

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

UNIVERSITE DE BOUMERDES
INSTITUT DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE
DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

OPTION : TECHNOLOGIE DES HYDROCARBURES (raffinage)

THESE DE MAGISTERE

thème

**Revalorisation des coupes lourdes du pétrole
par le craquage catalytique**

M. ROUBET KARIM - EDDINE

Composition du Jury :

Président :

- **M. H. KADI** : maître de conférence à l'université de TIZI-OUZOU

Rapporteur :

- **M. N. BENTAHAR** : chargé de cours à l'université de BOUMERDES

Examineurs :

- **M. M. A. MASRI** : maître de conférence à l'I.A.P. de BOUMERDES

- **M. H. MIMOUN** : maître de conférence à l'université de BOUMERDES

- **Mme MAAFI** : chargé de cours à l'université de BOUMERDES

Le 23/12/1988

3/09



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

UNIVERSITE DE BOUMERDES
INSTITUT DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE
DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

OPTION : TECHNOLOGIE DES HYDROCARBURES (raffinage)

THESE DE MAGISTERE

thème

**Revalorisation des coupes lourdes du pétrole
par le craquage catalytique**

M. ROUBET KARIM - EDDINE

Composition du Jury :

Président :

- M. H. KADI : maître de conférence à l'université de TIZI-OUZOU

Rapporteur :

- M. N. BENTAHAR : chargé de cours à l'université de BOUMERDES

Examineurs :

- M. M. A. MASRI : maître de conférence à l'I.A.P. de BOUMERDES

- M. H. MIMOUN : maître de conférence à l'université de BOUMERDES

- Mme MAAFI : chargé de cours à l'université de BOUMERDES

Remerciements

REMERCIEMENTS.

Je tiens à exprimer ma vive gratitude à :

M. H. KADI : Maître de conférence à l'université de Tizi Ouzou qui me fait l'honneur de présider mon jury de soutenance.

M. N BENTAHAR : mon directeur de thèse qui a bien voulu diriger ce travail

M. A. MASRI : Maître de conférence à l'institut algérien du pétrole (I A P Boumerdes) qui me fait un grand honneur de participer au jury de ma soutenance.

M. H. MIMOUN : Maître de conférence au département Génie chimique de (IHC. Université Boumerdes). Pour son intérêt à mon travail, et ses remarques très intéressantes.

Mme MAAFI : chargé de cours au département Génie chimique de (I H C. université de Boumerdes).

Mes remerciements s'adressent également à :

M. DJEGHRI : directeur du CERHYD, de m'avoir autorisé à réaliser la partie expérimentale dans ses laboratoires.

Mme MELOUNI et M. BOUZETINE ainsi que tout le personnel du département Raffinage du CERHYD.

M. HADDAD et HADJ SAID du département Catalyse du CERHYD.

M. BAALI et BADJA et tous les techniciens du CRAPS de Bab Ezzouar.

Mm CHERIFI du département chimie industrielle de Bab Ezzouar.

Tous les techniciens du laboratoire gaz du CRD

M. CHERIFI directeur des études I H C de l'université de Boumerdes.

M. TAIRI vice recteur chargé de la recherche et de la post graduation de l'université de Boumerdes.

M. BENGUEDDACHE de l'université ES-SENIA d'ORAN

Ainsi qu'à :

Tous les enseignants du département GENIE CHIMIQUE de I H C de l'université de Boumerdes.

Mlle ATTAB pour la saisie de ce manuscrit.

Sommaire

SOMMAIRE**PAGE****NOMENCLATURE****INTRODUCTION****PARTIE THEORIQUE**

01

02

CHAPITRE I :**LE CRAQUAGE DANS L'INDUSTRIE DU RAFFINAGE**

02

I-1 Définition

02

I-2 Craquage thermique

02

I-2-1 Historique

02

I-3 Craquage catalytique

02

I-3-1 Historique

02

I-3-2 Mécanisme réactionnel

03

I-3-3 Craquage des principales familles des hydrocarbures

04

I-3-4 Influence des variables opératoires

06

I-3-5 Etude cinétique et thermodynamique

09

CHAPITRE II :**MISE EN ŒUVRES DES PROCÉDES INDUSTRIELS DU CRAQUAGE****CATALYTIQUE**

12

II-1 Craquage à lit fixe

12

II-2 Craquage à lit mobile

13

II-3 Craquage à lit fluide

13

CHAPITRE III :**LES CATALYSEURS ET LE PHÉNOMÈNE CATALYTIQUE**

15

III-1 Définition d'un catalyseur

15

III-2 Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels

16

III-3 La catalyse

18

III-3-1 Catalyse hétérogène

18

III-3-2 Mécanisme catalytique

18

III-3-3 Cinétique de la réaction catalytique

21

CHAPITRE IV :

CATALYSEURS DU CRAQUAGE CATALYTIQUE	23
IV-1 Historique	23
IV-2 Mode de préparation des catalyseurs du craquage	24
IV-3 Description des catalyseurs du craquage	26
IV-4 Acidité des catalyseurs	29
IV-5 Texture des catalyseurs	31
IV-6 Composition chimique	34
IV-7 Empoisonnement et régénération des catalyseurs	37

• PARTIE EXPERIMENTALE**CHAPITRE V :**

PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS	40
V-1 Introduction	40
V-2 Préparation des catalyseurs	40
V-3 Caractérisation des catalyseurs	41

CHAPITRE VI :

PREPARATION ET CARACTERISATION DES CHARGES LOURDES	
VI-1 Détermination des propriétés des charges lourdes	44
VI-2 Détermination des propriétés des mélanges à 50- 50%	51

CHAPITRE VII :

DESCRIPTION DE L'INSTALLATION ET DEROULEMENT DES EXPERIENCES	54
---	-----------

CHAPITRE VIII :

ETUDE DE L'EFFET DES VARIABLES OPERATOIRES	59
VIII-1 Etude de l'effet de la nature du catalyseur	60
VIII-2 Etude de l'effet de la vitesse spatiale	65
VIII-3 Etude de l'effet de la température	71
VIII-4 Etude de l'effet de la nature de la charge	76

CHAPITRE IX :**DETERMINATION DE LA QUALITE DES ESSENCES PRODUITES**

IX- 1	Introduction	79
IX - 2	principales caractéristiques	79
IX - 2 -1	le nombre d'octane	79
IX - 2 -2	la densité	80
IX - 2 -3	la T.V.R	80
IX - 3	détermination des caractéristiques de l'essence issue du craquage du fuel-oil.	80
IX - 4	détermination des caractérisations de l'essence issue du craquage du résidu atmosphérique	84
IX - 5	détermination des caractérisation des essences du craquage.	87
IX - 6	détermination des caractéristiques des gaz issus du craquage du fuel-oil	88
IX - 7	détermination des caractéristiques des gaz issus du craquage du résidu Atmosphérique.	90
	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.	91
	BIBLIOGRAPHIE.	92
	ANNEXES	97

Nomenclature

NOMENCLATURE.

- C** : constante caractéristique du couple adsorbât- adsorbant.
- Ch** : concentration du fluide en phase homogène.
- Cs** : concentration du fluide à la surface du catalyseur.
- d.** : densité.
- De** : coefficient de diffusion effectif dans les pores
- di.** : densité du constituant i
- dp** : diamètre de la particule solide
- E_{hom}** : énergie de la réaction en phase homogène.
- E_{het}** : énergie de la réaction en phase hétérogène
- F.O** : fuel-oil
- G.O** : gas-oil lourd.
- Kp** : constante d'équilibre
- n.** : valence du cation
- N** : nombre d'Avogadro.
- N.O.** : Nombre d'Octane
- NOi.** Nombre d'Octane du constituant i
- P** : Pression (atm)
- P.A.F.** : perte au feu.
- Po** : pression de vapeur saturante l' adsorbât à température de l'expérience.
- R** : constante des gaz parfait
- R.A.** : résidu atmosphérique
- Ri** : rendement en produit i
- S** : aire spécifique du catalyseur m²/gr
- T** : Température (°C).
- Tc** : taux de conversion
- TPN** : conditions normales de température et de pression.
- T.V.R** : tension de vapeur reid.
- Vads** : volume adsorbé à une pression P (cm³/gr)
- Vi** : constante de vitesse intrinsèque.

- V_m : volume adsorbé correspondant à la formation d'une monocouche (cm^3/gr).
- V_M : volume molaire = 22400cm^3 (à TPN)
- V_{pt} : volume poreux total m^3/gr
- $V.V.H$: vitesse spatiale. (hr^{-1})
- X_i : fraction volumique du constituant i
- ΔG : variation de l'énergie libre
- ΔH : variation de l'enthalpie
- ΔS : variation de l'entropie
- \emptyset : diamètre moyen des pores (m)
- Φ : module de Thiele.
- η : facteur d'efficacité.
- ρ_g : masse spécifique du solide.
- σ : aire de la section moyenne de la molécule adsorbée.
- Γ : vitesse réelle de la réaction.
- Γ^* : vitesse sans limitation dimensionnelle.

Introduction

Introduction générale

Le raffinage du pétrole se caractérise ces dernières années par la nécessité d'introduire de nouveaux procédés qui visent à satisfaire d'une part les exigences sans cesse croissantes de la qualité des carburants à haute performance et d'autre part la protection de l'environnement.

Le procédé utilisé en Algérie pour la production des essences est le reforming catalytique, par contre on remarque qu'il y a beaucoup d'effluents liquides qui ne sont pas valorisés. Suite à la composition de ces derniers et en tenant compte des différents procédés utilisés il est préférable de choisir le procédé de craquage catalytique pour l'obtention des coupes supplémentaire d'essence

Suivant l'étude bibliographique le procédé de craquage catalytique est réalisé en présence des catalyseurs à base de silice alumine.

Notre travail comporte deux objectifs principaux :

- L'obtention des catalyseurs à partir de la matière première locale telle que les argiles issues de la région de la Kabylie.
- Valorisation des coupes de pétrole lourdes telles que le gasoil lourd, fuel-oil, résidu atmosphérique ainsi que leurs mélanges 50 - 50% en poids, afin d'obtenir des quantités supplémentaires d'essence ayant un bon nombre d'octane sans éthylation.

Pour cela, nous avons préparé des catalyseurs à base de bentonite traitée à l'acide chlorhydrique (20%), dont le rapport silice/alumine varie entre 4,0 et 6,0. Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par les méthodes physico-chimiques leur activité dépend essentiellement de l'acidité définie par l'indice d'acidité.

Nous avons étudié l'influence des différents paramètres opératoires du craquage catalytique sur les rendements.

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

Partie
Théorique

Chapitre 1

Craquage dans l'industrie du raffinage

I-1 Définition.

Le terme craquage s'applique à toute réaction de décomposition des hydrocarbures. Dans l'industrie du pétrole, on le réserve à la décomposition des hydrocarbures lourds distillant au-delà de 200 ° C. le craquage peut être obtenu par simple effet thermique (craquage thermique) ou à l'aide de catalyseur (craquage catalytique) [1].

I-2 Craquage thermique :

La source principale de l'énergie nécessaire est la chaleur ; étant donné que les réactions mises en jeu sont endothermiques conduisant à l'augmentation du nombre de molécules, donc, elles sont favorisées par l'augmentation de la température et une diminution de la pression[2].

I-2 -1 Historique :

La première application industrielle est réalisée aux U.S.A. à la fin de la première guerre mondiale, pour la fabrication des essences à partir des coupes lourdes, par le mode Burton.[3]

Toutefois, les essences obtenues ont des rendements guère supérieurs à 40-45 % en poids par rapport à la charge. Leurs indices d'octane compris entre 75-80 de plus, le caractère fortement insaturé de ces essences dû à la présence des oléfines et de dioléfines, leur conféraient une mauvaise stabilité thermique et laisse développer des gommages au cours de leur stockage à l'air. Le craquage thermique a donc été, dans la fabrication des essences, progressivement abandonné au profit de craquage catalytique[3,4].

I-3 Craquage catalytique :

I-3-1 Historique :

Dès 1877/1878, Friedel et Craft ont utilisé le chlorure d'aluminium comme catalyseur pour la conversion des coupes lourdes du pétrole pour l'obtention des coupes légères et qui sera commercialisé dès 1915 par la Gulf refining company [5], mais à cause des pertes de chlorure d'aluminium dans les phases hydrocarbonées et la corrosion par l'acide chlorhydrique (HCl) utilisé comme coactif, ce procédé a été abandonné. En 1923, E.J.Houdry a entrepris des études qui devaient aboutir au procédé du craquage catalytique dont la première unité industrielle fût construite aux U.S.A. par la Houdry process corporation [6], en collaboration avec Socony Vacuum company et la Sun oil company quelques années avant la seconde guerre mondiale, et qui utilise des argiles activées comme catalyseur [7], mais la désactivation rapide de ces catalyseurs nécessite des unités de régénération en alternance avec les réacteurs. Plusieurs modèles technologiques sont proposés par les industriels pour faciliter le déroulement du cycle réaction - régénération tels que le lit fixe, lit mobile et le lit fluide. Plusieurs recherches ont été réalisées dans le perfectionnement des catalyseurs de point de vue structure, texture et composition afin d'améliorer les qualités et les rendements en essences produites [8].

I-3-2 Mécanisme réactionnel :

Contrairement au craquage thermique [9] où le doublet d'électrons, qui lie les noyaux des deux atomes de carbone, se sépare de telle sorte qu'un électron reste sur chaque atome, donc on a formation de radicaux libres.



Dans le craquage catalytique, le doublet d'électrons reste sur le même noyau de l'atome de carbone et l'autre se charge positivement, il y a ainsi formation d'un ion carbonium [10].



Ce mode de rupture nécessite une énergie considérable et ne peut se produire qu'en présence de donneurs de proton H^+ qui sont les centres actifs du catalyseur [10].

Formation de l'ion carbonium :

Formulé pour expliquer l'action catalytique de certains acides dans les réactions d'alkylation et de polymérisation à basse température des oléfines et des isoparaffines, la théorie de l'ion carbonium peut s'appliquer à la rupture des molécules d'hydrocarbures et à haute température et en présence d'un catalyseur. L'ion carbonium est un produit intermédiaire fugace résultat de l'addition à une oléfine d'un proton, venant du catalyseur [11].



Cette addition s'accompagne d'un dégagement de chaleur qui est plus important pour l'addition sur un carbone tertiaire que secondaire que primaire d'où tendance à l'isomérisation et facilite le craquage des isoparaffines. L'ion carbonium peut, à son tour s'ajouter à une oléfine pour donner un ion carbonium plus long :

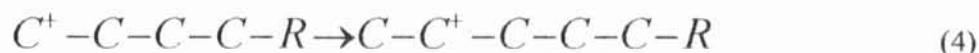


Cette alkylation ou polymérisation s'accompagne aussi d'un dégagement de chaleur. Dans le craquage, c'est exactement la réaction inverse qui se produit. [12].

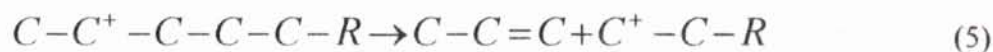


Mécanisme d'action de l'ion carbonium :

Nous allons prendre comme exemple le craquage d'une oléfine longue chaîne droite. La double liaison étant en position 1, il y a d'abord formation d'un ion carbonium par réaction (1), puis l'ion carbonium s'alkyle en position normale et s'isomérise instantanément pour venir en position secondaire.

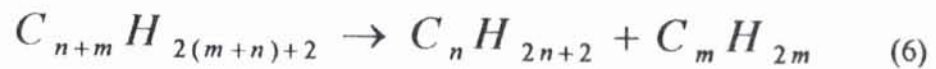


Ensuite, il y a rupture de la chaîne en position bêta avec formation d'un ion carbonium plus court.



La rupture en bêta n'autorise pas la formation d'oléfines plus courtes que le propylène. L'ion carbonium ainsi formé s'isomérise instantanément et subit le craquage à son tour,

formant chaque fois du propylène et un ion carbonium plus court. Le phénomène se poursuit jusqu'à ce que l'ion carbonium ne puisse plus se séparer en deux fragments de chacun au moins trois atomes de carbones, alors il peut s'alkyler sur une oléfine.



ou sur une paraffine.



Ou bien il peut prendre un proton et le rendre au catalyseur dans une réaction inverse de la réaction (1). Ces dernières réactions sont appelées : réactions de «transfert d'hydrogène »[13].

I-3-3 Craquage des principales familles d'hydrocarbures :

Les principales familles d'hydrocarbures sont : les paraffines, oléfines aromatiques et les naphènes. [14].

Craquage des paraffines :

Les molécules à masse moléculaire élevée craquent plus facilement que les molécules à masse moléculaire basse, à 500°C sur un catalyseur Silice-Alumine-Zircone le pourcentage de la conversion est : [10]



Les isoparaffines se craquent plus vite que les normales paraffines à 550°C et sur un catalyseur Silice-Alumine-Zircone[3]. Le pourcentage de conversion est de :

Molécules	% de conversion
$\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C}$	14 %
$\begin{array}{ccccccc} \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \\ & & & & & & \\ & & \text{C} & & & & \end{array}$	25 %
$\begin{array}{ccccccc} \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \\ & & & & & & \\ & & & & \text{C} & & \end{array}$	25 %
$\begin{array}{ccccccc} \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \\ & & & & & & \\ & & \text{C} & & \text{C} & & \end{array}$	32 %
$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{C} & & \\ & & & & & & \\ \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \\ & & & & & & \\ & & \text{C} & & \text{C} & & \end{array}$	10 %

Craquage des naphènes :

Ils sont craqués plus facilement que les paraffines normales, la déshydrogénation des naphènes en aromatiques n'intervient que très peu, les naphènes sont craqués en paraffines et en oléfines [3,13].

Les oléfines :

Elles ont des vitesses de craquage très importantes que celles des paraffines, elles sont susceptibles d'être isomérisées [6,13]. L'addition d'un proton à une molécule d'oléfine fournit le même ion que celui résultant d'un détachement d'un ion hydrure d'une molécule de paraffine ayant le même nombre de carbone. Le craquage catalytique des oléfines engendre parfois les naphènes et les aromatiques [6].

Les aromatiques :


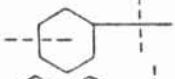
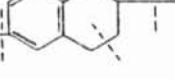
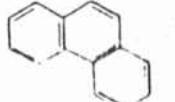
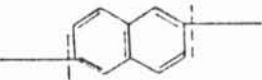

Les noyaux aromatiques sont très stables. Les chaînes latérales se coupent au niveau des noyaux. Les aromatiques lourds se condensent et conduisent au coke [10].

Le tableau I.1 résume les différentes réactions intervenant dans le craquage catalytique.

La qualité de la charge influe considérablement sur la sélectivité du craquage catalytique. Ainsi la présence des hétéroatomes dans la charge catalytique tels que le soufre, l'azote et les organométalliques donnent naissance à des réactions secondaires parasites.

Les molécules soufrées et azotées sont partiellement transformées en H_2S et NH_3 que l'on retrouve dans les gaz légers [3].

TAB N° I-1 : Principales réactions intervenantes dans le craquage catalytique des différentes familles d'hydrocarbures [3]

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

I-3-4 Influence des variables opératoires :

Température :

Elle est de l'ordre de 400 - 500°C. elle accélère la vitesse de la réaction, mais son influence est moindre que dans le craquage thermique.

La vitesse ne double que tous les 80°C contre tous les 15°C pour le craquage thermique. Le rendement en gaz augmente ainsi que le caractère oléfinique à conversion constante.

Si la température augmente, le rendement en essence diminue et le coke diminue aussi. Voir tableau I.2 [15].

TAB I-2 : Influence de la température du réacteur sur les performances d'une Unité de craquage catalytique en lit fluide (charge : gasoil).

Température moyenne du réacteur (°C)	510	538	558
Conversion de la charge (% vol).	85.7	87.5	89.4
Rendements :			
Essence (% volume)	71.4	68.9	64.5
Propène (% volume)	7.8	10.6	11.5
Butènes (%volume)	7.4	8.5	10.6
Coke(% poids)	3.6	3.4	3.5
N.O.R. claire de l'essence	87.4	90.7	93.7

Pression :

L'augmentation de la pression favorise la conversion ainsi que la production des gaz et l'essence produite aura un caractère oléfinique. Son rendement diminue, le nombre d'octane diminue et la production de coke augmente [16]. Le tableau I.3 nous donne l'influence de la pression sur les performances d'une unité de F.C.C. [3].

TAB N° I-3 Influence de la pression de fonctionnement du réacteur sur les performances d'une unité de craquage catalytique en lit fixe (Charge : gasoil).

fluide 2002

Pression partielle en hydrocarbures(bar)	0.69	1.72	2.76
Conversion de la charge (%volume)	69.3	70.4	75.7
Rendements :			
essence (%volume)	53.1	52.6	51.2
coke (%poids)	7.4	9.6	12.4
rendement relatif en oléfine (C4)	1.0	0.86	0.72

Vitesse spatiale :

La vitesse spatiale ou la V.V.H. c'est le rapport du débit volume de la charge sur le volume du catalyseur. A mesure que le débit de la charge augmente, la vitesse spatiale augmente, ce qui implique le temps de contact diminue et le degré de conversion diminue.

Nature du catalyseur :

Plusieurs recherches sont faites pour l'élaboration des catalyseurs de plus en plus performants. Le but est toujours d'avoir une très bonne activité et une très haute sélectivité. Les argiles naturelles type bentonite, les silices - alumines et les silices magnésie sont les premiers catalyseurs conventionnels utilisés dans le craquage catalytiques. Le tableau I.4 montre que la silice magnésie produit plus d'essence que les argiles naturelles; et la silice alumine produit plus de coke que les autres, mais la qualité d'essence produite est meilleure sur la silice alumine que sur la silice magnésie [3].

