygorskites	Sépiolites (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 5px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> </div>

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau ci-dessus, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

II.3.2.1 Kaolinite(Figure .II.4 b):

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille [69].

Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [63].

II.3.2.2. Smectites(Fig. II.5):

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium.

II.3.2.3. Illite :**Figure .II.4 a)** Le terme Illite [61], recouvre initialement les minéraux argileux appartenant au groupe des mica, ce terme est défini plus précisément par Rieder *et al* 1998 qui définit l'illite comme nom à la série dioctaédrique (proche des mica) ayant pour formule structurale idéale : $(\text{K})_{y+z},(\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y)(\text{Al}_{2-z}\text{Mg}_z)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

$$\text{Où } 0.6 \leq x=y+z \leq 0.85 \\ z \leq 0.5$$

Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [66] [70].

II.3.3. Capacité d'Echange Cationique (CEC) :

On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa Capacité d'Echange Cationique (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral calciné. Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [66] :

a) La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) :

La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [68], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

b) Les phénomènes de bordure (CEC externe) :

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [63]. Langmuir (en 1997) a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite.

En résumé, la charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [71], et autre donne une valeur de 100 à 120 méq /100g du même argile (montmorillonites)[72][73].

Tableau II.4 : Les valeurs de la Capacité d'échange cationique des principaux niveaux argileux en méq/100 g d'argile calcinée déterminée à ph 7.

Minéraux	Kaolinite	Halloysite	Illite	Montmorillonite	Vermiculite	Chlorite
C.E.C.(méq)	3 - 15	5 -10	10-40	80 - 150	100 - 150	10 - 40

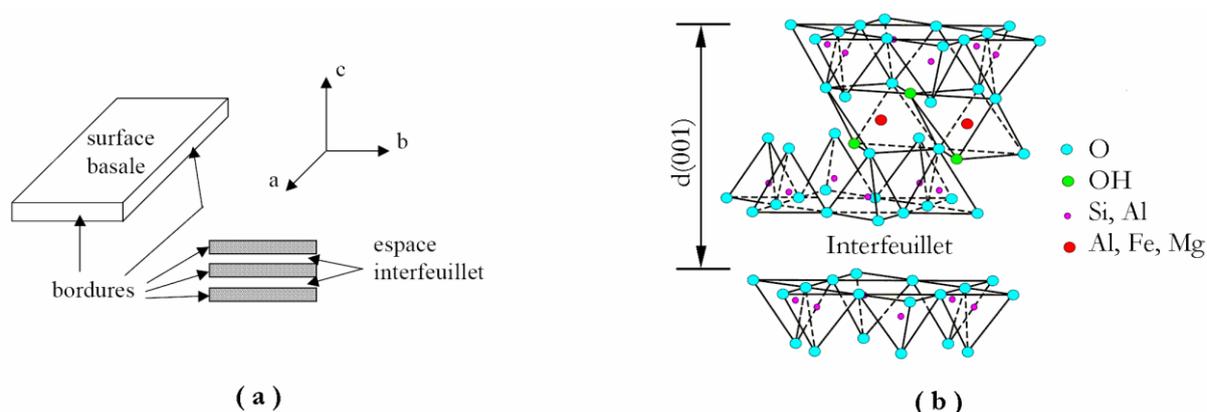


Fig. II.5 Fig. 1.2 : a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets [42].b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.[74]

II.3.4 La bentonite

Le terme bentonite a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique, Elle contient plus de 75 % de montmorillonite [66] Tableau. II.5; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [59].

Il existe des bentonites qui sont riches en sodium, d'autre en calcium, potassium ou magnésium.

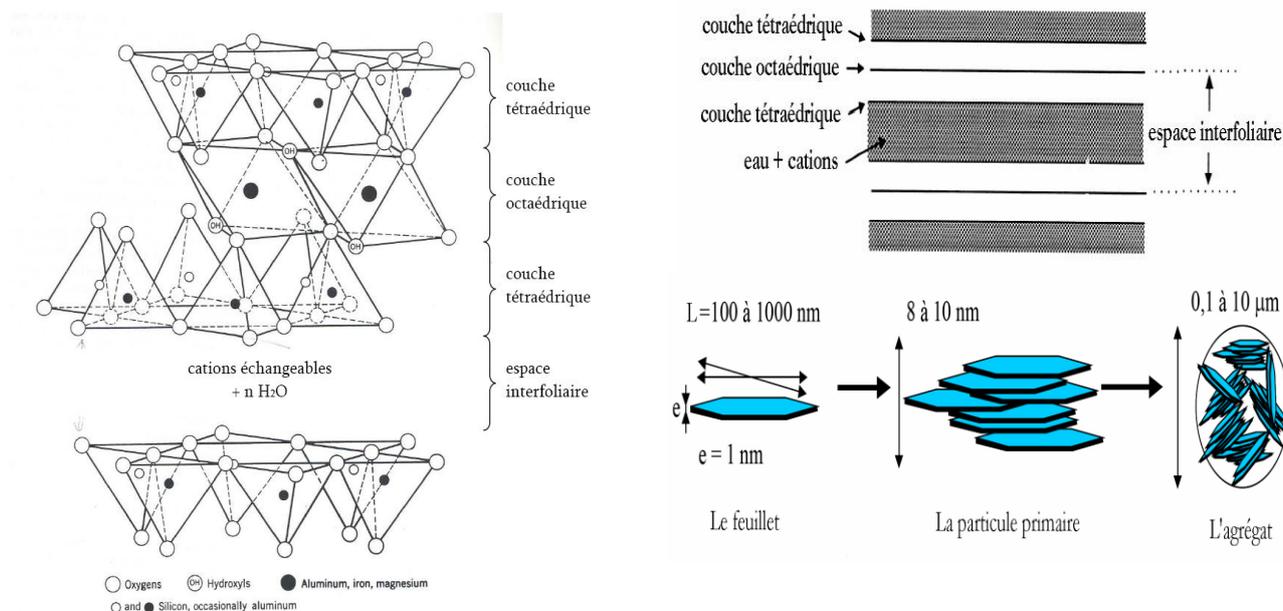


Figure II.6 a) Structure de la montmorillonite [75]

b) Structure multi-échelle de la montmorillonite [65]

c) Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite

II.3.4.1 Composition :

Les particules argileuses des bentonites sont formées de l'empilement des feuillets de type 2 :1 gonflantes, c'est-à-dire composés d'un squelette silicate rigide et d'interfeuille dont la composition chimique avec celle du milieu [76]

Tableau II.5 Composition minéralogique de la bentonite MX-80 [77]

Minéral	% massique
Montmorillonite	65 - 80
Quartz	10 - 15,2
Feldspaths	5 - 8
Mica	<1
Kaolinite	<1
Calcite	1,4
Gypse	0,34 - 0,8
Pyrite	0,1 - 0,3
NaCl	0,007
Matière organique	0,3 - 0,4

II.3.4.2 Minéralogie de la montmorillonite

Chaque feuillet de montmorillonite est composé d'une couche d'octaèdres AlO_6 (la couche octaédrique) entre deux couches de tétraèdres SiO_4 (les couches tétraédriques), une structure épaisse **Fig. II.6 a)**, Chaque feuillet a une forme de "flocon" (flake), avec un diamètre de l'ordre de 0.1 à 1 μm .

Les défauts de la structure cristalline de la montmorillonite (substitutions de Si par Al dans les couches tétraédriques, et d'Al par Mg, Fe ou Zn dans la couche octaédrique) entraînent une charge négative structurelle, compensée par les cations échangeables [78]. Les surfaces des bords de feuillets portent ainsi une charge variable qui dépend du pH et qui peut constituer jusqu'à 15 % de la charge négative totale des feuillets de montmorillonite.

II.3.4.3 Microstructure de la bentonite

En plus de leur facteur de forme exceptionnel [L/e généralement compris entre 100 et 1000 (**Figure. II.6**)], les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates.

En présence d'eau liquide ou de vapeur d'eau, les cations échangeables à la surface de la montmorillonite forment progressivement plusieurs sphères d'hydratation, entraînant une hydratation des surfaces internes (tournées vers les interfeuillettes) et externes des empilements de feuillettes [79].

Dans la bentonite sodique sèche [séchée vers 600-700 °K, afin d'éliminer toute l'eau d'hydratation des cations échangeables, mais sans entraîner la déshydroxylation de la structure de l'argile, qui a lieu à plus de 737 °K. les feuillettes de montmorillonite forment des empilements de 10 à 100 feuillettes, La distance basale de la montmorillonite sodique sèche (la somme de l'épaisseur d'un feuillette et de la distance interfoliaire) est de 9,55-9,6 Å.[80]

II.3.4.4 Techniques de caractérisation structurale et microstructurale

Il y a plusieurs techniques pour la détermination des caractéristiques des argiles

La surface spécifique [64]

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Tableau. II.6 surface spécifique de quelques échantillons

Bentonite	Marne[95]	Maghnia [95]
Surface spécifique (m^2/g)	140	897

On peut citer aussi :

- Analyse minéralogique (DRX) Les diagrammes de diffraction des rayons X
 - a) Mesure de la masse volumique
 - b) Analyse granulométrique
 - c) Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.4 Les zéolithes

L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a environ 250 ans (1756) par le minéralogiste suédois **A.F.Crönstedt** d'un minéral (la stilbite). Cette nouvelle famille de minéraux considérés comme matériaux inorganiques composé essentiellement de silicates, d'aluminium et d'oxygène. Il remarqua que sous l'effet de la chaleur, ce matériau dégage une importante quantité d'eau et l'appela zéolithe dont l'étymologie grecque « zéo- » (de zein, bouillir) et « -lithé » (de lithos, pierre) peut être traduite par « pierre qui bout ». [82][83].

Le tableau II.7 illustre par date l'évolution des recherches sur les zéolithes.

Plus d'une centaine d'espèces différentes de zéolithe synthétiques et naturelles ont été caractérisées à ce jour.

II.4.1 Structures et propriétés des zéolithes :

II.4.1.1 Structure

Selon l'origine on peut distinguer deux types de zéolithe : [84]

1. Zéolithe d'origine minérale compose de mordenite, chabazite, erionite, clinopylote, Ets... qu'on peut trouver dans la nature (**Fig II.7**)
2. La zéolithe d'origine synthétique de type X, Y, ZSM5, MCM41 Ets...

Les zéolithes ont pour formule chimique générale, c'est-à-dire la composition des mailles élémentaires, s'écrit comme suit :



Où :

M : cation

n : valence des cations

w H₂O : eau intercrystalline du réseau

Dans tous les cas M représente un cation échangeable, soit métallique – alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition - soit un ammonium, soit un proton. Le cation M est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Brønsted et de Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe. Mais il sert aussi à compenser la charge négative résultant de la charpente.

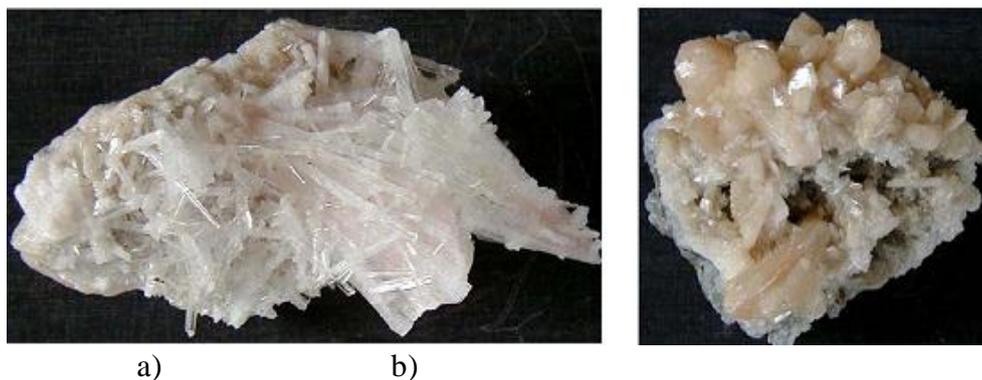


Figure II.7: Zéolithes naturelles :a) Scolecite, b) Stilbite [85].

Tableau II.7 Quelques dates clés des zéolithes

Date	Événement	Compagnie
1818	la production de la première zéolithe synthétique à partir des solutions d'aluminate de sodium et de silicate de sodium	Fuchs
1842	La découverte de la zéolithe faujasite comme une nouvelle famille de zéolithe naturelle	Faujas
1845	Une solution d'engrais a été passée par un filtre fait en sole ordinaire de jardin, l'ammoniaque a été éliminée de la solution.	Thompos
1852	La propriété d'échange des sols est due à la présence d'une faible teneur en zéolithe	Way
1885	La découverte de la réversibilité des propriétés d'échange des zéolithes	Einchorn
1905	La découverte de l'utilité de zéolithes dans le domaine d'adoucissement des eaux calcaires, invention des procédés pour la synthèse des zéolithes	Gans
1932	L'introduction de la notion de tamisage moléculaire	Mac bain
1942-1945	La découverte du potentiel et du pouvoir des zéolithes dans l'adsorption sélective et la séparation de gaz	Barrer
1949-1954	La découverte et la synthèse de la zéolithe pure de type A,X et Y	Milton-Breck
1954	Commercialisation des zéolithes A,X et Y	Union Carbide
1967-1969	Synthèse des zéolithe MFI et BEA	Mobil
1982-1986	Synthèse des aluminophosphates SAPO, MeAPO, etc.	Union Carbide
1983	Synthèse de silicate de titane TSI	Enichem
1992	MCM41 les tamis moléculaires mésoporeux	Mobil
1994-1998	Zéolithes nanocristallines	Corma

Quant aux espèces AlO_2 et SiO_2 (Fig. II.8) elles sont les unités élémentaires qui par mise en commun de leurs atomes d'oxygène, forment les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . C'est à partir de l'enchaînement tridimensionnel de ces polyèdres qu'est construite la charpente aluminosilicatée et que dépend la taille d'ouverture des pores ainsi que celles des canaux et des cavités de dimensions moléculaires des zéolithes. [86]

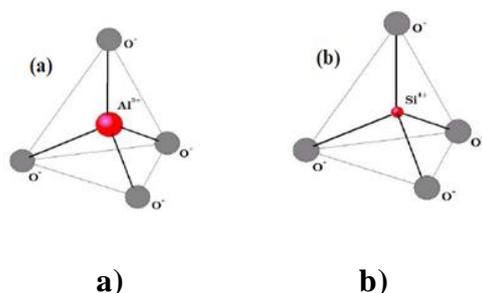


Figure II.8 : Les tétraèdres (T-Site).

(a) aluminium-oxygène,

(b) silicium-oxygène

II.4.1.2 Structure poreuse : [84]

La séparation par adsorption mais aussi les réactions catalytiques (la très grande majorité des sites actifs sont situés dans les micropores) nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes. C'est pourquoi seuls les micropores ayant des ouvertures d'au moins 8 atomes T (Al et Si) et O suffisamment larges pour autoriser cette diffusion, et qui sont généralement considérés. La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures de pores les plus larges :

- Zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3–4,5 Å) ; Fig. III.3 (FAU, MOR)
- Zéolithes de taille de pore intermédiaire : ouvertures à 10 atomes T, diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (4,5–6 Å) ; Fig. III.3 (FER, MFI)
- Zéolithes à larges pores : ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å). Fig. III.3 (LTA)

Il faut admettre aussi que la classification de « International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)³ » définit trois types de porosité [87]:

- les pores de largeur excédant 500 Å appelés macropores.
- les pores de largeur comprise entre 20 et 500 Å appelés mésopores.
- les pores de largeur inférieure à 20 Å appelés micropores (ou nanopores).

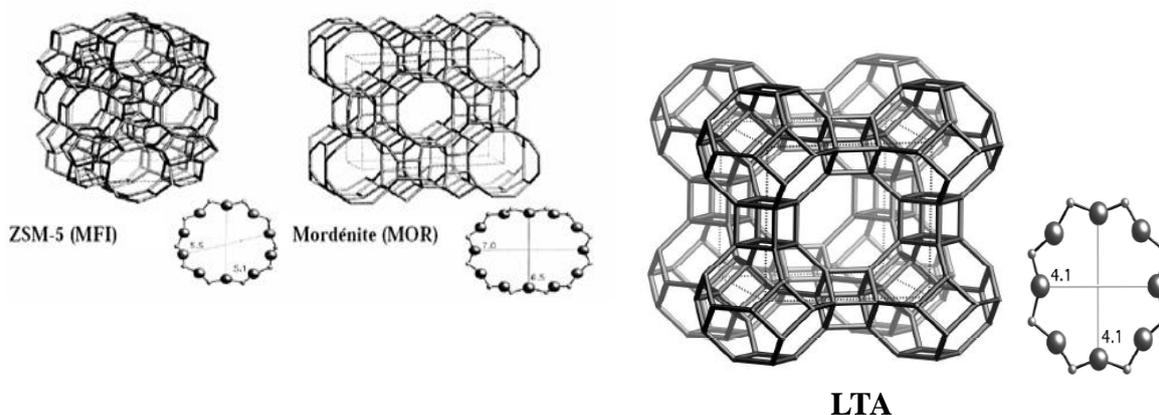


Fig. II.9 Structure poreuse des principales zéolithes utilisées industriellement [86][88].

³ IUPAC : Union internationale de la chimie pure et appliquée.

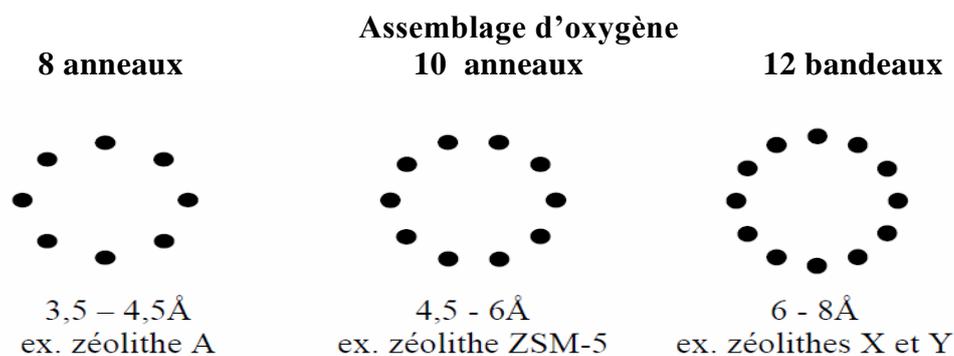


Fig. II.10 Illustration typique de la dimension des pores des zéolithes [86] [88]

La taille des pores des zéolithes est déterminée par le nombre d'ions d'oxygène bordant le pore et sa forme (**Fig. II.10**). Par exemple, un pore planaire et circulaire de huit anneaux bordés par huit ions d'oxygène a un diamètre d'environ 4.1 Å [90].

II.4.2 Synthèse, modification et caractérisation des zéolithes

II.4.2.1 Synthèse hydrothermale des zéolithes : [28][89][90]

R.M. Barrer fut le pionnier de la synthèse des zéolithes par des articles et des recherches [91][92][28]. Le choix de conditions beaucoup plus sévères de température et d'alcalinité des solutions minérales lui a permis d'obtenir une durée de cristallisation acceptable (de l'ordre du jour). Mais seul l'ajout de composés organiques (structurants) à la solution de synthèse permit l'obtention de zéolithes de rapport Si/Al très élevé ($\approx 10-100$).

Le processus de synthèse des zéolithes appelé encore **Zéolithisation** correspond à la transformation d'un mélange de composés aluminiques et siliciques, de cations de métaux alcalins, éventuellement de molécules organiques et d'eau en un aluminosilicate cristallin microporeux (zéolithe) via une solution alcaline super saturée. Les composés siliciques (a) et aluminiques (b) utilisés sont très divers :

- a) silice colloïdale, silice pyrogénique, tétraméthyl, ou tétraéthylsilicate ;
- b) gibbsite, pseudoboehmite, sels d'aluminium, etc.

Après mélange, les réactifs sont rapidement transformés en un hydrogel aluminosilicaté. Le vieillissement de ce gel à température ambiante (ou légèrement supérieure) permet la dissolution lente de ce solide et la formation dans la solution de monomères et oligomères silicates et aluminates qui se condensent en précurseurs aluminosilicatés spécifiques de la structure souhaitée (unités de construction secondaires) ; ceux-ci s'organisent en structures plus étendues conduisant finalement à la phase cristalline. Les diverses étapes sont indiquées dans la **Figure II.11**. La cristallisation est réalisée entre 60 et 200 °C, un autoclave devant être utilisé pour les températures supérieures à 100 °C. Comme toute cristallisation, la zéolithisation peut être divisée en trois étapes : super saturation de la solution, nucléation, croissance des cristaux.

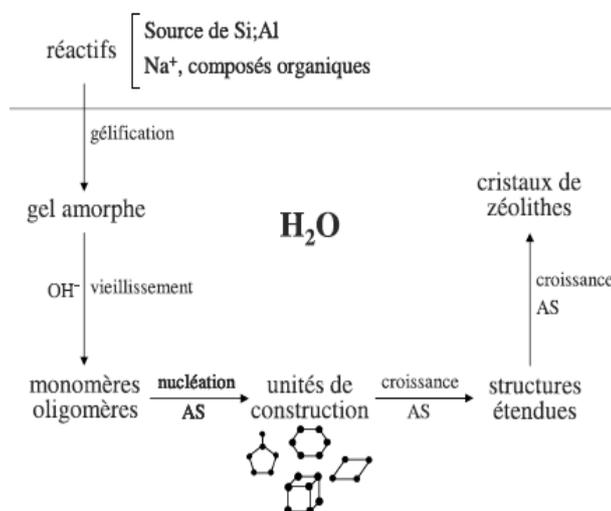


Fig. II.11 Schéma de la synthèse des zéolithes.

La zéolithisation est fonction de nombreux paramètres : la composition de l'hydrogel, l'alcalinité de la solution (pH), la température et le temps, les agents structurants ou/et les cristaux (ensemencement) ajoutés dans la solution. Chaque zéolithe a un domaine de composition bien défini, parfois très large, parfois très étroit ; la composition de l'hydrogel est donc un paramètre essentiel pour la synthèse de la zéolithe souhaitée. L'alcalinité de la solution affecte également la composition de la zéolithe (diminution du rapport Si/Al avec l'augmentation du pH) et la morphologie des cristaux. Augmenter la température permet d'obtenir des temps plus courts de cristallisation. La température détermine aussi le type de zéolithe formé, son augmentation conduisant à des phases plus denses. Il existe cependant une température limite pour la formation de chaque zéolithe. Les agents structurants ont pour rôle d'orienter cinétiquement et thermodynamiquement la synthèse vers la zéolithe souhaitée. Les interactions entre ces agents structurants et les micropores qui les contiennent provoquent une augmentation de la stabilité du système zéolithique obtenu. La majorité des agents structurants utilisés sont des molécules chargées positivement : cations alcalins, cations organiques tels que le tétra propyl-ammonium, etc. ; des molécules neutres et en particulier l'eau qui stabilise la zéolithe par remplissage des micropores sont également des agents structurants.

II.4.2.2 Modification des zéolithes

Les traitements post-synthèse ont pour but d'ajuster les caractéristiques des centres actifs. Le plus important est l'échange des cations alcalins présents dans la zéolithe de synthèse généralement par des protons qui catalyseront les réactions acides, parfois par d'autres cations alcalins tels que le césium qui donneront à la zéolithe un caractère basique. Le second type de traitement post-synthèse des zéolithes le plus utilisé est leur désalumination ; celle-ci permet d'ajuster l'acidité (densité et force des sites acides) mais aussi la porosité (création de mésopores) à la réaction sélective souhaitée.

a) Echange d'ions : [93][94]

L'application la plus commune est l'échange des cations alcalins des zéolithes de synthèse par des cations ammonium ; l'élimination de l'ammoniac par traitement thermique permet d'obtenir une zéolithe protonique :



D'autres échanges cationiques des zéolithes sont utilisés :

- ❖ Pour les rendre acides par exemple, échange des zéolithes Y par des cations de terres rares (RE^{3+}) pour leur utilisation en craquage catalytique [28].
- ❖ Pour leur donner un caractère basique, par exemple échange des zéolithes FAU par des cations Cs^+ .

b) Désalumination : Les méthodes utilisées pour désaluminer les zéolithes peuvent se classer en deux grandes catégories selon l'agent utilisé : agent silicique, le silicium prenant alors la place de l'aluminium dans la charpente zéolithique (substitution isomorphique) ou agent non silicique. Notons que, selon la méthode de désalumination, l'aluminium extrait de la charpente peut rester (ex. traitement hydrothermique) ou non (ex. traitement par un acide) dans la zéolithe.

- ❖ La désalumination par des agents non siliciques :

Ce type est généralement réalisé par un traitement à la vapeur d'eau, parfois par des acides est le plus pratiqué au laboratoire comme dans l'industrie. [95][96] on peut citer : la désalumination par l'eau (traitement hydrothermique ou steaming⁴ ou self steaming), et la désalumination par traitement acide [28][97]. Les propriétés catalytiques des zéolithes dépendent d'une part des conditions opératoires choisies pour les transformations souhaitées, d'autre part de leurs propriétés chimiques, physiques et physicochimiques. De nombreux livres [98][99] consacrés aux techniques de caractérisation des catalyseurs solides donnent des informations plus détaillées sur chaque méthode de caractérisation.

Le Tableau. II.8 illustre les principales caractérisations sur les zéolithes et les techniques de détermination adéquates.

Tableau. II.8 : Caractérisation des catalyseurs zéolithiques. Techniques et informations obtenues.

information	Techniques	Abréviation des principales techniques
Structure – Cristallinité	XRD	AAS Atomic Absorption Spectroscopy EPR Electron Paramagnetic Resonance
Composition chimique	AAS, XRF, ICP, PIXE	FTIR Fourier Transformation Infrared ICP Induced Coupled Plasma MAS-NMR Magic Angle Spinning – Nuclear Magnetic Resonance
Composition superficielle	XPS, SIMS	PIXE Proton-Induced X-Ray Emission SEM Scanning Electron Microscopy
Composition de charpente	²⁹ Si, ²⁷ Al, MAS-NMR, XRD, IR	SIMS Secondary Ion Mass Spectroscopy TEM Transmission Electron Microscopy
Morphologie	SEM	TPD Temperature Programmed Desorption XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy
Porosité	Physisorption (N ₂ , alcanes. . .)	XRD X-Ray Diffraction XRF X-Ray Fluorescence Spectroscopy
Acidité	FTIR (OH) Chimisorption de bases : TPD, calorimétrie, FTIR	
Dispersion Métaux	TEM, Chimisorption, titrage H ₂ -O ₂	

⁴ Steaming : traitement à la vapeur, Self steaming : traitement à la vapeur interne

Toutefois, quel que soit le projet considéré, la compréhension des propriétés catalytiques des zéolithes demande un nombre non négligeable d'informations. Par exemple en catalyse acide, le travail devra disposer au minimum des informations suivantes :

- composition de la maille élémentaire ; techniques employées :
 - a) Analyse élémentaire
 - b) RMN du ^{29}Si , DRX ou IR ;
- distribution des pores (i.e. adsorption d'azote) ;
- acidité (i.e. adsorption de bases suivie de préférence par IR).