Les catalyseurs synthétiques, type zéolithe sont plus performants que les catalyseurs conventionnels en ce qui concerne l'activité et surtout sélectivité [17].

Remarque : Un catalyseur frais est extrêmement actif, mais la formation du coke obture les pores des centres actifs ; et son activité décroît très rapidement. Au bout de trente (30) minutes de travail, l'activité du catalyseur peut être que le millième de son activité initiale [13].

TAB N° I-4 influence de la nature des catalyseurs conventionnels sur les performances du craquage catalytique (charge : gasoil).

Nature et rendements des principaux produits de craquage	Nature du catalyseur.		
	argile naturelle acidifiée	silice - alumine	silice - magnésie
coupe C ₅ - 220 °C (%volume)	44.6	38.2	48.0
coupe C ₄ (%volume)	12.0	15.1	8.1
gaz légers C ₃	5.0	7.5	4.2
Coke (% poids)	2.8	3.7	2.2
Qualité de l'essences :			
N.O.R. clair	89.4	92.8	84.8
N.O.R. +0.08 % Pb.	96.5	98.4	93.9

I-3-5 Etude cinétique d'une paraffine linéaire :

Dans le craquage d'une paraffine linéaire.



La variation de l'énergie libre $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S$. (9)

L'énergie libre de formation des paraffines et des oléfines, en calories par moles, en fonction du nombre d'atomes de carbone et de la température est :

- pour une paraffine $C_nH_{2n+2} \rightarrow G_T = -11,6 \cdot 10^3 - 5,5 \cdot 10^3 n + 25n \cdot T - 0,5 \cdot T$ (10)

- pour une oléfine $C_mH_{2m} \rightarrow G_T = -23,2 \cdot 10^3 - 6,2 \cdot 10^3 m + 25m \cdot T - 31 \cdot T$ (11)

La variation de l'énergie libre de la réaction du craquage est :

$$\Delta G = 23,2 \cdot 10^3 - 0,7 \cdot 10^3 m - 31 \cdot T \quad (12)$$

La réaction du craquage d'une paraffine est une réaction endothermique ; et l'accroissement de l'entropie traduit l'augmentation du nombre de molécules. Donc le craquage est favorisé par une haute température et une basse pression[18].

La constante d'équilibre Kp de la réaction traduit en pression partielle :

$$Kp = \frac{P(C_n H_{(2n+2)}) \cdot P(C_m H_{2m})}{P(C_{(n+m)} H_{2(m+n)+2})} \quad (13)$$

$$\text{Avec } \Delta G_T = -R.T. \ln Kp. \quad (14)$$

On constate que ΔG_T est toujours négative à des températures du procédé. Donc la thermodynamique ne limite pas la réaction du craquage. Par contre sur le plan cinétique, la réactivité des hydrocarbures dépend très fortement de leur nature chimique [19]. Dans l'ordre décroissant de la réactivité on a :

Oléfine > Alkylaromatique > Naphtène > Paraffine > Aromatique.

Chapitre 2

Mise en œuvre des procédés industriels du craquage catalytique

I- Craquage catalytique à lit fixe :

La première unité industrielle issue des travaux d'Eugène Houdry a été construite à la raffinerie de la *Sun oil company* à Markus Hook New-jersey (U.S.A.) en 1937 [8]. Le procédé comprenait trois réacteurs travaillant alternativement en réaction puis en régénération. Pour un réacteur, le cycle complet durait 30 mn à raison de 10 mn pour le craquage, 10 mn pour la régénération et 10 mn pour le lavage à la vapeur de l'eau afin d'éviter tout contact entre les hydrocarbures et l'air de la régénération []. Pour éliminer la chaleur dégagée lors de la régénération du catalyseur, chaque réacteur comprenait des faisceaux réfrigérants contenant un sel fondu circulant en boucle fermée et transférant cette chaleur vers la charge du craquage (voir Fig. II-a [5]).

Les inconvénients du craquage à lit fixe :

- Les difficultés dans la bonne marche de l'unité à cause de la rapidité dans la commutation des trois réacteurs et la réalisation des différentes phases réaction - purge - régénération purge, dans une même enceinte.
- La teneur en soufre dans les charges inférieures à 0.2% ce qui provoque des problèmes de corrosion dans les faisceaux réfrigérants [3,20].
- Coûts opératoires très élevés.

II- Craquage à lit mobile : (Fig.II-b)

En 1941, le craquage catalytique thermofor T.C.C. a été réalisé par la socony Vacuum Oil Company afin de remédier aux problèmes des manœuvres cycliques nécessaires au passage du catalyseur sur traitement et sur régénération dans le craquage catalytique à lit fixe [4]. Dans le procédé à lit mobile, le catalyseur circule en continu et traverse par gravité le réacteur et le régénérateur.

Les techniques d'élévation diffèrent d'un modèle à un autre. Dans le modèle T.C.C. air lift, c'est un courant d'air qui assure l'élévation du catalyseur ; alors que dans le procédé Houdry se sont les fumées de combustion surpressées par un éjecteur à vapeur, servent de gaz de transfert [13].

Le transport pneumatique tel qu'il est mis en œuvre dans T.C.C. air lift ne permet pas d'atteindre des vitesses de circulation importantes. La durée d'un cycle de catalyseur est d'une heure. Ainsi, l'idée de réaliser des vitesses de circulation beaucoup plus grandes réduirait énormément la qualité et la quantité de coke déposé sur le catalyseur qui est proportionnelle au temps de séjour [3](voir fig. II- b).

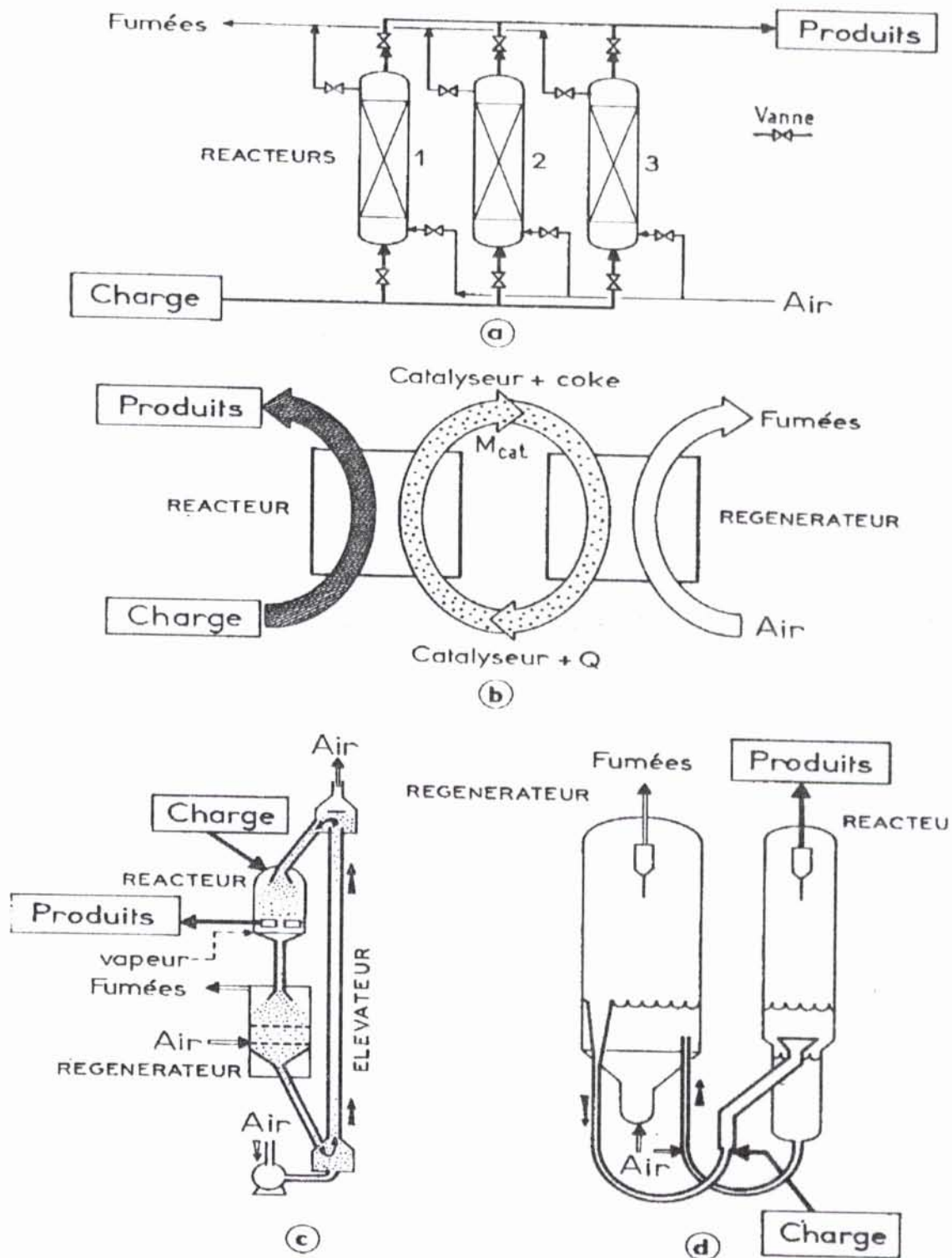
III- Le craquage à lit fluide:

Dans ce procédé, le catalyseur utilisé est sous forme de poudre et circule comme un fluide entre le réacteur et le régénérateur. La circulation du catalyseur est assurée par la différence de pression existant entre ces deux capacités et par la différence de densité le long de chaque tube de transfert [8].

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

Le mélange vapeur d'hydrocarbure plus le catalyseur se comporte comme un fluide en alimentant le réacteur; où se fait également la séparation des vapeurs et du catalyseur. Celui-ci, après stripping par la vapeur, s'écoule vers le régénérateur. à l'entrée de ce dernier, une injection d'air de contrôle avec le catalyseur dont la densité est plus faible que dans le réacteur, force le mouvement dans le sens réacteur vers régénérateur. Et le cycle recommence. Une augmentation de la circulation du catalyseur s'obtient en augmentant le débit d'air de contrôle. Les vapeurs d'hydrocarbures générées par le F.C.C. entraînent le catalyseur qui sera retenu par des cyclones. Le brûlage du coke est assuré dans le régénérateur par l'injection de l'air [10] (voir fig. II- c et d). La présence permanente du catalyseur dans des tubes de transfert fait joint étanche entre les hydrocarbures et l'air de la régénération [4].

Fig. II. Schéma de principe des procédés de craquage catalytique



Chapitre 3

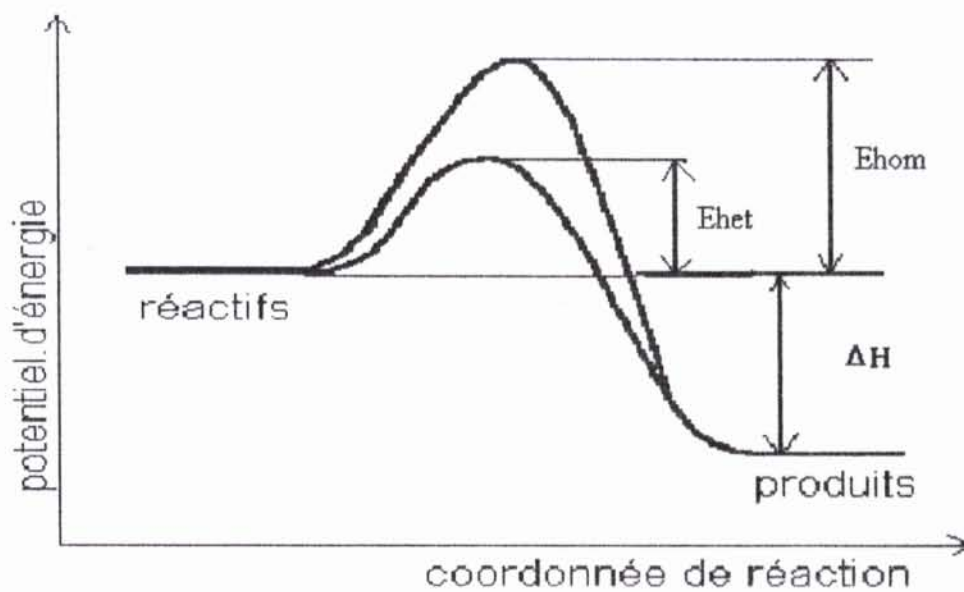
Les catalyseurs et le phénomène catalytique

III-1 Définition d'un catalyseur :

Un catalyseur est une substance susceptible d'accélérer, par sa présence, la transformation chimique d'une masse importante de matière sans être lui-même consommé au cours de la réaction [11], et ne modifie en aucune façon les possibilités réactionnelles qui sont fixées par la thermodynamique [21] de telle sorte à favoriser la production des produits désirés au détriment des sous produits Un tel catalyseur est dit sélectif [22].

En présence d'un catalyseur, la réaction est caractérisée par une augmentation de la vitesse de la transformation des réactifs et la diminution de l'énergie d'activation. Fig. III - 1. [23].

Fig. III - 1 : Le profil de l'énergie d'activation pour une réaction exothermique



E_{hom} : Energie de la réaction sans catalyseur.

E_{het} : Energie de la réaction avec catalyseur.

ΔH (ou DH): Enthalpie de la réaction.

III-2 Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels :

Pour qu'un catalyseur soit industriellement efficace, il faut qu'il présente certaines propriétés intrinsèques qui doivent répondre aux exigences de l'utilisateur.

On distingue les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur, à savoir : l'activité, sélectivité, stabilité et les propriétés dites secondaires ou industrielles qui sont la régénéralité, résistance mécanique et thermique ainsi que le prix [24].

2-1 Activité :

La notion d'activité nous renseigne sur l'obtention d'une vitesse de la réaction. Ainsi, une grande activité se traduit par une vitesse de la réaction élevée. Un catalyseur très actif nécessite un réacteur de faible volume et la mise en œuvre de faible quantité de catalyseur et des conditions opératoires peu sévères.

2- 2 Sélectivité :

Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bon rendement en produits désirés au détriment des produits indésirables.

2- 3 Stabilité :

La stabilité nous renseigne sur l'obtention des propriétés du catalyseur en fonction du temps dans des conditions de mise en service et en régénéralité.

Suivant les conditions opératoires, les propriétés du catalyseur peuvent être altérées par :

- Le dépôt du coke sur certains catalyseurs (bouchage des pores).
- Perte d'activité par destruction physique ou chimique des agents activants.
- Agglomération des sites actifs par frittage.

2- 4 Morphologie :

La morphologie externe des grains catalytiques doit être adaptée au procédé catalytique correspondant.

- Pour les lits mobiles, ces catalyseurs sont sous forme de poudre sphérique pour éviter les pertes de charge et l'attrition.

- Pour les lits fixes, on peut utiliser des catalyseurs sous forme de billes ou d'anneaux ou de pastilles [22].

2- 5 Résistance mécanique :

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

2- 6 Résistance thermique :

Les réactions catalytiques sont, soit exothermiques ou endothermiques. Ainsi, un catalyseur doit avoir une activité thermique et une capacité thermique appropriées afin de maintenir un gradient de température en facilitant le transfert de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur du grain catalytique.

2- 7 Régénérabilité :

Après un certain temps d'activité, les catalyseurs perdent de leur activité par vieillissement. Quand leur activité et leur sélectivité sont devenues insuffisantes, on procède à leur régénération pour leur permettre de retrouver leurs propriétés initiales.

Dans le craquage catalytique, le catalyseur après un certain temps relativement court perd de son activité par dépôt de coke sur les sites actifs, lors de la régénération, on procède à la combustion du coke pour restaurer l'activité.

2- 8 Reproductibilité :

Cette propriété est très importante du point de vue approvisionnement du réacteur en catalyseur identique. Pour éviter la fluctuation des propriétés du catalyseur lors de sa formulation, il faut s'assurer que la préparation du catalyseur à l'échelle laboratoire doit être reproduite à l'échelle industrielle, dans des conditions économiquement acceptables.

2- 9 Prix :

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

III-3 La catalyse :

Il existe deux types de catalyse :

La catalyse homogène, lorsque le catalyseur est en solution et ne forme avec les réactifs qu'une seule phase [25].

La catalyse hétérogène, lorsque le catalyseur est un solide et forme avec les réactifs fluides deux phases distinctes. Dans les procédés de raffinage et de pétrochimie, on utilise la catalyse hétérogène.

III-3-1 La catalyse hétérogène :

Dans cette catalyse, les réactifs réagissent à la surface du catalyseur solide (grains fins ou solides poreux) en s'adsorbant à la paroi catalytique les produits de la réaction ainsi formés, se désorbent dans la phase fluide qui sert de réservoir pour les réactifs et les produits [21].

III- 3-2 Mécanisme catalytique :

Le mécanisme catalytique comporte cinq étapes consécutives:

1. Diffusion des réactifs sur le catalyseur ;
2. Adsorption des réactifs.
3. Interaction des réactifs adsorbés ;
4. Désorption des produits de la surface du catalyseur.
5. Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 sont des processus physiques de transfert de masse qui sont régis par les différentes lois de diffusion de FICK [27] ; alors que les étapes 2, 3 et 4 sont des processus régis par la cinétique chimique [28]. Voir fig. III -2.

1- La diffusion des réactifs et des produits :

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Comme c'est à la surface du catalyseur que les molécules des réactifs disparaissent le plus vite, donc c'est à cet endroit que leur concentration est la plus faible. Les lois de FICK de diffusion permettent de calculer le flux des molécules de réactifs.

En pratique, les grains des catalyseurs possèdent une porosité interne accessible aux réactifs, donc on distingue deux diffusions : extragranulaire et intragranulaire.

a- La diffusion extragranulaire :

Le grain de catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile plus ou moins épaisse que le réactif doit franchir pour accéder à la surface externe du grain. Ce film est appelé couche limite et s'oppose au passage des molécules de réactifs et provoque une diminution de la concentration. Selon la loi de FICK, le flux de réactif au travers de cette couche limite est proportionnel à la différence de concentration ($C_h - C_s$), où C_h : concentration du fluide en phase homogène et C_s : concentration à la surface externe du catalyseur.

b- Diffusion intragranulaire :

Cette diffusion a lieu dans les pores du catalyseur. Elle permet aux molécules de réactif d'accéder à la surface interne. Elle peut se dérouler suivant plusieurs mécanismes selon la dimension des pores du catalyseur : diffusion moléculaire ou diffusion de KNUDSEN si le diamètre moyen des pores est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des molécules [22].

2- L'adsorption des réactifs :

Lorsque les réactifs arrivent au voisinage de la surface du catalyseur, ils réagissent avec la surface catalytique en s'adsorbant pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives. Ces espèces réactives réagissent entre elles suivant un processus réactionnel énergiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas d'une simple activation thermique. Le processus d'adsorption se déroule en deux étapes adsorption physique et adsorption chimique [29] :

a – Adsorption physique :

Les forces mises en jeu pour attirer les molécules vers la surface du catalyseur sont de type de Vander- Waals, elles se caractérisent par une chaleur d'adsorption plus faible.

b- Adsorption chimique :

Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, des liaisons covalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique.

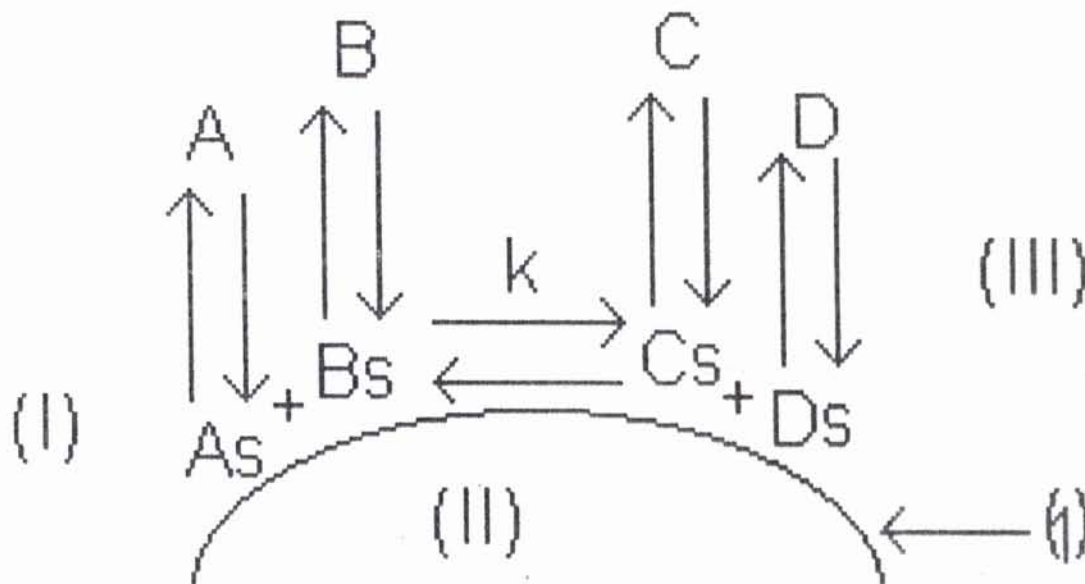
3- La transformation des espèces adsorbées :

Les atomes adsorbés à la surface du catalyseur ne restent pas figés à la surface. Si la température devient suffisante, ils activent en acquérant une certaine mobilité à la surface et la réaction chimique se déroule.