II.4.3 Acidité et sélectivité de forme

II.4.3.1 Acidité

L'acidité d'une zéolithe se distingue par le nombre, la nature, la force et la distribution des différents sites acides. De nombreuses corrélations ont été établies entre l'acidité et l'activité catalytique des solides zéolithiques. Cependant, il est apparu suffisamment d'exceptions pour tenter d'analyser d'autres facteurs pouvant contribuer de manière significative à l'activité catalytique [100]. Il existe différentes théories pour décrire l'acidité mais les deux plus connues et acceptées par la communauté scientifique sont celles de **Brönsted-Lowry** et de **Lewis**. Dans le premier cas, un acide est défini comme une espèce capable de libérer un H^+ . Dans le second cas, les acides de Lewis sont définis comme des espèces qui sont capables d'accepter une paire d'électrons pour compléter leur bande de valence et accéder ainsi à la configuration électronique la plus stable, c'est-à-dire à celle du gaz rare le plus proche dans le tableau périodique [101].

a) Sites de Brönsted : (Figure II.12) Dans une zéolithe, les sites acides de Brönsted sont les groupements hydroxyles (OH) pontants entre un atome de silicium et un atome d'aluminium ou terminaux sur un atome d'aluminium. Les groupements silanol (Si-OH) sont aussi des groupements OH mais pas assez acides et ne sont donc pas considérés comme des sites de Brönsted. Les sites acides de Brönsted n'ont pas tous la même activité catalytique. Les sites du type Al-OH-Si (hydroxyles pontés) sont souvent les plus acides et dans certains cas les seuls à avoir l'activité suffisante pour catalyser des réactions chimiques. Les groupements Al-OH et Si-OH sont des sites acides plus faibles. [102]. La formation des sites de Brönsted peut être causé par :

- L'échange ionique de cations par des ions NH_4^+ suivi d'une calcination pour éliminer NH_3 ,
- La réduction des cations compensateurs en métal (diminution de leur valence),
- La rupture d'une liaison dans la charpente de la zéolithe d'où la création d'un Al-OH et d'un Si-OH,

b) Site de Lewis : Figure II.12 Les espèces susceptibles d'avoir une acidité de Lewis sont:

Les atomes d'aluminium tri-coordonnés de la charpente issus de la déshydratation de certains sites de Brönsted lors d'étapes de calcination ou d'échange ionique des zéolithes,

Les oxydes d'aluminium (AlO^+ ou $\text{Al}_x\text{O}_y^{n+}$) en position extra-réseau qui peuvent être engendrés par désalumination et/ou désilication et qui sont accepteurs d'électrons,

Les cations de compensation échangeables.

Pour la grande majorité des réactions catalysées par voie acide, on considère que les sites actifs sont les sites acides de Brönsted des zéolithes. Cependant, les centres de Lewis peuvent également jouer un rôle dans l'activité catalytique des zéolithes. En effet, il a déjà été proposé que les sites de Lewis permettent d'augmenter la force acide des sites de Brönsted [103].

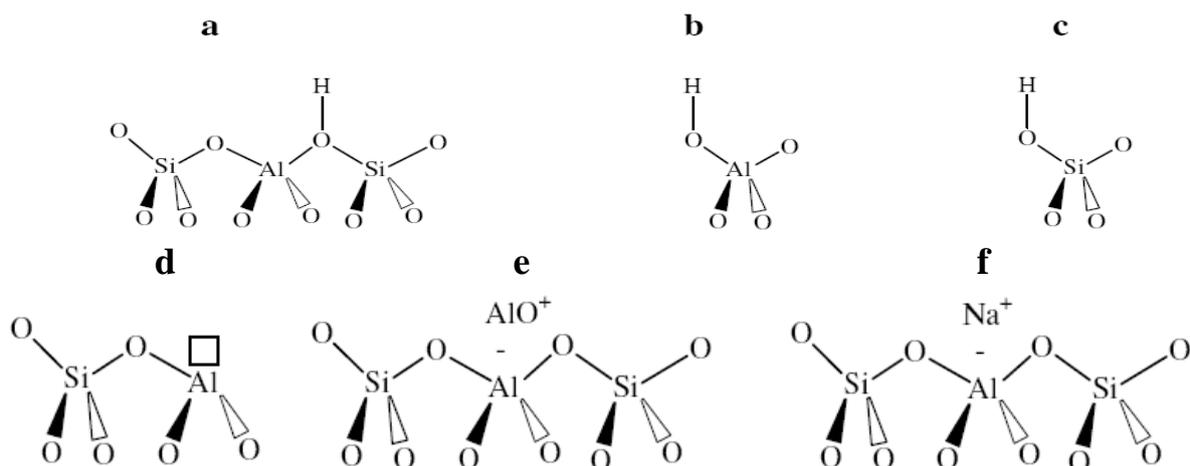


Figure II.12 [103] Sites acides de Brønsted dans les zéolithe a) Al-OH-Si et b) Al-OH et c) groupements Si-OH dans les zéolites

Sites acides de Lewis dans les zéolites : d) aluminium tri-coordonné dans la charpente, e) oxyde d'aluminium en position extra-réseau et f) cations compensateurs de charge.

II.4.3.2 Sélectivité de forme [104][28]

Grace à la dimension de leurs cavités ou de leurs canaux, proche de celles des molécules organiques, les zéolites possèdent des propriétés spécifiques dans leur utilisation comme adsorbant ou comme catalyseur. Cette propriété confère aux zéolites le nom de « tamis moléculaire ». En catalyse la réaction se déroule préférentiellement à l'intérieur des espaces intercrystallines. La structure des pores de la zéolithe contrôle donc l'approche des molécules réactives au niveau du site actif, la désorption et la rétrodiffusion. De nombreux auteurs ont traité de cet aspect particulier de la sélectivité des zéolites appelée sélectivité de forme.

Trois types de sélectivité de forme ont été définis par Crisery [105]:

- (a) sélectivité vis-à-vis des réactifs ;
- (b) sélectivité vis-à-vis des produit ;
- (c) sélectivité limitée vis-à-vis l'état de transition.

II.4.4 La zéolithe FAU (Faujasite) :

Portant le nom du minéralogiste Faujas de Saint-Fond, la faujasite naturelle a été décrite pour la première fois par A.A. Damour (1842), à partir d'un échantillon d'une roche provenant de Sasbach (région de Kaiserstuhl, en Allemagne). Sa composition chimique la plus courante, qui peut présenter quelques variations, est : [106]



Les deux principaux composés synthétiques qui présentent une structure et une composition chimique équivalente à celle de la faujasite naturelle sont appelés zéolithe X et Y.

Les zéolites X et Y sont des faujasites de formule chimique générale



Avec **n** la charge portée par le cation compensateur, et **p** le nombre d'atomes d'aluminium et **r** le nombre de molécules d'eau d'hydratation, dont les charpentes ont la même topologie mais qui diffèrent par leur rapport Si/Al. Pour la zéolithe X, il est compris entre 1 et 1,5 et pour la zéolithe Y, il est supérieur à 1,5 [103]. Ou une autre formule générale donnée par [84] :



Les zéolithes faujasites font partie des zéolithes à larges pores et possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevé, de l'ordre respectivement de 800 m²/g et de 0,34 cm³/g environ [103].

La structure poreuse de la zéolithe FAU comprend des supercages (cages α) de 13 Å de diamètre connectées à quatre autres supercages (ou cette dernière se compose d'un assemblage de cubo-octaèdre tronqué formés à partir du tétraèdre AlO_4 et SiO_4) par des fenêtres circulaires d'environ 7,4 Å de diamètre. Au contraire des cages sodalites (cages β) et des prismes hexagonaux (**Figure II.13**),

L'ouverture dans la zéolithe Y offre une possibilité d'adsorption des molécules plus larges, la cage α ou supercage communique avec les quatre cages voisines, ceci permet une circulation tridimensionnelle.

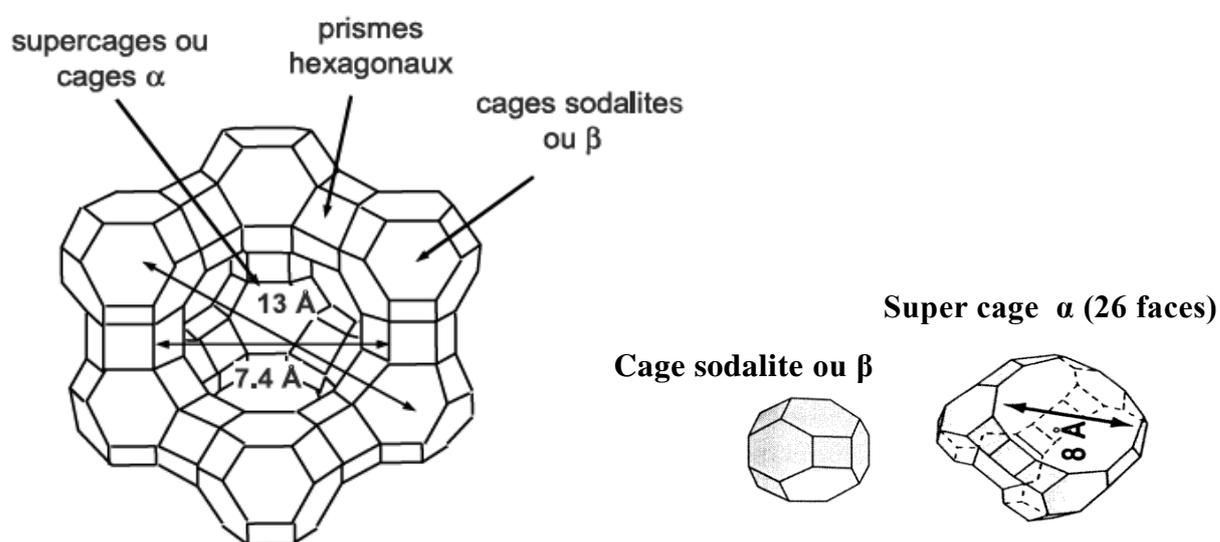


FIG. II.13 Structure poreuse de la faujasite (FAU).

Comme toute zéolithe contenant des atomes d'aluminium, les zéolithes faujasites ont une charpente chargée négativement et nécessitent donc la présence de cations compensateurs extra-charpente. Selon la nature de ces derniers, les propriétés acido-basiques des zéolithes et donc leur activité catalytique et leur sélectivité d'adsorption varient. Elles sont modulables par échange ionique ce qui rend possible l'adaptation de la zéolithe à une application particulière par le choix du bon cation ou encore à une réaction de catalyse acide en introduisant des protons, tout en maintenant nulle la charge globale du solide [89].

Le nombre total de sites acides protoniques (qui sont considérés comme les sites actifs) est, dans le cas des zéolithes protoniques, égal au nombre d'atomes d'aluminium de la charpente zéolithique (toutefois, une partie d'entre eux, situés dans les prismes hexagonaux, ne sont pas accessibles aux molécules de réactifs). Plus le rapport Si/Al de charpente est élevé, plus la densité des sites acides sera donc faible. De plus, la force acide augmente avec Si/Al, devenant maximale lorsque les sites protoniques sont isolés. Les zéolithes échangées aux terres rares (REY) présentent également des sites protoniques. Ces sites, responsables de leur activité craquante [4][28].

II.4.5 Application des zéolithes :

Les zéolithes ont des applications dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse. Les zéolithes naturelles, du fait de leur faible rapport Si/Al et de la présence d'impuretés, trouvent des applications surtout dans le domaine de l'échange d'ions. Par exemple, suite au désastre de Chernobyl en 1986, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs (¹³⁷Cs).

Dans les domaines biomédical et agroalimentaire sont apparus récemment des développements très prometteurs utilisant les propriétés adsorbants des zéolites soit pour extraire des molécules toxiques, soit pour cibler la libération de molécules médicamenteuses. La pétrochimie et le raffinage qui ne peuvent pas être loin de ces applications.

II.4.5.1 L'échange ionique

La principale application industrielle des zéolites est l'échange ionique. Les tonnages utilisés sont nettement supérieurs à ceux des applications en adsorption et catalyse Le Tableau. II.9 présente les principales applications des zéolites échangeuses d'ions :

Tableau. II.9 Principales applications des zéolites dans l'échange ionique. [107]

Applications	Zéolites (type structural)	Rôles
Détergence	Zéolithe A (LTA) Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordenite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention : $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention : NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Régulateurs de pH

La grande capacité d'échange d'ions des zéolites en a fait des matériaux de choix pour résoudre les problèmes de pollution liés à l'utilisation des phosphates dans les formulations de détergents. Grâce à cette propriété, les zéolites sont utilisées dans la séparation des mélanges gazeux ou liquides (tamis moléculaires). Par exemple, en échangeant les ions Na^+ de la zéolithe Na-A (LTA) avec des ions K^+ on obtient une zéolithe K-A(LTA). Si à la place du sodium on introduit le calcium, le diamètre des pores devient alors proche de 5Å. L'échange ionique est aussi utilisé pour préparer les catalyseurs zéolithiques acides par échange des ions des métaux alcalins ou alcalino-terreux présents dans la structure de la zéolithe avec des ions ammonium, suivi d'une calcination.

II.4.5.2 L'adsorption

Les zéolites font partie de la classe des adsorbants microporeux, elles présentent des caractéristiques qui leur sont propres telles que : des fenêtres d'accès à la microporosité de dimension constante et uniforme, la possibilité de modifier l'hydrophobicité en fonction du rapport Si/Al. De plus elles possèdent un grand volume poreux. En faisant varier le rapport Si/Al des zéolites, l'hydrophobicité varie, ce qui permet d'augmenter ou de diminuer la capacité d'adsorption des molécules organiques. Plus le rapport Si/Al est grand, plus la zéolithe peut adsorber des molécules hydrophobes Les zéolites les plus utilisées sont : Na-X (FAU), Na-A (LTA), Ca-A (LTA) [108].

De nombreuses applications qui mettent les zéolites comme tamis moléculaires, applications liées à la séparation et la purification :

-Dans le procédé de raffinage de pétrole : élimination du CO_2 des certains rejets, séchage et épuration des gaz et des liquides, traitement d'hydrogène de raffinerie ...etc.

-Pour les produits de pétrochimie : séchage des liquides, et purification de gaz naturel...

- dans la production industrielle et purification de gaz : pour éliminer le H₂O et le CO₂
On peut citer d'autres applications :

- Séparation des aromatiques dans la phase liquide (procède Sorbex)
- Déshydratation (dessiccation) Les zéolithes sont utilisées comme dessiccant ou déshydratant dans le séchage des gaz humides. Leur grande affinité énergétique pour l'eau, pratiquement jusqu'à la saturation de leur capacité d'adsorption, les fait préférer aux adsorbants classiques. On utilise dans cette application des zéolithes à très petits pores (3Å), ne laissant pénétrer que les molécules d'eau ou d'ammoniac. On réalise ainsi le séchage des gaz, en particulier l'éthylène et le propène utilisés en polymérisation et le séchage des liquides organiques [109].

II.4.5.3 La séparation

Les propriétés de séparation des zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. La séparation des *n*-paraffines dans un mélange contenant des *n* et *iso*-paraffines sur la zéolithe 5A (**LTA**) [108]. La séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe HZSM-5 (**MFI**). La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX... etc.

. On peut citer les membranes, qui sont des micropores de séparation des constituants d'un mélange en accord avec la taille des molécules impliquées, et dans l'industrie, l'utilisation de membranes zéolithiques présentent un intérêt croissant [110]

II.4.5.4 La catalyse

En effet, de par leur nature hétérogène dans les réactions en phase liquide, la séparation des catalyseurs du milieu réactionnel est aisée, et s'effectue par simple filtration. De plus, les réseaux de canaux que présentent les zéolithes et également une acidité facilement contrôlable, en font des catalyseurs extrêmement sélectifs, et réduisent également les coûts des séparations des produits secondaires du produit désiré. Finalement, les zéolithes présentent également l'avantage de pouvoir être régénérées et ne produisent pas de déchets toxiques comme cela peut être le cas avec des catalyseurs métalliques.

La catalyse hétérogène est très importante dans l'industrie pétrolière et chimique, et de nombreux catalyseurs zéolithiques sont utilisés (**Tableau II.10**)

Tableau. II.10 Les zéolithes utilisées dans le raffinage et la pétrochimie.

Raffinage et pétrochimie	Références.
Craquage (USY – “Ultra Stable Y zéolite” (FAU))	[108]
Hydrocraquage (zéolithe Y (FAU), Offretite (OFF)-Erionite (ERI))	[111]
Alkylation (ZSM-5 (MFI), Mordenite (MOR))	[112]
Reformage	[121]
Déparaffinage (ZSM-5(MFI), Pt/SAPO-11 (AEL), Mordenite (MOR), Erionite (ERI))	[111]
Isomérisation (ZSM-5 (MFI), Ferrierite (FER))	[112]
Conversion méthanol - essence, MTG (ZSM-5 (MFI))	[112]

Les procédés industriels emploient 180 catalyseurs acido-basiques solides dont 74 sont des zéolithes, c'est à dire un peu plus de 40%, (Tableau II.11).

Tableau II.11 Types de catalyseur employés dans l'industrie et ceux à base de zéolithe.

Zéolithes	74	ZSM-5, zéolite de pentasil, modifié	31
Oxydes, complexes d'oxydes	54	Zéolithes modifiées (non Spécifiés)	28
Résines échangeuses d'ions	16	Mordenite	7
Phosphates	16	Y	4
Acides solides (non spécifiés)	7	US-Y	2
Argiles	4	BETA	2
Enzymes.	3	Total	74
Sulfates, carbonates	3		
Polysiloxanes sulfonés	3		
Total.	180		

III.4.6 Les zéolithes dans les procédés industriels

Il est clair que l'utilisation des zéolithes dans les procédés de craquage catalytique a bouleversé le monde de raffinage dans la voie de valorisation et d'amélioration des produits pétroliers.

Les catalyseurs de craquage se présentent sous la forme de microsphères de 60 µm de diamètre contenant une zéolithe de type FAU (faujasite) enrobée dans une matrice constituée d'une fraction non zéolithique catalytiquement active, d'un diluant de type kaolinite et d'un liant pour maintenir la cohésion des divers éléments. Le catalyseur commercial contient environ 10% à 15% d'alumine (Al_2O_3) et de 85% à 90% de silicate. [7]

Les divers essais analytiques déterminent les propriétés de zéolithe. Ces essais fournissent les informations sur la force, le type, le nombre, et la distribution des sites acides. Les essais additionnels peuvent également fournir des informations au sujet de la superficie et de la distribution de pore. Les trois les plus communs :

- Le paramètre de la maille élémentaire (UCS unit cell size) en Å.
- La teneur en terre rare
- La teneur en sodium.

II.4.6.1 La Matrice

Le terme matrice a différentes significations. Pour certains, la matrice se rapporte à des composants du catalyseur autre que la zéolithe. Pour d'autres, la matrice est un composant du catalyseur hormis la zéolithe ayant l'activité catalytique. Pourtant pour d'autres, la matrice se rapporte à la reliure de catalyseur.

Si la matrice peut jouer un rôle catalytique important, elle doit tout d'abord remplir diverses fonctions physiques :

- Elle permet de diluer les particules de zéolithe dans des particules de taille et de forme convenables pour la fluidisation ;
- Elle apporte la résistance à l'attrition nécessaire ; elle agit comme transporteur de chaleur entre régénérateur et réacteur ;
- Elle permet (ou interdit) la diffusion des molécules de réactif vers les pores des zéolithes.

II.4.6.2 Les additifs

Amélioration de l'indice d'octane : L'introduction de zéolithe MFI dans le catalyseur de craquage ou son ajout provoque un craquage préférentiel des molécules de n-alcanes et n-alcènes de faible indice d'octane, donc l'amélioration de l'indice d'octane de l'essence

résiduelle. Par exemple, l'introduction de 3 % de zéolithe ZSM5 dans un catalyseur de FCC peut à isoconversion de la charge (ex. : 70 %) provoquer une augmentation importante des indices d'octane recherche (de 96 à 100) et moteur (de 82,5 à 86)[28]

Oxydation totale de CO La combustion de CO est catalysée par des métaux nobles utilisés à raison de 1 ppm du catalyseur de FCC. L'intérêt de ces promoteurs est d'éliminer les émissions de CO, d'augmenter la production de chaleur et ainsi d'améliorer l'équilibre thermique.

Réduction des émissions de SO_x : Des règles de protection de l'environnement de plus en plus sévères exigent de réduire les émissions de SO_x du régénérateur. De nombreux oxydes métalliques permettent cette réduction, le plus efficace étant actuellement un spinelle aluminium magnésium. Dans le régénérateur, SO₂ transformé en SO₃ forme un sulfate avec l'oxyde métallique ; ce sulfate subit par la suite une réduction par l'hydrogène puis une hydrolyse dans le désorbeur avec régénération de l'oxyde métallique.

Passivation du nickel et du vanadium : Le nickel catalyse des réactions de déshydrogénation augmentant les rendements en coke et en gaz aux dépens de la production d'essence. Le vanadium provoque une dégradation de la charpente zéolithique donc une diminution de l'activité catalytique [113]. La méthode la plus courante de passivation du nickel est d'introduire dans l'alimentation des composés à base d'antimoine (solubles dans les hydrocarbures) qui forment un complexe superficiel avec le nickel amenant sa désactivation. Des composés à base de bismuth moins toxiques que l'antimoine ont été récemment développés. De la même manière des composés à base d'étain ajoutés à la charge permettent de réduire mais de façon limitée (30 % environ) l'effet nocif du vanadium.

II.4.6.3 Types de zéolithe Y utilisés dans le craquage : diverses formes de zéolithe peuvent utilisées selon l'activité et la sélectivité de chacune :

REY⁵: cette zéolithe très active grâce à sa forte densité des sites (UCS⁶ élevée) favorise le transfert d'hydrogène et donc le coke, de faible indice d'octane et des rendements élevés pour l'essence

HUSY (UCS ≤24,26) elle permet de réduire la production de coke et d'améliorer l'octane de l'essence, mais avec de rendement un peu plus faibles en cette dernière.

REHY et REHUSY : elles ont des propriétés intermédiaires entre les deux précédentes, leurs performances sont reliées étroitement à la teneur en terres rares.

DY des traitements chimiques appropriés de la zéolithe HUSY permet d'avoir une activité un peu plus élevée et une tendance plus faible à produire du coke

USY une zéolithe ultra-stable ou dealuminé (USY) est produite en remplaçant certains ions d'aluminium dans la charpente par le silicium. La technique conventionnelle inclut l'utilisation d'une température comprise entre 704 °C et 818 °C [5]. Principalement la zéolithe USY constitue plus de 95% de catalyseur de craquage [114].

⁵ REY : catalyseur Y avec la terre rare

⁶ UCS : paramètre cristallographique appelé paramètre de la maille élémentaire (en Å Angstrom)

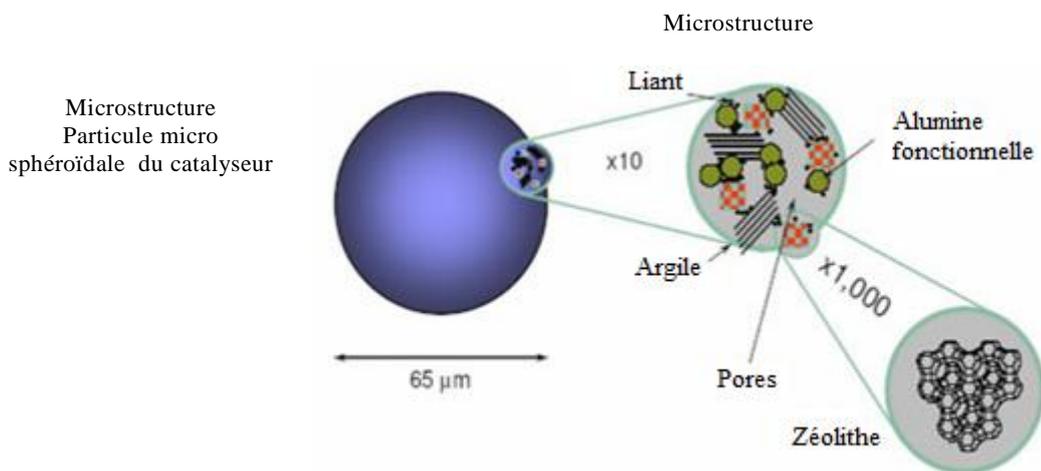


Fig. II.14. Schéma de la composition des catalyseurs de FCC et de leurs fonctions.[115]

La Fig. II.15 illustre plusieurs propriétés importantes du catalyseur qui sont déterminées par l'UCS. Les types de zéolithe tendent à équilibrer autour des valeurs montrés mais il devrait comprendre que de l'hydrogène et la terre rare peut être employée pour l'échange sur la même zéolithe pour donner à des résultats mitigés.

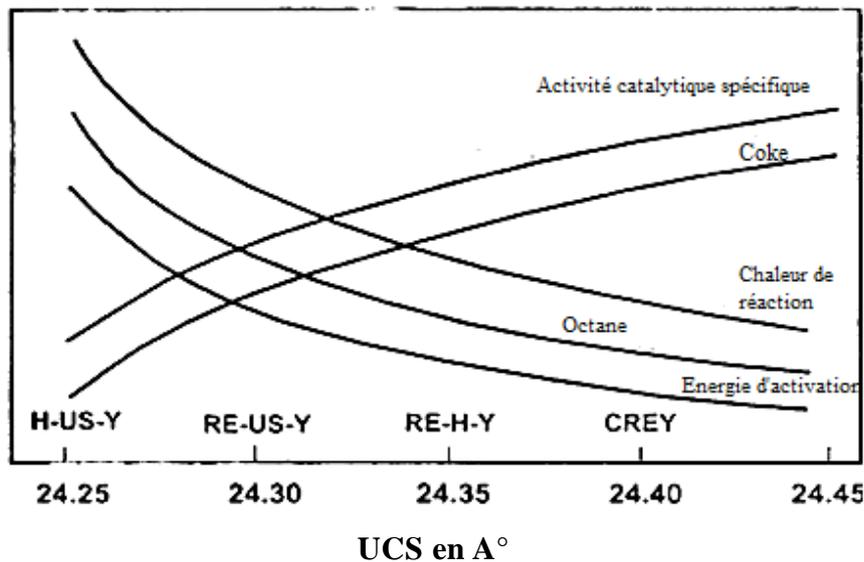


Fig. II.15. Effet de taille de cellules d'unité sur les propriétés catalytiques. [58]

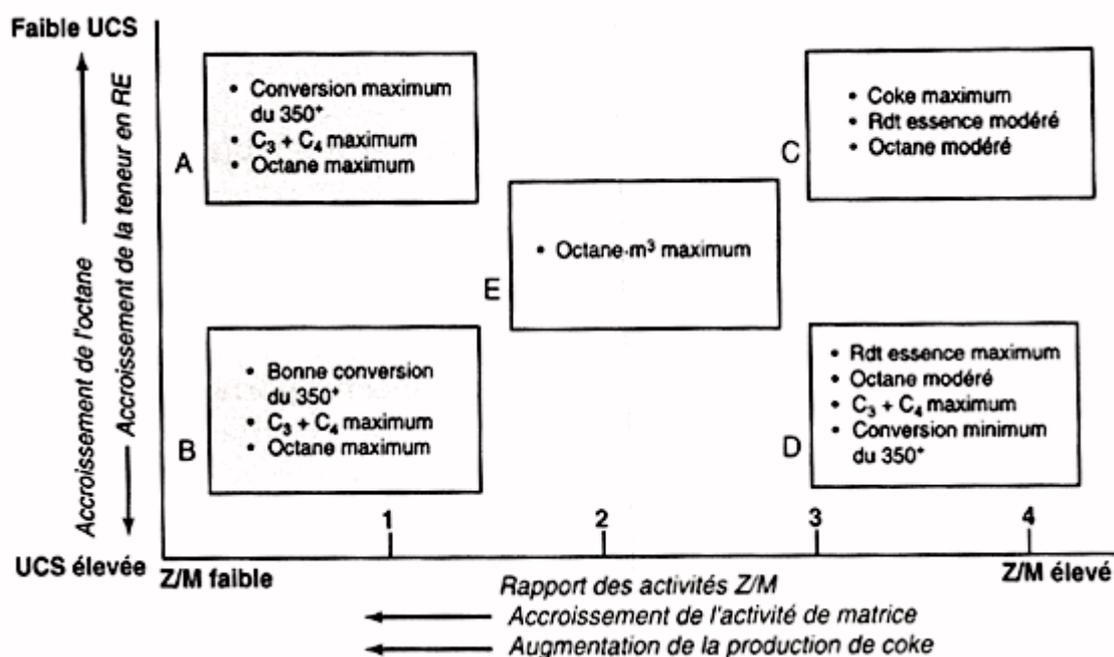


Fig. II.16 : Domaine de composition des catalyseurs de FCC correspondant à des utilisations spécifiques. [4](Z : zéolithe, M :matrice).

III.4.6.4 Désactivation et régénération des zéolithes :

Le « cokage » doit d'abord être considéré comme une véritable réaction [116]. La formation de « coke » fait intervenir de nombreuses étapes successives, la plupart d'entre elles étant bimoléculaires : condensation, transfert d'hydrogène. Il est généralement admis que le « coke » réduit l'activité des catalyseurs poreux par quatre modes :

1. Limitation de l'accès des molécules du réactif aux sites actifs d'une cage, intersection de canaux ou canal dans lesquels une molécule de « coke » est localisée.
2. Blocage de cet accès.
3. Limitation
4. Blocage de l'accès du réactif à des sites actifs de cages ne contenant aucune molécule de « coke ».

Ces quatre modes de désactivation peuvent successivement exister dans le cas de zéolithes tridimensionnelles ne présentant pas de cages pièges (larges cages avec de petites ouvertures).

La régénération des catalyseurs zéolithiques cokés est généralement réalisée par simple combustion du coke sous courant d'air. Le choix des conditions opératoires est particulièrement important pour limiter la dégradation de la charpente zéolithiques que provoque à température élevée et l'eau produite par combustion.

En effet, quelle que soit la zéolithe et la teneur en coke, l'oxydation des molécules de « coke » commence par leurs atomes d'hydrogène avec formation d'intermédiaires oxygénés, décomposés par la suite en CO et CO₂.

Chapitre III
Préparation et caractérisation
des catalyseurs

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, on va décrire la méthode de préparation d'une série de catalyseur à partir de la bentonite et de la zéolithe NH_4Y , et après préparation et caractérisation, ces catalyseurs vont être utilisés dans le craquage des fractions lourdes.

Le premier catalyseur va être préparé à base de la bentonite fourni par la société **BENTAL SPA** (filial de l'**ENOF**), et les trois autres catalyseurs à base de zéolithe fourni par la société **ZEOLIST** (via la société **SAC Algérie**).

Chaque catalyseur a subi une préparation spécifique pour voir le comportement de chacun vis-à-vis le craquage et l'influence de cette préparation sur le rendement et la qualité des produits.

Les analyses effectuées sur les échantillons ont données quelques informations sur la matière brute ainsi que sur les catalyseurs préparés, pour mieux comprendre leurs comportement vis-à-vis du craquage.

III.2 Préparation du catalyseur à base de bentonite :

III.2.1 Propriété de la bentonite brute :

Dans cette partie on va préparer un catalyseur à base de bentonite, Nous avons travaillé avec la bentonite de Mostaganem du gisement de M'zila, en nous basant sur les caractéristiques déterminées par le laboratoire des analyses de la bentonite de l'unité (ENOF) de Mostaganem.

C'est une poudre d'une couleur blanche jaunâtre, d'une granulométrie plus au moins différente (**Figure III.1**)



Figure III.1 la bentonite brute.

a. Caractérisation par DRX

Une analyse par diffraction rayon X (DRX) a été faite au niveau de laboratoire (CETIM) de BOUMERDES, consiste à déterminer la nature des constituants minéraux (Figure III.2) d'une part, et la détermination des groupements fonctionnels d'autre part.

L'analyse a été réalisée avec un diffractomètre de type X'Pertpro-PANalytical. La raie employée est $\text{K}\alpha_1$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) et les spectres ont été enregistré avec un angle d'ouverture 2θ compris entre 0 et 60 degrés.

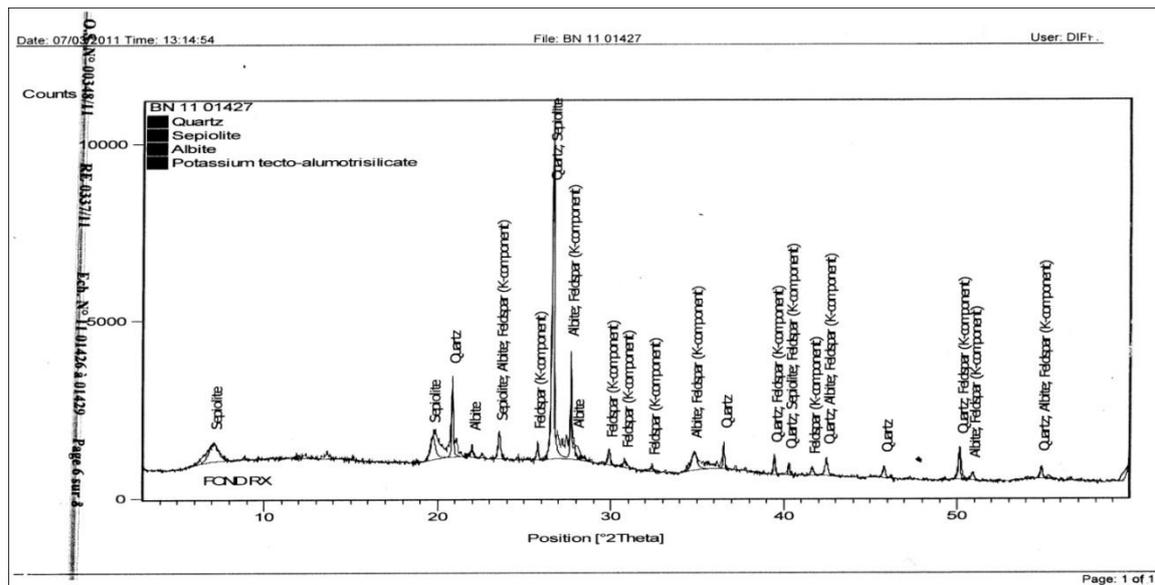


Figure III.2 : Diffractogrammes DRX de la bentonite brute.

La composition minéralogique qualitative figure sur le tableau suivant

Tableau III.1 Composition minéralogique de la bentonite par DRX

Echantillon	Composition minéralogique		
	Minéraux essentiels	Minéraux secondaires	Minéraux accessoires
Bentonite	Quartz	Feldspaths K Sépiolite	Albite
% Massique	73	21	6

Suite à l’analyse effectuée sur la bentonite, elle nous montre la dominance de minéral de quartz, après, et en deuxième position Feldspaths K et la Sépiolite, et en dernier l’Albite avec une teneur faible.

Grâce à la position des pics, les caractéristiques cristallographiques du composite peuvent être déduites en utilisant l’équation de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2 \times \sin(\theta)} \dots \dots \dots \text{III. 1}$$

d : représente la distance inter-réticulaire, λ la longueur d’onde du rayon incident et θ l’angle d’incidence, (λ = 1,54060 Å).

En utilisant l’équation de Bragg et en exploitant le diffractogramme, les caractéristiques cristallographiques du composite sont portées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 Angles de diffraction de la bentonite brute.

Echantillon	Minéral	2 θ	d(Å)
Bentonite brute	Sépiolite	19.6	4,5
	Quartz	21.0	3,4
	Feldspaths K	25.8	4,2
	Albite	28.7	3,1

La composition chimique par fluorescence X de la bentonite ainsi, d'autres propriétés physiques sont illustrées dans les tableaux suivants :

Tableau III.3 Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	PAF
%	55,87	18,11	6,57	2,06	3,22	0,50	2,67	0,78	2,46	7,76

PAF: perte au feu à 1000 °C.

Tableau III.4 Caractéristiques physiques et rhéologiques

Caractéristiques physiques	Valeur
Humidité relative %	20
Gonflement %	10-15
Perte au feu à 1000 °C	7,76
Viscosité en cP (centipoise)	10

Caractéristiques rhéologiques	Valeur
Efficacité en poids (g/l)	65
Efficacité en volume (m ³ /Ton)	16
Dépôt de filtrage (cm ³)	15

Masse volumique 2 g/cm³, pH 9,1 à 9,3

b. Caractérisation par FTIR

Les interactions entre les différents composants du composite peuvent être caractérisées par FTIR selon l'intensité et la fréquence de vibration des liaisons qui unissent les différents atomes de chaque composant. Nous avons utilisé le spectromètre infrarouge à transformation de Fourier.

L'analyse par IR de la bentonite brute est représentée sur la figure III.3 :

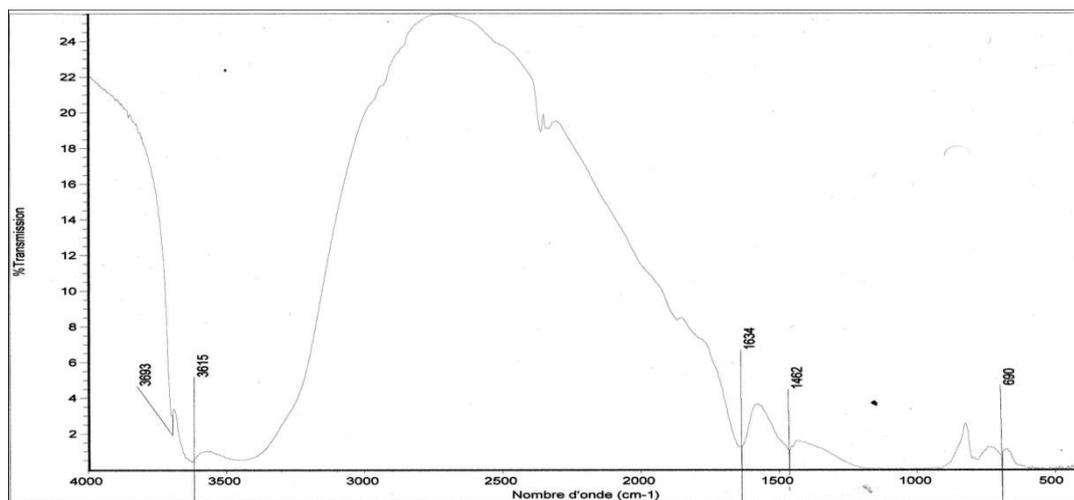


Figure III.3: Spectres FTIR de la bentonite brute.

Interprétation des résultats

L'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit [59] :

Groupements OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre $3200-3800\text{ cm}^{-1}$ et entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$.

- la bande qui s'étale entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- la bande située dans l'intervalle $3200-3800\text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense et des épaulements à 3615 et 3400 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à $1\text{ Al} + 1\text{ Mg}$ (3615 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1}).
- les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3550 cm^{-1}
- la bande centrée vers 1634 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

Liaisons Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- la bande intense située entre $900-1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1080 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- les bandes situées à 525 , 468 et 425 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl^{VI} , SiOMg^{VI} et Si-O-Fe.

Liaisons M(VI)-OH (M=Al, Mg, Fe)

Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm^{-1} . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1} .

III.2.2 Protocole de préparation du catalyseur à base de bentonite :

On note par **BEN** le catalyseur préparé à base de bentonite

Les étapes pour l'élaboration du catalyseur sont [117]:

- Broyage de l'argile.
- Séparation des particules par tamisage suivant une granulométrie désirée.
- Agitation pendant 8 heures pour éliminer les sels solubles dans l'eau.
- Filtration.

- On prépare un mélange à partir de la bentonite, silice et alumine suivant les proportions données dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 Proportion du mélange constituant le catalyseur BEN

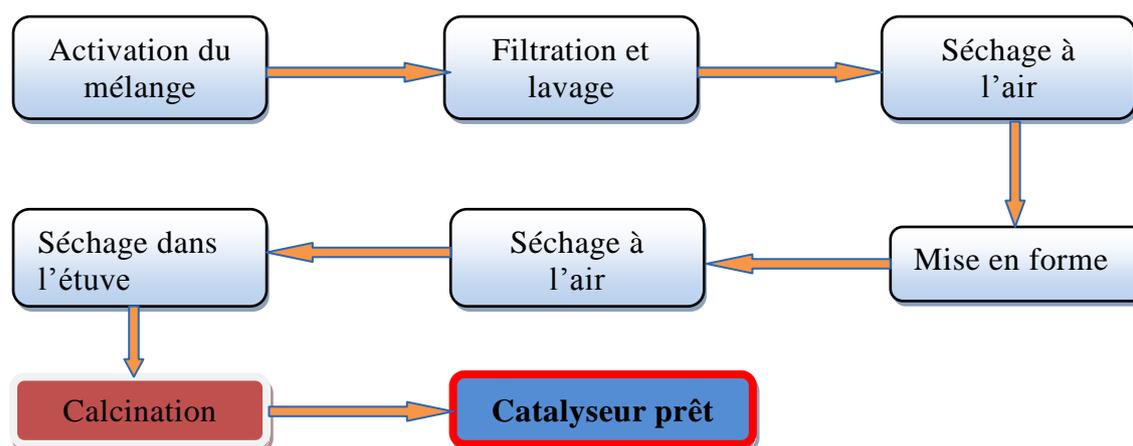
	Quantité en (g)
Bentonite brute	100
Silice ajoutée	25,5
Rapport SiO₂/Al₂O₃	4,5

Le rapport SiO₂/Al₂O₃ est référencié à des travaux préliminaires [118]

L'activation de la bentonite consiste à introduire la bentonite sèche dans un réacteur de 500cm³, muni d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre, puis on ajoute la solution d'acide sulfurique. Le mélange est alors chauffé jusqu'à environ 100 °C, température que l'on maintient constante durant tout le procédé d'activation, au moyen d'un bain- marie. L'attaque est en outre maintenue sous agitation constante, par la suite on filtre, puis on lave avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition complète des traces d'acide. Le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus la réaction des sulfates avec le chlorure de baryum. La bentonite est séchée à l'air libre pour se débarrasser de l'eau superficielle ; puis transformée de la pâte résultante en extrudés cylindriques de 0,8 à 1 cm de largeur.

- Séchage à l'air libre
- Séchage dans l'étuve à 120°C pendant 12 heures.
- Calcination du catalyseur obtenu dans un four à une température qui varie entre 700 et 800°C afin de lui conférer une bonne résistance mécanique.

On illustre les étapes précédentes par un schéma explicatif :

**Figure III.4** Etapes de préparation du catalyseur BEN

Le catalyseur obtenu est illustré dans la figure suivante : (figure III.4)



Figure III.5 : le catalyseur à base de bentonite en extrudés cylindriques.

a. Caractérisation par FTIR

Une analyse par FTIR a été faite dans le même appareil, il nous montre les changements qu'a subi le catalyseur (Figure III.6).

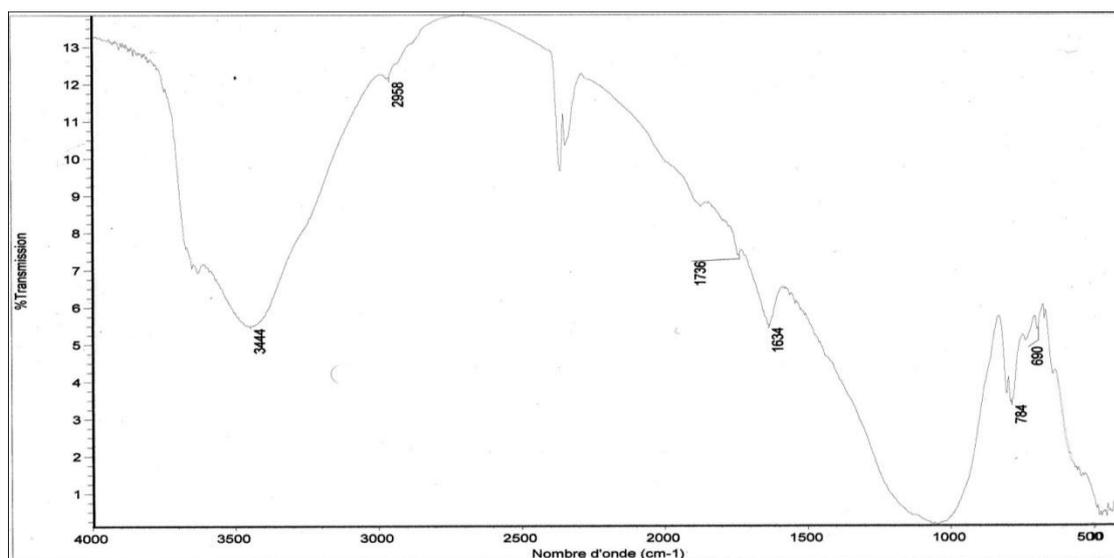


Figure III.6 : Spectres TFIR de la bentonite après traitement.

Interprétation des résultats :

Les différentes valeurs inscrites sur le graphe nous ont permis de relever les bandes caractéristiques suivantes :

Groupements OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre $3200-3800\text{ cm}^{-1}$ et entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$.

- la bande qui s'étale entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- la bande située dans l'intervalle $3200-3800\text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense et des épaulements à 3615 et 3400 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation

des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3615 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620).

- les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3550 cm^{-1}
- la bande centrée vers 1634 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

Liaisons Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- la bande intense située entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1080 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- les bandes situées à 525 , 468 et 425 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl^{VI} , SiOMg^{VI} et Si-O-Fe.

Liaisons M(VI)-OH (M=Al, Mg, Fe)

Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm^{-1} . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1} .

III.3 Préparation des catalyseurs à base de zéolithe

Nos catalyseurs ont été préparés à partir d'une zéolithe commerciale sous forme de poudre, de type faujasite HY désaluminée et stabilisée par un traitement hydrothermique, la zéolithe de base (le nom commercial est CBV 500, NH_4Y), fournie sous forme ammoniacale (une poudre blanche, **Figure III.7**). Les propriétés sont illustrées dans le Tableau III.4 :



Figure III.7 : la zéolithe NH_4Y

Tableau III.6 Propriétés techniques de fournisseur

Propriétés	Valeur
Formule chimique	$\text{Na}_1 (\text{NH}_4)_{52,33} \text{Al}_{53,33} \text{Si}_{138,67} \text{O}_{384}$
Rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5,20
Na_2O (% en poids)	0,20
Surface spécifique (m^2/g)	750
UCS (Å)	24,53

a. Caractérisation par DRX

Une analyse par diffraction rayon X (DRX) a été faite consiste à déterminer la nature des constituants minéraux Figure III.8

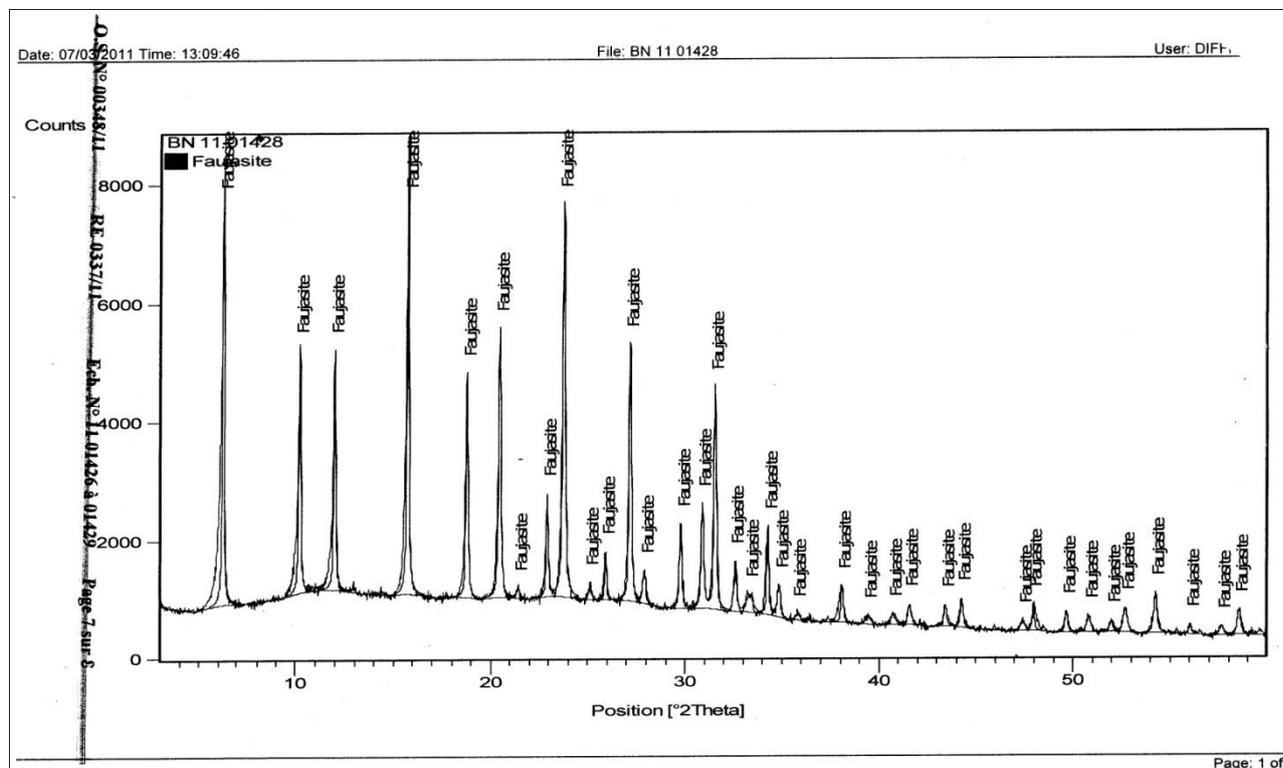


Figure III.8 Diffractogrammes DRX de la zéolithe NH₄Y

L'interprétation des spectres de diffraction de rayon X (DRX) nous a permis de constater l'aspect cristallin du composite obtenu

En utilisant l'équation de Bragg (l'équation III.1) et en exploitant le diffractogramme, les caractéristiques cristallographiques du composite sont portées dans le tableau suivant :

Tableau III.7 Angles de diffraction de la Zéolithe NH₄Y

Echantillon	2θ	d(Å)
Zéolithe NH ₄ Y	6,50	13,58
	16,40	4,71
	18,80	5,40
	28,70	3,10

b. **Caractérisation par TFIR** les résultats d'analyse par IR de la Zéolithe NH₄Y est donné par le spectre suivant: Figure III.9

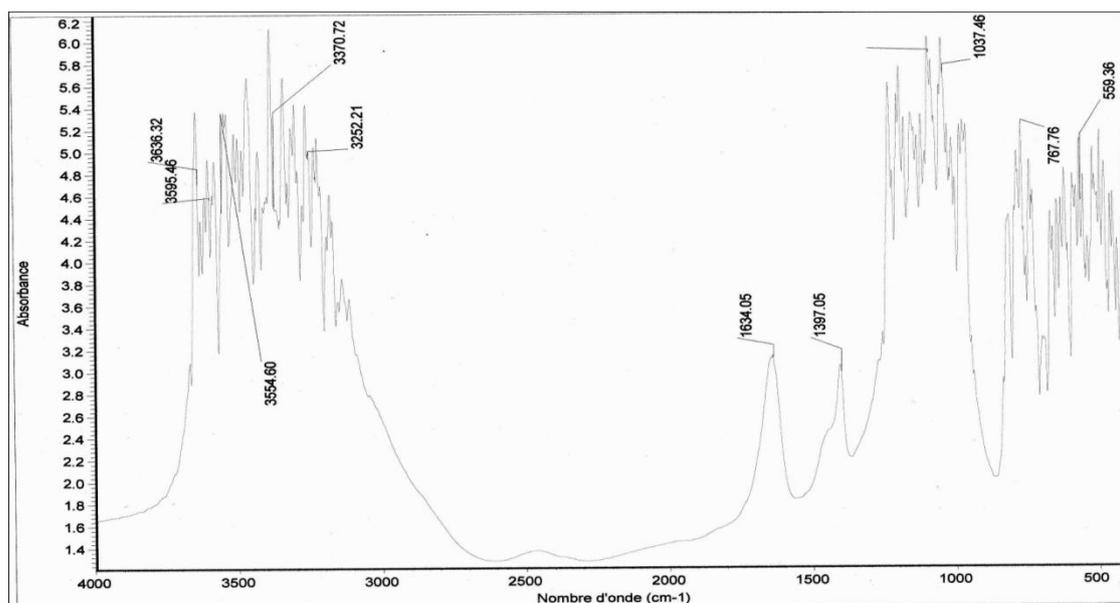


Figure III.9 Spectres TFIR de la zéolithe NH₄Y

Interprétation des résultats

De ce spectre on peut tirer les bandes caractéristiques suivantes [119]:

- Une large bande 3441 correspond à l'élongation du groupement O-H ;
- Une large bande 3195 cm⁻¹, correspond à l'élongation s du groupement N-H ;
- Une bande 1634 correspond à déformation du HO-H ;
- Une bande 1397 correspond à l'élongation du groupement N-H ;
- Une bande 1175 correspond à l'élongation asymétrique du groupement O-T-O ;
- Une bande 1037 correspond à l'élongation du groupement T-O-T ;
- Les bandes que l'on peut observer sur la région 593 l'élongation symétrique du groupement T-O-T ;
- Les bandes que l'on peut observer sur la région entre 486 et 814 cm⁻¹ sont dues aux vibrations symétriques n (T-O) de structure. Ces vibrations sont dites internes et externes aux tétraèdres.

III.3.1 Synthèse du catalyseur zéolithique par voie hydrothermale

On note par **Z1**, le catalyseur à base de la NH₄Y synthétisé par la méthode suivante [100][95].

On met 30g de NH₄Y dans un four de marque CARBOLITE de type mouflon, ensuite on chauffe graduellement jusqu'à 700 °C par palier avec une vitesse de 2 °C/min, la température élevée nous permet d'avoir une grande stabilité thermique nécessaire dans le craquage catalytique et une élimination quasi totale du NH₄ sous un débit d'azote de 1ml/s, la réaction d'élimination est comme suit :



Un temps de maintien de 1h à 100 °C est nécessaire pour permettre une élimination maximale de l'eau sans risque d'effondrer la charpente zéolithique. Le traitement de NH_4Y par paliers de température, la figure suivante montre l'installation correspondante :



Figure III.10 Installation de traitement des zéolithes par voie hydrothermale.

Après traitement, le catalyseur est analysé par FTIR

a- Caractérisation par FTIR : L'analyse par IR de la **Z1** est représentée sur la figure III.11.

Interprétation des résultats

L'interprétation de ce graphe nous permet de caractériser les bandes caractéristiques suivantes [119]:

- Une large bande 3432 correspond à l'élongation du groupement O-H ;
- Une large bande 2995 cm^{-1} , correspond à l'élongation s du groupement N-H ;
- Une bande 1735 correspond à déformation du HO-H ;
- Une bande 1402 correspond à l'élongation du groupement N-H ;
- Une bande 1175 correspond à l'élongation asymétrique du groupement O-T-O ;
- Une bande 1049 correspond à l'élongation du groupement T-O-T ;
- Les bandes que l'on peut observer sur la région 523 l'élongation symétrique du groupement T-O-T ;
- Les bandes que l'on peut observer sur la région entre 469 et 812 cm^{-1} sont dues aux vibrations symétriques (T-O) de structure. Ces vibrations sont dites internes et externes aux tétraèdres [83][84].

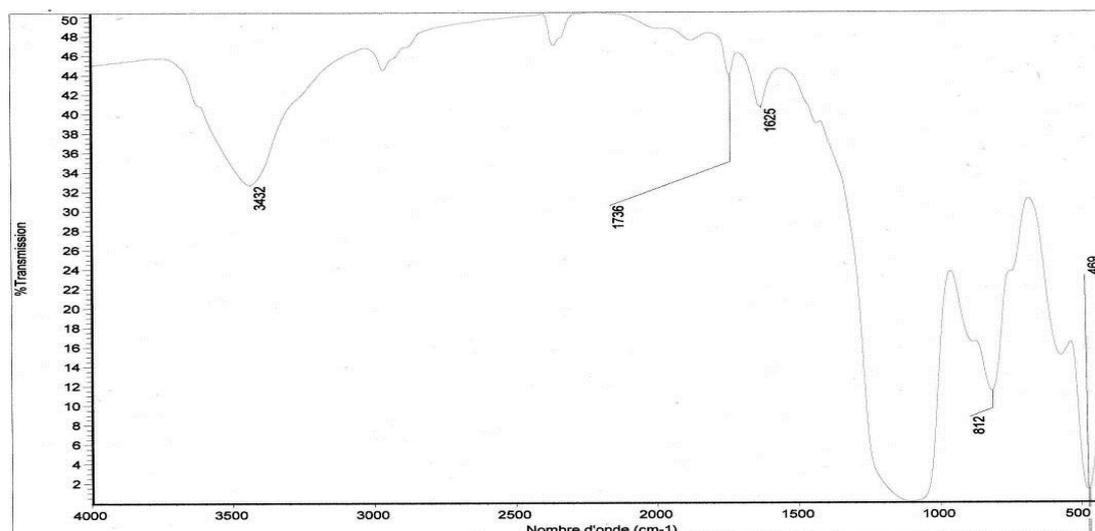


Figure III.11 Spectres FTIR de la Z1

b- Caractérisation par DRX

L'analyse a été effectuée sur un diffractomètre de type *PANalytical X'Pert PRO MPD du CRD*

Condition d'analyse:

1. Moyen matériel

- Analyse qualitative (long diagramme)

Diffractomètre PANalytical X'Pert PRO MPD :

- Tube radiogène céramique LFF (Long Fine Focus), anode en cuivre, 45 KV & 40 mA
- Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [\AA]: 1,5418
- Angle de départ [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 2,0000
- Angle final [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 70,0000
- Taille du pas [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 0,0170
- Temps du pas [s]: 62.0270
- Détecteur rapide X'Celerator multicanaux

Les données analytiques ainsi acquises et interprétées sont directement stockées sur le micro-ordinateur Dell P4 qui pilote le X'Pert PRO MPD

Expression des résultats

Les résultats sont exprimés qualitativement et semi quantitativement en pourcentage des phases minéralogiques rencontrées.