4- Désorption des produits :

Les produits de la réaction ainsi formés doivent quitter la surface catalytique pour laisser place aux réactifs de s'adsorber. La désorption est un phénomène inverse de l'adsorption.

Fig.III.2 : Schéma du mécanisme réactionnel



(I) : surface d'un pore catalyseur.

(I) : Equilibre d'adsorption et de désorption des réactifs.

(II) : Réaction chimique en phase adsorbée.

(III) : Equilibre d'adsorption et de désorption des produits.

III -3 La cinétique de la réaction catalytique :

En catalyse hétérogène, les cinq étapes se succèdent et forment un processus bien ordonné. Prise séparément, chaque étape est caractérisée par sa propre vitesse qui peut être différente des autres, mais mises ensemble, ces étapes forment un mécanisme réactionnel ayant une seule vitesse, celle de l'étape la plus lente [30].

C'est le phénomène de limitation lorsque, par exemple, la vitesse de la réaction observée est inférieure à celle qui serait atteinte si le flux de réactif vers la surface active était suffisant. On dit qu'il y a limitation diffusionnelle [22].

On définit ainsi un facteur d'efficacité η qui représente le rapport de la vitesse réelle de la réaction et celle en absence de limitation diffusionnelle :

$$\eta = r / r^* \quad (15)$$

Où r : vitesse réelle de la réaction

r^* : vitesse sans limitation diffusionnelle.

Le module de THIELE [26], qui est un nombre adimensionnel, est une mesure de grandeur relative entre la vitesse de la réaction et la vitesse de la diffusion. Les faibles valeurs de ce module de THIELE définissent le domaine chimique alors que les valeurs élevées définissent le domaine diffusionnel ou physique [22].

$$\Phi = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{v_i \cdot l_g \cdot S}{D_e}} \quad (16)$$

où.

d_p : Diamètre de la particule solide (m)

v_i : constante de vitesse intrinsèque.

l_g : masse spécifique du solide. (gr/m^3)

D_e : coefficient de diffusion effectif dans les pores.

S : surface spécifique du solide. (m^2/gr).

Chapitre 4

Les catalyseurs du craquage catalytique

I- Historique [3] :

Les premiers catalyseurs solides utilisés pour le craquage sont des argiles naturelles type bentonite dont le constituant principal est la montmorillonite silicate d'aluminium hydraté renfermant peu de magnésie [32,33]. Traitée à l'acide pour augmenter sa stabilité thermique et extraire les impuretés qui favorisent la formation du coke et des gaz légers [13].

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

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

En 1954, un catalyseur synthétique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ avec forte teneur en alumine 25 - 30%, avec plus d'activité que le précédent. Production d'autres catalyseurs, mais les problèmes de stabilité et de sélectivité les ont fait abandonner.

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

En 1984, nouvelle génération de catalyseurs synthétiques Z.S.M.5 : nouvelle zéolithe élaborée par la Soconny Mobile Company, plus résistante thermiquement [31].

II- Mode de préparation des catalyseurs de craquage :

Les principales qualités que doit réunir la technique de fabrication d'un catalyseur sont les suivantes :

- Permettre de produire au moindre coût un catalyseur aussi actif, sélectif et stable que possible.
- Etre correctement reproductible [34].

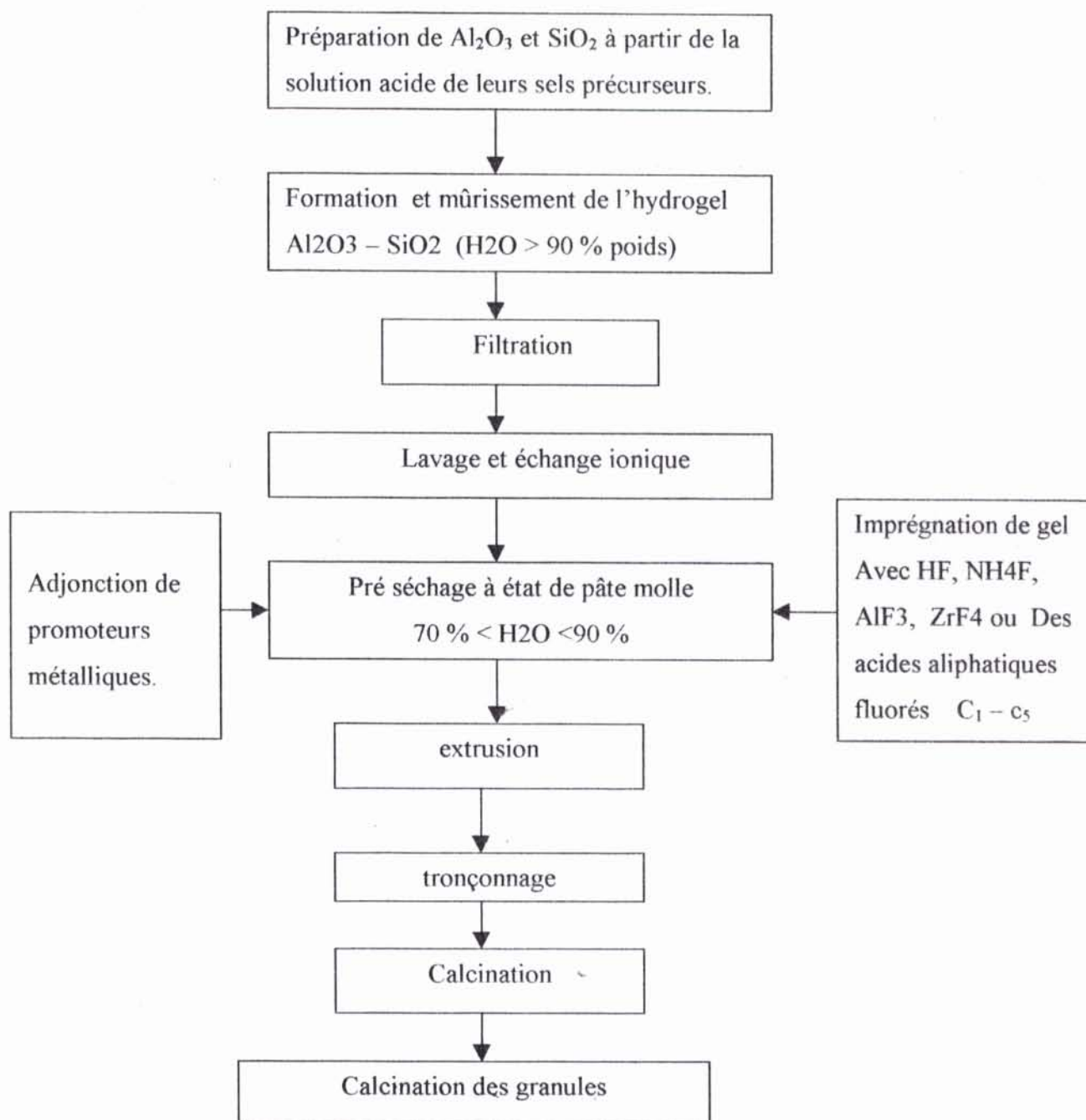
La majorité des catalyseurs industriels utilisés dans le domaine chimique et génie chimique sont constitués d'éléments métalliques divers sous forme de métal, d'oxyde ou de sulfure déposé sur un support de grande surface. Dans le craquage catalytique, les catalyseurs utilisés sont à base de silice alumine amorphe ou cristalline.

IV-2 Mode de préparation des catalyseurs du craquage.

IV-2-1 Préparation des catalyseurs conventionnels :

Les principales étapes d'opérations qui jalonnent la chaîne de fabrication sont données dans le tableau IV-1 [3].

TAB N°IV-1 principales étapes de fabrication des aluminosilicates sous formes de granules cylindriques.



La première étape a pour but de produire un hydrogel, qu'est le produit final de la polycondensation progressive, par neutralisation acido-basique d'une silice et d'une alumine hydratées, formées à partir de leurs sels précurseurs. Après mûrissement approprié de l'hydrogel et l'élimination de l'eau excédentaire par filtration, on procède alors à un échange cationique pour augmenter l'activité et la résistance du catalyseur. Ensuite, on procède à la mise en forme et séchage du catalyseur utilisé industriellement : soit sous forme de granules sphériques ou cylindriques pour le lit mobile (T.C.C.), soit en poudre pour le lit fluide (F.C.C.).

Dans la production de granules cylindriques, la pâte issue du presséchage subit une extrusion par forçage à travers une filière dans les conditions soigneusement standardisées.

Les catalyseurs pulvérisants, quant à eux, peuvent être obtenus par la technique dite d'atomisation (Spray drying). La technique consiste à injecter une pâte finement pulvérisée en gouttelettes pour produire de fines particules solides ayant un diamètre entre 60 et 700 μ m. La séparation de l'air est réalisée dans des cyclones.

La technique de production de granules sphériques consiste à pulvériser l'hydrogel dans une huile chaude. C'est la technique de coagulation en gouttes (Oil Drop). Sous l'effet de l'apport de calories, elles se coagulent, ensuite, elles se séchent tout le long de leurs descentes dans la colonne d'huile suivant les conditions opératoires. Les granules sphériques ont un diamètre entre 30 μ et 50 mm.

Après la mise en forme et un éventuel séchage complémentaire, on procède à l'activation par calcination à l'air vers 500° C.

II - 2 Préparation des catalyseurs zéolithiques du craquage :

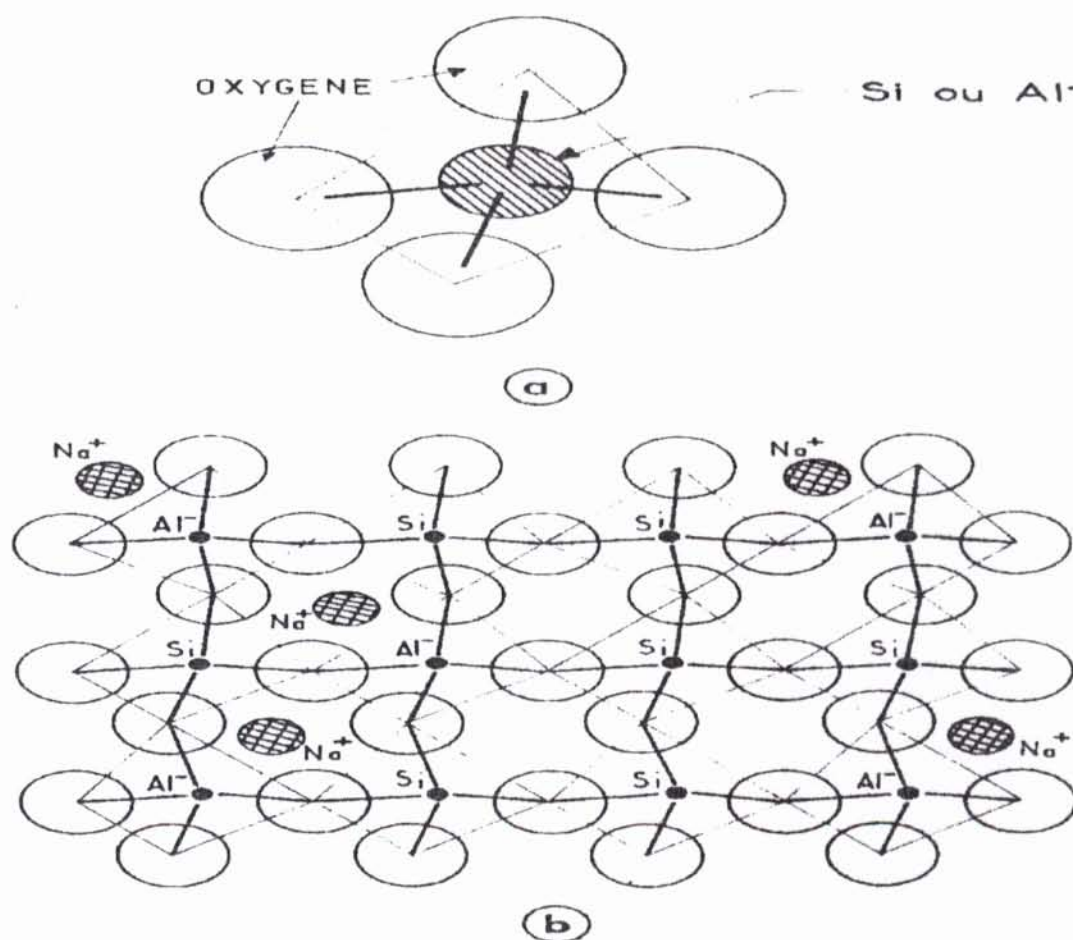
La préparation des zéolithes synthétiques, découverte par Barrer [3] et dont la mise en œuvre est réalisée par UNION CARBIDE (Division Linde), s'effectue de la même manière que les catalyseurs amorphes ou conventionnels ; généralement à partir d'une solution de silicate et d'aluminate de sodium en milieu fortement basique (Ph = 12, 13). Le mélange est chauffé à 100 à 125°C. Pendant 5 à 10 heures après refroidissement et filtration, les cristaux formés sont lavés et séchés à 150°C. Le produit obtenu est une poudre blanche finement divisée[35].

III- Description des catalyseurs du craquage catalytique :

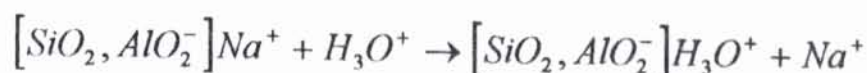
III-1 Catalyseur conventionnel :

Pour les catalyseurs conventionnels aluminosilicates, le motif structural élémentaire est tétraédrique, et porte à chacun de ses sommets un atome d'oxygène alors que la position centrale est occupée par un autre atome tétravalent qui peut être soit le silicium soit l'aluminium chargé négativement (voir schéma Fig.IV-1-a) [3]. Ces tétraèdres sont associés suivant les trois axes dimensionnels par mise en commun des atomes d'oxygène qui se trouvent ainsi chacun lié comme l'exige leur caractère bivalent à deux atomes de silicium ou d'aluminium (voir fig. IV-1-b) [3].

FIG. IV-1(a et b) : Structures chimiques des aluminosilicates.



Pour assurer la neutralité électronique de la structure, les charges négatives portées par les ions aluminium Al^- doivent, de plus, être compensées par des cations qui sont généralement des C^+ présents dans les précurseurs alcalins de l'hydrogel. Dans la pratique la forme sodique des aluminosilicates ainsi obtenus présente une activité et une sélectivité et une stabilité, les plus médiocres. Afin d'améliorer ces propriétés fondamentales d'emploi, la préparation des catalyseurs industriels comprend une étape d'échange d'ions conduite sur l'hydrogel à des PH compris entre 3,5 et 8,5 en présence d'un acide H_3O^+ d'un sel d'ammonium NH_4^+ .



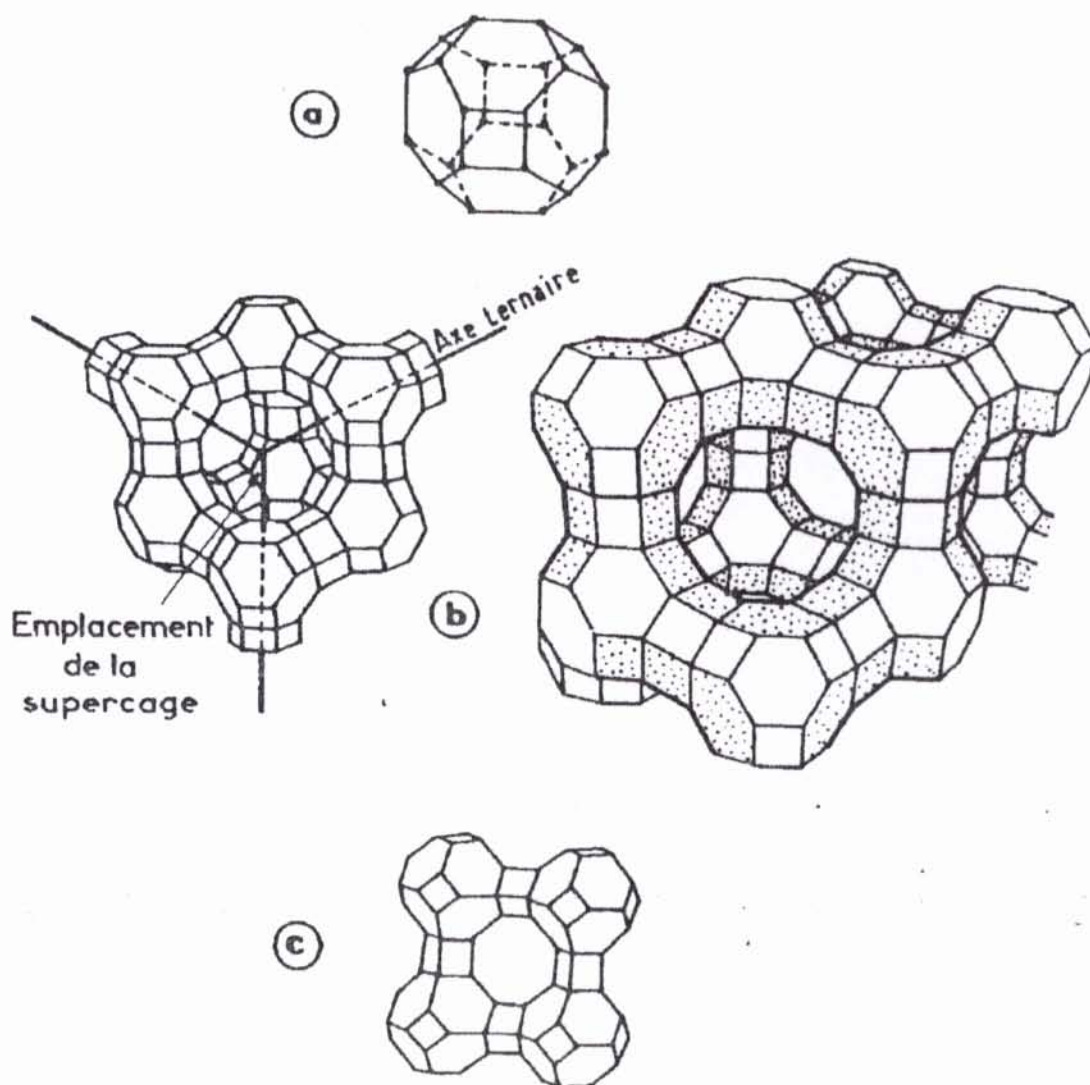
Ainsi, la teneur en sodium comptée en Na_2O peut être ramenée au-dessous de 0,25% en poids.

III-2 Catalyseurs zéolithiques :

La structure des catalyseurs zéolithiques est constituée d'une charpente de tétraèdres unis par leurs sommets et centrés sur un atome de silicium ou sur un ion d'aluminium tétravalent. Les zéolithes de nature cristalline sont, de plus caractérisés par une organisation tridimensionnelle à longue distance réalisée par répétition selon des axes privilégiés de motifs structuraux identiques. Ils sont constitués à partir de la cage sodalitique octaèdre tronquée, creuse dont la surface comprend huit (8) cycles hexagonaux à six (6) tétraèdres et six (6) cycles carrés à quatre (4) tétraèdres. Voir fig. IV.2.a [31].

L'assemblage de ces cages sodalitiques entre elles peut s'effectuer par l'intermédiaire soit des tétraèdres portés par les faces hexagonales les zéolithes X, Y. (Fig. IV .3.b) soit par ceux des faces carrées zéolithes A (fig. IV 2.c). La neutralité électronique est assurée par des cations provenant des sels précurseurs. Contrairement aux catalyseurs amorphes où l'échange unique se fait avec des ions H^+ ou ammonium. Dans le cas des zéolithes, l'échange ionique se fait avec ces mêmes ions conduit à des zéolithes qui tendent à se décomposer et à perdre leur cristallinité. Ainsi, l'échange ionique est réalisé avec des ions bivalents ($Ca^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}$) et les terres rares qui augmentent le diamètre des pores et le nombre de sites actifs [37].

FIG. IV -2 structures chimiques des zéolithes.



Un autre type de catalyseur dit de troisième génération : les tamis moléculaires de diamètre de 2 à 10 μm , qui sont composés de structures cristallines dispersées dans une matrice amorphe est mis au point par Mobil Oil [3] qui présente une stabilité thermique et une résistance mécanique supérieure et un prix de revient inférieur à celui des zéolithes.