L'incertitude des estimations semi quantitatives des minéraux est de 10 à 20%.

Grâce à la position des pics, les caractéristiques cristallographiques du composite peuvent être déduites en utilisant l'équation de Bragg:(équation III.1) d : représente la distance inter-réticulaire, λ la longueur d'onde du rayon incident et θ l'angle d'incidence, ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

La figure **III.12** représente la courbe de diffraction des rayons X de Z1

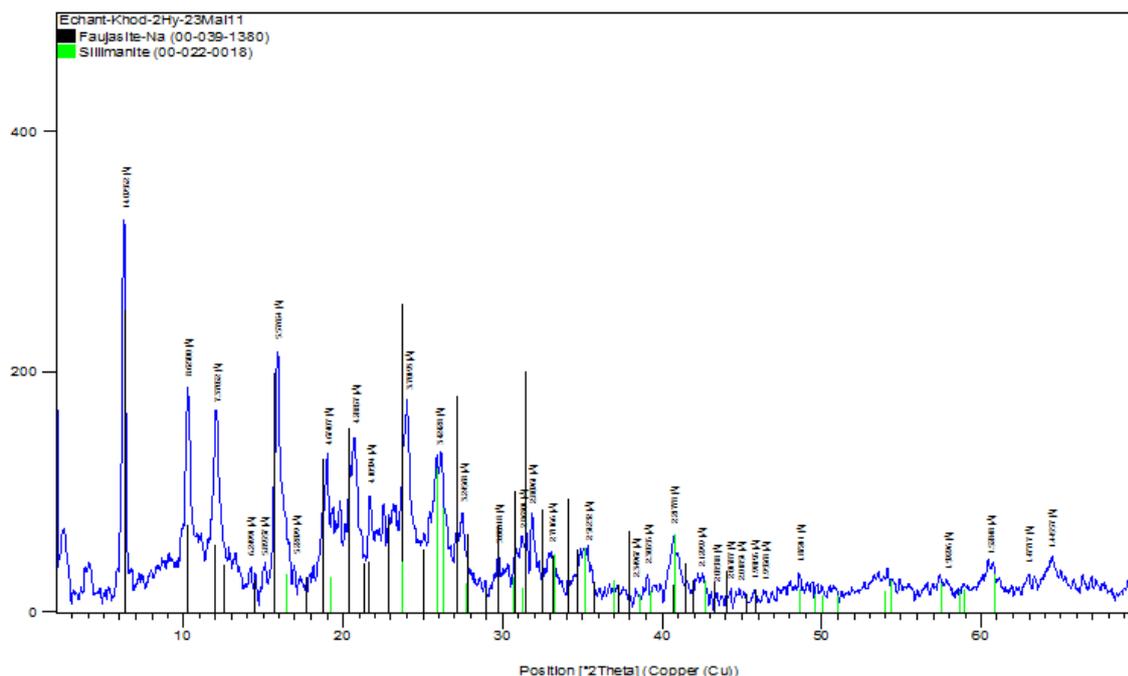


Figure III.12: Diffractogrammes DRX de la Z1

En analysant les spectres de diffraction de rayon X (DRX) on constate l'aspect cristallin des composites obtenues, ce qui laisse prédire que les propriétés mécaniques vont accroître. En utilisant l'équation de Bragg les caractéristiques cristallographiques des composites sont portées dans le tableau suivant :

Tableau III.8 Angles de diffraction de la Z1

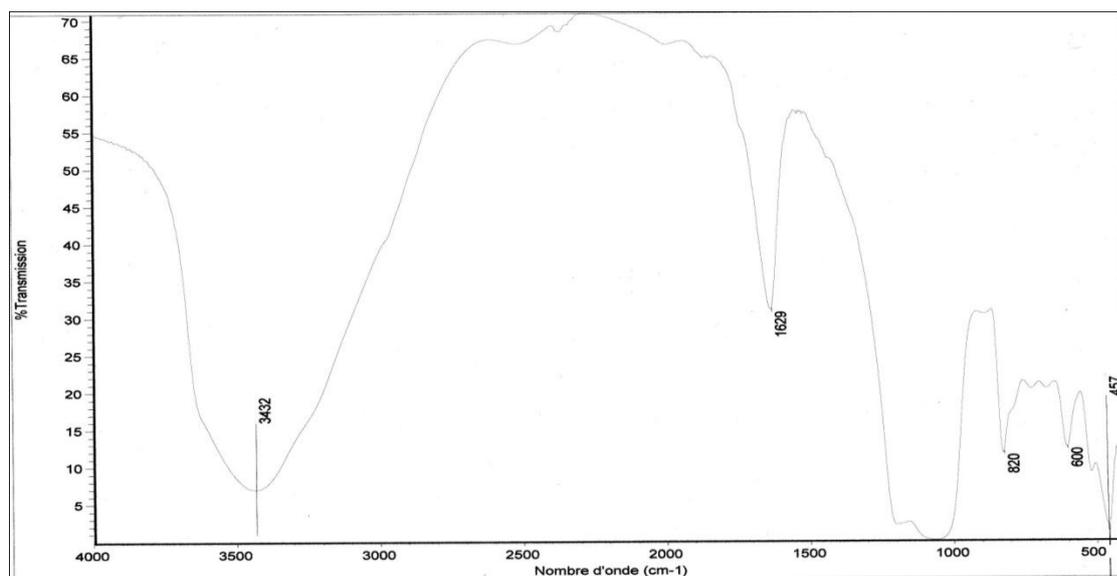
Catalyseur	2θ	d(Å)
Z1	6,26	14,09
	10,24	8,62
	12,00	7,37
	15,88	5,57
	24,04	3,70

III.3.2 Synthèse du catalyseur zéolithique par traitement acide et traitement hydrothermal

On note par **Z2**, le catalyseur préparé par la méthode suivante : [120][28]

Les catalyseurs NH_4Y ont été obtenus par échange ionique, après mise en contact de la zéolithe NH_4Y avec une solution acide sous une agitation continue à 80°C, pendant 3 h. Le solide obtenu a été lavé à plusieurs reprises puis séché à l'étuve à 120°C. Les précurseurs obtenus ont alors été calcinés à 700°C pendant 6 h dans la même installation (fig. III. 10).

Le catalyseur obtenu est à son tour analysé par FTIR (Figure III.13).

a- Caractérisation par FTIR**Figure III.13** Spectres FTIR de la Z2**Interprétation des résultats**

Les différentes valeurs inscrites sur le graphe nous a permis de relever les bandes caractéristiques suivantes : [119]

- Une large bande 3432 correspond à l'élongation du groupement O-H ;
- Une bande 1629 correspond à déformation du HO-H ;
- Une bande 1402 correspond à l'élongation du groupement N-H ;
- Une bande 1049 correspond à l'élongation du groupement T-O-T ;
- Les bandes que l'on peut observer sur la région 600 l'élongation symétrique du groupement T-O-T ;
- Les bandes que l'on peut observer sur la région entre 457 et 820 cm⁻¹ sont dues aux vibrations symétriques n (T-O) de structure. Ces vibrations sont dites internes et externes aux tétraèdres.

b- Caractérisation par DRX

L'analyse a été effectuée sur le même diffractomètre est dans les mêmes conditions d'analyse.

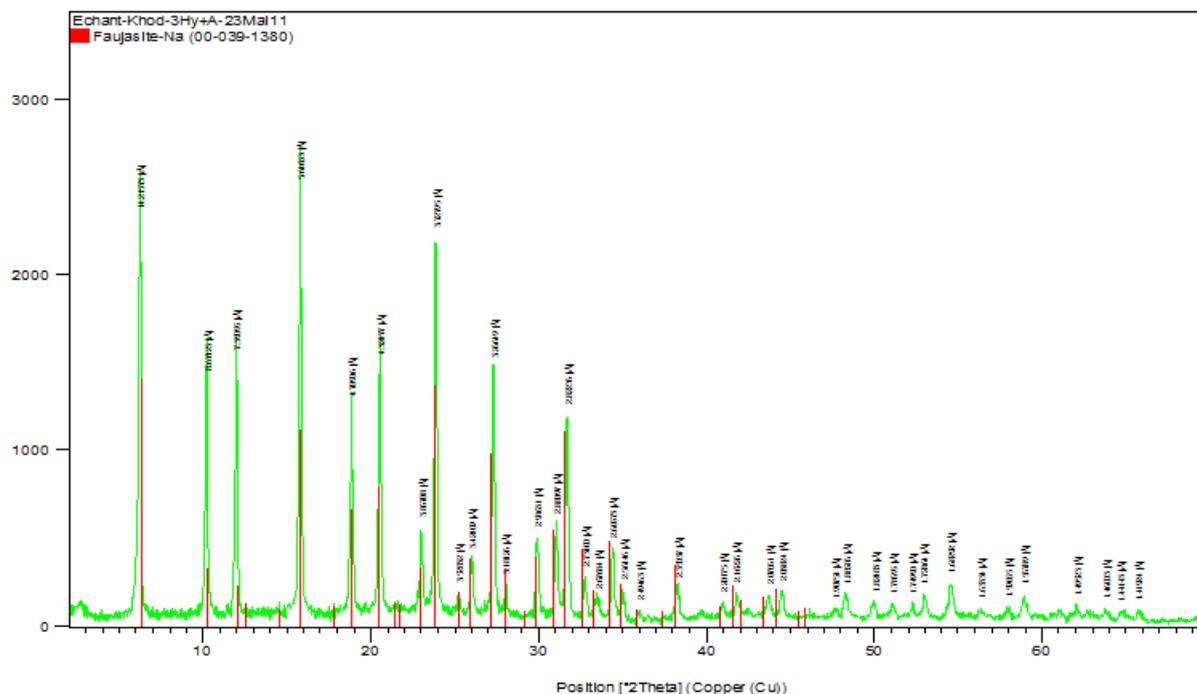


Figure III.14 :Diffractogrammes DRX de la Z2

De la même manière, et en utilisant l'équation de Bragg, les caractéristiques cristallographiques des composites sont portées dans le tableau suivant : Tableau III.9

Tableau III.9 Angles de diffraction de la Z2

Catalyseur	2θ	d(Å)
Z2	6,21	14,21
	10,20	8,67
	11,97	7,39
	15,77	5,61
	18,84	4,70

III.3.3 Synthèse du catalyseur zéolithique modifiée par un cation [100]

Le catalyseur Z3 a été obtenu par échange ionique, après mise en contact de la zéolithe NH₄Y avec une solution de nitrate de chrome sous agitation continue à 80°C (Cr₂O₃), pendant 3 h. Le solide obtenu a été lavé à plusieurs reprises puis séché à l'étuve à 120°C. Le catalyseur obtenu a alors été calciné à 700°C sous un courant d'azote pendant 6 h.

L'analyse par FTIR du Z3 (**Figure III.15**) nous donne une information sur le catalyseur préparé par cette méthode.

a) Caractérisation par FTIR

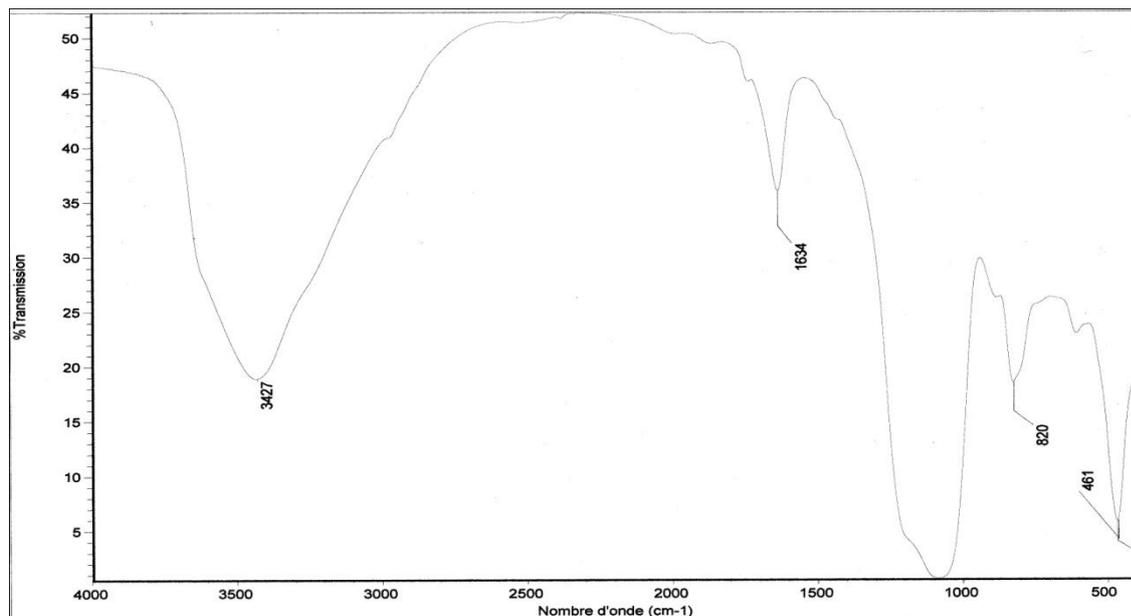


Figure III.15 Spectres FTIR de la Z3

Interprétation des résultats

Les différentes valeurs inscrites sur le graphe nous a permis de relever les bandes caractéristiques suivantes : [119]

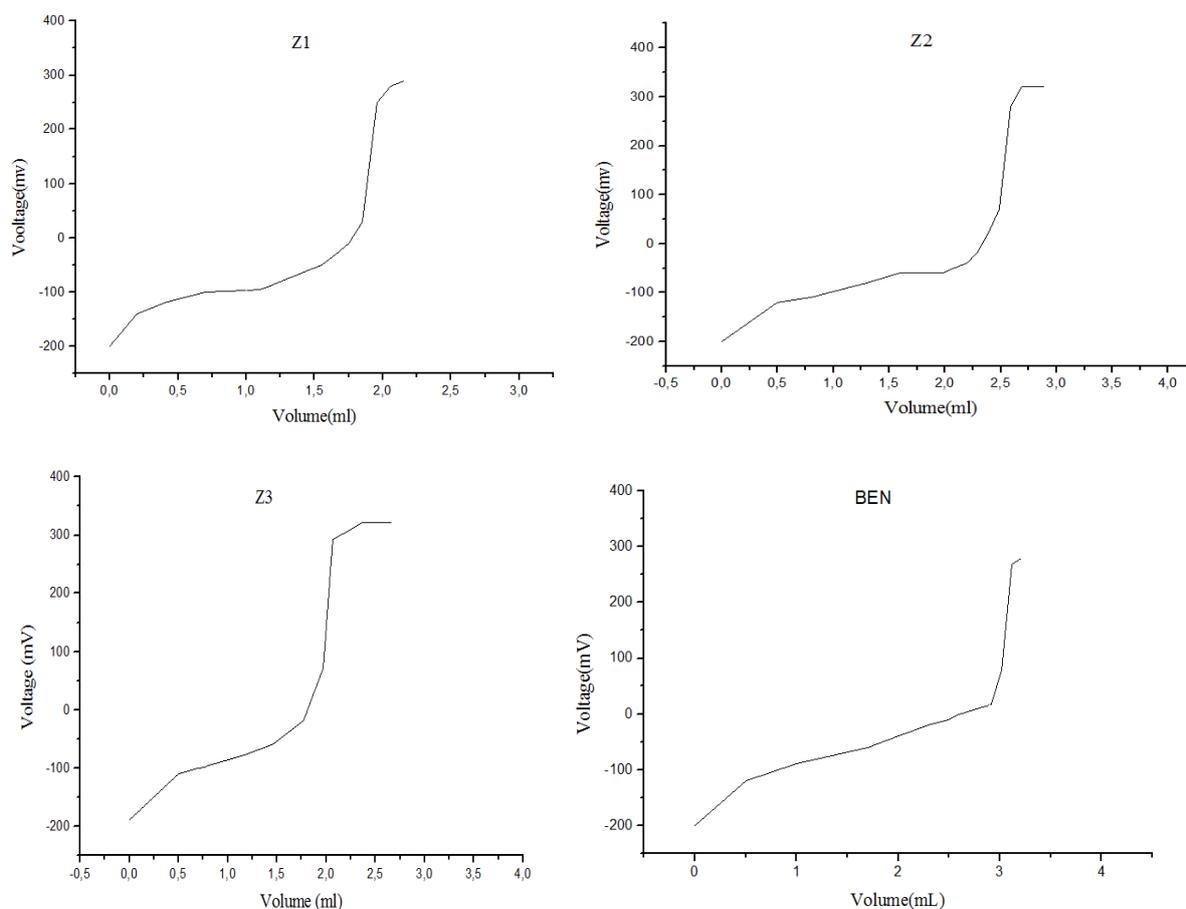
- Une large bande 3427 correspond à l'élongation du groupement O-H ;
- Une bande 1634 correspond à déformation du HO-H ;
- Une bande 1402 correspond à l'élongation du groupement N-H ;
- Une bande 1090 correspond à l'élongation du groupement T-O-T ;
- Les bandes que l'on peut observer sur la région 620 l'élongation symétrique du groupement T-O-T ;
- Les bandes que l'on peut observer sur la région entre 461 et 820 cm^{-1} sont dues aux vibrations symétriques n (T-O) de structure. Ces vibrations sont dites internes et externes aux tétraèdres.

III.4 Détermination de l'acidité des catalyseurs

L'acidité des catalyseurs préparés a été déterminée par titrage des échantillons en suspension benzénique par le n-butylamine à la température ambiante (Annexe).

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant (Tableau III.10):

Les graphes correspondants sont les suivants (Figure III.16):

Figure III.16 L'acidité

De ce fait, on peut tirer l'acidité du catalyseur de la loi suivante

$$IA = \frac{N_1V_1 - N_2V_2}{E} (\text{Meg /g})$$

Où

- IA : indice d'acidité en Acidité en milli équivalent gramme/ gramme (Meg /g)
- N_1, V_1 : Volume et normalité de n-butyamine.
- N_2, V_2 : Volume et normalité de HClO_4 .
- E : masse du catalyseur.

Les résultats obtenus sont donnés comme suit :

Tableau III.10 acidité des catalyseurs préparés :

Catalyseur	BEN	Z 1	Z2	Z3
Acidité (meg/g)	2,10	3,20	2,50	2,95

La représentation graphique de l'acidité est comme suit :

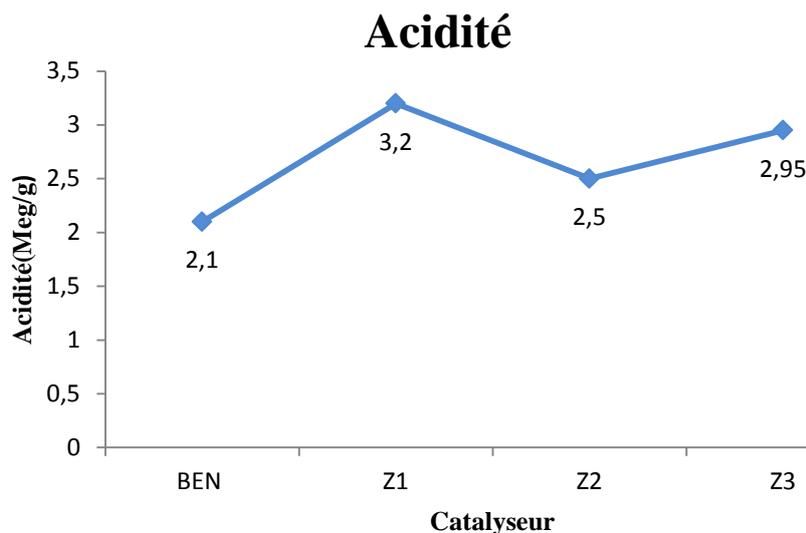


Figure III.17 Acidité des catalyseurs préparés (en meg/g)

Interprétation des résultats :

Les résultats obtenus nous permettent d'avoir une vision sur les catalyseurs préparés ainsi que sur l'action des différents paramètres et l'acidité (nature du catalyseur, température de préparation...etc.).

Les catalyseurs préparés développent une acidité considérable et qui nous a permis de les utiliser facilement dans notre test catalytique.

L'acidité développée va influencer directement le rendement, la distribution et la qualité des produits obtenus.

Chapitre IV
Propriétés des charges

IV.1 Propriétés des charges de craquage

On va utiliser deux (2) charge séparément à savoir le résidu atmosphérique issu de la colonne de distillation atmosphérique de la Raffinerie d'Alger et le gasoil lourd issu de la même colonne.

Les résultats des analyses physicochimiques des deux charges sont portés dans le tableau suivant (Tableau IV.1) :

Tableau IV.1 Propriétés des charges

N°	Type d'analyse	Unité	Norme	Charge	
				Gasoil lourd	Résidu atmosphérique
1	Densité d_4^{15}	Kg/m ³	D 1298	887	915
2	Degré °API		D 287	27,80	23
3	K_{uop}		UOP 375	12,11	11.95
4	Point d'aniline	°C	D 611	95	87,7
5	Carbone Conradson	%	D 189	0,35	0.67
6	Teneur en soufre	% Massique	D 5453	0,05	0.29
7	Indice de réfraction à 70 °C		ASTM D-1747	1,4885	1,5151
8	Indice d'iode			43,20	46.30
9	Viscosité cinématique à 70 °C	cSt	D 445	8,03	35,50
10	Point d'Eclair	°C	D 93	109	130
11	Point d'écoulement	°C	D 97	+15	+22
12	Teneur en Sédiments (% vol)	%	D 1796	0,05	0,10
13	Poids moléculaire		UOP 375	385	452
14	Pouvoir calorifique massique PCIm	Kcal/Kg	D 240	42711	42346

Les tests N° :1,4,7,9 ont été fait au niveau de notre laboratoire.

Les tests N° :6, 10, 11, 12, ont été fait au niveau de la raffinerie d'Alger

Les résultats ont un grand intérêt dans la compréhension de la nature des charges, du comportement vis-à-vis les différents phénomènes. Ainsi, on peut tirer d'autres facteurs ou propriétés en utilisant les données du tableau (calcul de degré API, K_{uop} , PCIm, poids moléculaire [30] [5]).

Du tableau on peut tirer les remarques suivantes :

- Les densités des charges sont dans les normes et même, on peut les classer comme légères par rapport à celles utilisées dans le craquage catalytique.
- Teneurs en soufre faible ce qui nous permet d'attribuer une bonne qualité à ces charges. Elles peuvent être utilisées dans des procédés catalytiques et même comme fuel
- Point d'Eclair dans les normes (supérieur à 70°C pour le résidu et supérieur à 65°C pour le gasoil lourd) marquant l'absence des légers dans les deux charges et le bon fractionnement dans la colonne de distillation.
- La teneur basse en sodium nous permet de les utiliser dans des procédés catalytiques et même comme fuel.
- Le point d'aniline et le K_{uop} nous informe sur la nature chimique des deux charges (l'aromaticité est plus élevée dans le résidu atmosphérique)

Une distillation (Test méthode ASTM D86) a été faite pour les deux charges afin de mieux comprendre la nature et l'existence des coupes dans les charges, et prévoir le comportement de chacune vis-à-vis le craquage.

Le tableau suivant illustre les données obtenues (tableau IV.2):

Tableau IV.2 Distillation ASTM des charges.

Charge Fraction Volume %	Gasoil lourd	Résidu atmosphérique
PI	290	300
5	323	347
10	340	368
20	370	390
30	395	409
40	415	428
50	430	447
60	440	474
70	450	496
80	455	534
90	465	575
95	485	619
PF	500	678

Le graphe correspondant est représenté dans la Figure IV.1

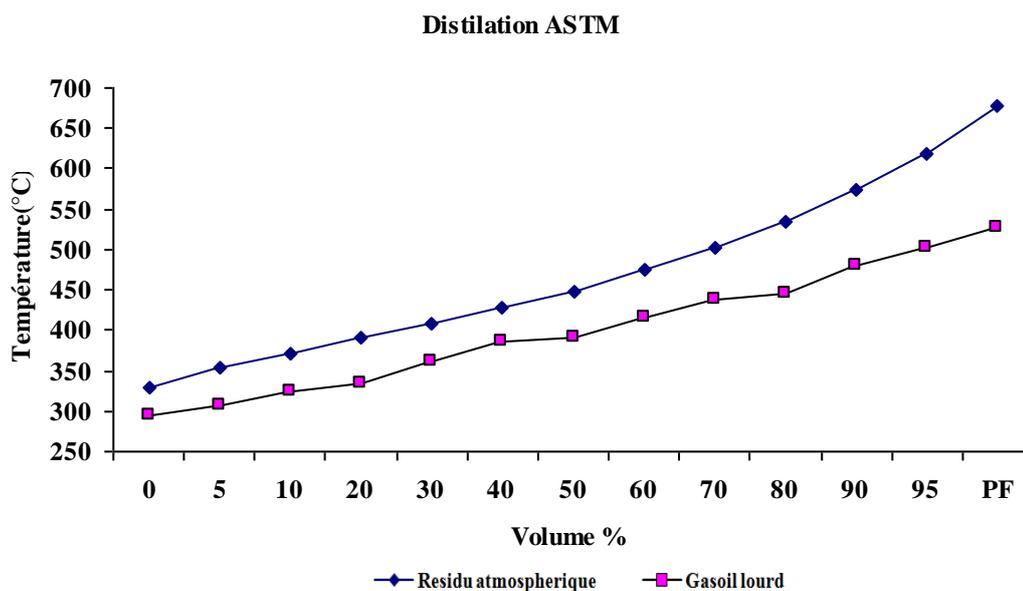


Figure IV.1 Courbe de distillation ASTM des deux charges.

Interprétation des résultats :

- Le premier point tiré de cette distillation c'est l'absence des légers ($PI > 215^{\circ}C$) ce qui va influencer sur la qualité des essences obtenues (bonne qualité).
- Une grande partie de la fraction distillée se trouve dans l'intervalle $[PI-500]$ ce qui va influencer sur le choix de la température de craquage et le rendement en produits.

IV.2 La méthode n.d.M :

C'est une méthode (ASTM D3238) qui mis en jeu trois paramètres à savoir l'indice de réfraction (n), la densité(d) , et le poids moléculaire (M) pour une estimation (corrélation) de la distribution du carbone dans les cycle aromatique ($\%C_A$), les structures naphthéniques ($\%C_N$) et les chaines paraffiniques ($\%C_P$) par des formules empiriques [5][30].

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant (Tableau IV.3):

Tableau IV.3 La distribution du carbone selon la méthode (n.d.M)

Hydrocarbure Charge	$\%C_P$	$\%C_N$	$\%C_A$
Gasol lourd	51,7	34,4	13,7
Résidu atmosphérique	58,3	12,7	28,8

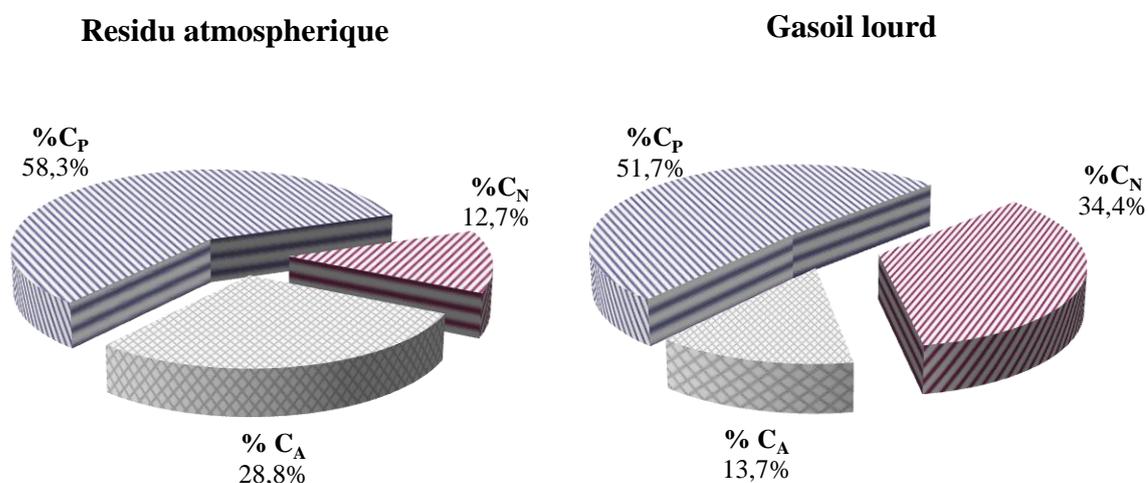


Figure IV.2 La distribution du carbone selon la méthode (n.d.M)

IV.3 Le test catalytique : matériels et méthodes

IV.3.1 Dispositif du test catalytique :

L'installation du test catalytique est représentée dans la Figure IV.3, le réacteur est un tube en quartz (**Figure IV.3**), le catalyseur est en lit fixe, en lui ajoutant une petite quantité de verre de quartz fritté jouant le rôle d'un support et empêchant le colmatage du catalyseur lors du déroulement des réactions.