IV- L'acidité des catalyseurs du craquage :

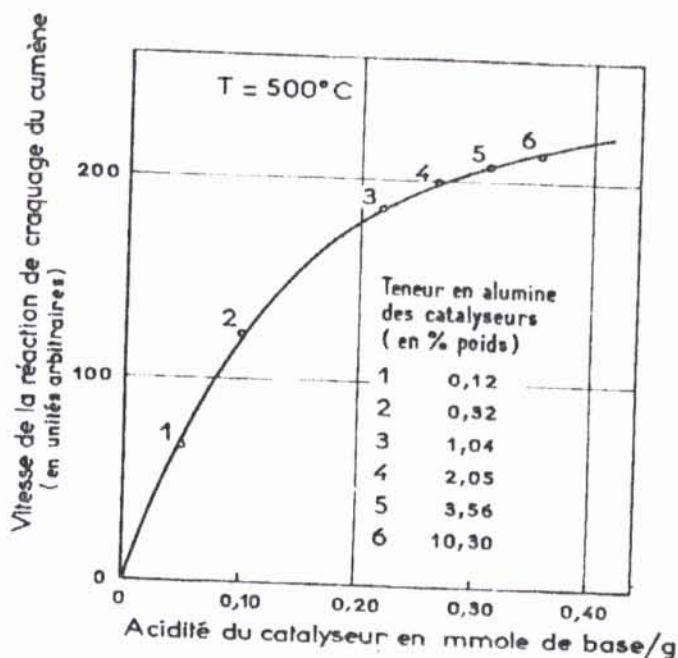
IV-1 Introduction :

La propriété acide des catalyseurs de craquage a été mise en évidence pour la première fois par GAYER en 1933 [25]. C'est ainsi que certains indicateurs appropriés solubles en phase hydrocarbonée donnent lieu, lorsqu'ils sont adsorbés sur les aluminosilicates naturels ou synthétiques en suspension à un virage de leur coloration, ainsi on peut régler le point de neutralisation. Actuellement une autre méthode de détermination de l'acidité des catalyseurs est basée sur l'affinité qu'ils présentent envers certaines bases azotées comme l'ammoniaque ou la pyridine engagées en phase gazeuse [13]. Le tableau Tab.IV-2 donne, en fonction de la teneur en alumine, l'acidité (en mol/g) du catalyseur calciné. Ainsi l'activité du catalyseur est reliée directement à l'acidité du catalyseur (fig.IV-3) [3].

TAB N° IV-2 Influence de la teneur en alumine sur l'acidité des catalyseurs synthétique conventionnels.[3]

Al ₂ O ₃ (% poids) dans le catalyseur :	0	0.12	0.32	1.04	2.05	3.56	10.3	25.1
Surface spécifique (M ² /g)	788	722	699	695	622	622	545	450
Acidité (mmole/g) du catalyseur								
Calciné à :								
200 °C	0	0.09	0.21	0.30	0.41	0.47	0.58	0.45
500 °C	0	0.05	0.10	0.22	0.26	0.31	0.35	0.32

FIG IV -3 Influences de l'acidité du catalyseur sur la vitesse de craquage.



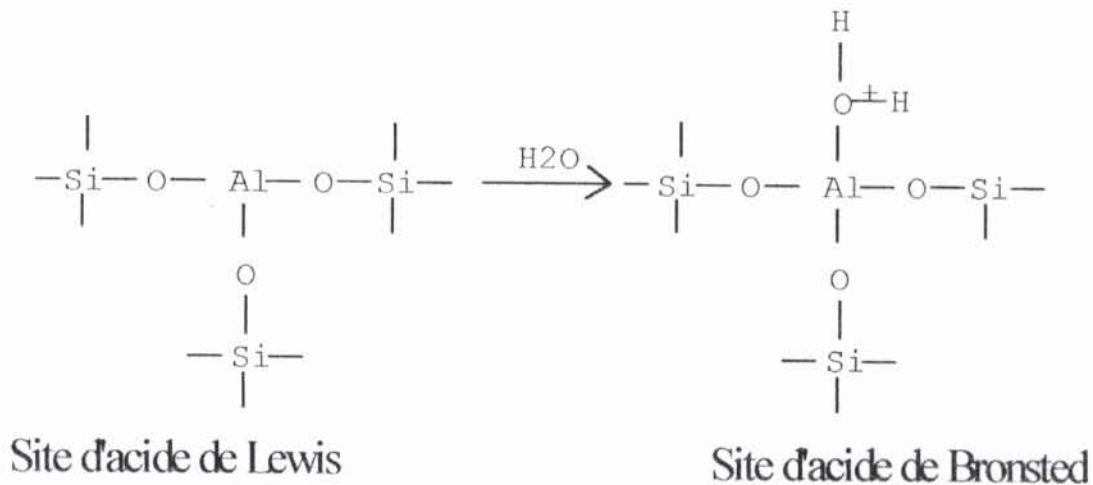
IV- 2 Nature des sites acides des catalyseurs [39,40] :

On sait qu'un composé acide peut échanger avec un substrat basique soit un proton H^+ (acide de Bronsted) soit des électrons (acides de Lewis) ; or les aluminosilicates actifs dans les réactions de craquage renferment notamment des protons qui compensent les charges négatives conférées au réseau tridimensionnel par les aluminates trivalents (fig.IV-4 -a)

En réalité, des travaux spectroscopiques récents ont montré que le motif structural élémentaire responsable de l'acidité de BRONSTED manifesté par les aluminosilicates implique plus vraisemblablement des formes cryptoniques isomères de la précédente dans laquelle l'aluminium et le silicium (fig.IV-4 -c) ou le silicium seul (fig.IV-4-c) apparaissent liés à des groupements hydroxyles acides, c'est-à-dire susceptibles de se comporter comme des donneurs d'hydrogène. Dans ce dernier cas (fig.IV-4-c), l'aluminium trivalent présente alors un défaut électronique qui est caractéristique des acides de LEWIS. Cette même acidité peut paraître aussi sous forme d'irrégularité dans l'enchaînement structural des tétraèdres élémentaires conduisant à l'existence d'atomes métalliques trivalents vicinaux.

La conjonction des effets électrocapteurs de la charge positive portée alors par l'atome de silicium et la lacune électronique de l'atome de l'aluminium (fig.IV-4-d) confère aux sites ainsi définis une acidité intense par une affinité prononcée pour des substances basiques. Parmi ces dernières figures, l'eau qui demeure dans les catalyseurs industriels à teneurs résiduelles variables. La fixation de l'eau contribue à en acidifier les hydrogènes et à transformer les sites de LEWIS en sites de BRONSTED. Voir fig.IV-6 [41].

Fig.IV-6 : Conversion d'un acide de Lewis en acide de Bronsted.



V- La texture des catalyseurs du craquage catalytique :

La catalyse hétérogène est un phénomène de surface, il ne suffit pas que le catalyseur ait une composition élémentaire requise, mais il faut encore qu'il présente une surface active disponible soit la plus grande possible

Aire spécifique : C'est la surface accessible aux réactifs par unité de masse de catalyseur.

On peut approcher la valeur de la surface par :

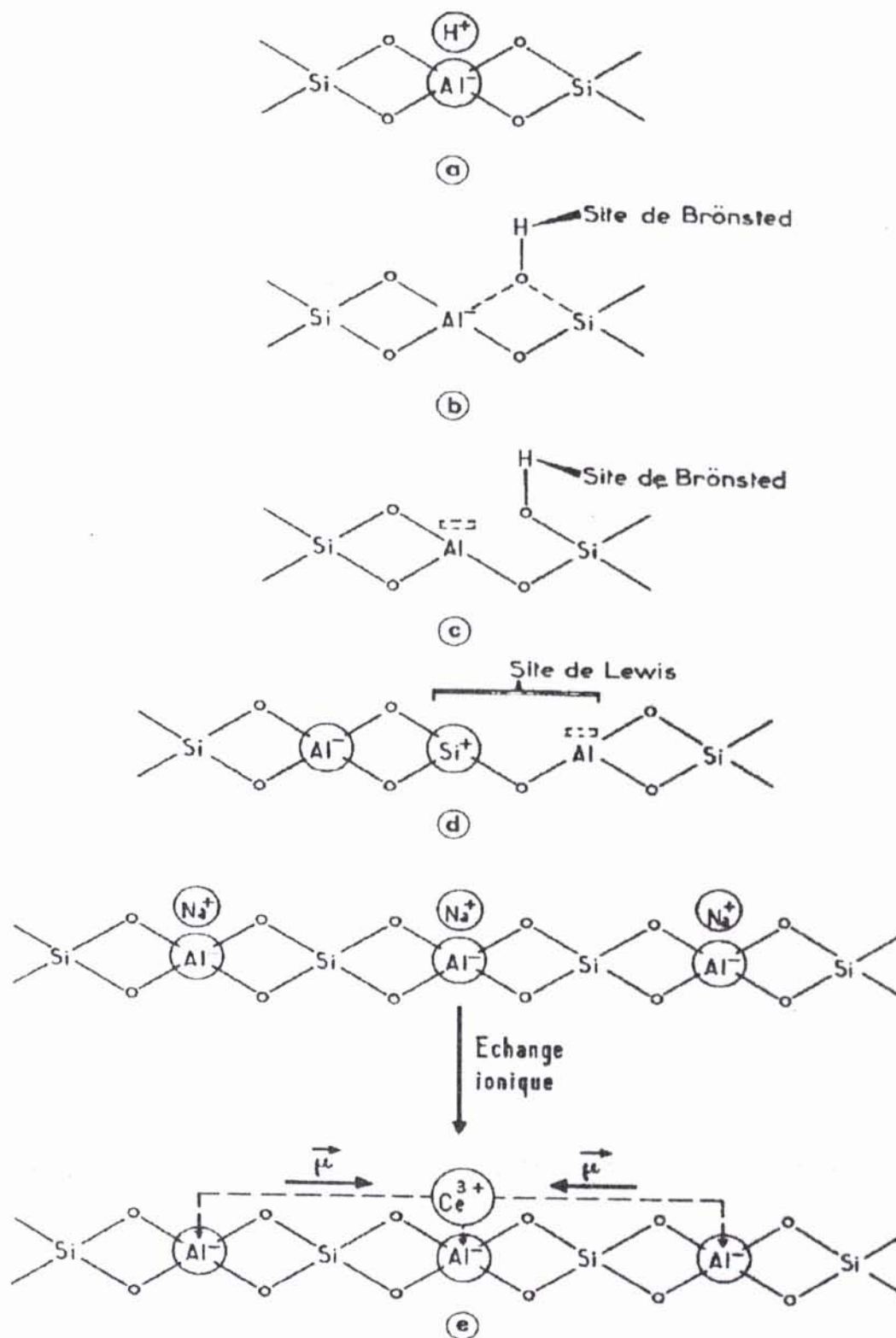
$$S = \frac{4 \cdot V}{\phi} \quad (17)$$

S : aire spécifique du catalyseur m^2/g .

V_{pt} : volume poreux total m^3/g .

ϕ : diamètre moyen des pores(m).

FIG. IV-4 Natures des sites acides superficiels dans les catalyseurs de craquage



L'application de cette formule très approximative nécessite la détermination préalable du volume poreux et le diamètre des pores.

Dans la pratique, on utilise la méthode B.E.T. (Bruneur - Emmett - Teller) basée sur l'adsorption physique. Le principe de la mesure consiste à faire adsorber sur une masse de catalyseur donné et sous vide, une quantité d'azote à 77° K sous une pression variante de 0 à la pression de la saturation [43]. La théorie de B.E.T. conduit à une équation donnant le volume du gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P telle que :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \times \frac{P}{P_0} \quad (18)$$

Où V_m est le volume adsorbé correspondant à la formation d'une monocouche (exprimé en $cm^3 gr^{-1}$ à des conditions normales de température et de pression.)

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

V_{ads} : est le volume adsorbé à une pression P (exprimé en $cm^3 gr^{-1}$ à T.P.N.).

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

Le tracé de $\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ est une droite de pente $\frac{(C-1)}{V_m \cdot C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m \cdot C}$ lesquelles conduisent à la détermination de V_m et C.

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

$$S(m^2 \cdot gr^{-1}) = \sigma \cdot N \cdot \frac{V_m}{V_M} \quad (19)$$

où :

σ : est l'aire de la section moyenne de la molécule adsorbée (exprimée en $(\text{Å})^2$)

N : nombre d' Avogadro.

V_M : volume molaire (= 22400 cm^3 à Température et Pression Normales.)

On opère généralement avec un adsorbât tel que l'azote qui a une température normale d'ébullition égale 77° K et $\sigma = 16,2$ à 77° K. $(\text{Å})^2$

Le domaine de validité de la transformée linéaire B.E.T. est limitée aux valeurs de $\frac{P}{P_0}$ allant de 0,05 à 0,35 [44].

VI - Composition chimique des catalyseurs :

L'analyse chimique d'un catalyseur donne la quantité en pourcentage en poids des différents éléments présents dans les matériaux, selon le type de réaction auquel est destiné le catalyseur ou du support du catalyseur. Certains éléments doivent, ou ne doivent en aucun cas, être présents dans ce catalyseur [45]. Les différentes méthodes utilisées pour la connaissance de la composition sont :

- L'adsorption atomique.
- Diffraction : rayon X.
- La fluorescence X.

La composition chimique des catalyseurs naturels varie selon la région de leur provenance. Pour les catalyseurs synthétiques, elle dépend des conditions opératoires de fabrication. Ainsi la composition chimique d'un catalyseur est choisie en fonction de son utilisation ultérieure.

1- catalyseur naturel :

Les argiles peuvent être utilisées comme catalyseurs à condition qu'elles soient traitées pour éliminer les composés indésirables, afin de leur conférer les qualités appropriées. En fonction de la composition à l'origine et de la composition à prévoir pour le catalyseur en utilisation, plusieurs traitements sont nécessaires :

- Activation thermique.
- Activation à l'acide.
- Activation par échange ionique.

Le tableau IV-6 donne la composition des argiles naturelles algériennes en fonction de leurs gisements de provenance [46].

Gisement Comp	MAGHNLA	MOSTA- GANEM (1)	MOSTA- GANEM (2)	SIG (1)	SIG (2)	AIN BARBAR	DJEBEL TELOUAT	TAMAZ ERT	SIDI BOUALI	DJEBEL DEBBAGH
.Chimi.										
SiO_2	69,39	55/60	65,20	77,40	58,52	78,30	0,30	71,10	98,65	46,20
Al_2O_3	14,67	19	17,27	2,69	2,65	12,4	0,2	18,6	0,18	38
Fe_2O_3	1,16	3	2,10	1,19	1,12	0,40	0,06/0,02	0,58	0,18	0,30
MgO	1,07	1-2	3,10	1,94	1,96	0,20	21/0,30	0,39	0,10	0,30
CaO	0,30	1-3	1,20	7,85	12,32	0,20	31/0,30	0,02	0,25	
Na_2O	0,50	1-3	2,15	-	-	0,20	0,30	0,22	-	-
K_2O	0,79	-	0,60	-	-	8,75	0,30	0,82	-	-
TiO_2	0,16	-	0,20	-	-	-	0,30	0,37	0,20	-
CO_2	-	-	-	0,54	9,73	-	47,70	-	-	-
H_2O	-	-	-	0,04	1,85	-	0,30	-	-	-
P.A.F	11	10-12	8,20	0,42	12	0,88	-	5,68	0,24	14

TAB : IV - 6 Composition des argiles naturelles algériennes en fonction de leurs gisements de provenance.

2- Les catalyseurs synthétiques :

La formule chimique des catalyseurs synthétiques est :



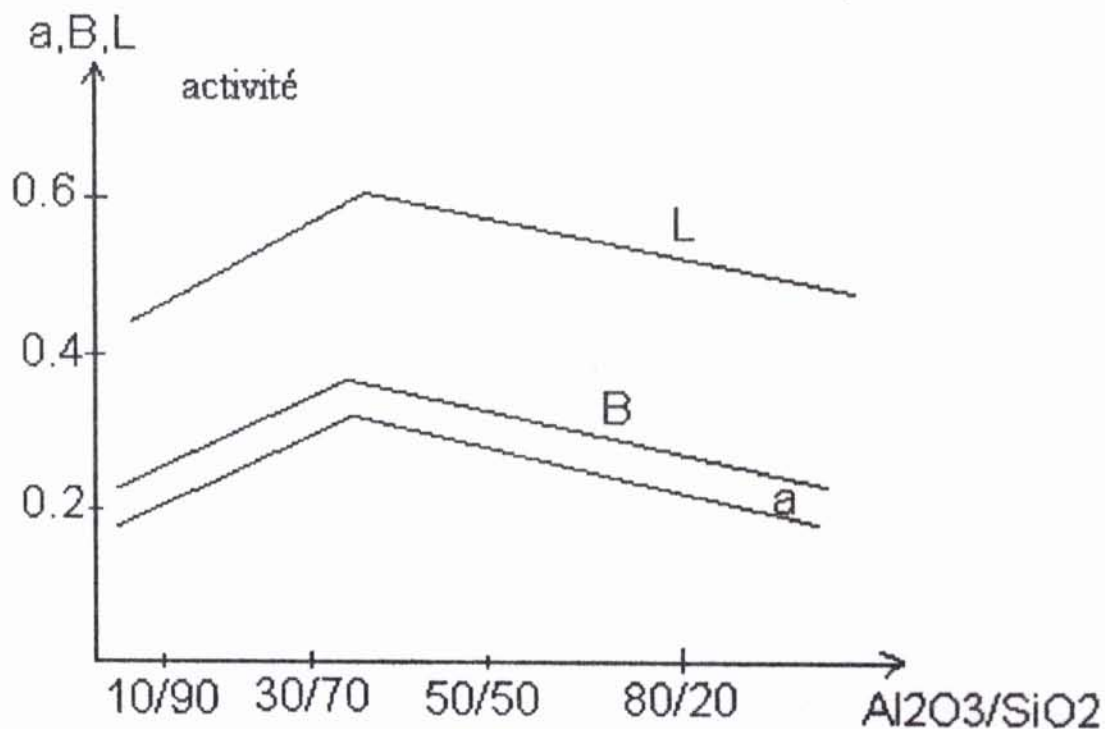
- où
- n : la valence du cation M.
 - x : rapport molaire silice/alumine.
 - y : nombre de moles H_2O .

En fonction du rapport molaire x, on distingue trois sortes de catalyseurs type zéolithes.

- Les zéolithes A avec $x \approx 2$;
- Les zéolithes X avec $2,3 \leq x \leq 3$;
- Les zéolithes Y avec $3,1 \leq x \leq 6$;

Les propriétés acides et catalytiques du catalyseur sont directement liées à la composition chimique. La fig.IV-7 représente la variation de l'activité et l'acidité de Bronsted et non protonique en fonction du rapport Al_2O_3 / SiO_2 d'après TOPCHIEVA [25].

Fig.IV-7 : Variation de l'activité et des acidités en fonction du rapport Al_2O_3/SiO_2



A = activité catalytique; B= acidité de Bronsted; L= acidité de Lewis

Le tableau IV-7 représente la composition et les caractéristiques structurales de quelques zéolithes.

Nature	composition chimique	d	Densité gr/cm ³	d.f.a.c	volume poreux cm ³ /gr
Zéolithe A	$Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$	27	1.33	4.2	0.20
Faujasite	$(Na_2, K_2, Ca)_{29,5}(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}$	235	1.31	8-10	0.35
Zéolithe X	$Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}$	264	1.31	8-10	0.36
Zéolithe Y	$Na_{56}(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}$	264	1.30	8 -10	0.35
Mordenite	$Na_8(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}$	24	1.72	4 à 5 ou 7	0.14

d.f.a.c : diamètre des fenêtres d'accès aux cavités (Å)

d : Nombres de molécules d'eau associées dans la forme hydratée.

VII - Empoisonnement et régénération du catalyseur du craquage :

1- introduction :

L'utilisation d'un catalyseur dans les procédés chimiques a pour but de réduire la température réactionnelle, ce qui se traduit par la réduction du coût énergétique du procédé et d'orienter le mécanisme réactionnel afin de favoriser la formations des produits désirés en minimisant les réactions secondaires [47]. Un catalyseur synthétique contenant 10 à 25% d'alumine possède, quand il n' a pas encore servi, une surface spécifique très grande de 600 à 800 m²/gr et un volume poreux de 0,6 à 0,8 cm³/gr [48].

Sous l'influence de la température et de la nature de la charge, ces caractéristiques diminuent rapidement [49].

2- Les différentes formes de la désactivation du catalyseur :

2-1 Le frittage : C'est la diminution de la surface spécifique du catalyseur, due à l'agglomération des grains catalytiques lorsque celui-ci fonctionne à des températures élevées[50], ce qui implique un changement des dimensions des pores.

2 - 2 L'empoisonnement : La désactivation catalytique par empoisonnement est due à la déposition par adsorption des corps chimiques sur les sites actifs. On distingue deux types d'empoisonnement [51] :

■ Empoisonnement réversible ou temporaire :

Le principal poison catalytique temporaire est le coke qu'est le produit fini des réactions secondaires d'oligomérisation, cyclisation, et élimination d'hydrogène des espèces adsorbées contenant le carbone [51]. La formation du coke se fait sur les sites actifs. En se déposant, le coke inhibe l'activité catalytique de ces sites.

■ Empoisonnement permanent ou irréversible :

C'est la déposition des métaux lourds contenus dans la charge d'alimentation, sur les sites actifs tels que le fer, le vanadium, le nickel. [52].

Le nickel favorise la formation des gaz secs au détriment des essences ; alors que le vanadium, en se déposant sur les sites actifs, détruit irréversiblement le catalyseur [8,53].

2-3 Engorgement ou bouchage des pores catalytiques :

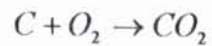
La plupart des sites actifs du catalyseur se trouvent à l'intérieur des pores, en se déposant sur ces derniers, le coke réduit la section de passage des réactifs à l'intérieur du catalyseur et le désactive [54].

3 - La régénération des catalyseurs :

La régénération de catalyseurs est nécessaire lorsque ses performances chutent à tel point que son utilisation n'est pas économique. Ainsi, le but de la régénération est de restaurer son activité et sa stabilité. La durée d'un cycle réaction - régénération pour le procédé de craquage catalytique à lit fixe est de 30 mn [55]. Lorsque le catalyseur est désactivé de manière irréversible, par exemple la déposition des métaux lourds ou du soufre sur les sites actifs, sa

régénération est impossible. Il faut donc changer la masse catalytique et procéder à des traitements de la charge en amont du catalyseur [56].

On parle de régénération lorsque le catalyseur est désactivé d'une manière réversible, par exemple, la déposition du coke sur les sites actifs. Par combustion ou oxydation, le coke quitte le catalyseur sous forme de CO_2 ou CO par les réactions suivantes :



Lorsque tout le coke formé est brûlé, le catalyseur devient actif de nouveau.

Partie
Expérimentale

Chapitre 5

Préparation et analyse des catalyseurs

V-1 Introduction

Afin d'étudier les rendements des différents produits issus des charges lourdes variées lors du craquage catalytique, nous avons élaboré plusieurs catalyseurs à base de bentonites dont le rapport silice sur alumine varie entre 4 et 6, suivant une méthode de synthèse bien définie. Les catalyseurs ainsi formulés sont utilisés dans une installation de laboratoire où le craquage des charges est réalisé en faisant varier les paramètres opératoires.

Pour étudier l'influence de la nature du catalyseur sur la répartition des produits du craquage catalytique, on a procédé à la préparation des catalyseurs de compositions chimiques différentes à partir de la bentonite algérienne issue de la région de Tizi-Ouzou, additionnée à des proportions de silice.

V-2 préparation des catalyseurs.

Mode opératoire :

- Broyage de l'argile ;
- Séparation des particules par tamisage suivant une granulométrie désiré ;
- Agitation pendant 8 heures pour éliminer les sels solubles dans l'eau ;
- Filtration ;
- Préparation des mélanges à partir de la bentonite, silice et alumine ;
- Attaque à l'acide chlorhydrique (HCl) à 20 % en masse ;
- Agitation pendant 8 heures ;
- Filtration ;
- Transformation de la pâte résultante en extrudés cylindriques de 0,8 à 1cm de largeur ;
- Séchage dans l'étuve à 120° c pendant 12 heures.

- Calcination du catalyseur obtenu dans un four à une température qui varie 700° et 800° C afin de lui conférer une bonne résistance mécanique.

Elaboration des catalyseurs :

On a préparé cinq échantillons de catalyseurs avec une variation du rapport silice sur alumine suivant les proportions données dans le tableau N° V-1

TAB N°V-1 . proportion des constituants des catalyseurs.

Catalyseur	1	2	3	4	5
Quantité de bentonite (g)	400	400	400	400	400
Quantité de silice ajoutée (g)	60	100	140	170	220

V-3 Caractérisation des catalyseurs

V-3-1 Caractérisation physico-chimique des catalyseurs :

Pour mieux évaluer les performances d'un catalyseur, il est nécessaire de connaître les caractéristiques physico-chimiques intrinsèques du solide. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des catalyseurs préparés par différentes méthodes tant physiques que chimiques qui sont :

- L'analyse chimique par fluorescence x pour déterminer la composition chimique ;
- La mesure d'acidité ;

V-3-1-1 Analyse chimique :

L'analyse chimique par fluorescence x de la bentonite traitée est donnée dans le tableau N° V-2

TAB N° V-2 analyse de la bentonite (%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Cr_2O_3	SO_3	P.A.F
55.87	18.11	6.57	0.12	2.06	3.22	0.50	2.67	0.78	0.13	0.03	2.46	7.48

P.A.F. : perte au feu.

L'analyse chimique des différents catalyseurs préparés est donnée dans le tableau N° V-3

TAB N° V-3 analyse de la composition chimique des catalyseurs préparés

composant \ catalyseur	1	2	3	4	5
SiO_2	65.42	61.33	66.8	73.39	73.09
Al_2O_3	16.62	13.62	13.45	13.02	12.23
Fe_2O_3	6.17	4.78	5.48	5.06	4.13
CaO	2.81	4.52	3.9	1.32	1.77
MgO	1.88	2.25	2.2	1.68	1.71
SO_3	1.16	0.43	0.4	0.11	0.52
K_2O	1.80	1.19	1.6	1.38	1.50
Na_2O	0.8	0.82	0.7	0.62	0.53
P.A.F	2.24	9.99	5.3	2.50	3.43
SiO_2 / Al_2O_3	≈4.00	≈4.5	≈5	≈5.5	≈6

V-3-1-2 Détermination de l'acidité des catalyseurs :

Les réactions du craquage catalytique sont des réactions de type de rupture de liaisons carbone-carbone, qui nécessite des catalyseurs dont l'activité est directement liée à l'acidité de la surface catalytique. Parmi les techniques classiques de détermination de l'acidité de surface, on a utilisé une méthode qui consiste en l'imprégnation dans un solvant organique apolaire de poudre de catalyseur avec des bases. L'utilisation comme base d'un excès d'amine de basicité bien déterminée permet de neutraliser une partie ou la totalité de l'acidité de surface. Ainsi, en fonction de l'amine utilisée, il est possible de doser les acidités de type Bronsted ou de Lewis ou les deux simultanément. Les résultats obtenus permettront de corrélérer, d'une part l'acidité de surface à la composition chimique et d'autre part à l'activité catalytique des différents catalyseurs.

Résultats et discussion :

L'acidité des catalyseurs est dosée, en suspension dans le benzène par adjonction de n-butylamine en présence d'un indicateur coloré (annexe I), elle est exprimée en milliequivalent de proton H^+ par gramme de catalyseur.

Les résultats de l'analyse sont présentés dans le tableau N° V-4 :

Catalyseur	Silice/Alumine	I_a meq H^+ /gr cat
Bentonite brute	3.0	0.157
Cat n°1	4.0	2.280
Cat n°2	4.5	2.431
Cat n°3	5.0	2.420
Cat n°4	5.5	2.400
Cat n°5	6.0	2.390

Discussion.

On constate que l'indice d'acidité croit pour les catalyseurs dont le rapport Silice/ Alumine varie entre 3 et 4,5 puis décroît pour les catalyseurs dont le rapport varie entre 4,5 et 6. la valeur maximale d'indice est donnée pour le rapport Silice /alumine égale à 4,5.

La diminution du rapport Silice/ alumine se traduit par une augmentation de la quantité d'alumine ce qui diminue la mobilité des électrons fixés (acide de lewis). La concentration des sites actifs est tellement grande qu'il y a des zones non accessibles, ce qui diminue l'indice d'acidité.

Quand ce rapport augmente la quantité d'alumine diminue et le nombre de sites diminue, et l'indice d'acidité diminue.

Chapitre 6

Préparation et analyse des charges lourdes

VI-1 Détermination des propriétés des charges lourdes :

Afin de mieux comprendre le comportement des différentes charges de craquage, il est impératif de connaître leurs propriétés physico-chimiques. Les différentes fractions lourdes du pétrole utilisées sont : le gas-oil lourd, fuel, le résidu atmosphérique ainsi que les compostages des trois fractions. Il a été procédé à différentes analyses de ces fractions. Les résultats sont portés dans le tableau suivant (Tab N°VI-1).

TAB N° VI-1 Caractérisation des charges lourdes

Caractéristiques	Gasoil lourd	Fuel	Résidu Atmosphérique
Densité à 20 °C	0.877	0.905	0.920
Viscosité à 20 °C	23.23	82.31	
Indice de réfraction	1.4919	1.5234	1.5124
Point d'aniline ° C	92.8	99.8	100.2
Point d'écoulement °C	+27	+24	+21
Indice d'acidité	0.08	1.14	
Teneur en soufre(%Pd)	0.17	0.21	0.39
Teneur en Nickel (ppm)	0.7	1.8	2.6
Poids moléculaire	284	425	296
K.U.O..P.	12.68	11.21	11.09
Indice d'iode	43.2	45.5	46.7
Point d'éclair (C°)	110	115	130
P.C.S. (K cal/Kg)	10830	10720	10707

Distillation A.S.T.M. des différentes charges :

Dans le but de savoir comment les différentes fractions participent au craquage, il nous a paru intéressant de distiller les charges en une dizaine de fractions. Les résultats sont portés dans les tableaux N°VI-2

TAB N° VI-2 distillation A.S.T.M. des charges de craquage.

Fractions %Volume	Température (°C)					
	Gas-oil lourd	Fuel Oil	Résidu atmos.	G.O./F.O 50/50	G.O/R.A. 50/50	F.O/R.A. 50/50
P.I	178	180	208	178	178	180
5	288	298	308	317.5	312	292.5
10	305	310	340	385	340	342
20	370	380	385	420	393	382
30	395	405	415	449	430	400
40	415	435	445	455	455	437
50	430	445	460	462.5	480	445
60	440	475	490	475	510	460
70	450	505	520	520	552	470
80	455	550	560	550	580	505
90	465	-	-	-	-	-
95	485	-	-	-	-	-
P.F.	500	-	-	-	-	-

Fig. VI-1: Courbes A.S.T.M. des charges lourdes

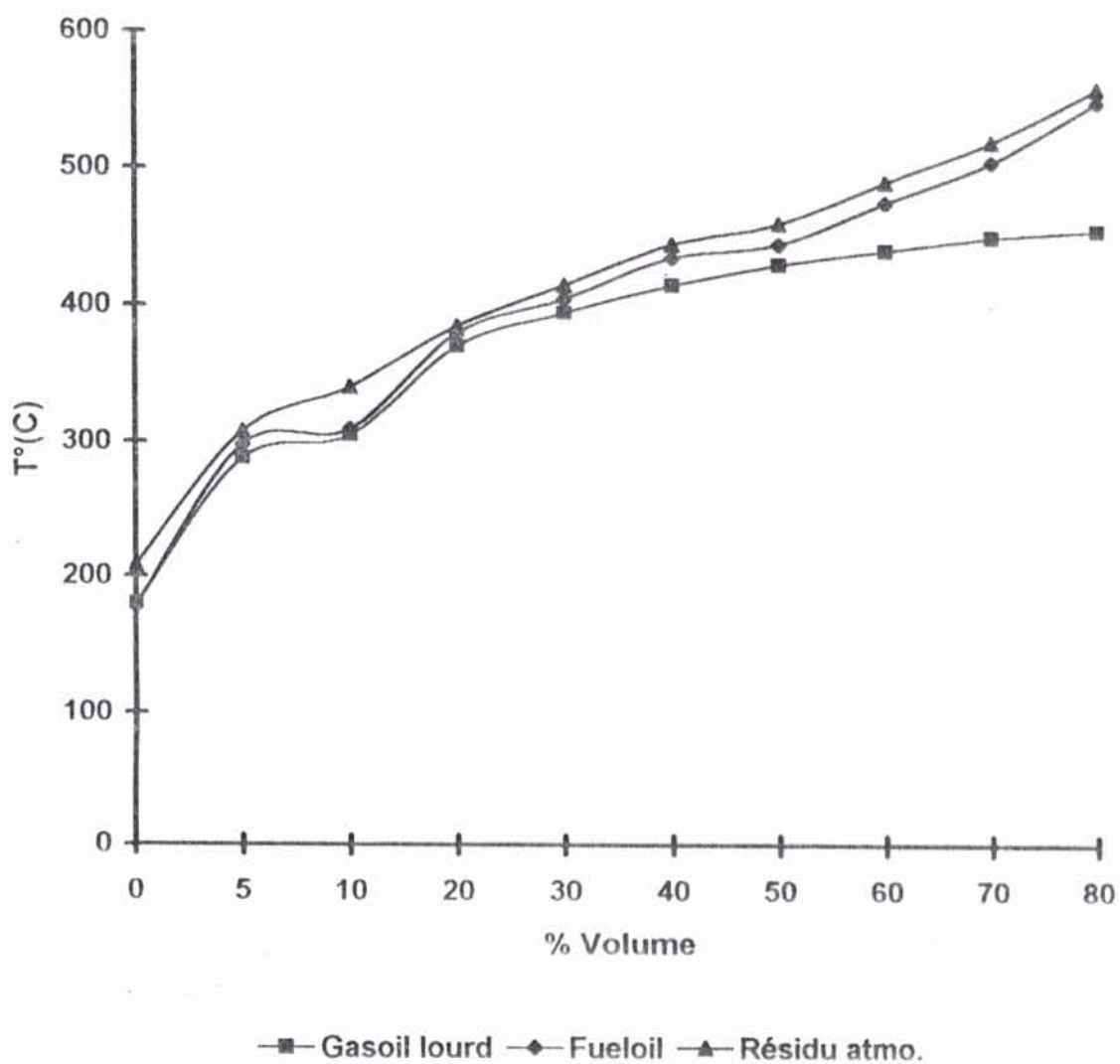
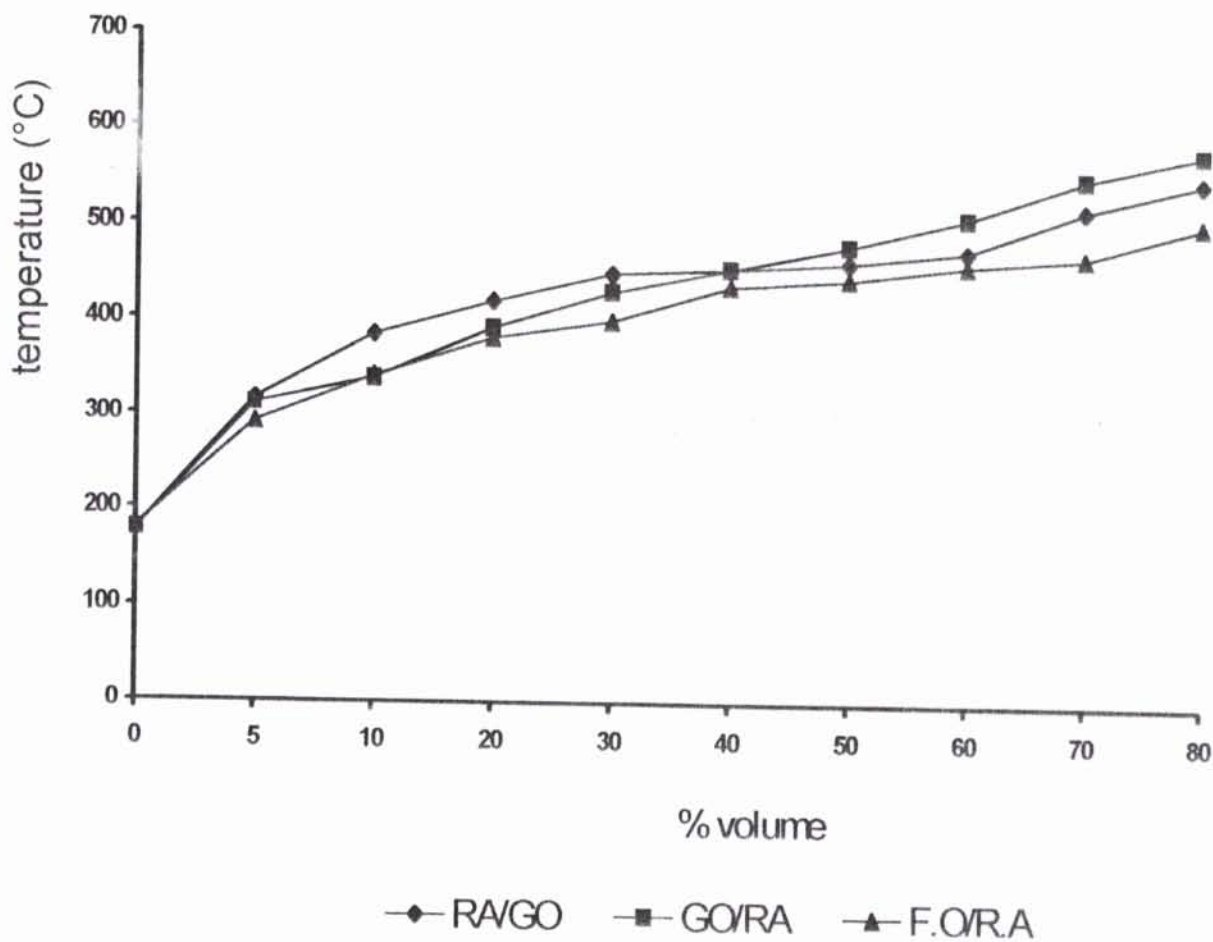


FIG.VI-2 courbes A.S.T.M. des charges compoundées



Interprétation des courbes A.S.T.M. : (Fig. VI-1 et Fig. VI-2)

L'analyse de la distillation A.S.T.M. des différentes charges utilisées dans le craquage catalytique montre que, le grand pourcentage volumique distillé est manifesté particulièrement dans l'intervalle de température 400° à 500°c. Ce qui nous a poussé à choisir les températures 450 - 480 et 500°c pour le procédé. De même pour le pourcentage volumique distillant avant 220°c et inférieur à 5%, ce qui montre que les charges étudiées peuvent donner des pourcentages en essences (P.F < 200°c) élevés.

Détermination de la composition élémentaire des différentes charges (P.O.N.A.) :

La détermination du P.O.N.A. est réalisée par la méthode G.L (N.d.M : indice de réfraction, densité, poids moléculaire). Elle utilise une corrélation entre structure élémentaire des fractions pétrolières et leurs propriétés physiques. Cette méthode est appliquée pour les fractions dont la masse molaire ne doit pas être inférieure à 200. La teneur en soufre ne dépasse pas 1%.

Le principe de la méthode (voir annexe N° III) :**1- Détermination du P.O.N.A. du Gas-oil lourd :**

$$G = \frac{M(d - 0.8513)}{d} + 23.6 - 0.01M \left(\frac{12.4N}{14} + \frac{17.5O}{16} + \frac{\Delta G_s \cdot S}{32} - \frac{2.9I}{M} \right)$$

$$L = \frac{M(n - 1.4752)}{n^2} + 4.51 + 0.01M \left(\frac{1.15N}{14} + \frac{2.03O}{16} + \frac{\Delta L_s \cdot S}{32} - \frac{0.79I}{M} \right)$$

Pour un mélange complexe les corrections sont :

$$\Delta G_s = 18, \quad \Delta L_s = 1.44$$

Les données :

$$d = 0.8776,$$

$$n = 1.4919,$$

$$M = 284,$$

$$G = \frac{284(0.8776 - 0.8513)}{0.8776} + 23.6 - 0.01 \times 284 \left(\frac{18 \times 0.21}{32} - \frac{2.9 \times 43.2}{284} \right)$$

$$G = 33.00,$$

$$L = \frac{284(1.4919 - 1.4752)}{(1.4919)^2} + 4.51 + 0.01 \times 284 \left(\frac{1.44 \times 0.21}{32} - \frac{0.79 \times 43.2}{284} \right)$$

$$L = 16.32 ;$$

D'après le monogramme (Fig. N°A-III-1 a et b, en annexe), on tire K_o, K_a

$$K_o = 1.95, \quad K_a = 0.9,$$

On calcule la teneur en aromatique - naphténiques (C_o), aromatiques (C_a), naphténiques (C_n) et paraffiniques (C_p).

$$C_o = \frac{100 \cdot X \cdot K_o}{0.0714(M + K_o + 5K_a)}$$

où

$$X = 4 + \frac{2}{K_o} = 5$$

$$C_o = \frac{100 \times 5 \times 1.95}{0.0714(284 + 1.95 + 5 \times 0.9)} = 47\%$$

$$C_a = \frac{100 \cdot X \cdot K_a}{0.0714(M + K_o + 5K_a)}$$

$$C_a = \frac{100 \times 5 \times 0.9}{0.0714(284 + 1.95 + 5 \times 0.9)} = 21.7\%$$

$$C_n = C_o - C_a = 47 - 21.7 = 25.3 \%$$

$$C_p = 100 - C_o = 100 - 47 = 53 \%$$

Détermination du P.O.N.A. du Fuel :

$$G = \frac{425(0.9051 - 0.8513)}{0.9051} + 23.6 - 0.01 \times 425 \left(\frac{18 \times 0.17}{32} - \frac{2.9 \times 45.5}{425} \right)$$

$$G = 49.8,$$

$$L = \frac{425(1.5234 - 1.4752)}{(1.5234)^2} + 4.51 + 0.01 \times 425 \left(\frac{1.44 \times 0.17}{32} - \frac{0.79 \times 1.5234}{425} \right)$$

$$L = 13.36$$

On tire K_o et K_a du monogramme :

$$K_o = 1.3, \quad K_a = 2.1$$

On calcule C_o , C_a et C_n à partir des formules suivantes :

$$C_o = \frac{100 \cdot X \cdot K_o}{0.0714(M + K_o + 5K_a)} \quad \text{avec } X = 5.54$$

$$C_o = \frac{100 \times 5.54 \times 1.3}{0.0714(425 + 2.4 + 5.2)} = 42.53\%$$

$$C_a = \frac{100 \times 5.54 \times 2.1}{0.0714(425 + 1.3 + 5 \times 2.1)} = 37.3\%$$

$$C_n = C_0 - C_a = 42.53 - 37.3 = 5.23 \%$$

$$C_p = 100 - C_0 = 100 - 42.53 = 57.47 \%$$

Le P.O.N.A. du résidu atmosphérique :

$$G = 296 \frac{(0.92 - 0.8513)}{0.92} + 23.6 - 0.01 \times 296 \left(\frac{18 \times 0.21}{32} - \frac{2.9 \times 46.7}{296} \right) = 47.71$$

$$L = \frac{296(1.5124 - 1.4752)}{(1.5124)^2} + 4.51 + 0.01 \times 296 \left(\frac{1.44 \times 0.21}{32} - \frac{0.79 \times 46.7}{296} \right) = 8.98$$

On tire K_o et K_a du monogramme :

$$K_o = 1.3, \quad K_a = 1.1$$

$$X = 4 + 2/3.1 = 4.65$$

$$C_0 = \frac{100 \times 4.65 \times 3.1}{0.0714(296 + 3.1 + 5 \times 1.1)} = 66.28\%$$

$$C_a = \frac{100 \times 4.65 \times 1.1}{0.0714(296 + 3.1 + 5 \times 1.1)} = 23.52\%$$

$$C_n = C_0 - C_a = 42.76 \%$$

$$C_p = 100 - C_0 = 100 - 66.28 = 33.72 \%$$

VI-2 Détermination des propriétés des mélanges composés.