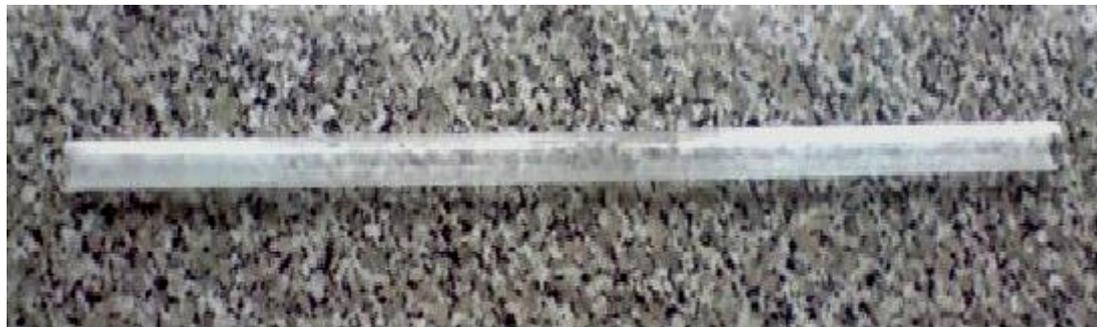


Figure IV.3 Réacteur en quartz.

L'installation est illustrée dans la figure suivante : Figure IV.4

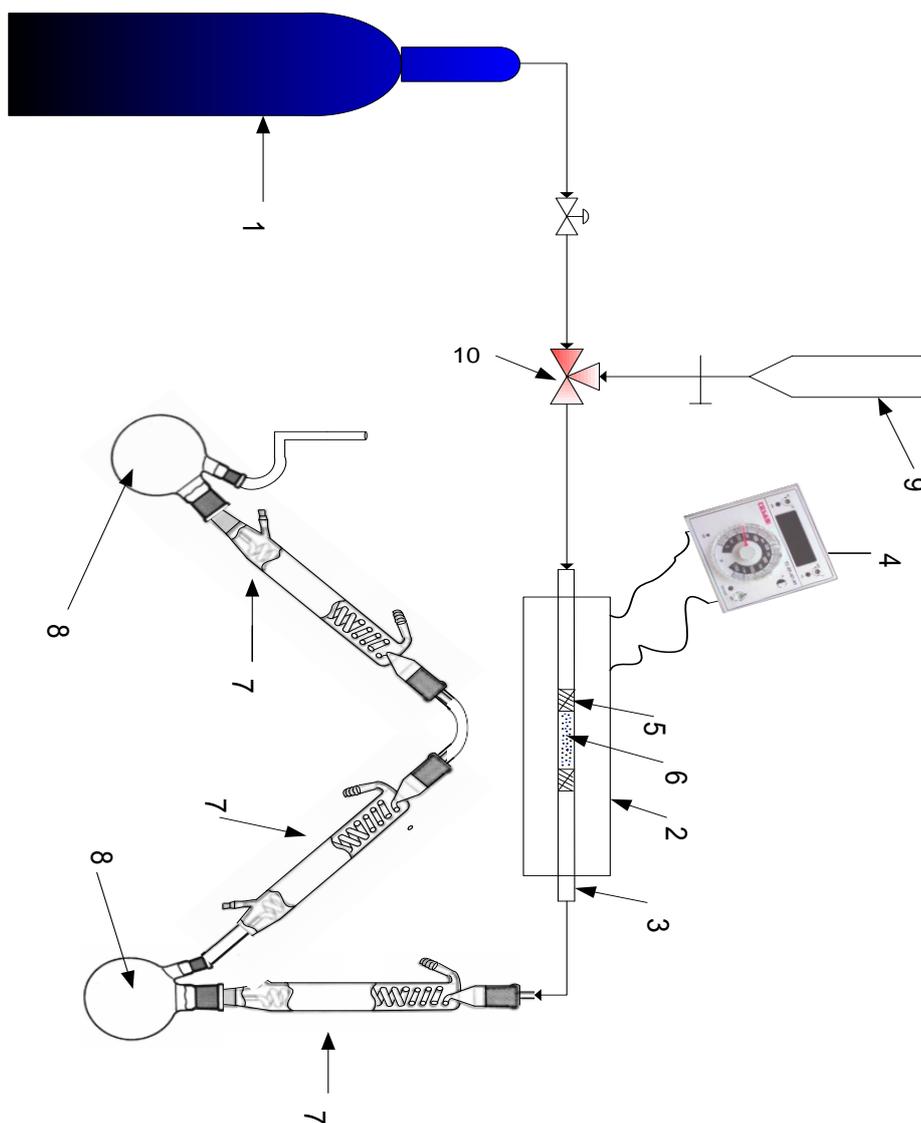


Figure IV.4 : Dispositif expérimental

Avec :

- 1) Une bouteille d'azote
- 2) Un four tubulaire où on place le réacteur avec un régulateur de température.
- 3) Un réacteur constitué de tube en quartz (**Figure IV.3**).
- 4) Un système de régulation de température
- 5) Un garnissage en quartz.
- 6) Un lit catalytique.
- 7) Condenseur réfrigérant.
- 8) Un ballon de recette de produits liquides.
- 9) Une burette d'alimentation de la charge avec un système de préchauffage de la charge à l'aide de la vapeur d'eau.
- 10) Vanne à trois voies

IV.3.2 Mode opératoire

Le déroulement du processus comporte trois étapes principales :

1. La préparation de l'installation qui comporte une montée de la température jusqu'à 120°C et un maintien de 20 mn pour évacuer toute l'humidité absorbée par le catalyseur, ensuite on monte la température jusqu'à 520°C à raison de 10 °C/mn, suivi d'une injection de l'azote pour éliminer toutes traces d'air qui peut engendrer l'explosion.
2. Le préchauffage de la charge jusqu'à une température qui nous donne une fluidité acceptable à l'écoulement (environ 50°C),
3. Après les deux étapes de préparation, on peut injecter la charge.

Le long de l'expérience, et vu la viscosité élevée de la charge causée par la température basse du laboratoire (expériences faites en hiver), la charge est préchauffée par un débit constant de vapeur d'eau orientée directement sur la burette.

IV.3.3 Les conditions de marche

Le choix des conditions de marche est souvent l'un des facteurs le plus déterminant dans les laboratoires aussi bien dans les usines, et qui a une influence directe sur le rendement, la sélectivité...etc.

On a choisi ces conditions selon les travaux effectués au paravent et celles utilisées dans l'industrie [118]

Les conditions sont les suivantes :

- La température : elle a un impact important sur le rendement, et dans nos expériences on travaillera à une température comprise entre 510°C et 520°C.
- La vitesse spatiale est définie comme étant le rapport de débit horaire de la charge sur le volume du catalyseur, définie auparavant par la formule de la vitesse V.

$$V. V. H [h^{-1}] = \frac{\text{Débit de la charge (m}^3\text{/h)}}{\text{Volume du catalyseur (m}^3\text{)}}$$

Mais l'unité la plus utilisée et la plus significative est celle qui met en jeu les poids représenté sous la formule P.P.H [h⁻¹]

$$P. P. H [h^{-1}] = \frac{\text{Débit de la charge (Kg/h)}}{\text{Masse du catalyseur (Kg)}}$$

- La pression : la pression utilisée dans notre expérience est légèrement supérieure pour éviter l'accumulation des vapeurs dans le réacteur et par conséquent, des rendements très modérés et très altérés, un passage difficile de la charge, et même la désactivation du catalyseur par le coke, cette pression est assurée par un débit constant d'azote.

IV.3.4 Le déroulement des essais

La charge d'un volume de 50 ml, chauffée à une température de 40°C est introduite dans la burette, ensuite, on règle la vanne de telle sorte qu'on aura la vitesse spatiale voulue, le débit de l'azote est aussi réglé de manière à ce que les vapeurs ne restent pas à l'intérieur du réacteur.

Le produit craqué est ensuite recueilli dans les deux ballons à l'aide des condenseurs réfrigérants.

En fin, le catalyseur est chauffé jusqu'à une température de 600°C pour éliminer toute trace d'hydrocarbures liquide, on pèse le catalyseur pour constater la quantité du coke déposé.

Les produits recueillis sont soumis à une distillation ASTM (D 86) dans le but de séparer les produits (essentiellement de l'essence) de la charge non converti.

Les résultats sont portés dans les tableaux qui viennent après (chapitre V).

Chapitre V
Tests catalytiques
et résultats
expérimentaux

V.1 Résultats et discussions

Les produits obtenus par craquage catalytique des charges sur les catalyseurs préparés sont portés dans le tableau V.1:

Les conditions opératoires sont :

La vitesse spatiale : V.V.H = 1,5 h⁻¹.

- La température : T = 520°C.

- La pression : P = 1,2 atm.

La charge introduite est 50 ml.

Le taux de conversion C est déterminé par la formule suivante [4] :

$$C = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}}$$

Avec :

C_{i0} : volume de la charge initiale

C_i : volume de la charge dans l'effluent (déterminé après la distillation)

Tableau V.1 Résultats de craquages des charges.

Charge	Catalyseur	Rendements					Taux de conversion % en vol
		GAZ % en vol	DISTILLAT % en vol	Essence % en vol	Fraction lourde % en vol	Coke % en masse	
Gasoil lourd	BEN	24,8	72	49,6	50,4	3,2	55
	Z1	19,5	78	69,5	30,5	2,5	75
	Z2	19,9	77,8	58,5	41,5	2,3	68
	Z3	22,1	76	53,8	46,2	1,9	66,3
Résidu atmosphérique	BEN	26,1	68	40,2	59,8	5,9	49
	Z1	18,9	75,8	58,8	41,2	5,3	66
	Z2	21,2	74	52,1	47,9	4,8	62
	Z3	22,2	73,8	47,3	52,7	4	59

Interprétation des résultats :

En exploitant les résultats du tableau, on peut constater que :

Le craquage catalytique du gasoil sur les catalyseurs préparés a donné des résultats différents du rendement en essence (surtout celui du Z1, qui a donné la plus grande valeur "75"), et la plus faible enregistrée lors du craquage sur la bentonite "49" qui peut être expliqué théoriquement par la désactivation plus rapide par rapport aux catalyseurs zéolithiques, la même remarque est tirée pour le rendement en coke et le taux de conversion.

En ce qui concerne le craquage catalytique du résidu atmosphérique, la conclusion est presque la même sauf que les valeurs enregistrées sont un peu plus basses que celles du gasoil lourd (explication et théorie dans le Chapitre I).

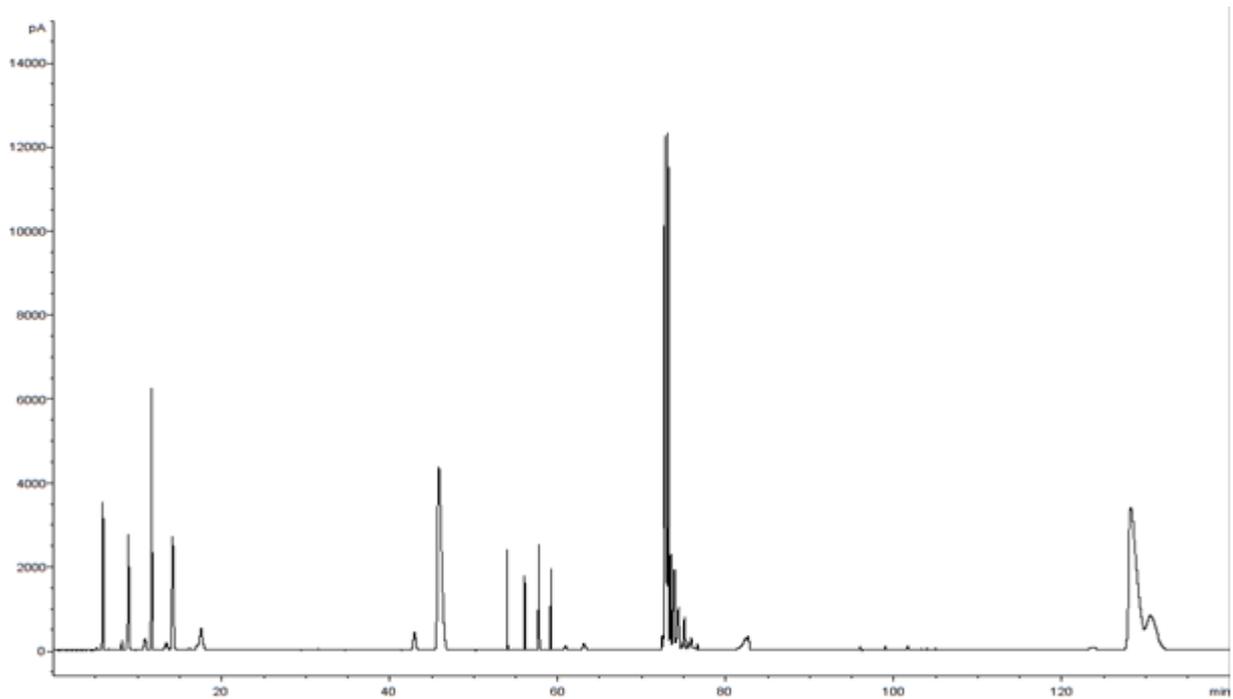


Figure. V.1 Chromatogramme de l'essence issue de gasoil/BEN

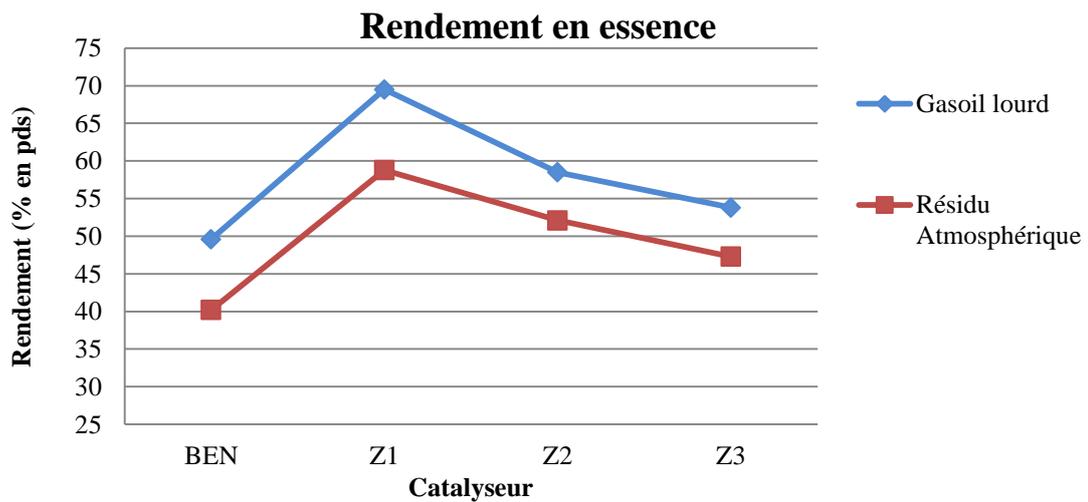


Figure. V.2 Rendement en essence pour les deux charges

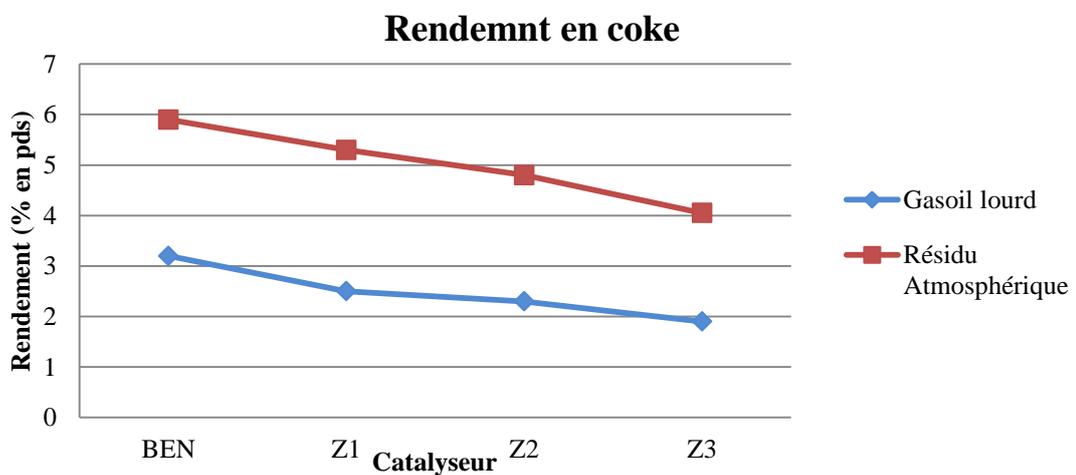


Figure. V.3 Rendement en coke pour les deux charges

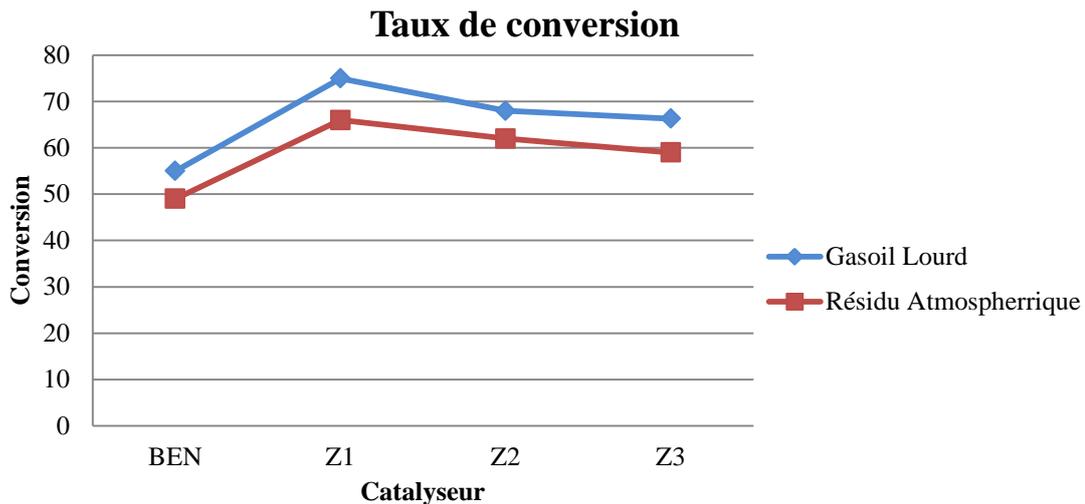


Figure. V.4 Taux de conversion

En exploitant les données des tableaux, et en utilisant chaque graphe comme modèle, on peut tirer les courbes de tendance de chaque paramètre.

- Rendement en essence :

Gasoil lourd: $y = 6,2x^3 - 52,65x^2 + 134,4x - 38,4$

Résidu atmosphérique : $y = 4,533x^3 - 39,85x^2 + 106,4x - 30,9$

- Rendement en coke :

Gasoil lourd : $y = -0,41x + 3,5$

Résidu atmosphérique : $y = -0,62x + 6,55$

- Conversion :

Gasoil lourd : $y = 5,383x^3 - 45,8x^2 + 119,7x - 24,3$

Résidu atmosphérique : $y = 3,666x^3 - 32,5x^2 + 88,83x - 11$

NB : le x dans ces formules est un nombre entier (1 pour BEN, 2 pour Z1 ...etc.).

V.2 Qualité des essences obtenues :

Afin de mieux comprendre le phénomène de craquage, et évaluer les catalyseurs synthétisés, et le bon choix des conditions opératoires, il a fallu faire des analyses sur les produits, plus précisément sur l'essence par chromatographie. L'analyse par chromatographie des essences obtenues nous donne la composition chimique par familles d'hydrocarbures, ainsi, l'utilisation de cette composition nous aide à extraire les différentes propriétés de chacune d'elles (Annexe).

Les tableaux suivants (les chromatogrammes et les paramètres de l'analyse chromatographique se trouvent dans l'annexe) donnent la composition par chromatographie pour chaque essence obtenue :

Tableau V.2 Propriétés de l'essence issue de Gasoil/BEN (% massique).

Nb-C	Naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
5	0,05	2,75	1,40	-	0,07	
6	0,18	5,77	1,04	-	0,07	
7	0,49	5,43	2,61	-	0,10	1,83
8	0,40	4,16	3,91	-	0,04	14,32
9	0,04	1,43	3,24	-	0,06	21,77
10	-	0,19	0,35	-	0,04	21,76
11	-	0,25	0	-		6,18
Total	1,16	19,98	12,55	0	0,38	65,86
Total			99,93			
Inconnus			0,07			
NO total (RON)			98,90			
Densité			0,792			
TVR (kg/ cm²)			0,36			

Tableau V.3 Propriétés de l'essence issue de Gasoil/Z1 (% massique).

Nb-C	Naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
4		5,09	1,56	-		
5	0,41	5,83	3,03	-	0,10	
6	0,83	10,66	3,25	-	0,26	4,27
7	0,84	8,35	2,75	-	0,30	13,62
8	0	0,54	0,29	-		15,21
9	4,21	1,64	0	-		11,73
10	-	0,19	0,27	-		4,52
11	-	0,25	0	-		
Total	6,29	32,55	11,15	0	0,66	49,35
Total			100			
Inconnus			0			
NO total (RON)			96,30			
Densité			0,72			
TVR (kg/ cm²)			0,40			

Tableau V.4 Propriétés de l'essence issue de Gasoil/Z2 (% massique).

Nb-C	Naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
4	-		0,05	-		
5	0,39	5,85	5,18	-	0,17	
6	0,83	8,49	3,28	-	0,26	3,51
7	0,79	7,72	3,42	-	0,28	14,45
8	1,70	2,35	0,25	-		16,45
9	0,22	1,30	0	-		17,66
10	-	0,15	0,21	-		4,86
11	-	0,214	0	-		
Total	3,93	26,07	12,39	0	0,71	56,93
Total			99,88			
Inconnus			0,12			
NO total (RON)			98,50			
Densité			0,768			
TVR (kg/ cm²)			0,39			

Tableau V.5 Propriétés de l'essence issue de Gasoil/Z3 (% massique).

Nb-C	Naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
4	-	-	0,52	-	-	-
5	0,35	6,36	4,88	-	0,14	-
6	0,88	11,84	3	-	0,21	3,95
7	0,67	8,44	2,6	-	0,15	12,11
8	0,39	3,43	0,82	-	0,07	16,79
9	0,21	1,15	0,26	0,06	-	12,10
10	-	1,90	0,42	-	-	5,85
11	-	-	0,09	-	-	-
Total	2,50	33,12	12,59	0,06	0,57	50,80
Total			99,64			
Inconnus			0,36			
NO total (RON)			97,8			
Densité			0,751			
TVR (kg/ cm²)			0,39			

Tableau V.6 Propriétés de l'essence issue de Résidu/BEN (% massique).

Nb-C	Naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
5	0	0,14	0,10	-	0	-
6	2,08	1,95	3,38	-	0,08	0,37
7	0,38	4,06	2,18	-	0,70	8,64
8	0,41	5,30	2,89	-	-	27,13
9	1,18	1,84	0,29	-	-	25,39
10	-	-	0,50	-	-	9,61
11	-	-	0	-	-	-
Total	4,05	13,29	9,34	0	0,78	71,14
Total			98,6			
Inconnus			1,40			
NO total (RON)			100			
Densité			0,789			
TVR (kg/ cm²)			0,35			

Tableau V. 7 Propriétés de l'essence issue de Résidu/Z1 (% massique).

Nb-C	Naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
5	0,09	4,92	3,01	-	0,14	
6	0,27	7,96	1,68	-	0,10	1,44
7	0,59	6,44	3,98	-	0,12	17,6
8	0,40	3,06	3,86	-	0,10	19,72
9	0,12	1,23	0,19	0,06	-	17,16
10	-	-	-	-	-	4,35
11	-	-	-	-	-	-
Total	1,47	23,61	12,72	0,06	0,46	60,27
Total			98,59			
Inconnus			1,41			
NO total (RON)			97,6			
Densité			0,767			
TVR (kg/ cm²)			0,39			

Tableau V8 Propriétés de l'essence issue de Résidu/Z2 (% massique).

Nb-C	Naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
5	0,29	3,49	6,01	-	0,11	
6	0,76	4,44	3,45	-	0,06	1,79
7	0,40	3,49	1,63	-	0,07	18,71
8	0,31	7,60	2,13	-	0,18	18,48
9	0,21	1,15	0,24	-	0,09	18,55
10	-	-	0,15	-		5,37
11	-	-	0	-		
Total	1,97	20,17	13,61	0	0,51	62,9
Total			99,16			
Inconnus			0,84			
NO total (RON)			100,7			
Densité			0,777			
TVR (kg/ cm²)			0,37			

Tableau V.9 Propriétés de l'essence issue de Résidu/Z3 (% massique).

Nb-C	Naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
4	-	-	0,08	-	-	-
5	0,32	2,90	4,67	-	0,14	-
6	0,77	5,30	5,08	-	0,23	4,43
7	0,61	11,80	2,40	-	0,15	14,43
8	0,36	2,08	0,73	-	-	19,54
9	0,21	1	0,24	-	-	16,22
10	-	-	0,47	-	-	4,91
11	-	-	0,12	-	-	
Total	2,27	23,08	13,79	0	0,52	59,53
Total			99,19			
Inconnus			0,81			
NO total (RON)			99			
Densité			0,772			
TVR (kg/ cm²)			0,38			

Et par conséquent, les principaux paramètres des essences obtenues sont :

Tableau V.10 Propriétés des essences obtenues ;

Spécification	Catalyseur	Essences issues du Gasoil lourd	Essences issues du Résidu atmosphérique
Indice d'octane (RON)	BEN	98,9	100,0
	Z1	96,4	97,6
	Z2	98,6	100,7
	Z3	97,8	99,09
Densité	BEN	0,792	0,789
	Z1	0,724	0,767
	Z2	0,768	0,777
	Z3	0,751	0,772
TVR (kg/cm ²)	BEN	0,36	0,35
	Z1	0,40	0,39
	Z2	0,39	0,37
	Z3	0,39	0,38

Les graphes des indices d'octane, densités, et des TVR, ainsi des teneurs en aromatiques et en isoparaffines sont comme suit :

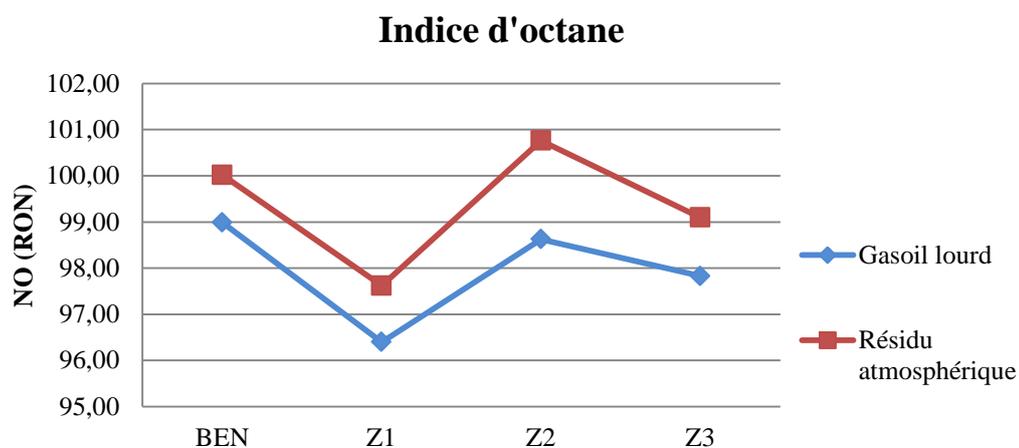


Figure. V.5 Indice d'octane des essences obtenues.