TAB. N° VI-3 : Caractérisation des différents mélanges de charges du craquage

Mélanges Caractéristiques	Fuel / Gas-oil lourd	Gas-oil/Résidu Atmos.	Fuel / Résidu Atmos.
Masse moléculaire	341	290	350
Densité	0.8911	0.8983	0.9125
Indice de réfraction	1.5042	1.5000	1.5180
Indice d'iode	44.35	44.95	46.1
Teneur en soufre	0.29	0.30	0.19

Détermination du P.O.N.A. du mélange Gas-oil / Résidu Atmosphérique :

$$G = 290 \frac{(0.8983 - 0.8513)}{0.8983} + 23.6 - 0.01 \times 290 \left(\frac{18 \times 0.3}{32} - \frac{2.9 \times 44.9}{290} \right) = 39.58$$

$$L = \frac{290(1.5001 - 1.4752)}{(1.5001)^2} + 4.51 + 0.01 \times 290 \left(\frac{1.44 \times 0.3}{32} - \frac{0.79 \times 44.9}{290} \right) = 7.4$$

On tire K_o et K_a du monogramme :

$$K_o = 2.7, \quad K_a = 0.9$$

$$C_o = \frac{100 \times 4.7407 \times 2.7}{0.0714(290 + 2.7 + 5 \times 0.9)} = 60.32\%$$

$$C_a = \frac{100 \times 4.7407 \times 0.9}{0.0714(290 + 2.7 + 5 \times 0.9)} = 20.11\%$$

$$C_n = C_o - C_a = 40.2\%$$

$$C_p = 100 - C_o = 39.68\%$$

Détermination du P.O.N.A. du mélange Fuel / Gas-oil lourd :

$$G = 341 \frac{(0,8911 - 0,8313)}{0,8911} + 23,6 - 0,01 \times 341 \left(\frac{1,18 \times 0,29}{32} - \frac{2,9 \times 44,35}{341} \right) = 39,52$$

$$L = \frac{296(1,5048 - 1,4752)}{(1,5048)^2} + 4,51 + 0,01 \times 341 \left(\frac{1,44 \times 0,28}{32} - \frac{0,79 \times 44,35}{341} \right) = 8,66$$

On tire $K_o = 2,2$, $K_a = 1,3$

$X = 4,9$

$$C_o = \frac{100 \times 4,9 \times 2,2}{0,0714(341 + 2,2 + 5 \times 1,3)} = 43,17\%$$

$$C_a = 25,51\%$$

$$C_n = C_o - C_a = 17,66\%$$

$$C_p = 100 - C_o = 100 - 42,17 = 56,83\%$$

Détermination du P.O.N.A. du mélange Résidu - Fuel :

$$G = 350 \frac{(0,9125 - 0,8513)}{0,9125} + 23,6 - 0,01 \times 350 \left(\frac{1,8 \times 0,19}{32} - \frac{2,9 \times 46,1}{350} \right) = 48,64$$

$$L = \frac{350(1,5180 - 1,4752)}{(1,5180)^2} + 4,51 + 0,01 \times 350 \left(\frac{1,44 \times 0,19}{32} - \frac{0,79 \times 46,10}{350} \right) = 10,68$$

On tire $K_o = 2,6$, $K_a = 1,6$

$$C_o = 48,17\%$$

$$C_a = 29,64\%$$

$$C_n = C_o - C_a = 18,53\%$$

$$C_p = 51,83\%$$

Tab. VI-4 : Résultats du calcul du P.O.N.A. des charges du craquage

Charge	% Paraffine	% Naphtène	% Aromatique
Gasoil lourd	53	25.3	21.7
Fuel - oil	57.47	5.23	37.3
Résidu atmosphérique	33.72	42.76	23.52
Gasoil - Fuel oil	56.83	17.66	25.51
Résidu - Gasoil	39.68	40.2	20.11
Résidu - Fuel oil	51.83	18.53	29.64

On constate que les charges Fuel-oil et gasoil lourd ont un pourcentage élevé en paraffine, alors que le résidu atmosphérique est beaucoup plus naphténiqne . Les mélanges Fuel-oil - résidu et Fuel-oil - gasoil ont plus de paraffines. Par contre, le mélange résidu atmosphérique - Gasoil est beaucoup plus naphténiqne.

Les charges dont le pourcentage des paraffines est élevé produiront plus d'isoparaffines et d'oléfines, alors que les charges à tendance naphténiqne donnent plus d'oléfines et d'aromatiques.

Chapitre 7

Description de l'installation

I- Description de l'installation:

La transformation des hydrocarbures est réalisée en phase gazeuse en régime permanent pour les différentes charges à craquer. L'installation est composée de l'appareillage suivant (voir fig. n° VII-1).

- (1) Une burette d'alimentation de la charge avec un système de préchauffage de la charge à l'aide d'une résistance électrique.
- (2) Un four tubulaire où on place le réacteur avec un régulateur de température.
- (3) Un réacteur constitué de tube en quartz de 3 cm de diamètre extérieur et de 2.6 mm d'épaisseur, comportant à sa base une grille en quartz destinée à maintenir le catalyseur et d'une poche thermocouple.
- (4) Un garnissage en quartz.
- (5) La masse catalytique.
- (6) Condenseur réfrigérant.
- (7) Ballon de recette de produits liquides.
- (8) Un compteur à gaz.
- (9) Baudruche pour récupération d'échantillon gazeux.
- (10) Une bouteille d'azote pour l'inertage avant l'expérience.

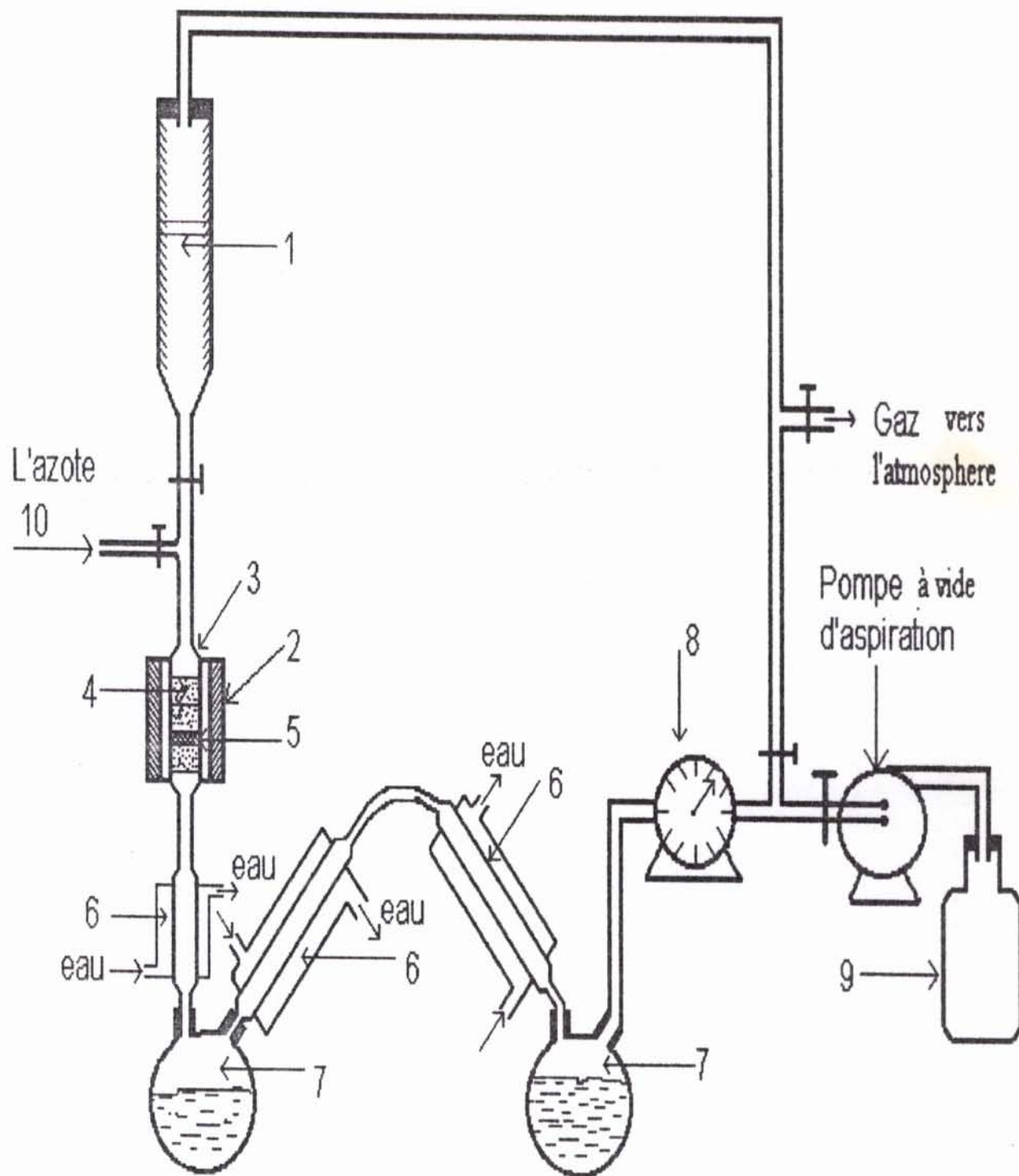


Fig. VII-1 : Schéma du dispositif expérimental.

II- Mode opératoire :

On remplit la burette d'alimentation par la charge, pesée préalablement, Après on branche le four électrique et on chauffe le réacteur, remplie de catalyseur de masse connue, mis entre deux couches de garnissage en quartz, pendant 20 mn à une température de 120° C pour éliminer l'humidité absorbée par ce dernier. Par l'intermédiaire d'une vanne à trois voies « t » on relie la burette d'alimentation en réacteur et à la bouteille d'azote. Après avoir vérifié l'étanchéité de l'installation, on fait l'inertage à l'azote afin d'éliminer toute trace d'air dans le réacteur.

Après avoir fixé la température dans le réacteur à l'aide d'un régulateur automatique, on envoie la charge à travers le réacteur avec un débit choisi afin d'obtenir une P.P.H voulue.

A la sortie de réacteur, les produits du craquage sont refroidis dans des condenseurs réfrigérants, la partie liquide est récupérée dans des ballons recettes et les gaz incondensables passent par un compteur à gaz pour être ensuite récupérés dans des boudruches à gaz pour analyse.

Le produit liquide obtenu est pesé. On procède, ensuite à une simple distillation atmosphérique qui permet d'obtenir la fraction essence totale (PI - 220° C), qui est finalement analysée.

Après être pesé, le catalyseur est remis dans le réacteur pour être régénéré à une température de 600 °C. Les différentes masses (charge, distillat, coke, essence) ainsi déterminées serviront à établir le bilan matière.

II-1/ Conditions opératoires :

Les conditions opératoires choisies, à savoir, température, vitesse spatiale (ou temps de contact) ont été inspirées de la bibliographie et des travaux précédents

[57, 58, 59].

a- Température :

La température est l'un des agents activants du craquage catalytique. Nous avons choisi trois températures : 450, 480 et 500 °C, qui sont utilisées dans les procédés industriels [13].

b- La vitesse spatiale :

La vitesse spatiale est définie comme étant le rapport du débit horaire de la charge sur le volume du catalyseur.

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

On utilise souvent P.P.H : débit massique de la charge sur la masse du catalyseur.

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

avec :

$$PPH = \frac{VVH * \rho(\text{charge})}{\rho(\text{catalyseur})}$$

ρ : masse volumique.

Pour mieux voir l'influence de la P.P.H sur la conversion, nous avons utilisé des valeurs égales à 0.36, 1.33, et 2 hr⁻¹ [62].

III- Etude comparative des différents catalyseurs :

Afin de comparer les capacités de nos différents catalyseurs, nous avons été amenés à évaluer les grandeurs suivantes :

- Le taux de conversion.
- La sélectivité en produits.
- Le rendement en produits

a/ Le taux de conversion :

Le taux de conversion d'un hydrocarbure est défini comme étant le rapport entre la quantité ayant réagi sur la quantité introduite, multiplié par un facteur 100 tel quel :

$$T_c = \frac{\text{Quantité transformée}}{\text{Quantité introduite}} * 100$$

La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) nous donne directement la composition massique des produits n'ayant pas réagi.

Le taux de conversion se traduit directement par la relation suivante :

$$T_c = C_o - C_i$$

avec :

C_o : % massique initial de l'hydrocarbure introduit.

C_i : % massique final du produit, n'ayant pas réagi.

b- Le rendement en produits :

Le rendement en produit i est défini comme étant le rapport entre la quantité de produit i formée, sur la quantité introduite.

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

Chapitre 8

Etude de l'effet des variables opératoires sur les rendements en produits obtenus par craquage catalytique des coupes lourdes.

VII-1 Introduction :

Dans cette partie nous étudions l'influence des variables sur les rendements en produits.

- Les variables opératoires :
 - la vitesse spatiale : $V.V.H. (1/hr) = 1 ; 1.33 ; 1.66.$
 - La température $T (c^{\circ}) : 450 ; 480 ; 500.$
 - La nature du catalyseur qui est caractérisée par le rapport silice sur alumine = $4 ; 4.5 ; 5 ; 5.5 ; 6.$
- Les différentes charges craquées sont : Gasoil lourd, fuel oil , résidu atmosphérique, mélange gasoil lourd - fuel, mélange résidu atmosphérique - gaz oil lourd, mélange fuel - résidu atmosphérique ; les mélanges étant de 50/50 en masse.
- Le calcul des rendements :

Les rendements sont déterminés par rapport à 100 gr de charge.

VIII-2 Etude de l'effet de la nature de catalyseur sur les rendements des produits de craquage.

Conditions opératoires :

Température T = 480 ° C.

Pression P = 1 atm.

Vitesse spatiale V.V.H. = 1.33.

- Nature de la charge : Gasoil lourd.

TAB N° VIII-1:

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	rendement Gaz	rendement distillat	rendement essence	rendement coke	rendement fraction lourde	taux de conversion
4	26.0	70.0	25.5	4.0	44.5	55.5
4.5	20.0	76.0	27.2	4.0	48.8	51.2
5	23.0	74.0	26.5	3.0	47.5	52.5
5.5	24.0	72.5	25.0	3.5	47.5	52.5
6	25.5	69.0	24.0	5.5	45.0	55.0

- Nature de la charge : Fuel oil

TAB N° VIII-2:

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	rendement Gaz	rendement distillat	rendement essence	rendement coke	rendement fraction lourde	taux de conversion
4	24.7	70.0	28.19	5.3	41.81	58.19
4.5	26.10	70.7	34.68	3.2	36.02	63.98
5	22.3	73.2	25.48	4.5	47.72	52.28
5.5	17.8	75.2	19.2	6.0	56.0	44.0
6	20.0	72.0	16.69	8.0	55.31	44.69

- Nature de la charge : Résidu atmosphérique.

TAB N° VIII -3:

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	rendement Gaz	rendement distillat	rendement essence	rendement coke	rendement fraction lourde	taux de conversion
4	28	67.0	28.0	5.0	39.0	61
4.5	23.5	69.5	37.74	7.0	31.76	68.2
5	24.0	68.0	31.0	8.0	37.0	63.0
5.5	22.5	70.0	29.0	7.5	41	59.0
6	21	72.5	26.0	6.5	46.5	53.5

- Nature de la charge : Mélange gasoil lourd - fuel oil .

TAB N° VIII-4 :

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	rendement Gaz	rendement distillat	rendement essence	rendement coke	rendement fraction lourde	taux de conversion
4	9.0	81.3	37.1	9.7	42.2	55.8
4.5	10.5	82.2	39.5	7.3	42.7	57.3
5	12	82.0	36.4	6.0	45.6	54.4
5.5	13.4	81.5	34.0	5.1	47.5	52.4
6	11	80	30.0	10.0	50	50

- Nature de la charge : Mélange gasoil lourd - résidu atmosphérique.

TAB N° VIII-5 :

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	rendement Gaz	rendement distillat	rendement essence	rendement coke	rendement fraction lourde	taux de conversion
4	11	84.5	50.5	4.5	34.0	66
4.5	15	82.0	57.24	3.0	24.76	75.25
5	10	85.0	44.7	5.0	40.3	59.7
5.5	11.3	82.3	40.5	6.4	41.8	58.2
6	12.5	80.0	30.6	7.5	49.4	50.6

- Nature de la charge : mélange Fuel oil - résidu atmosphérique.

TAB N°VIII-6 :

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	rendement Gaz	rendement distillat	rendement essence	rendement coke	rendement fraction lourde	taux de conversion
4	17.0	78.5	51.0	4.5	27.5	72.5
4.5	15.0	82.0	55.6	3.0	26.4	73.6
5	13.5	81.5	49.0	5.0	32.5	67.5
5.5	14.5	79.0	45.0	6.5	34.0	66.0
6	16.0	75.0	39.0	9.5	36.0	64.0

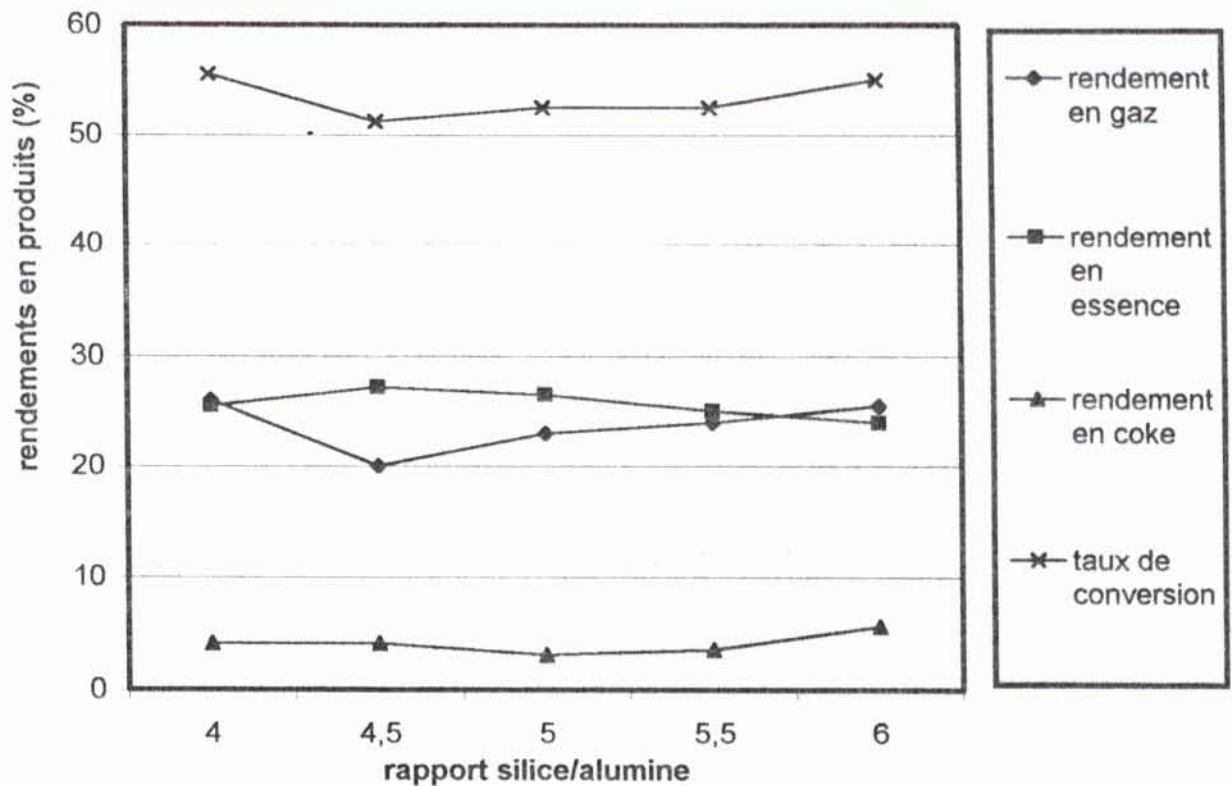


Fig N° VIII.1 effet du rapport silice/alumine sur les rendements en produits (charge gaz oil lourd)