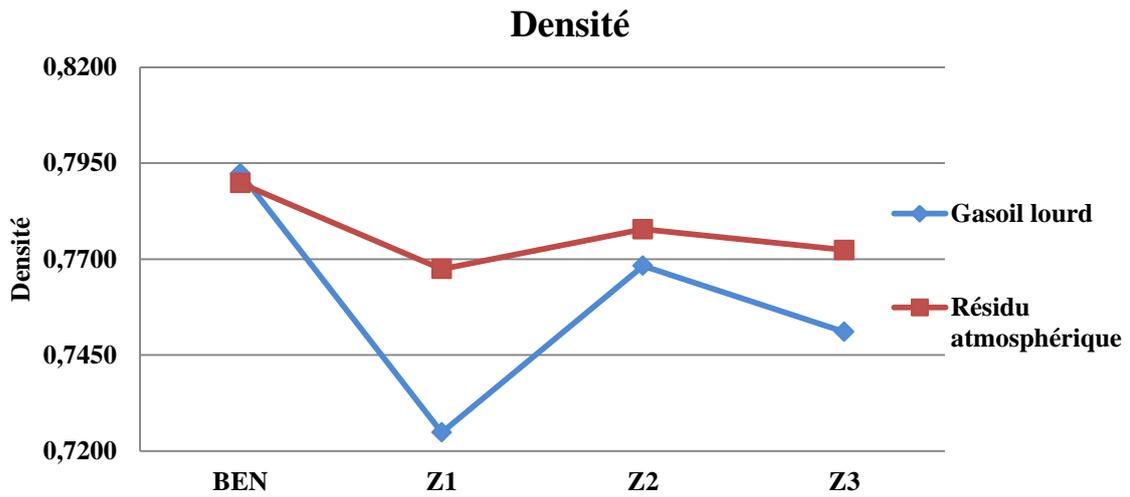


Figure. V.6 Densités des essences obtenues.

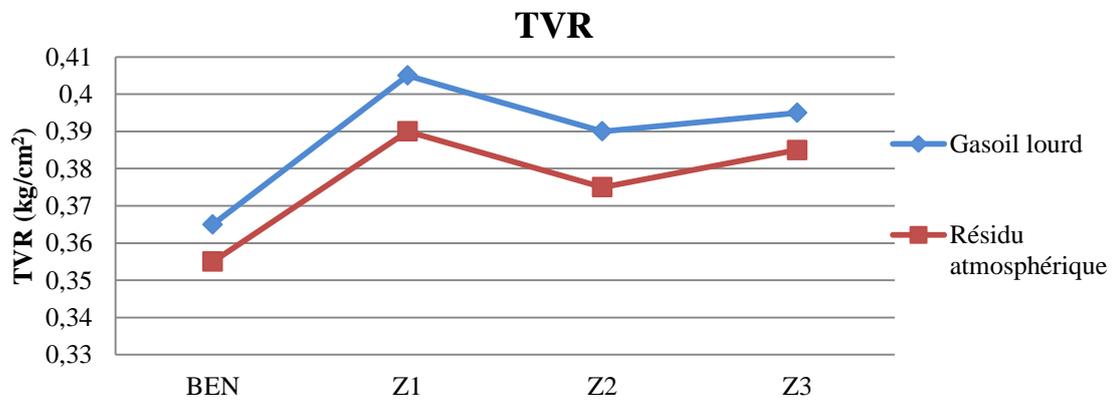


Figure. V.7 TVR des essences obtenues.

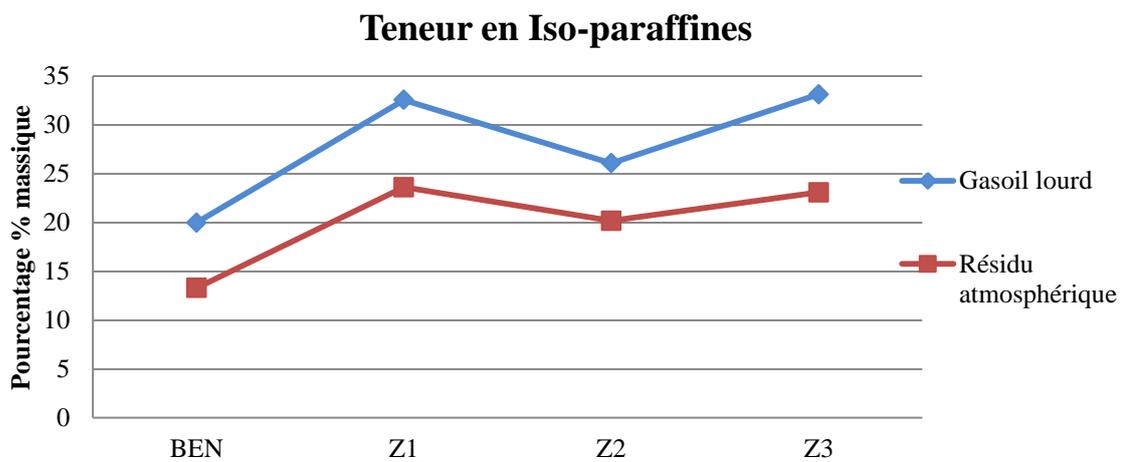


Figure. V.8 Teneur en Iso-paraffines des essences obtenues.

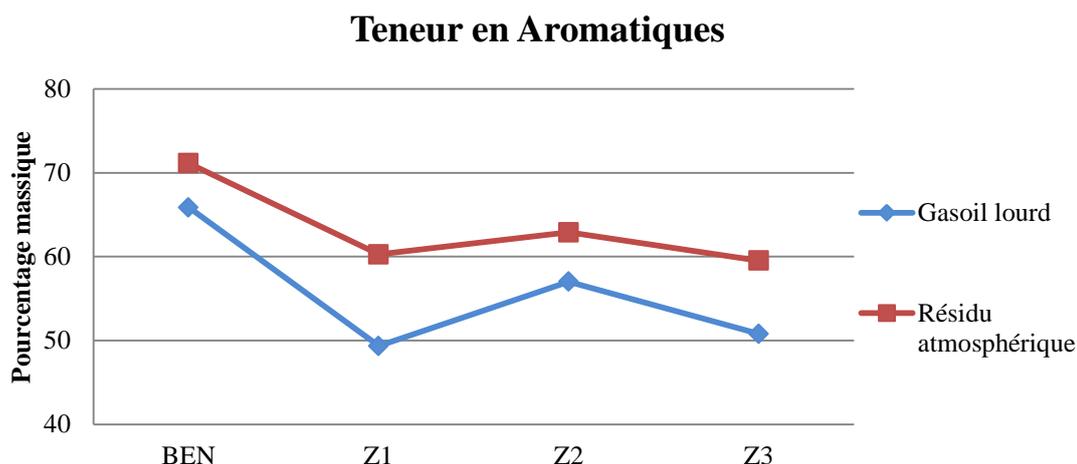


Figure. V.9 Teneur en Aromatiques des essences obtenues.

Ainsi, à partir des analyses chromatographiques, on peut tirer la composition de chaque essence par familles d'hydrocarbures pour mieux comprendre l'aspect de chacune d'elle, et prévoir leurs domaines d'utilisation.

Tableau V.11 Compositions des essences obtenues par familles d'hydrocarbures.

famille	Catalyseur	Gasoil lourd % massique	Résidu atmosphérique % massique
Paraffine	BEN	12,55	9,34
	Z1	11,15	12,72
	Z2	12,39	13,61
	Z3	12,59	13,79
I-Paraffine	BEN	19,98	13,29
	Z1	32,55	23,61
	Z2	26,07	20,17
	Z3	33,12	23,08
Oléfine	BEN	0,38	0,78
	Z1	0,66	0,46
	Z2	0,71	0,51
	Z3	0,57	0,52
Naphténique	BEN	1,16	4,05
	Z1	6,29	1,47
	Z2	3,93	1,97
	Z3	2,50	2,27
Aromatique	BEN	65,86	71,14
	Z1	49,35	60,27
	Z2	57,03	62,90
	Z3	50,80	59,53

La représentation graphique de ce tableau est comme suit :

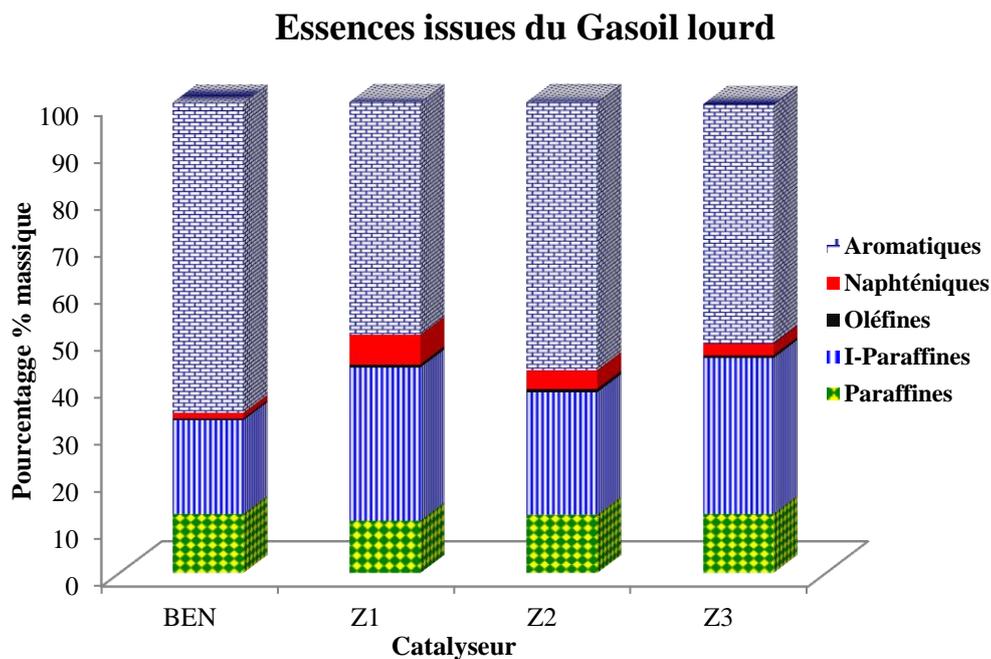


Figure V.10 Répartition des familles d’hydrocarbures des essences issues du gasoil lourd.

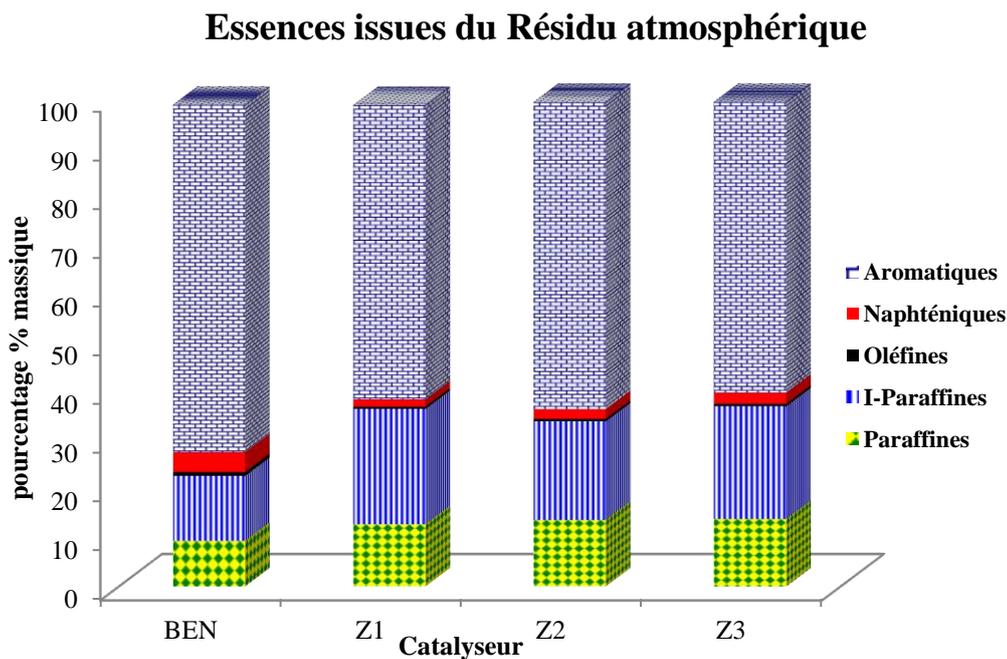


Figure V.11 Répartitions des familles d’hydrocarbures des essences issues du résidu atmosphérique.

V.3 Interprétation des résultats

L’analyse chromatographique nous a permis de définir la composition exacte des essences obtenues, et à la base de cette composition beaucoup de remarques peuvent être tirées et regroupées par propriétés selon :

1. La teneur en aromatiques :

- La teneur en aromatiques est élevée dans toutes les essences obtenues
- Elle est visiblement élevée dans les essences issues du bentonite et surtout du gasoil lourd
- Les valeurs les plus faibles sont enregistrées dans l'essence Z1 issue du gasoil.
- Ces fortes teneurs peuvent être expliquées par la nature aromatique des charges utilisées.

2. La teneur en isoparaffines :

- La présence des isoparaffines est moins faible par rapport aux aromatiques.
- La valeur la plus forte est enregistrée dans l'essence Z3 du gasoil et même dans celle issue du résidu (Z1 aussi).
- La valeur la plus faible est celle du BEN du résidu.

3. La teneur en oléfines et en naphènes :

- Les valeurs enregistrées pour toutes les essences sont visiblement faibles.

4. L'indice d'octane :

- L'indice d'octane le plus haut est celui de l'essence Z2 issue du résidu et peut être expliqué par la teneur élevée des aromatiques (les aromatiques qui ont le NO le plus élevé par rapport aux autres hydrocarbures).
- Un NO relativement faible est enregistré dans l'essence Z3 du gasoil.
- L'indice d'octane des essences obtenues est relativement élevé vu : premièrement les teneurs élevées en aromatiques, et deuxièmement en isoparaffines.

5. La densité

- Les densités enregistrées varient entre 0,750 et 0,790 g/cm³.
- La valeur la plus élevée est celle du BEN du résidu (teneur élevée en aromatiques).

6. La TVR :

- La TVR des essences est basse vu la teneur faible en carburant léger (C₃, C₄).

Conclusion
et
recommandations

Conclusion Générale

Notre travail pratique se partage en deux volets :

Une partie sur la préparation des catalyseurs :

- Notre objectif est de réaliser des méthodes de synthèse des catalyseurs à base de bentonite et de zéolithe, la caractérisation des ces catalyseurs par différents moyens (IRFT, DRX, acidité).

- Une partie sur le test catalytique ou le craquage proprement dit.

La réalisation d'un dispositif pour le craquage catalytique des deux fractions lourdes en utilisant les catalyseurs préparés a été faite dans le laboratoire de valorisation des fractions lourdes, et les produits obtenus vont être par la suite analysés et comparés.

A la lumière des résultats obtenus dans le troisième (III) Chapitre, on peut tirer les conclusions suivantes :

Les catalyseurs préparés par différentes méthodes et de différentes matières premières (bentonite et zéolithe) ont donné des résultats de caractérisation prometteurs indiquant leurs structures cristallines, leurs acidités et nous permettent de les utiliser dans notre test catalytique.

En outre, l'acidité des catalyseurs diffère de la bentonite à la zéolithe, et entre les trois zéolithes, pour ces derniers les trois méthodes de préparation montrent une différence d'action sur la zéolithe, ce qui montre l'importance des conditions de synthèse et le domaine d'utilisation.

La deuxième partie consacrée pour le test catalytique nous a permis d'avoir une idée sur les charges, qui vont être utilisées dans la nouvelle unité de craquage catalytique (unité FCC qui va être réalisé par TECHNIP) d'une part, et les rendements (surtout en essence) et la qualité des produits obtenus à la fin d'autre part.

Les essences obtenues ont donné des résultats différents, vu la nature des charges utilisées, et les catalyseurs sur lesquelles ont été craquées. Ce qui confirme les résultats obtenus dans les analyses des catalyseurs. Ces essences ont des teneurs en aromatiques élevées, qui peuvent être utilisées comme une charge pour la production des BTX, cette teneur explique l'indice d'octane élevé des essences qui ne peuvent pas être utilisées directement comme carburant auto.

Autre point important dans cette partie, c'est la teneur plus aux moins acceptable et prometteuse des isoparaffines dans les deux groupes (celles du résidu et du gasoil lourd), les plus hautes valeurs ont été enregistrées dans les charges craquées sur zéolithes, et plus particulièrement sur le catalyseur Z3 (**33,12%** pour l'essence issue de gasoil, et **23,08%** pour l'essence issue de résidu atmosphérique), même les résultats enregistrés pour les charges craquées sur BEN nous indiquent que l'utilisation de la bentonite comme catalyseur de craquage est possible comme au paravent, soutenu par le bas cout de cette matière (argile) et sa disponibilité.

Les essences obtenues ont une densité qui varie de **0,724 à 0,792** et des TVR entre **0,35 et 0,40 kg/cm²** Influencé par la teneur basse ou élevée des hydrocarbures légers, aromatiques (pour cette dernière, les essences qui ont une teneur élevée en aromatiques ont une densité élevée, et inversement pour la TVR).

Ce travail nous a permis d'avoir une idée sur le comportement de deux fractions lourdes connues sur des catalyseurs différents et il est évident que la problématique d'un thème de recherche de ce type reste toujours inachevée et à la recherche de résultats encore plus raffinés et validés, pour cela on recommande de :

- Faire des analyses plus profondes sur les charges utilisées et leurs compoundages.
- Diversifier les catalyseurs de craquage en utilisant les dopes (ZSM-5, REY, MFI ...etc.) et les appliquer sur des plages de température plus larges (a fin de baisser la température du procédé) celons l'objectif visé.
- L'utilisation des argiles comme catalyseurs a donné des résultats prometteurs mais le rendement bas et les produits obtenus (teneur élevée en aromatiques) et la désactivation rapide des catalyseurs utilisés nous mène à utiliser ces catalyseurs dans des conditions différentes et avec des charges préalablement traitées.

Bibliographie

- [1] P. O'Connor, L. A. Gerritsen, J. R. Pearce, P. H. Desai, S. Yanik, and A. Humphries, *Hydrocarbon Process*, 70(11), 76–84, 1991.
- [2] James H. Gary, Glenn E. Handwerk, *Petroleum Refining Technology and Economics* Fourth Edition Marcel Dekker, Inc. New York, 1999.
- [3] J.-P. Wauquier, *Le raffinage du Pétrole Tome 1 : Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrications.* Edition Technip, Paris 1994.
- [4] P. Leprince, *Le raffinage du Pétrole, tome 3: Procédé de transformation*, Edition Technip, Paris 1998.
- [5] R. Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking: Design, Operation, and Troubleshooting of FCC Facilities*, Gulf Publishing Company, Houston, TX, 2000.
- [6] DalipSoni. M Rama Rao et al, *Catalytic cracking process enhances production of olefins*, Indian Oil Corporation & Lummus Technology, 2009.
- [7] Speight, J. G, *The chemistry and technology of petroleum* 4th ed. Taylor and Francis Group, LLC, USA, 2007.
- [8] Pines, H, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions.* Academic Press, New York, 1981.
- [9] Atias JA, Tonetto G, de Lasa H. Catalytic conversion of 1,2,4-trimethyl- benzene in the CREC riser simulator: an heterogeneous model with adsorption and reaction phenomena. *Ind Eng Chem Res*; 42:4162–73, 2003.
- [10] Connor PO, Verlaan JPJ, Yanik SJ, Challenges. *Catalyst technology and catalytic solutions in resid FCC.* *Catal Today*, 43:305–131, 1998.
- [11] Speight, J.G, *The Chemistry and Technology of petroleum*, 3rd ed, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [12] DeCroocq, D. *Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Hydrocarbons.* Editions Technip, Paris. 1984.
- [13] M. L. A. Gonçalves et al, Effect of zeolite, kaolin and alumina during cracking of heavy petroleum residue evaluated by thermogravimetry. *J Therm Anal Calorim* 97:515–519, 2009.
- [14] Avidan, A.A. Origin, development and scope of FCC in *Fluid Catalytic Cracking Science & Technology*, Magee, J.S.; Mitchell, M.M (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 76, 1993.
- [15] Speight, J.G. and Ozum, B, *Petroleum Refining Processes.* Marcel Dekker Inc, New York, 2002.
- [16] Shorey, S.W., Lomas, D.A., and Keesom, H, *Hydrocarbon Process*, 78(11):43, 1999.
- [17] E. Otterstedt et al., *Appl. Catal.* 221 (1986) 159.
- [18] R.F. Wormsbecher et al., *J. Catal.* 100 (1986) 130
- [19] P. Gallezot et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.* vol 28. (1986).803
- [20] O. Bayraktar. and E. L. Kugler, coke content of spent commercial fluid catalytic cracking (FCC) catalysts Determination by temperature-programmed oxidation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 71, 867–874, 2003.
- [21]. C. Li and T. C. Brown, *Energy & Fuels*, 13, 888, 1999.

- [22] Surinder Parkash, Refining Processes Handbook, Elsevier, USA, 2003.
- [23] Bollas, G. M et al, Bulk Molecular Characterization Approach For The Simulation Of FCC Feedstocks, Ind. Eng. Chem. Res., 43: 3270-3281 G. K. (2004).
- [24] Carlos-A. Baldrich Ferrer, Prediction Of Physicochemical Properties Of FCC Feed stocks. Chemometrics Analysis Ct&F - Ciencia, Tecnología y Futuro - Vol. 3 Núm, 2008.
- [25] R. Le Van Mao & A. et al, Catalytic Cracking of Heavy Olefins. Catal Lett, 130:86–92, 2009.
- [26] M. A. Bari Siddiqui et al, Enhancing the Production of Light Olefins by Catalytic Cracking of FCC Naphtha over Mesoporous ZSM-5 Catalyst, Top Catal, 53:1387–1393, 2010.
- [27] J. Wan et al. ZSM-5-based Catalyst for Efficient Production of Light Olefins and Aromatics, Catal Lett, 124:150–156, 2008.
- [28] M. Guisnet et F.R. Ribeiro. Les Zéolithes, Un Nanomonde Au Service De La Catalyse, EDP Sciences, 2006.
- [29] Sadeghbeigi, R. Fluid Catalytic Cracking Handbook, Second Edition Gulf Publishing Company, Houston, TX. 2001.
- [30] P. Wuithier, Raffinage et Génie Chimie, Tom 2, 2^{ème} Edition, TECHNIP, Paris, 1972.
- [31] H. James, Gary Glenn E. Handwerk, Petroleum Refining Technology and Economics, Fourth Edition, Marcel Dekker, 2001.
- [32] J.A. Martens, P.A Jacobs, J. Weitkamp, *Appl. Catal.*, 20, 239.1986.
- [33] F. Alvarez, F.R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet, *J. Catal.*, 162,179, 1996.
- [34] E. T. Habib, H. Owen, P. W. Snyder, C. W. Streed, and P. B. Venuto, Ind. Eng. Chem. Prod. Res, Dev, 16, 291, 1977.
- [35] Maples, R. E, Petroleum refinery process economics, 2nd Ed, Penn Well Corporation. Tulsa, OK. 2000
- [36] Hydrocarbon Processing, Gulf Publishing Co, 2006.
- [37] Edward Furimsky, Catalysts For Upgrading Heavy Petroleum Feeds, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol 169, Elsevier, 2007.
- [38] A. G. Murcia, Oil Gas J. 90(10), 68–71 (1992).
- [39] Mario L. Occelli, Advances in Fluid Catalytic Cracking Testing, Characterization, and Environmental Regulations, CRC Press Taylor & Francis Group, 2010.
- [40] UOP Fluid Catalytic Cracking (FCC) and Related Processes, UOP LLC, 2007.
- [41] Meyers, R.A, Handbook of Petroleum Refining Processes, 3rd Ed, McGraw-Hill. New York, 2004.
- [42] Chang S. Hsu. Paul R. Robinson, Practical Advances in Petroleum Processing, Volume I, Springer, 2006.
- [43] Le Van Mao R. Melancon S. Gauthier-Campbell C. Kletnieks P, Catal Lett 73:181, 2001.
- [44] Le Van Mao R, Vu NT, Al-Yassir N, Yan HT Ind Eng Chem Res, 47:2963, 2008.
- [45] Le Van Mao R, Vu NT, Al-Yassir N, Francois N, Monnier J Top Catal 37:107, 2006.
- [46] Heinrich, G. and Mauleon, J-L. Rev IFP, 49(5): 509–520, 1994.
- [47] Per Stoltze, Introduction to heterogeneous catalysis Department of Chemistry and Applied Engineering Science, Aalborg University, 2000.

- [48] Gerard V. Smith, Ferenc Notheisz, Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry Elsevier, 2000.
- [49] Danny Schuring, Diffusion in zeolites: Towards a Microscopic, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2002.
- [50] Satterfield, C. N, Heterogeneous Catalysis in Industrial practice. Krieger, Malabar, FL. 1991.
- [51] Vassilis J. Inglezakis Stavros G. Pouloupoulos, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Application, Elsevier, 2006.
- [52] Dmitry Murzin, Tapio Salmi, Catalytic Kinetics, Elsevier, 2005.
- [53] The Catalyst Group Resources, Chemical Week April 28. Spring House. (2008)
- [54] Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 3rd Ed, John Wiley & Sons, 1999.
- [55] J. F. Le Page, Applied Heterogeneous Catalysis - Design, Manufacture, Use of Solid catalysts, Editions Technip, Paris, 1987.
- [56] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis Volume 3, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [57] J.f. LEPAGE, Catalyse de Contact, Edition Technip. Paris 1971.
- [58] DAVID S. J. "STAN" JONES, PETER R. PUJAD'O, Handbook of Petroleum Processing, Springer, 2006.
- [59] Omar BOURAS, Propriétés Absorbantes D'argiles Pontées Organophiles : Synthèse et Caractérisation, Thèse Doctorat De L'université De Limoges, 2003.
- [60] Caillère S, Henin S. Rautureau M, Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature, Tome 2, Ed Masson, Paris, 1982.
- [61] Hélène Gailhanou, Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux, Thèse de Doctorant de l'Université de Paul Cezanne Aix-Marseille III.
- [62] Besq, A, Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation Rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil, Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, 2000.
- [63] Jozja, N, Étude de matériaux argileux Albanais, Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 2003.
- [64] Koffi Léon Konan. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat de l'université de limoges, 2006.
- [65] Le Pluart, L., et al, Rheological properties of Organo clay suspensions in epoxy network precursors, Appl. Clay Sci. 25, 207-219, 2004.
- [66] Adel Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, France, 2006.
- [67] Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 1982.
- [68] Decarreau A, Matériaux argileux : structure, propriétés et applications, Société Française de Minéralogie et Cristallographie, Paris, 1990.
- [69] Pédro, G, Les minéraux argileux dans "Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol)". Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris, 1994.