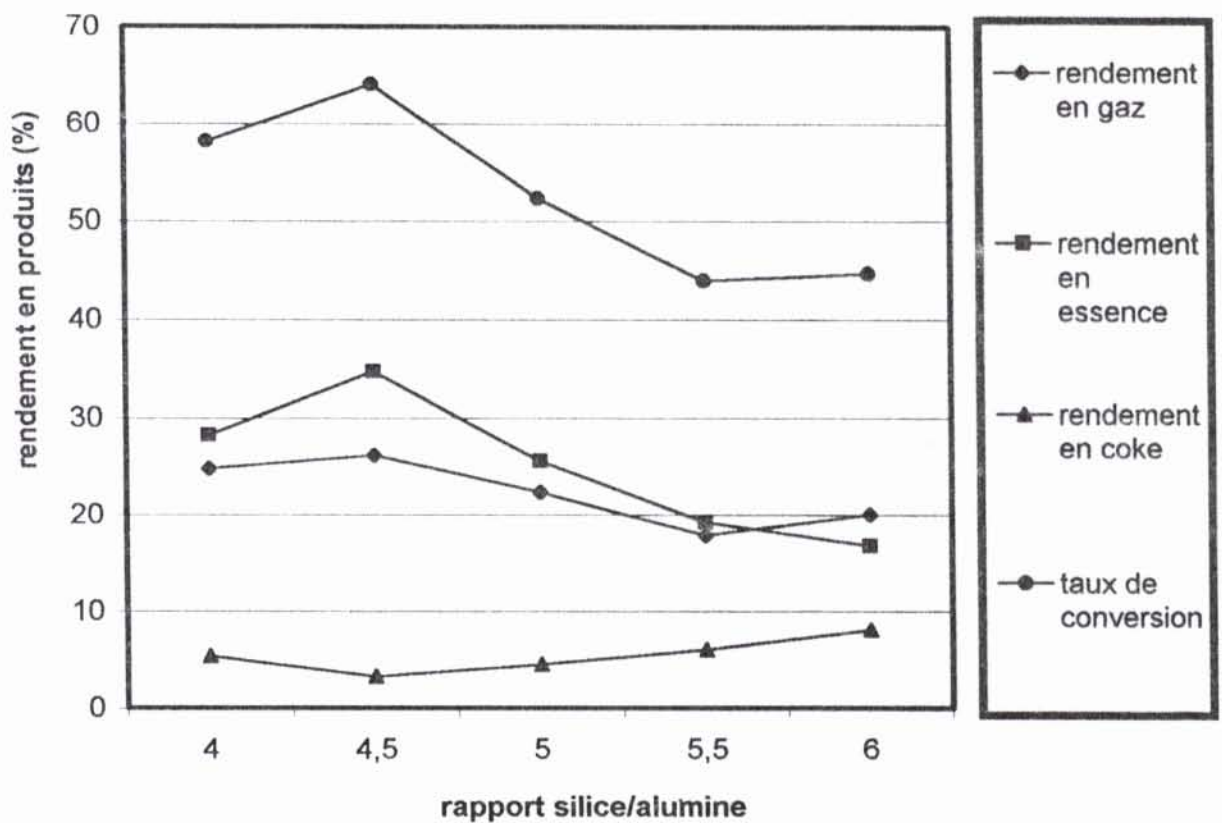


Fig N°VIII.2 effet du rapport silice/alumine sur les rendements en produits (charge: fuel oil)

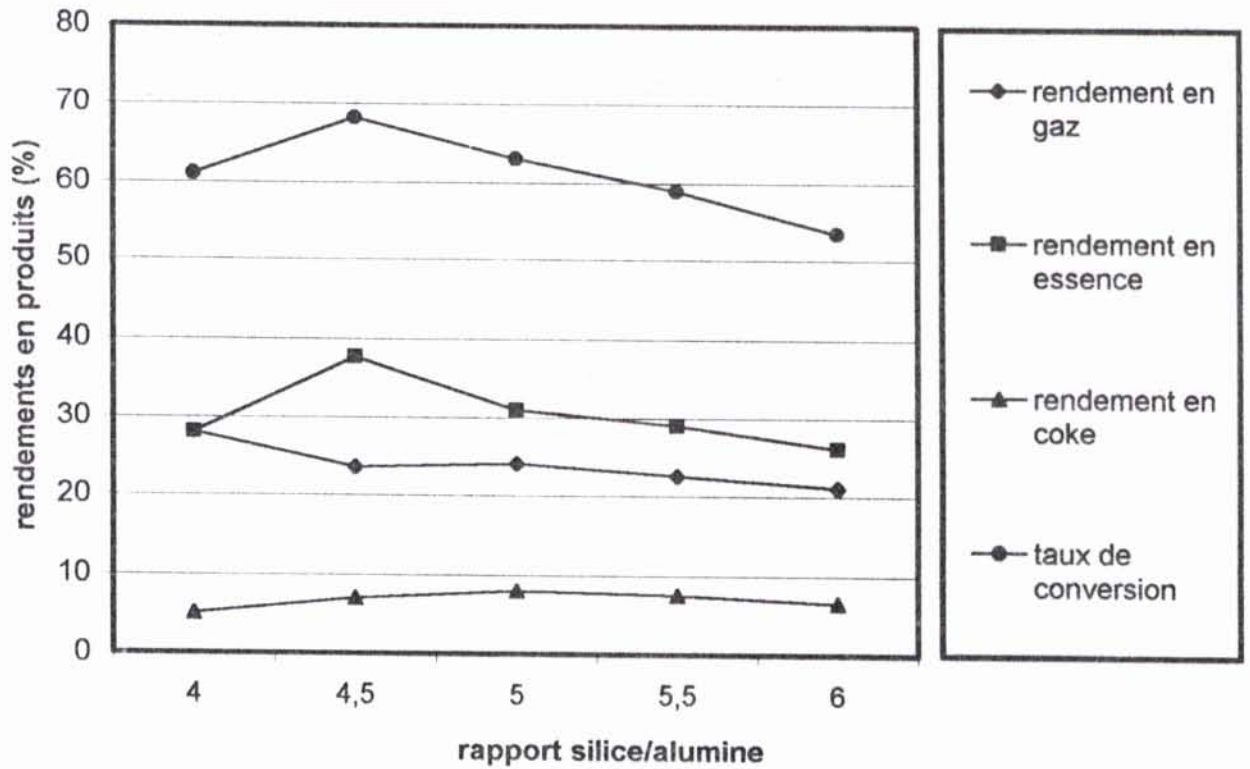


Fig N° VIII,3 effet du rapport silice/alumine sur les rendements en produits (charge residu atm)

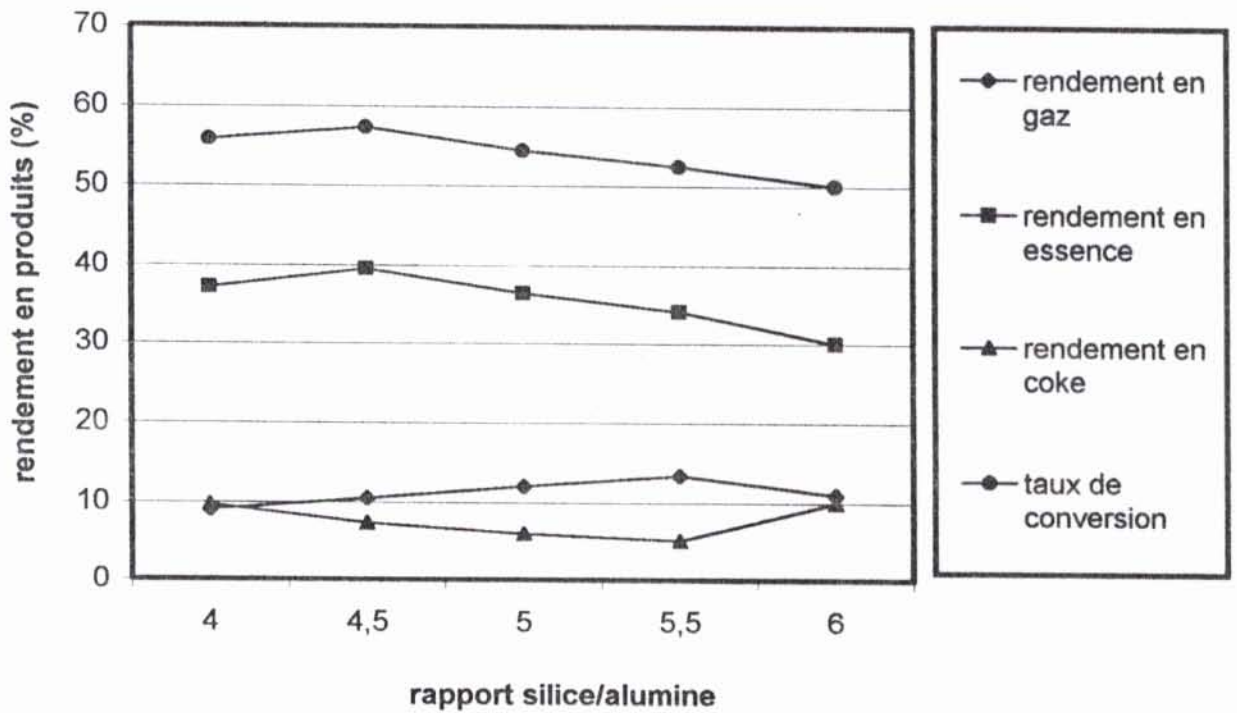


Fig N°VIII,4 effet du rapport silice /alumine sur les rendements en produits (charge melange F.O/G.L.)

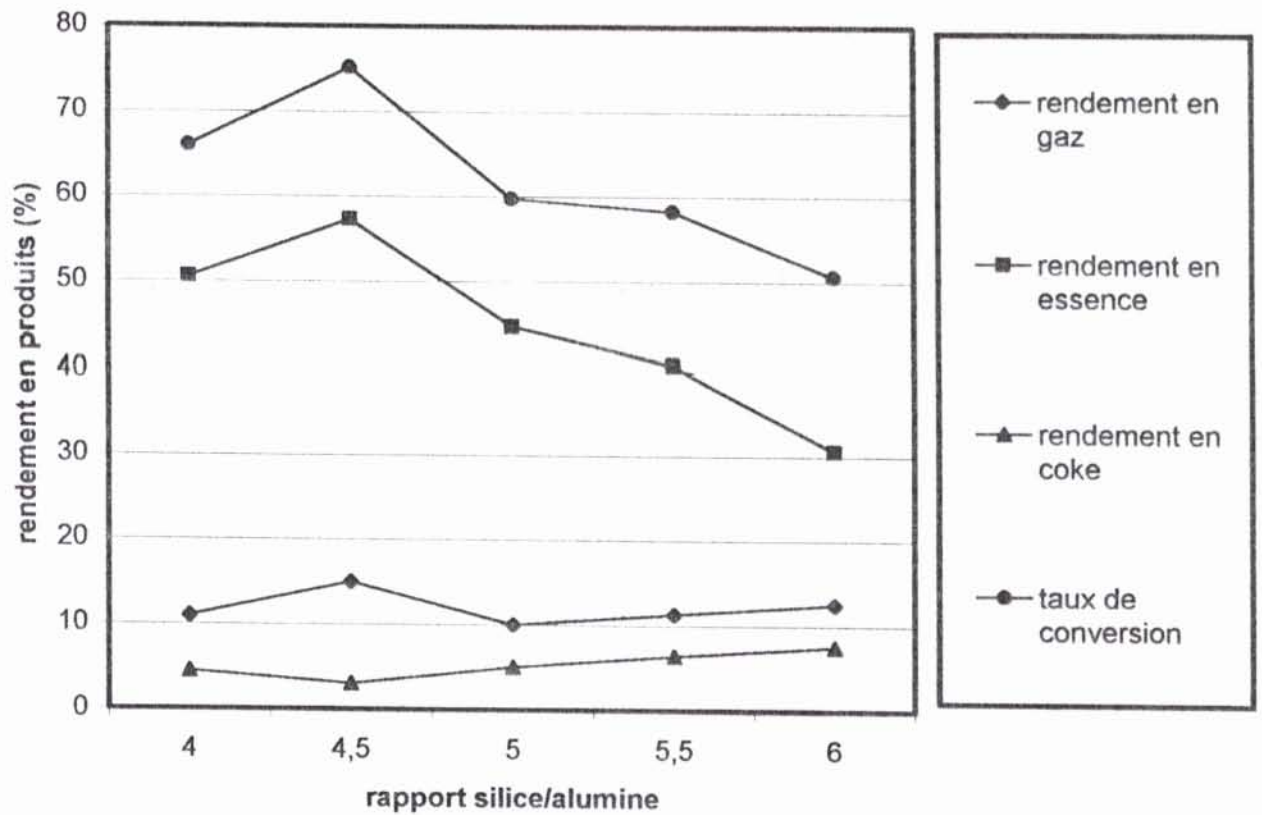


Fig N°VIII,5 effet du rapport silice/alumine sur les rendements en produits (charge: melange G.O./R.A.)

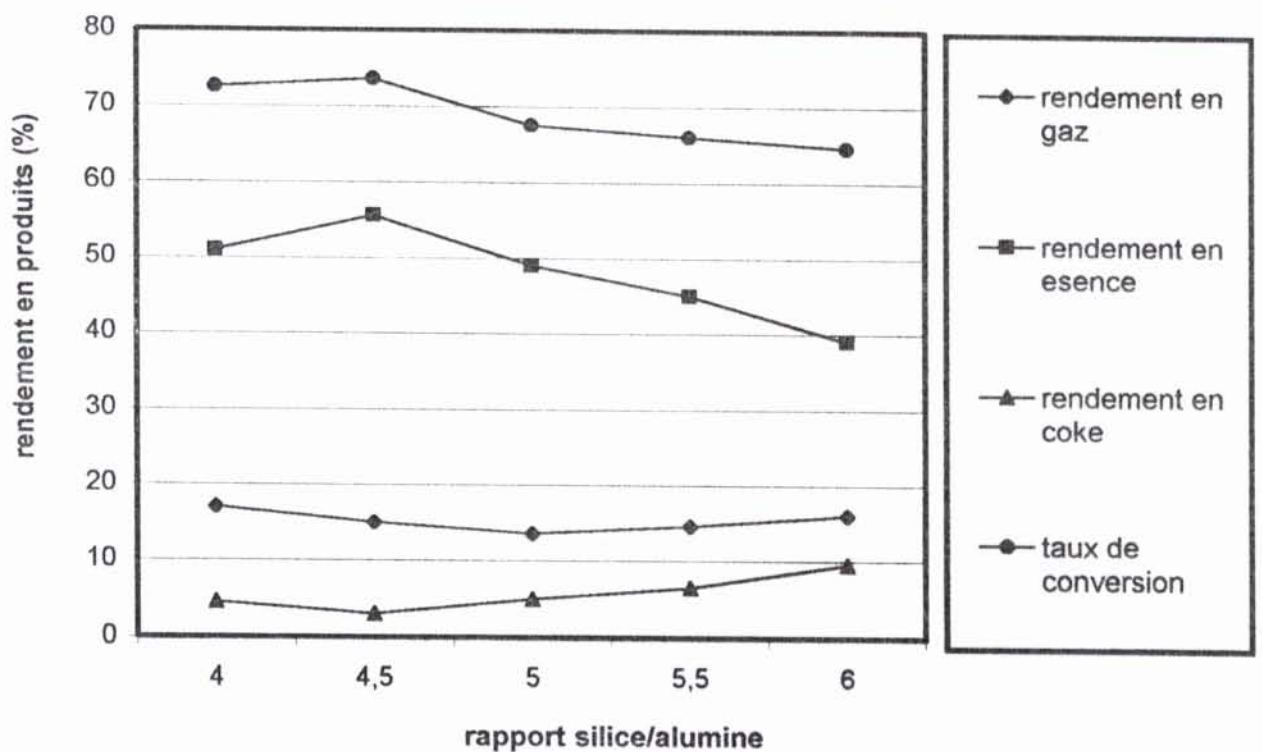


Fig N°VIII,6 effet du rapport silice /alumine sur les renements en produits (charge:F.O./R.A.)

Constatation et interprétation des résultats :

On constate que le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 4.5$ donne une meilleure conversion pour toutes les charges sauf pour la charge gasoil lourd, dont la meilleure conversion est donnée par le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 4$.

Le plus grand rendement en gaz est donné par le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 4.5$ pour les charges : Gasoil lourd, résidu atmosphérique et la charge compoundée Fuel oil - résidu atmosphérique alors que le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5$ donne un plus grand rendement en gaz pour la charge compoundée gasoil lourd - fuel oil.

Le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 4.5$ donne un faible rendement en coke pour les charges fuel oil - résidu atmosphérique, le mélange gasoil lourd - résidu atmosphérique et le mélange fuel - résidu atmosphérique.

Le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ donne un faible rendement en coke pour la charge gasoil lourd.

Le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ donne un faible rendement en coke pour la charge résidu atmosphérique.

Le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5$ donne un faible rendement en coke pour la charge compoundée fuel oil - gasoil lourd.

Enfin, on constate que le rendement en essence est de loin le meilleur pour toutes les charges pour le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 4,5$.

VIII-3 Etude de l'effet de la V.V.H. sur les rendements obtenus :

- Catalyseur : $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 4.5$
- Température $T = 480^\circ \text{C}$
- Pression $P = 1 \text{ atm}$

- Nature de la charge : Gasoil lourd.

TAB N° VIII-7:

VVH(1/hr)	rendement gaz	rendement distillat	rendement essence	rendement coke	rendement fraction lourde	taux de conversion
1	22.0	72	26.1	6.0	45.9	54.1
1.33	20.0	76.0	27.2	4.0	48.8	51.2
1.66	18.5	78.5	26.8	3.2	51.5	48.5

- Nature de la charge : Fuel :

TAB N° VIII-8

VVH(1/hr)	rendement gaz	rendement distillat	rendement essence	rendement coke	rendement fraction lourde	taux de conversion
1	27.3	68.8	34.5	3.9	34.3	65.7
1.33	26.1	70.7	34.68	3.2	36.02	63.98
1.66	25.0	72.0	33.0	3.0	39.0	61.0

- Nature de la charge : résidu atmosphérique :

TAB N° VIII-9

VVH(1/hr)	rendement gaz	rendement distillat	rendement essence	rendement coke	rendement fraction lourde	taux de conversion
1	24.0	66.0	37.50	10	28.5	71.5
1.33	23.5	69.5	37.74	7	31.76	68.2
1.66	22.0	71.8	33.5	6.5	38.3	61.7

- Nature de la charge : mélange gasoil lourd - fuel oil.

TAB N° VIII-10 :

VVH(1/hr)	rendement gaz	rendement distillat	rendement essence	rendement coke	rendement fraction lourde	taux de conversion
1	13.0	78.3	36.4	8.7	41.9	58.1
1.33	10.5	82.2	39.5	7.3	42.7	57.3
1.66	9.5	85.0	37.3	5.8	47.7	52.3

- Nature de la charge : mélange gasoil lourd - résidu atmosphérique.

TAB N° VIII-11 :

VVH(1/hr)	rendement gaz	rendement distillat	rendement essence	rendement coke	rendement fraction lourde	taux de conversion
1	16.2	80.1	57.0	3.7	23.1	76.9
1.33	15	82	57.24	3.0	24.76	75.25
1.66	14.6	83.7	56.3	1.7	27.4	72.6

- Nature de la charge : mélange fuel oil - résidu atmosphérique.