- [70] M'bodj, O et al, Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan, *J. Colloid Interface Sci.* 273, 675-684, 2004.
- [71] Viallis-Terrisse, H, Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, France, 2000.
- [72] Hichem Zaim, Influence d'une argile sur la formation de substance humiques, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, France, 1993
- [73] Güven N. smectites, in SW bailey ed., hydrous phyllosilicates. Mineralogical Society of America, 1988.
- [74] Luckham, P. F. and S. Rossi, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43-92, 1999.
- [75] Thomas J. Pinnavaia, Pillared Clays and Related Catalysts, Springer Science + Business Media, USA, 2010.
- [76] M.Gareche, Caractérisation mécanique d'un fluide complexe, thèse de magister, INH Boumerdes, 1997.
- [77] Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P., Karnland, O., A surface chemical model of the bentonite/water interface and its implications for modelling the near-field chemistry in a repository for spent fuel, SKB technical report 94-26, SKB, Stockholm, Sweden, 1994.
- [78] Ian C. Bourg, Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets , Thèse De Doctorat De l'Université De Pau Et Des Pays De L'Adour, 2004.
- [79] Whitley, H.D., Smith, D.E. Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs-, Na-, and Sr-montmorillonite clays, *J. Chem. Phys.*, 2004.
- [80] Bérend, I et al, Mechanism of adsorption and desorption of water by homoionic montmorillonites: 2. The Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ -exchanged forms, *Clays, Clay Miner.*, 1995.
- [81] Feth-Ellah M D, Nabil Abou-Bekr& Said Taibi. Effet Des Limites D'atterberg Sur Le Comportement Des Argiles Sur Chemins De Variations De Succion 18ème Congrès Français de Mécanique Grenoble, 27-31 août 2007
- [82] Stéphane Walspurger, Activation des petits alcanes par les acides solides et quelques exemples d'application des super acides et des acides solides en synthèse organique. Thèse de doctorat de l'université de Louis Pasteur De Strasbourg, 2006.
- [83] Andreas Kogelbauer, Role Prins, Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry - 3 Volume, Taylor and Francis Group
- [84] Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H, Atlas of Zeolite Framework types, 5th revised Edition, Elsevier, 2001.
- [85] G. Wine. Synthèse de zéolithe BETA sur du β -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts, Thèses de doctorat de l'université Louis Pasteur strasbourg, 2004.
- [86]: W. Schmidt, Handbook of porous solids, F. Schuth, K. S. W. sing, Weitkamp, J. Wiley-VCH, (Ed), Weinheim, vol 2, 1087, 2002.
- [87] J. Cornier, J. M. popa, M. Gumbelmann, Industrial applications of zeolites, l'actualité chimique-Nov-Déc, 1992.

- [88] Baerlocher, Ch, L.B. McCusker; Olson, D. H, Atlas of Zeolite Framework types, 6th revised Edition, Elsevier, 2007.
- [89] Scott M. Auerbach et al. Handbook Of Zeolite Science And Technology. New York Basel Marcel Dekker, 1ST and 2nd Ed 2001, 2003.
- [90] V. Bekkum, H. Flanigen, Jansen EMJ J C., Introduction To Zeolite Science And Practice, Studies In Surface Science And Catalysis 58. Elsevier 1991.
- [91] R.M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, , Academic Press, London, 1982.
- [92] C.S. Cundy, P.A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism/ Microporous and Mesoporous Materials, 82, 1–78, Elsevier, 2005.
- [93] H. Chen et al. Preparation and characterization of TiO₂ incorporated Y-zeolite. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 157 Elsevier Science, 1999.
- [94] A. Seidel, G. Kampf, A. Schmidt and B. Boddenberg, Zeolite ZnY catalysts prepared by solid-state ion exchange. Catalysis Letters 51, 213–218. J.C. Baltzer AG, 1998.
- [95] Z. Yan et al. On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 194, 153–167, 2003,
- [96] R. L'opez-Fonseca et al, Applied Catalysis B: Environmental 41, 31–42, 2003.
- [97] Nociar A., Hudec P. et All, Alkylation Of Benzene By Linear A-Olefins C₁₆ Over Dealuminated Y-Zeolites And Mordenites. Petroleum And Coal, Vol 45, 3-4, 184-186, 2003.
- [98] B. Imelik, J.C. Vedrine, Les Techniques Physiques d'Étude des Catalyseurs, Technip, Paris, 1988.
- [99] H. Chon, S.I.Woo, S.-E, Park. Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology, Studies in Surface Science and Catalysis 102, 1996.
- [100] D. Halliche, O. Cherifi , A. Auroux, Etude De L'acidité De Zéolithes Y Modifiées Par Différents Cations, Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, 997–1002, Vol. 68, 2002.
- [101] C. Marcily, Acidité et Catalyse acide: application à la transformation des hydrocarbures vol. 1. Editions Technip, Paris, 2000.
- [102] R. J. Gorte, Handbook of Porous Solids vol 1, Wiley-VCH, 2002.
- [103] Vânia Santos. Caractérisation Et Modification De L'acidité Résiduelle Des Zéolithes Cationiques. Thèse de doctorat de L'université de Poitiers, 2008.
- [104] Wilbermine- Katia Fajerweg, Oxydation D'une Solution Aqueuse De Phenole Par H₂O₂ .Catalyse Hétérogène Par Une Zéolite Fe-ZSM-5, Thèse de doctorat de l'université de l'institut national des sciences appliquées, Toulouse, 1997.
- [105] E. G. Derouane, Catalysis by Zeolite, Studies in surface science and catalysis (B. Imelik Eds), Elsevier, Amsterdam, p. 5, 1980.
- [106] Elisabeth Gachard, Synthèse sous rayonnement gamma et caractérisation d'agrégats d'argent dans la zéolithe Y, Doctorat de l'université de Bordeaux I, 1996.
- [107] DYER A, An introduction to zeolite molecular sieves, John Wiley & Sons Ltd., Bath Press, Bath, 1988.
- [108] Nagy J. B., Bodart P., Hannus I. Kiricsi I, Synthesis, characterization and use of zeoliticmicroporous materials, DecaGen Ltd, Szeged, 1998.
- [109] V. B. Kazansky, Drift spectra of adsorbed dihydrogen as a molecular probe for alkaline metal ions in faujasites, Chemical, 141, 83-94, 1999.
- [110] Hsieh H. P., "Inorganic membranes for separation and reactions", Membrane science and technologies series, 3, Elsevier, 1996.

- [111] Bhatia C, Zeolite Catalysis: Principles and Applications, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1990.
- [112] Chen N. Y., GARWOOD W. E., DWYER F. G, Shape Selective Catalysis in Industrial Applications”, Dekker M. Inc, New York, 1989.
- [113] N.P. Martinez et al. A new approach on catalytic cracking catalyst deactivation Catalysis Letters 13, 383-387,1992.
- [114] Bilge Yilmaz & Ulrich Muller, Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry Top Catal 52:888–895, 2009.
- [115] Hou X.L, Advances in Refining Technology in China, China Petrochemical Press, 12-25, 68-78, 1997.
- [116] M. Guisnet, P. Magnoux, Stud. Surf. Sci. Catal., 88 (1994) 53.
- [117] Cesar Moran and al, dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using Pt, Mo and Pt-Mo catalysts supported on clay nanocomposites, journal of colloid and interface science, Elsevier, 2007.
- [118] Henni Hayat, Choix de la charge et son influence sur le rendement et la composition des produits issus du craquage catalytique, Thèse de magister, UMB BOUMERDES, 2008.
- [119] Ghebache Zohra, Caractérisation Thermoélectrique D’un Composite Polymère Conducteur Pani/Zéolithe, Thèse de magister, UMB BOUMERDES, 2010.
- [120] Souza et al, Catalytic cracking of C5⁺ gasoline over HY zeolite. React. Kinet. Catal Lett. Vol. 79, No. 2, 257-262, 2003.
- [121] George J. Antos, Abdullah M. Aitani, Catalytic Naphtha Reforming, second Ed, Marcel Dekker, Inc, USA, 2004.

Annexes

DIFFRACTION X

Principe d'analyse :

La technique d'analyse par diffractométrie des rayons X (DRX) est utilisée pour la détermination de la roche totale, çàd le pourcentage semi-quantitatif des minéraux non-argileux, et de la fraction fine extraite des roches sédimentaires (carottes et cuttings de forages pétroliers), représentée par les minéraux argileux et généralement inférieure à deux microns. **Mais tout matériau solide cristallisé peut être soumis à l'investigation par cette technique d'étude (minerais, dépôts, sols, produits de synthèse etc.) pour en déterminer la nature;** cependant, les substances amorphes lui échappent, dont la composition chimique élémentaire peut être déterminée à l'aide de la fluorescence X (FX).

Cette technique est basée sur la diffusion d'un faisceau de rayons X monochromatique par les plans réticulaires des cristaux contenus dans l'échantillon, selon la loi de **BRAGG (Voir Fig.-1)**

Les échantillons solides finement broyé, sont montés sur un porte échantillon adéquat. Cette préparation est soumise à un faisceau des rayons X pour être diffracté par les plans réticulaires des phases cristallines, en effet il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; cette relation est régie par la loi de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$

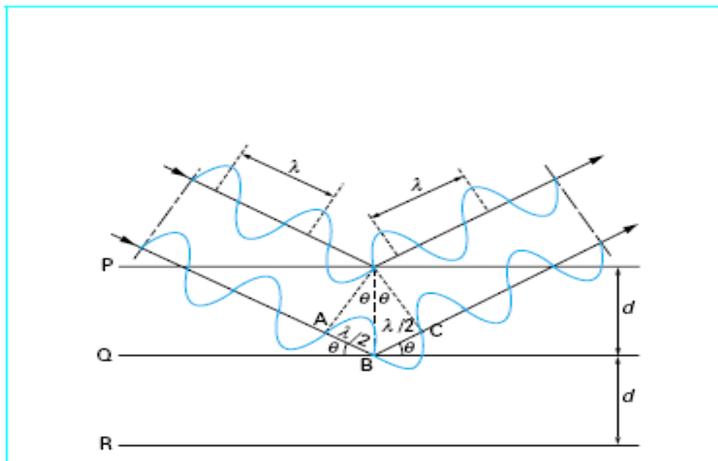


Figure 1 – Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

Où :

λ est la longueur d'onde utilisée [Å]

d est la distance réticulaire [Å]
 θ est l'angle de diffraction en degrés

P, Q et R sont les plans réticulaires parallèles

Des diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre à rayon X. Les positions et les intensités de pics observés sont comparés au fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes et l'utilisation de RIR (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel High Score du fichier PDF-ICDD pour l'estimation semi quantitative des phases correspondantes quand cela est possible.

Les poudres: elles permettent la détermination qualitative et semi-quantitative des minéraux non-argileux (Quartz, Calcite, dolomite, sidérite, pyrite, anhydrite, feldspaths...) grâce à des étalons binaires préalables; Le complément à 100 de la somme des pourcentages de ces minéraux, est représenté par la fraction argileuse et les indosés (matières amorphe, organique...).

Les principales raies des minéraux non-argileux rencontrés dans les roches sédimentaires, sont données par le tableau suivant: (extraites du fichier ICDD) :

MINERAUX	PRINCIPALES RAIES DONNEES EN Å
----------	--------------------------------

Quartz	3.34
Feldspaths	3.19 ; 3.24 ; 3.29
Calcite	3.03
Dolomite	2.88 et 2.89
Sidérite	2.79
Gypse	3.06 et 7.57
Anhydrite	3.49
Barytine	3.44 ; 3.10; 3.57; 3.31;2.83 et 2.72
Halite	2.82
Pyrite	1.63; 2.71 et 3.12
Hématite	2.69
Apatites	2.81; 2.80; 2.78; 2.77; 2.70;3.44; 3.04; 2.68

Les argiles orient es: les minéraux argileux rencontr es sont dos es d'une manière relative, le pourcentage de chacun des minéraux est donn e par rapport au total de la fraction argileuse et non par rapport a l'ensemble de la roche .

Les trois (03) plaquettes d'argile orient e de chaque échantillon, sont analys es aux rayons X de la manière suivante:

- la première est soumise au faisceau de RX telle quelle (Argile Normale AN).
- la seconde est trait e a l'ethylene-glycol (Argile Glycolee AG) avant analyse.
- la troisième subit un traitement thermique à 550 C pendant une heure (Argile Chauff e AC) avant analyse.

Chauff e AC) avant analyse.

Le comportement des minéraux argileux (illite, kaolinite, chlorite, smectites, interstratifi es...) vis a vis des effets de gonflement (AG) et thermique (AC), est diff rent selon leur nature; Cela se traduit, après analyse aux RX, par des diffractogrammes spécifiques a chaque type d'argile et permet leur identification en minimisant les effets d'interférence des raies de diffraction X. Le tableau suivant résume le comportement des minéraux argileux simples en fonction du traitement subi :

ARGILE NORMALE RAIES EN �	ARGILE CHAUFF�E 550�C/1H	ARGILE GLYCOLEE Ethylene-glycol	DIAGNOSTIC
7.14 - 3.56	Disparition des raies	Inchang�es	Kaolinite
14 - 7.03 - 4.71 - 3.52	Disparition des raies paires et renforcement de la raie � 14 �	Inchang�es ou déplacement vers 16 ou 17 de la raie a 14 à	Chlorite ou chlorite gonflante
10 - 5 - 3.33	Raie a 10 � devient plus aiguë	Inchang�es	Illite
10 A 14	Raies se regroupent a 10 �	Déplacement de la raie vers 17 �	Montmorillonite (Smectite)

ARGILE NATURELLE RAIES EN Å	ARGILE CHAUFFEE 550°C/1H	ARGILE GLYCOLEE Ethylène-glycol	DIAGNOSTIC
14.3-14.5	10 Å	15.2 Å	Vermiculite Mg ⁺⁺
10.4-10.6	10 Å	10.6 Å	Vermiculite K ⁺
14.8-19.6	10 Å	17.7 Å	Smectite Mg ⁺⁺
10-13	10 Å	14.2 Å	Smectite K ⁺
(10-11) - 6,4 - 5 - 4,43 - 3,62 - 3,27	Désorganisée	Pas de modification	Attapulgite (Palygorskite)
(11-12) - 7,4 - 6,63 - 4,42 - 3,72 - 3,33	Désorganisée	Pas de modification	Sépiolite

Mesure de l'acidité de surface

Pour caractériser les catalyseurs préparés, on a fait appel à la méthode de dosage.

- **Principe de la méthode :**

Les catalyseurs ayant un caractère acide, réagissent avec la n-butylamine. L'excès de base est dosé par l'acide perchlorique (HClO₄).

- **Réactifs :**

HClO₄ : 0.1 N (dans le méthanol).

N-butylamine : 0.1 N (dans le benzène).

Catalyseurs : 0.1g

Benzène.

Méthanol.

- **Mode opératoire :**

Peser environ 0.1g de catalyseur dans un tube à essai, verser 5ml de N-butylamine 0.1 N préparée dans le benzène, fermer hermétiquement et porter à agitation pendant 15H, temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base et ce, à température ambiante. Transvaser les solutions dans un Erlien Mayer.

Ajouter 5 ml de méthanol et titrer à l'aide d'une micro burette par HClO₄ (0.1N dans le méthanol ; le point équivalent est déterminé par potentiomètre.

- **Méthode de calcul :**

L'acidité de nos catalyseurs est déterminée par la relation suivant :

$$IA = \frac{N_1V_1 - N_2V_2}{E} \text{ (Meg /g)}$$

Avec :

IA : Indice d'acidité.

N1, V1 : Volume et normalité initial de N-butylamine.

N2, V2 : Volume et normalité de HClO₄

E : Masse du catalyseur

Caractéristiques de l'essence

1- Nombre d'octane

La littérature cite des méthodes empiriques donnant une valeur approximative du nombre d'octane. La majorité des travaux portés sur un essai de corrélation entre l'indice d'octane et la composition chimique du produit obtenue par analyse chromatographie. Le calcul s'effectue en considérant les indices individuels des constituants dont la température d'ébullition est inférieure à 205°C.

L'indice d'octane est calculé par la formule suivante :

$$NO = \sum_{n=1}^n NO_i X_i$$

Avec

NO : indice d'octane de l'essence

X_i : fraction volumique du constituant i

NO_i : indice d'octane du constituant i.

2- **Densité** La densité est calculée par la formule suivante :

$$d = \sum_{n=1}^n d_i X_i$$

d : densité de l'essence.

X_i : fraction volumique du consistant i.

d_i : densité de consistant i.

Analyse chromatographique CPG PIONA

Nom de l'appareil : ANALYTICAL CONTROL

Fabricant: AC-ANA CONTROLS

Type: 6890N (G1530N)

Test méthode : ASTM D5443

Gaz vecteur : Hélium

Quantité injectée : 0,1 µl

Température d'injection : 250°C

Température de détection : 250 °C

Colonne capillaire : 25mm.

Data filename	: C:\HPCHEM\1\DATA\13012011\102F0201.D		
Operator	: LABO	Vial	
Acquired On	: 1/13/2011 9:43:33 AM	Injection	:1
Processed On	: 1/13/2011 1:14:43 PM	Seq Line	:3
Sample name	: RA/Z3	Inj Volume	:0.1µm
Instrument method	: REFORMAT.M		
Analysis Method	: C:\HPCHEM\1\METHODS\REFORMAT.M		
Sequence	: C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\		
Sample Type	: CRAQUAGE		
Sample Info	: analyse		

Analysis Condition

A	3.4		PtTemp		180
B	3.6		olifinSep		160
D	4.5		5ASep		120
E	9.5				
F	1.4				

Sample Density 0.772 g/ml

Normalized weight percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4			0,08			
5	0,32	2,90	4,67		0,14	
6	0,77	5,30	5,08		0,23	4,43
7	0,61	11,80	2,40		0,15	14,43
8	0,36	2,08	0,73			19,54
9	0,21	1,00	0,24			16,22
10			0,47			4,91
11			0,12			
TOTAL	2,27	23,08	13,79	0	0,52	59,53

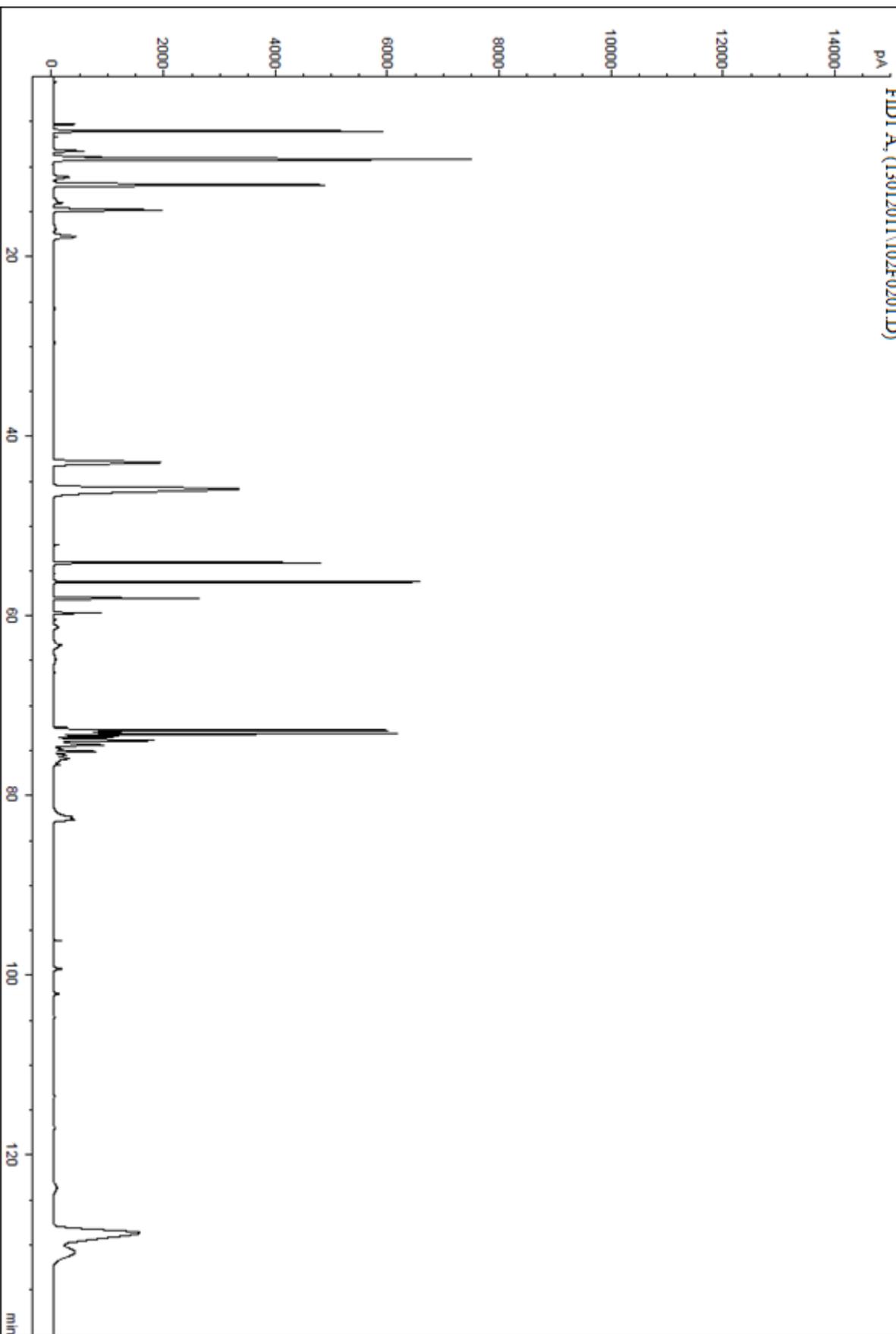
High boiling aromatics	0.65	
High boiling saturates	0.12	
Total hydrocarbons	100.00	

Normalized volume percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4			0,08			
5	0,33	3,02	4,95		0,14	
6	0,79	5,51	5,38		0,23	4,30
7	0,63	12,27	2,54		0,15	14,00
8	0,37	2,16	0,77			18,95
9	0,22	1,04	0,25			15,73
10			0,50			4,76
11			0,13			
TOTAL	2,34	24,00	14,62	0,00	0,53	57,74

High boiling aromatics	0.63	
High boiling saturates	0.13	
Total hydrocarbons	100.00	

FID1_A, (13012011\102F0201.D)



Data filename	: C:\HPCHEM\1\DATA\15012011\105F0801.D		
Operator	: LABO	Vial	
Acquired On	: 1/15/2011 3:56:40 PM	Injection	:1
Processed On	: 1/15/2011 6:16:55 PM	Seq Line	:8
Sample name	: GO/Z2	Inj Volume	:0.1µm
Instrument method	: REFORMAT.M		
Analysis Method	: C:\HPCHEM\1\METHODS\REFORMAT.M		
Sequence	: C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\15012011.S		
Sample Type	: CRAQUAGE		
Sample Info	: analyse		

Analysis Condition

A	3.4	PtTemp	180
B	3.6	olifinSep	160
D	4.5	5ASep	120
E	9.5		
F	1.4		

Sample Density 0.767 g/ml

Normalized weight percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4			0,05			
5	0,39	5,85	5,18		0,17	
6	0,83	8,49	3,28		0,26	3,51
7	0,79	7,72	3,42		0,28	14,45
8	1,70	2,35	0,25			16,45
9	0,22	1,30				17,7
10		0,15	0,21			4,46
11		0,21				
TOTAL	3,93	26,07	12,34	0	0,71	56,57

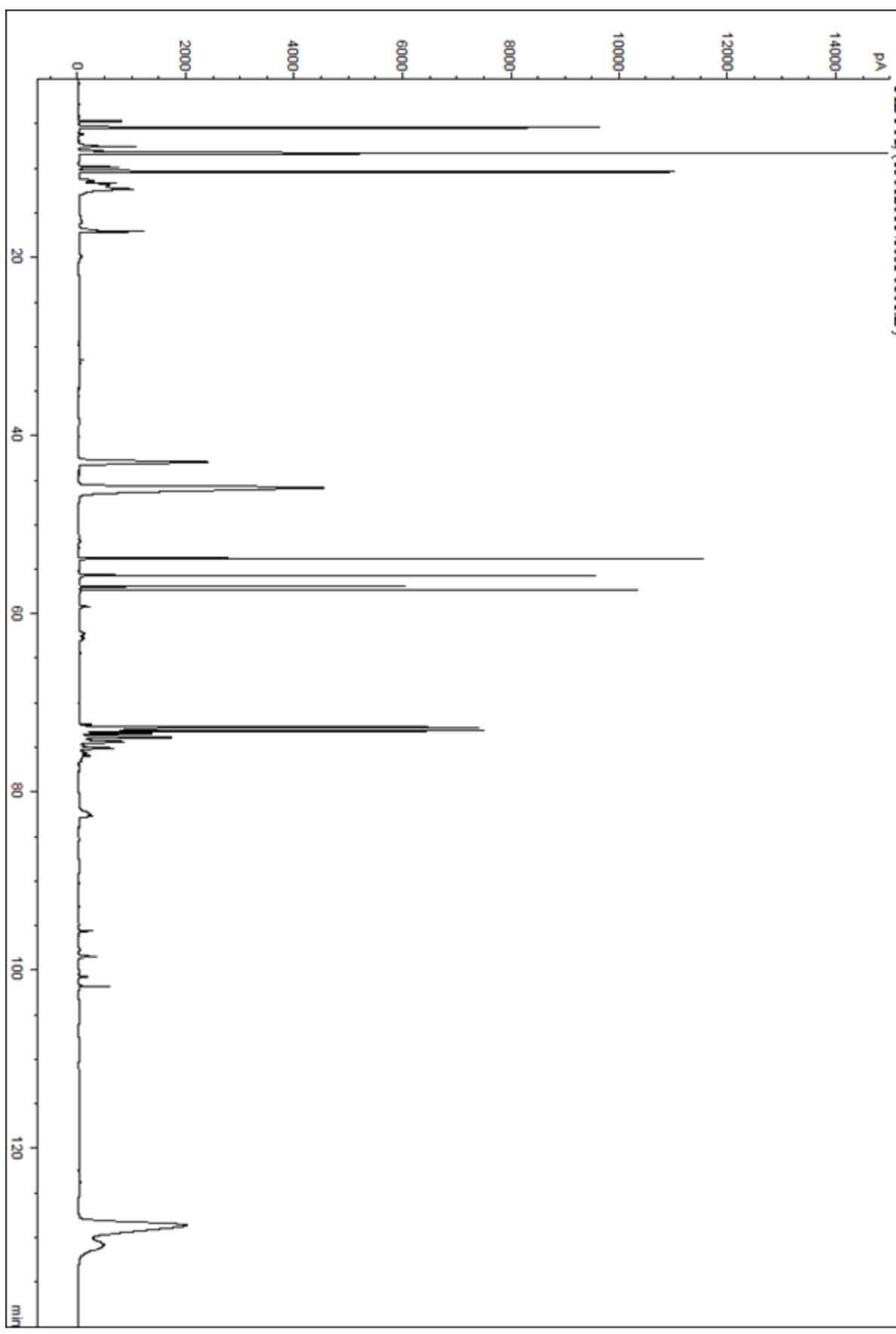
High boiling aromatics	0.20
High boiling saturates	0.00
Total hydrocarbons	100.00

Normalized volume percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4			0,05			
5	0,40	6,03	5,39		0,18	
6	0,85	8,74	3,41		0,27	3,40
7	0,81	7,95	3,56		0,29	14,02
8	1,73	2,42	0,26			16,29
9	0,22	1,34				17,13
10		0,15	0,22			4,71
11		0,22	0,00			
TOTAL	4,01	26,86	12,89	0,00	0,73	55,55

High boiling aromatics	0.18
High boiling saturates	0.01
Total hydrocarbons	100.00

FID1_A, (15012011\105F0801.D)



Data filename	: C:\HPCHEM\1\DATA\16012011\102F0201.D		
Operator	: LABO	Vial	
Acquired On	: 1/16/2011 3:56:40 PM	Injection	:1
Processed On	: 1/16/2011 6:16:55 PM	Seq Line	:8
Sample name	: GO/Z1	Inj Volume	:0.1µm
Instrument method	: REFORMAT.M		
Analysis Method	: C:\HPCHEM\1\METHODS\REFORMAT.M		
Sequence	: C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\		
Sample Type	: CRAQUAGE		
Sample Info	: analyse		

Analysis Condition

A	3.4	PtTemp	180
B	3.6	olifinSep	160
D	4.5	5ASep	120
E	9.5		
F	1.4		

Sample Density 0.725g/ml

Normalized weight percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4		5,09	1,56			
5	0,41	5,83	3,03		0,10	
6	0,83	10,66	3,25		0,26	4,27
7	0,84	8,35	2,75		0,30	13,62
8		0,54	0,29			15,21
9	4,21	1,64				11,73
10		0,19	0,27			4,52
11		0,25				
TOTAL	6,29	32,55	11,15	0	0,66	49,35

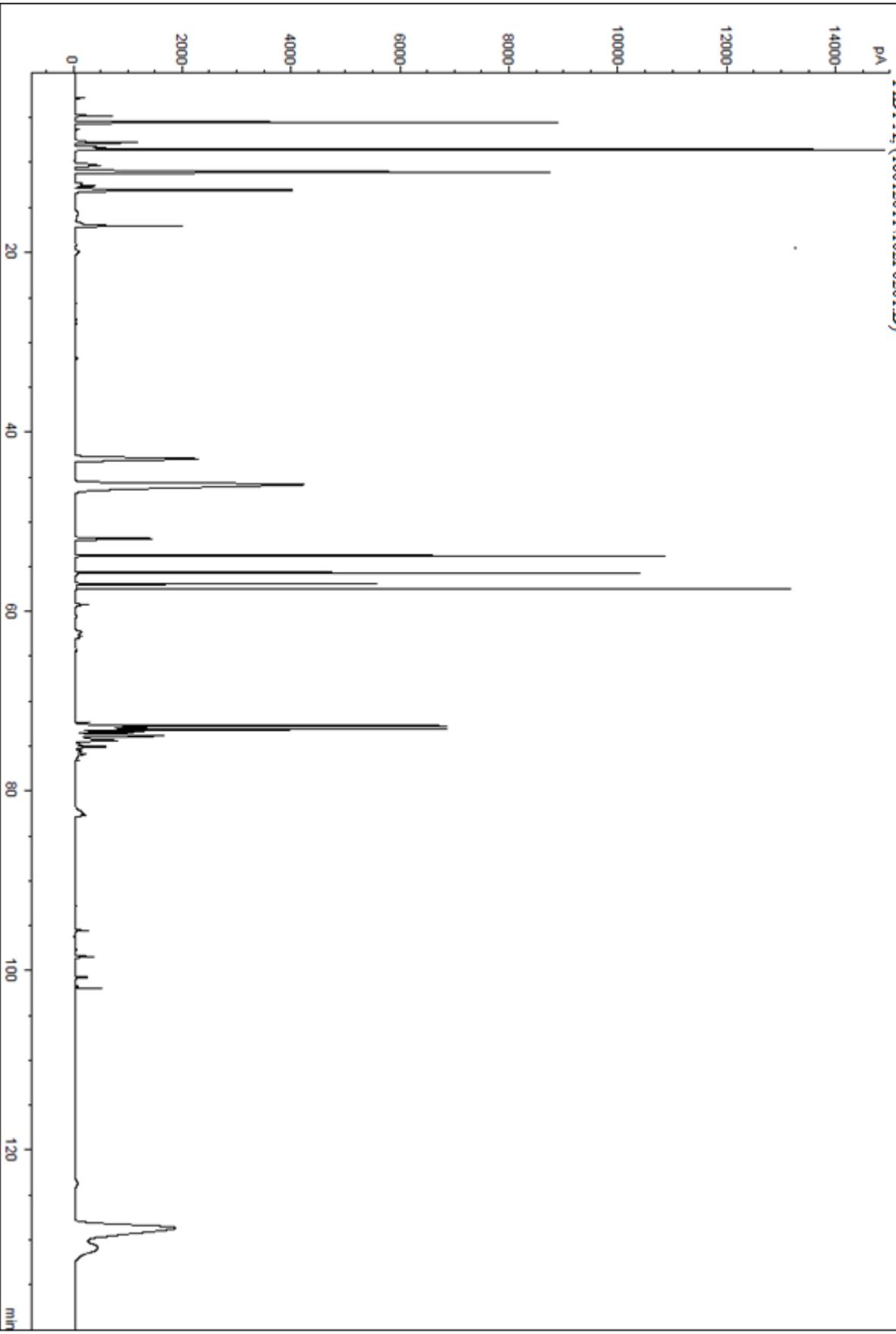
High boiling aromatics	0.00
High boiling saturates	0.00
Total hydrocarbons	100.00

Normalized volume percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4		5,09	1,65			
5	0,42	5,77	3,21		0,10	
6	0,85	10,66	3,45		0,27	4,18
7	0,87	8,27	2,92		0,31	13,35
8		0,53	0,31			14,91
9	4,46	1,77	0,00			11,50
10		0,19	0,29			4,43
11		0,25	0,00			0,00
TOTAL	6,61	32,53	11,82	0,00	0,68	48,36

High boiling aromatics	0.00
High boiling saturates	0.00
Total hydrocarbons	100.00

FID1_A, (16012011\102F0201.D)



Data filename	: C:\HPCHEM\1\DATA\17012011\102F0201.D		
Operator	: LABO	Vial	
Acquired On	: 1/17/2011 12:33:03 AM	Injection	:1
Processed On	: 1/17/2011 3:12:23 PM	Seq Line	:2
Sample name	: RA/Z2	Inj Volume	:0.1µm
Instrument method	: REFORMAT.M		
Analysis Method	: C:\HPCHEM\1\METHODS\REFORMAT.M		
Sequence	: C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\17012011.S		
Sample Type	: CRAQUAGE		
Sample Info	: analyse		

Analysis Condition

A	3.4		PtTemp		180
B	3.6		olifinSep		160
D	4.5		5ASep		120
E	9.5				
F	1.4				

Sample Density 0.777 g/ml

Normalized weight percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4						
5	0,29	3,49	6,01		0,11	
6	0,76	4,44	3,45		0,06	1,79
7	0,40	3,49	1,63		0,07	18,71
8	0,31	7,60	2,13		0,18	18,48
9	0,21	1,15	0,24		0,09	18,55
10			0,15			5,37
11						
TOTAL	1,97	20,17	13,61	0	0,51	62,90

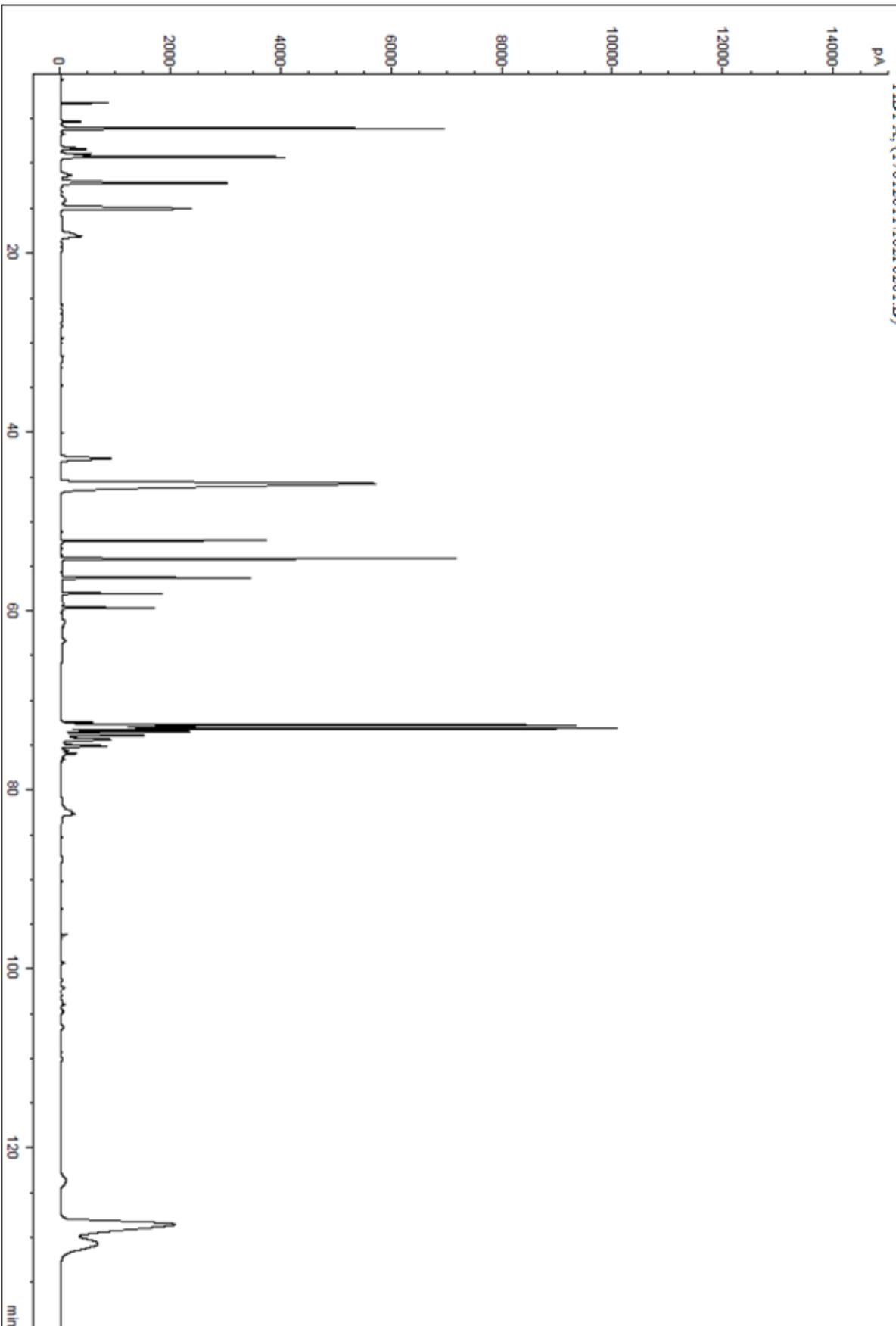
High boiling aromatics	0.63	
High boiling saturates	0.21	
Total hydrocarbons	100.00	

Normalized volume percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4						
5	0,29	3,62	6,37		0,11	0
6	0,78	4,61	3,65		0,06	1,73
7	0,41	3,62	1,72		0,07	18,14
8	0,31	7,90	2,25		0,18	17,92
9	0,21	1,19	0,25		0,09	17,99
10			0,15		0	5,20
11						
TOTAL	2,02	20,97	14,42	0	0,52	61,01

High boiling aromatics	0.65	
High boiling saturates	0.22	
Total hydrocarbons	100.00	

FID1_A, (17012011\102F0201.D)



Data filename	: C:\HPCHEM\1\DATA\18012011\103F0203.D		
Operator	: LABO	Vial	
Acquired On	:1/18/2011 7:35:52 AM	Injection	:1
Processed On	:1/18/2011 10:57:46 AM	Seq Line	:3
Sample name	: GO/Z3	Inj Volume	:0.1µm
Instrument method	: REFORMAT.M		
Analysis Method	: C:\HPCHEM\1\METHODS\REFORMAT.M		
Sequence	: C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\18012011.S		
Sample Type	: CRAQUAGE		
Sample Info	: analyse		

Analysis Condition

A	3.4	PtTemp	180
B	3.6	olifinSep	160
D	4.5	5ASep	120
E	9.5		
F	1.4		

Sample Density 0.751g/ml

Normalized weight percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4			0,52			
5	0,35	6,36	4,88		0,14	
6	0,88	11,84	3,00		0,21	3,95
7	0,67	8,44	2,60		0,15	12,11
8	0,39	3,43	0,82		0,07	16,79
9	0,21	1,15	0,26	0,06		12,10
10		1,90	0,42			5,85
11			0,09			
TOTAL	2,50	33,12	12,59	0,06	0,57	50,80

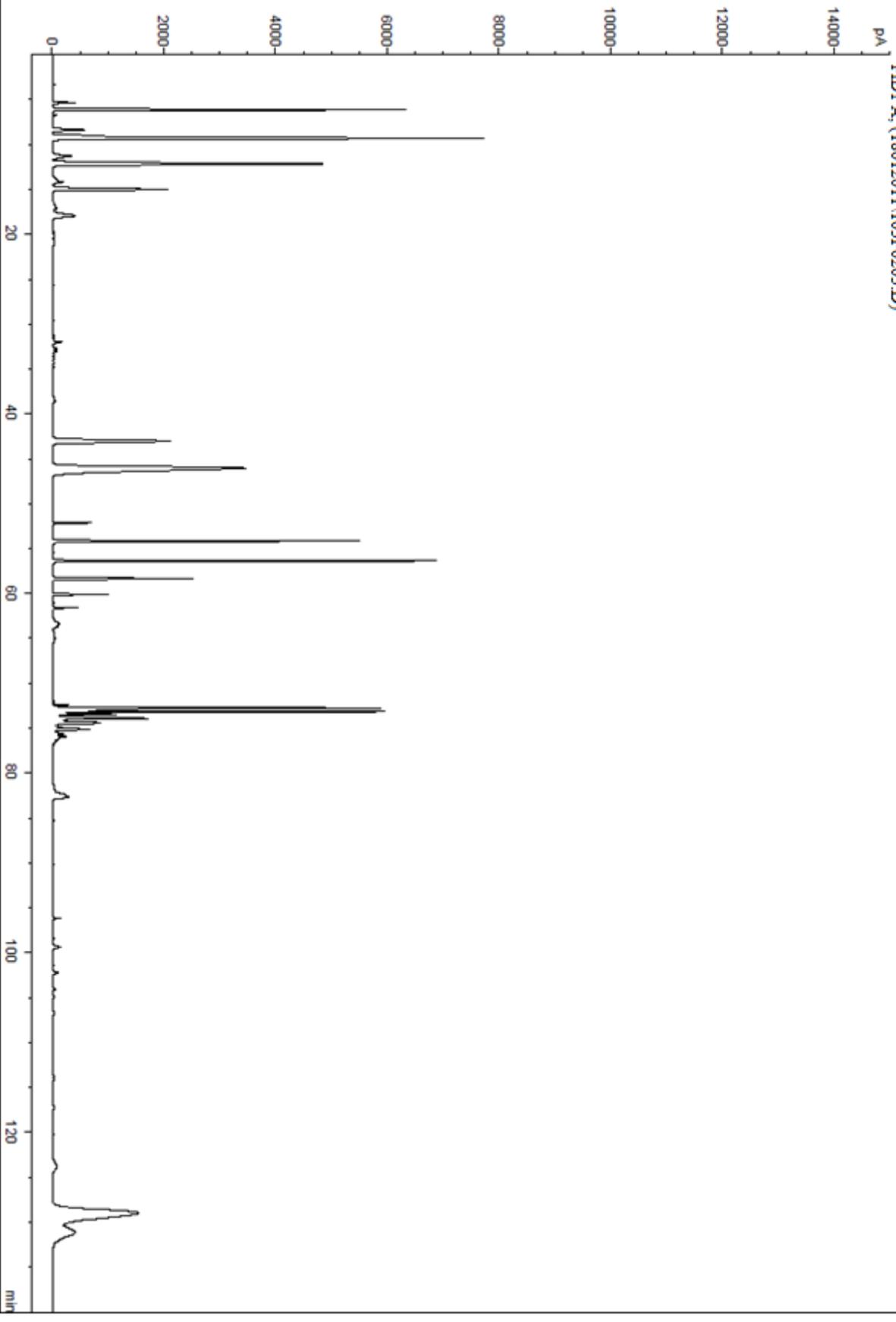
High boiling aromatics	0.30
High boiling saturates	0.06
Total hydrocarbons	100.00

Normalized volume percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4			0,52			
5	0,36	6,55	5,03		0,14	
6	0,91	12,20	3,09		0,21	3,83
7	0,69	8,69	2,68		0,15	11,75
8	0,40	3,53	0,84		0,07	16,29
9	0,22	1,18	0,27	0,06		11,74
10	0,00	1,96	0,43			5,67
11			0,09			
TOTAL	2,58	34,11	12,95	0,06	0,58	49,28

High boiling aromatics	0.42
High boiling saturates	0.03
Total hydrocarbons	100.00

FID1_A, (18012011\103F0203.D)



Data filename	: C:\HPCHEM\1\DATA\18012011\102F0202.D		
Operator	: LABO	Vial	:
Acquired On	:1/18/2011 13:43:22 PM	Injection	:1
Processed On	:1/18/2011 15:52:38 PM	Seq Line	:3
Sample name	: GO/BEN	Inj Volume	:0.1µm
Instrument method	: REFORMAT.M		
Analysis Method	: C:\HPCHEM\1\METHODS\REFORMAT.M		
Sequence	: C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\18012011.S		
Sample Type	: CRAQUAGE		
Sample Info	: analyse		

Analysis Condition

A	3.40		PtTemp		180
B	3.60		olifinSep		160
D	4.50		5ASep		120
E	9.50				
F	1.40				

Sample Density 0.792 g/ml

Normalized weight percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4						
5	0,05	2,75	1,40		0,07	
6	0,18	5,77	1,04		0,07	
7	0,49	5,43	2,61		0,10	1,83
8	0,40	4,16	3,91		0,04	14,32
9	0,04	1,43	3,24		0,06	21,77
10		0,19	0,35		0,04	21,76
11		0,25				6,18
TOTAL	1,16	19,98	12,55	0	0,38	65,86

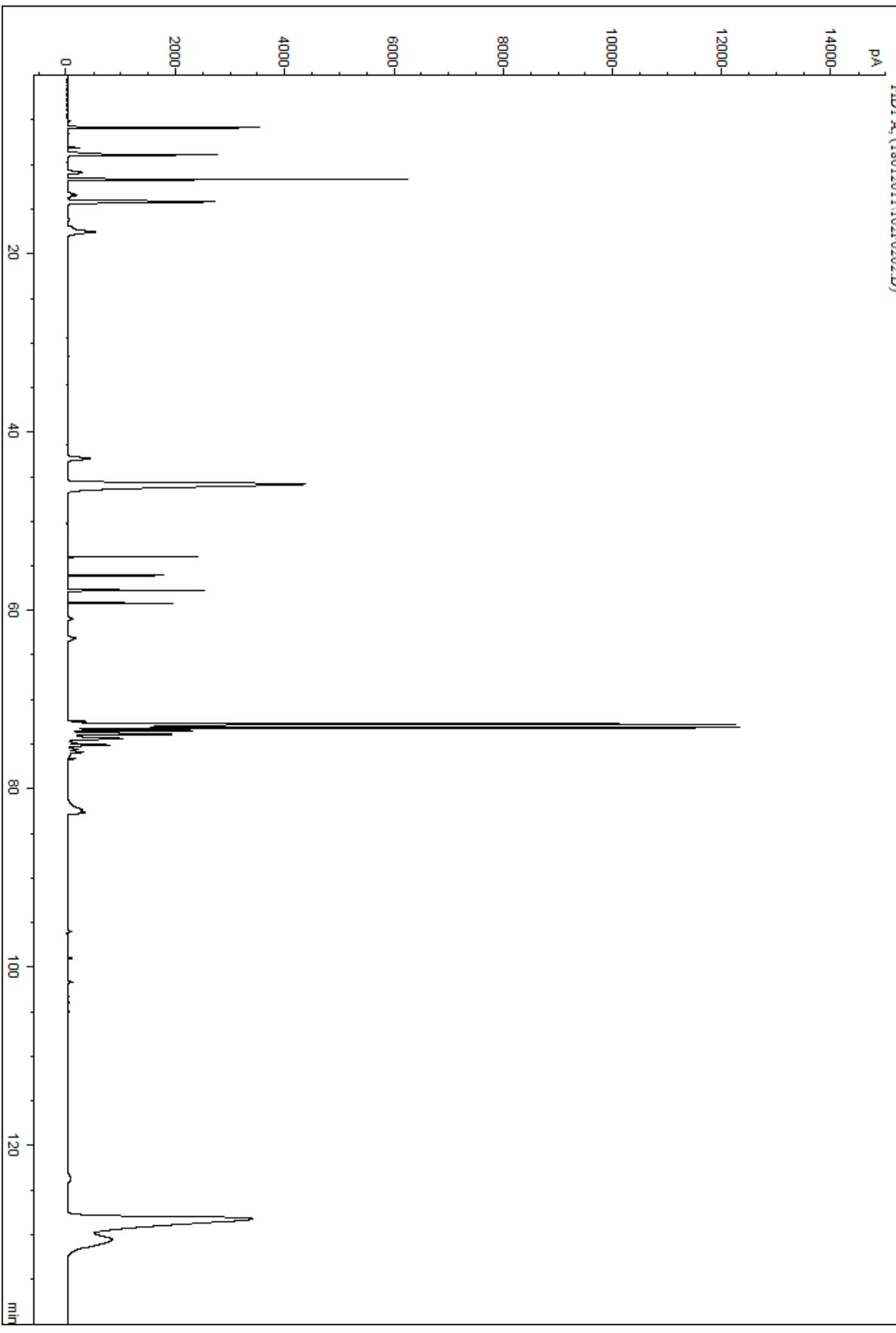
High boiling aromatics	0.05	
High boiling saturates	0.02	
Total hydrocarbons	100.00	

Normalized volume percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4						
5	0,05	2,86	1,48	0	0,07	0,00
6	0,19	6,00	1,10		0,07	0,00
7	0,50	5,65	2,77		0,10	1,78
8	0,41	4,33	4,14		0,04	13,89
9	0,04	1,49	3,43		0,06	21,12
10		0,20	0,37		0,04	21,11
11		0,26				5,99
TOTAL	1,1948	20,78	13,30	0	0,39	63,88

High boiling aromatics	0.06	
High boiling saturates	0.01	
Total hydrocarbons	100.00	

FID1_A_(18012011\102F0202.D)



Data filename	: C:\HPCHEM\1\DATA\20012011\102F0202.D		
Operator	: LABO	Vial	:
Acquired On	: 1/20/2011 1:59:50 PM	Injection	:1
Processed On	: 1/20/2011 4:20:10 PM	Seq Line	:3
Sample name	: RA/BEN	Inj Volume	:0.1µm
Instrument method	: REFORMAT.M		
Analysis Method	: C:\HPCHEM\1\METHODS\REFORMAT.M		
Sequence	: C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\20012011.S		
Sample Type	: CRAQUAGE		
Sample Info	: analyse		

Analysis Condition

A	3.40		PtTemp		180
B	3.60		olifinSep		160
D	4.50		5ASep		120
E	9.50				
F	1.40				

Sample Density 0.789 g/ml

Normalized weight percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4		5,09	1,56			
5		0,14	0,10			
6	2,08	1,95	3,38		0,08	0,37
7	0,38	4,06	2,18		0,70	8,64
8	0,41	5,30	2,89			27,13
9	1,18	1,84	0,29			25,39
10			0,50			9,61
11						
TOTAL	4,05	13,29	9,34	0	0,78	71,14

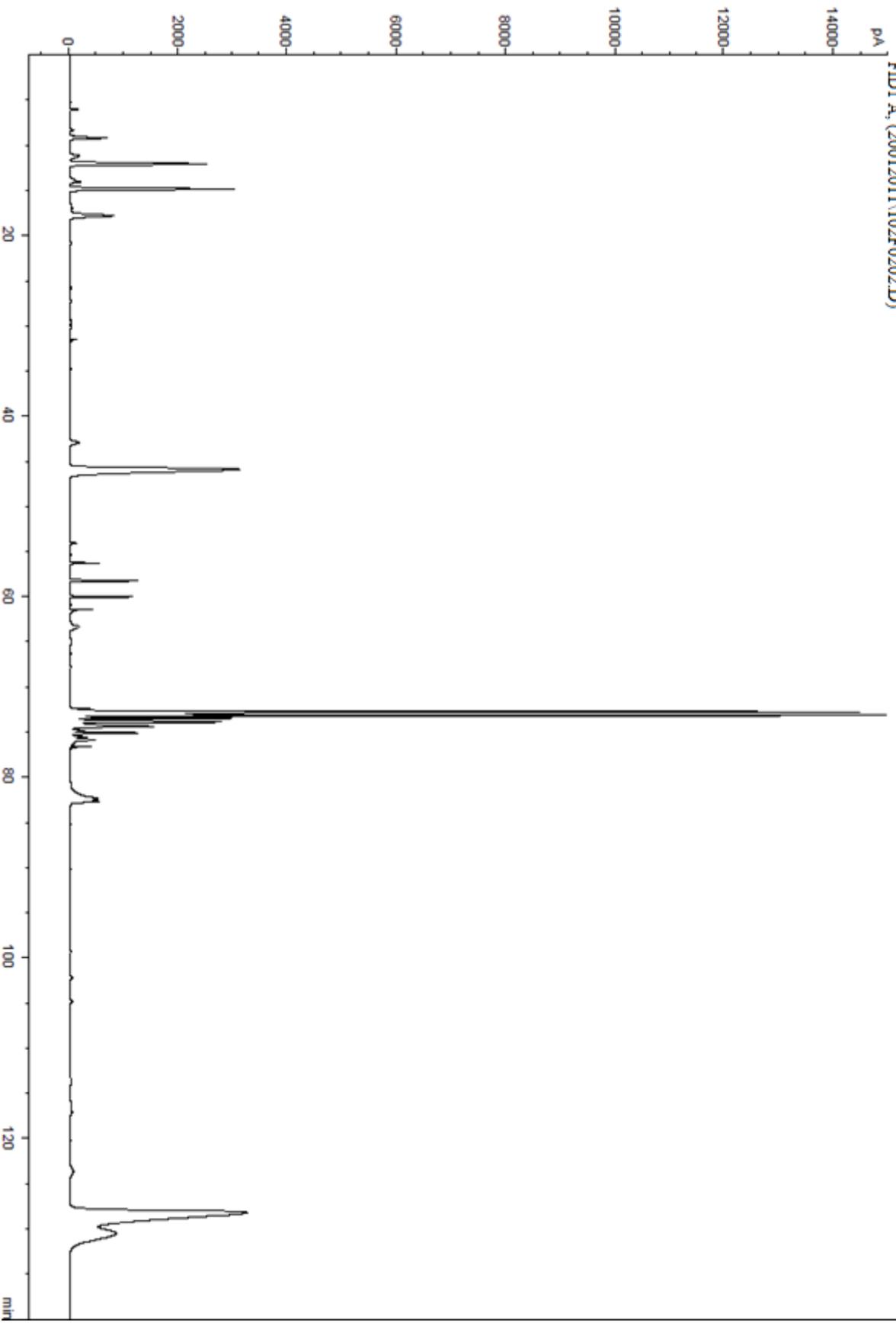
High boiling aromatics	1.17	
High boiling saturates	0.23	
Total hydrocarbons	100.00	

Normalized volume percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4		5,09	1,56			
5	0,00	0,15	0,11			
6	2,14	2,03	3,58		0,08	0,36
7	0,39	4,22	2,31		0,71	8,47
8	0,42	5,51	3,06			26,59
9	1,22	1,91	0,31			24,88
10			0,53			9,42
11						
TOTAL	4,17	13,82	9,90	0,00	0,80	69,72

High boiling aromatics	1.37	
High boiling saturates	0.22	
Total hydrocarbons	100.00	

FID1 A, (20012011\102F0202.D)



Reformulyzer	Reformat AC	Naftec
Data filename	: C:\HPCHEM\1\DATA\23012011\101F0201.D	
Operator	: LABO	Vial : :
Acquired On	: 1/23/2011 10:21:46 AM	Injection :1
Processed On	: 1/23/2011 12:33:29 PM	Seq Line :3
Sample name	: RA/Z1	Inj Volume :0.1µm
Instrument method	: REFORMAT.M	
Analysis Method	: C:\HPCHEM\1\METHODS\REFORMAT.M	
Sequence	: C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\23012011;S	
Sample Type	: CRAQUAGE	
Sample Info	: analyse	

Analysis Condition

A	3.40	PtTemp	180
B	3.60	olifinSep	160
D	4.50	5ASep	120
E	9.50		
F	1.40		

Sample Density 0.767 g/ml

Normalized weight percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4						
5	0,09	5,12	3,19		0,14	
6	0,28	8,28	1,78		0,10	1,40
7	0,61	6,70	4,22		0,12	17,07
8	0,41	3,18	4,09		0,10	19,13
9	0,12	1,28	0,20	0,06		16,65
10						4,22
11						
TOTAL	1,51	24,55	13,48	0,06	0,47	58,46

High boiling aromatics	1.11
High boiling saturates	0.44
Total hydrocarbons	100.00

Normalized volume percent results

C-nr	naph	i-Par.	n-Par	Cyclo Ol	Olef.	Arom
3						
4		5,09	1,56			
5	0,09	5,12	3,19		0,14	
6	0,28	8,28	1,78		0,10	1,40
7	0,61	6,70	4,22		0,12	17,07
8	0,41	3,18	4,09		0,10	19,13
9	0,12	1,28	0,20	0,06		16,65
10						4,22
11						
TOTAL	1,51	24,55	13,48	0,06	0,47	58,46

High boiling aromatics	1.09
High boiling saturates	0.46
Total hydrocarbons	100.00

FID1_A_(23012011\101F0201.D)