TAB N° VIII-12:

VVH(1/hr)	rendement gaz	rendement distillat	rendement essence	rendement coke	rendement fraction lourde	taux de conversion
1	17.5	78	55.5	4.5	22.5	77.5
1.33	15	82.0	55.6	3	26.4	73.6
1.66	13.8	83.6	55	2.6	28.6	71.4

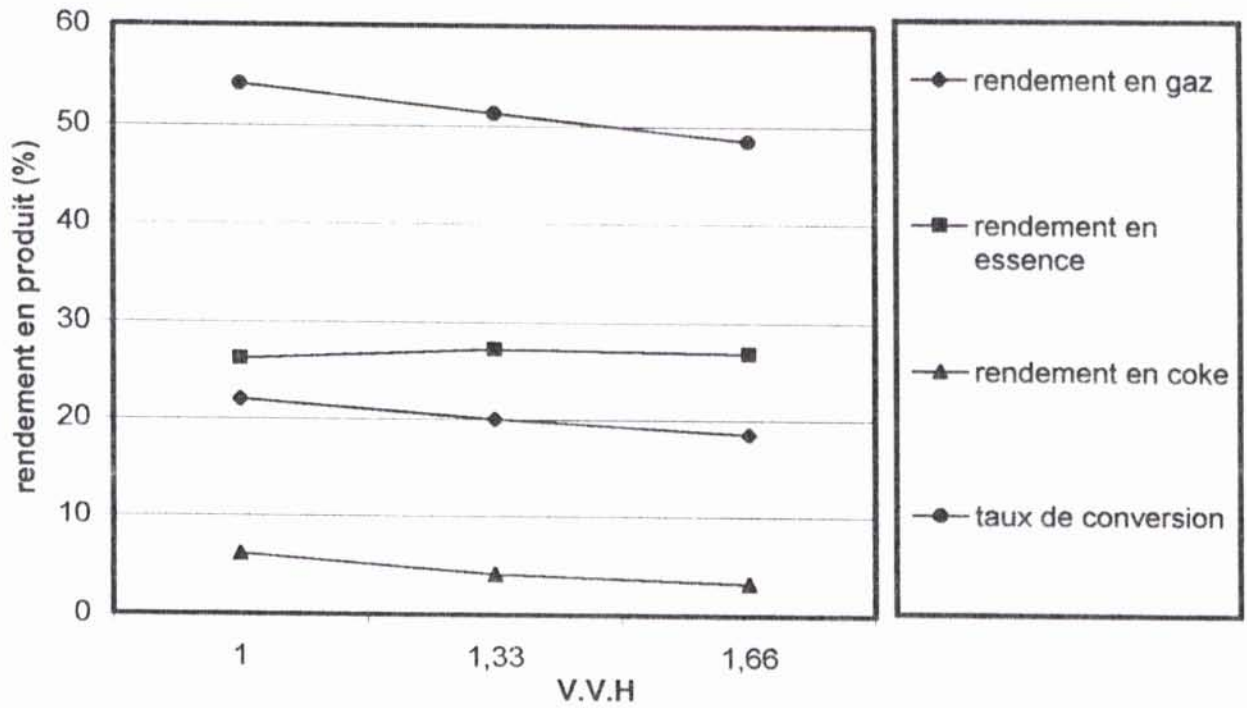


Fig N° VIII,7 effet de la V.V.H. sur les rendements en produit (charge G.O)

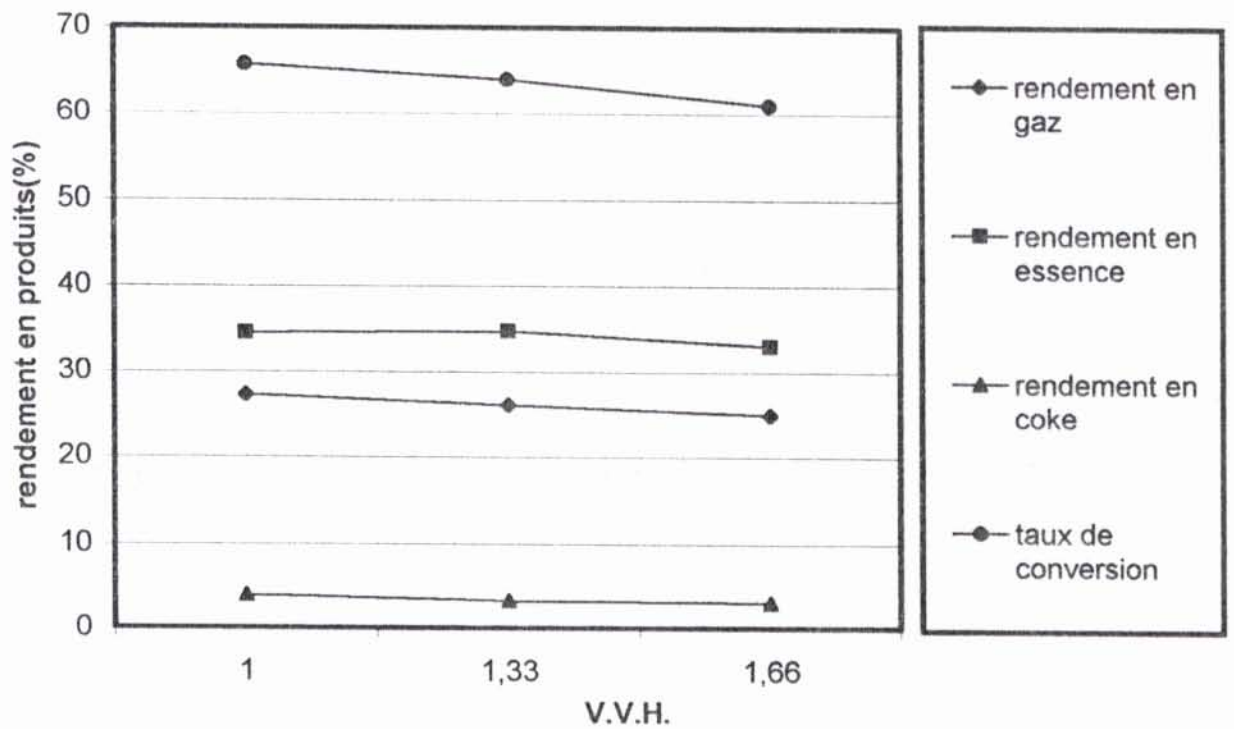


Fig N° VIII,8 effet de la V.V.H. sur les rendements en produits (charge : F.O)

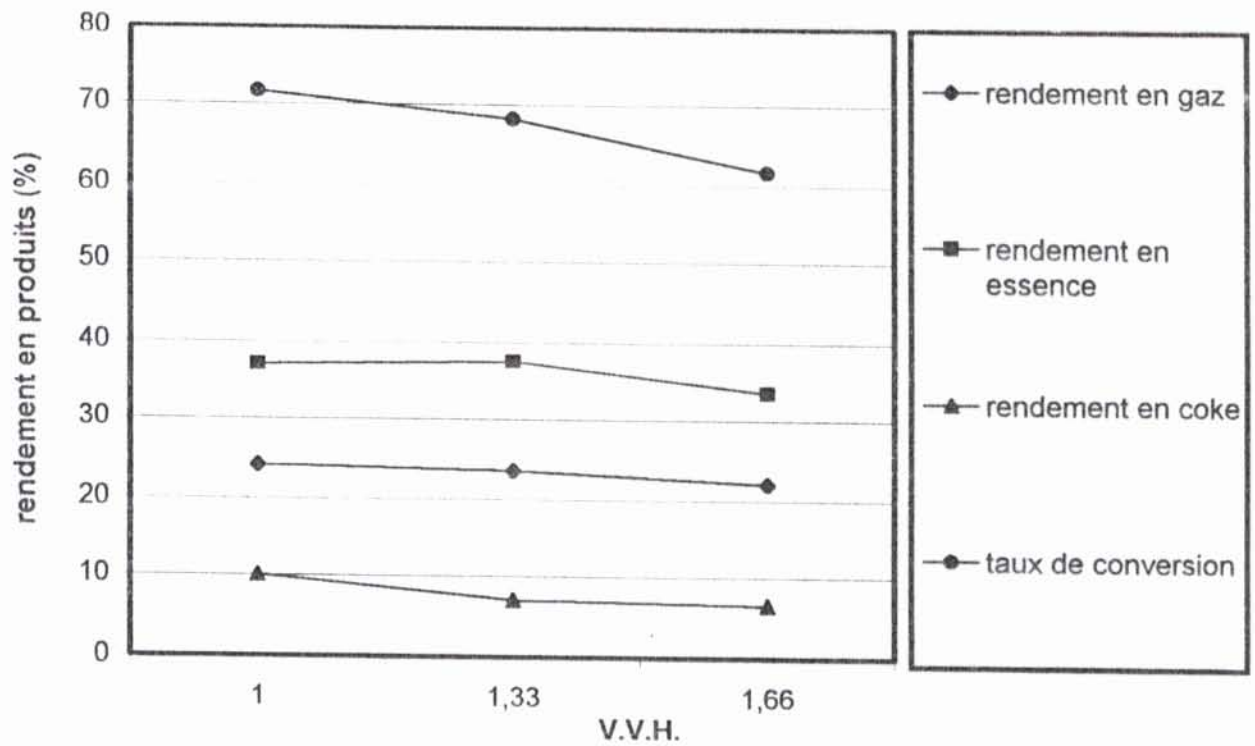


Fig N° VIII.9 effet de la V.V.H. sur les rendements en produits (charge: residu atm)

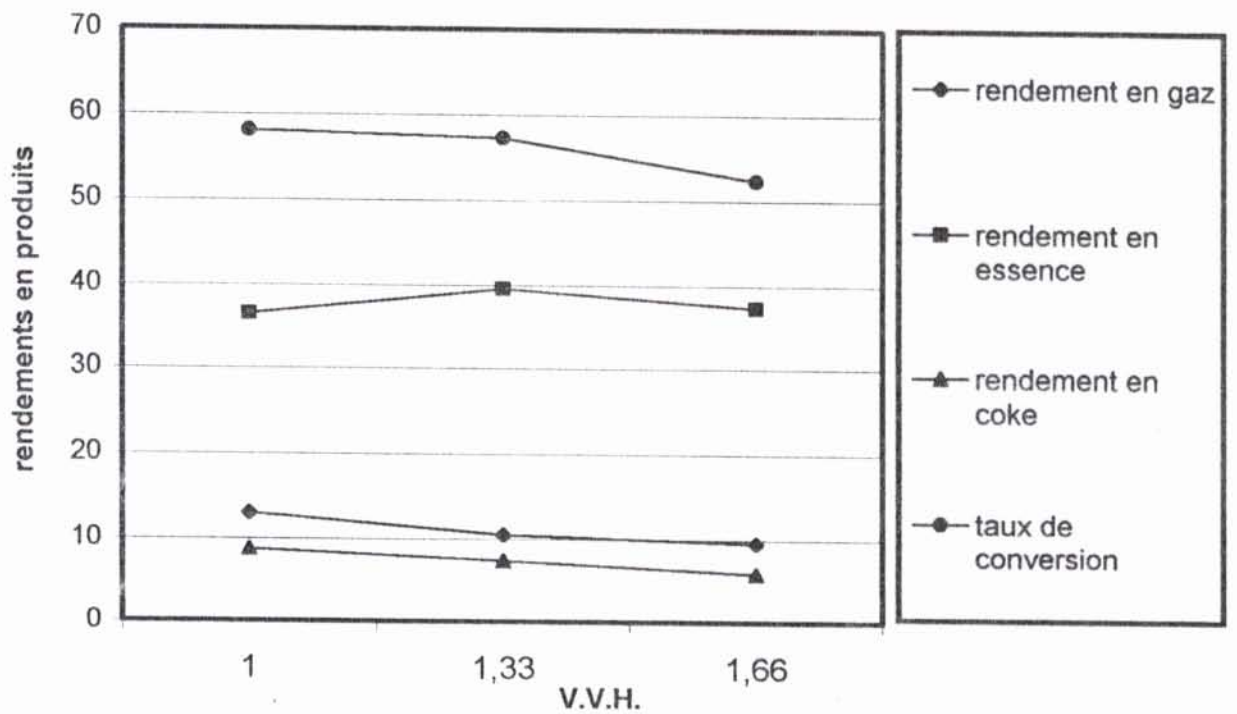


Fig N° VIII,10 effet de la V.V.H. sur les rendements en produits (charge : melange G.O./F.O)

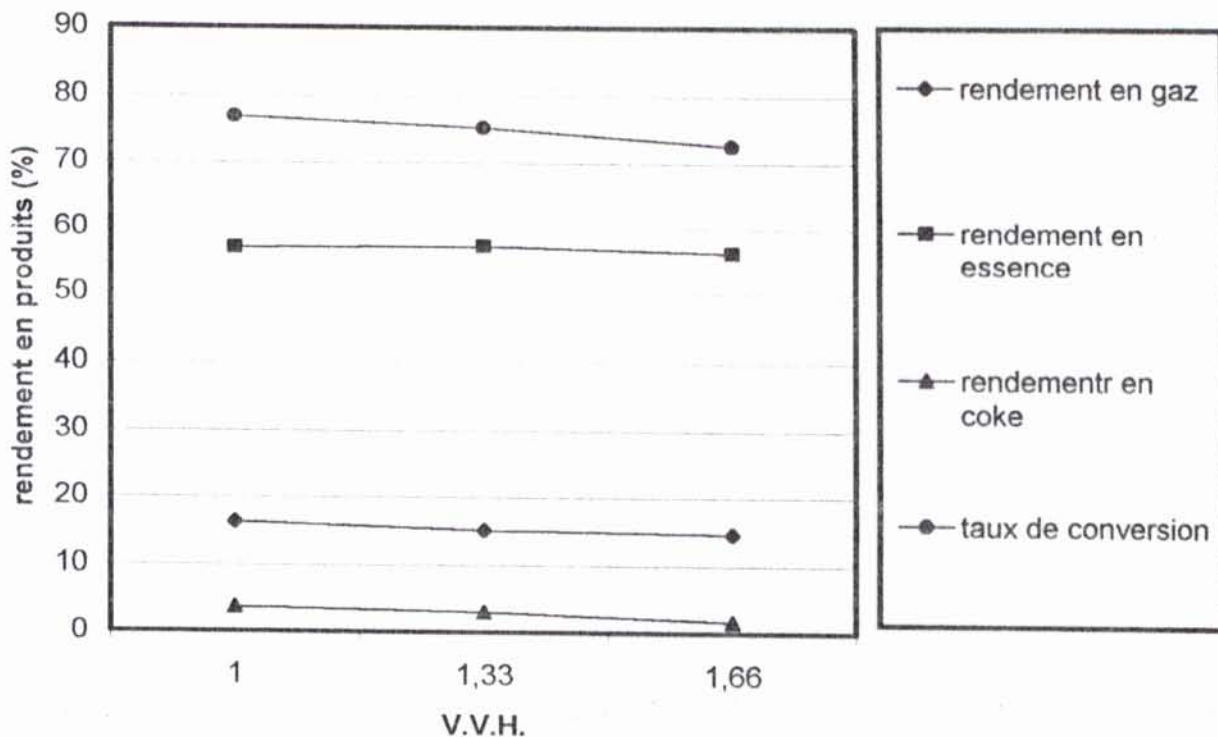


Fig N°VIII,11 effet de la V.V.H. sur les rendements en produits (charge F.O./R.A.)

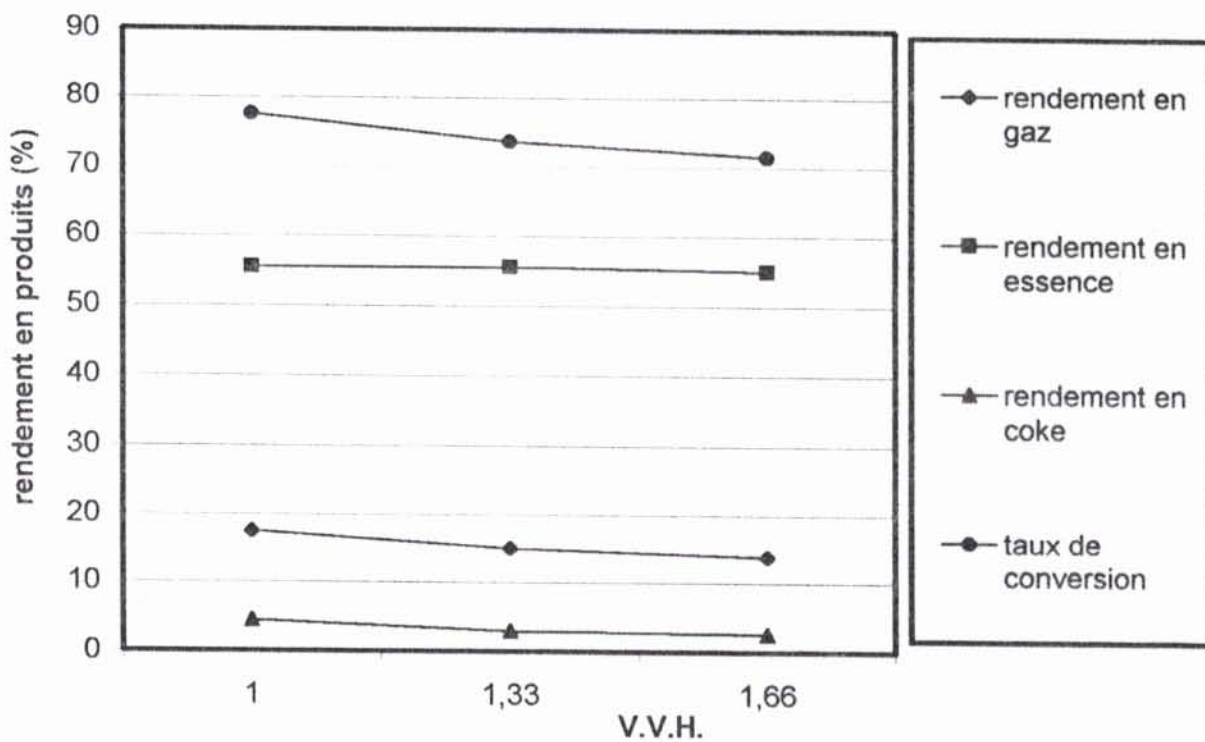


Fig N°VIII,12 effet de la V.V.H. sur les rendements en produits (charge melange :F.O./R.A.)

Constatation et interprétation des résultats :

On constate que lorsque la V.V.H. augmente, le taux de conversion diminue, le rendement en gaz diminue, le rendement en coke diminue et le rendement en essence passe par un maximum pour la V.V.H. = 1.33 et ça pour toutes les charges. Cela est dû au fait que lorsque la vitesse spatiale augmente, ce qui implique un temps de séjour diminué, les charges n'ont donc pas assez de temps pour réagir dans le réacteur. A des temps de séjour élevés, le rendement en essence est réduit au profit des réactions secondaires qui favorisent la production des gaz et du coke.

VIII-4 Etude de l'effet de la température sur les rendements en produits du craquage :

- Catalyseur : Silice/alumine.
- Vitesse spatiale V.V.H. = 1.33 hr⁻¹
- Pression P= 1 atm.
- Nature de la charge : gasoil lourd.

TAB N° VIII-13:

Température	Gaz	Distillat	Essence	coke	fraction lourde	taux de conversion
450	18.5	77.8	26.1	3.5	51.7	48.3
480	20.0	76.0	27.2	4.0	48.8	51.2
500	21.0	74.1	27.0	4.9	47.1	52.9

- Nature de la charge : Fuel oil

TAB N° VIII-14 :

Température	Gaz	Distillat	Essence	coke	fraction lourde	taux de conversion
450	24.0	74.5	33.2	1.5	41.3	58.7
480	26.1	70.7	34.68	3.2	36.02	63.98
500	27.3	67.9	34.5	4.8	33.4	66.6

- Nature de la charge : Résidu atmosphérique.

TAB N° VIII-15:

Température	Gaz	Distillat	Essence	coke	fraction lourde	taux de conversion
450	22.1	71.1	34.0	6.8	37.1	62.9
480	23.5	69.5	37.47	7	31.7	68.3
500	25.2	64.8	37.1	10	27.7	72.3

- Nature de la charge : Mélange gasoil lourd - fuel oil.

TAB N° VIII-16 :

Température	Gaz	Distillat	Essence	coke	fraction lourde	taux de conversion
450	9.8	83.9	37.1	6.3	46.8	53.2
480	10.5	82.2	39.5	7.3	42.7	57.3
500	12.4	78.9	36.2	8.7	42.7	57.3

- Nature de la charge : Gasoil - Résidu atmosphérique.

TAB N° VIII-17 :

Température	Gaz	Distillat	Essence	coke	fraction lourde	taux de conversion
450	12.9	84.7	55.91	2.4	28.79	71.21
480	15.0	82.0	57.24	3.0	24.76	75.25
500	17.3	78.1	57.22	4.6	20.88	79.12

- Nature de la charge : Mélange Fuel oil - Résidu Atmosphérique.

TAB N° VIII-18:

Température	Gaz	Distillat	Essence	coke	fraction lourde	taux de conversion
450	12.5	85.2	54.1	2.3	31.1	68.9
480	15.0	82.0	55.6	3.0	26.4	73.6
500	18.3	75.7	55.5	6.0	20.2	79.8

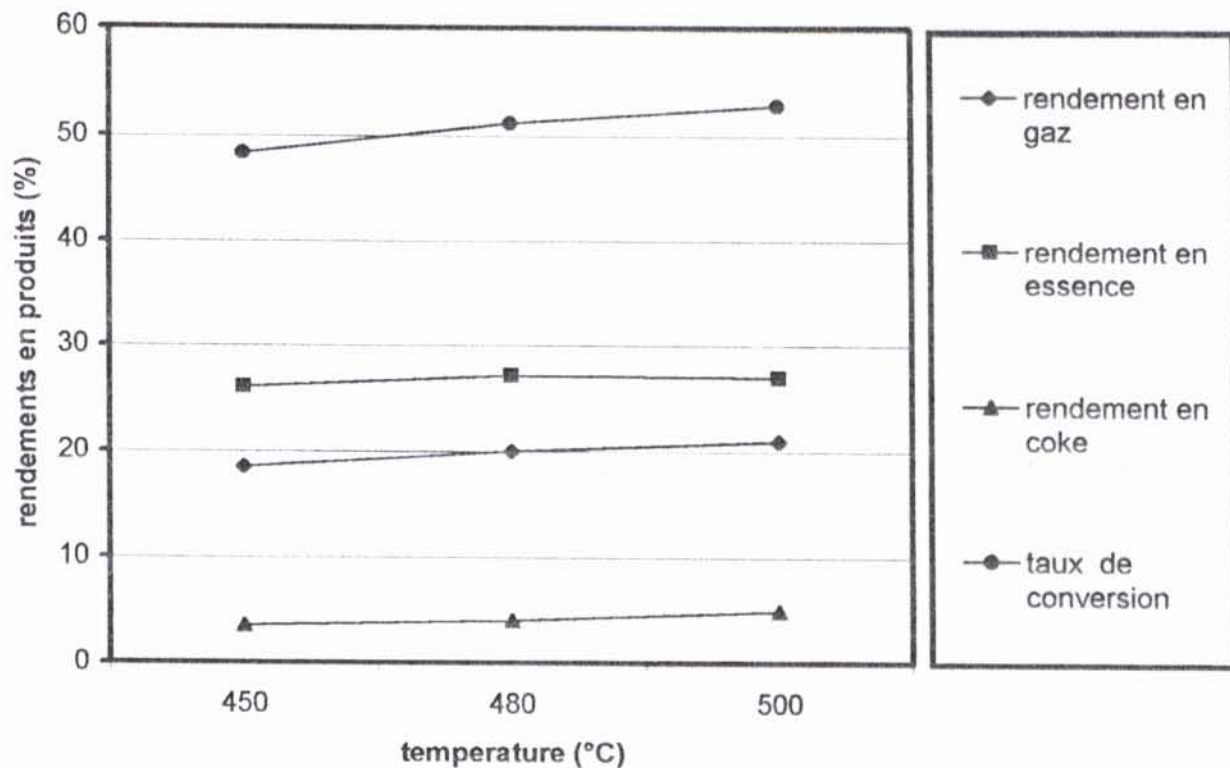


Fig N°VIII,13. effet de la temperature sur les rendement en produits (charge :gaz oil lourd)

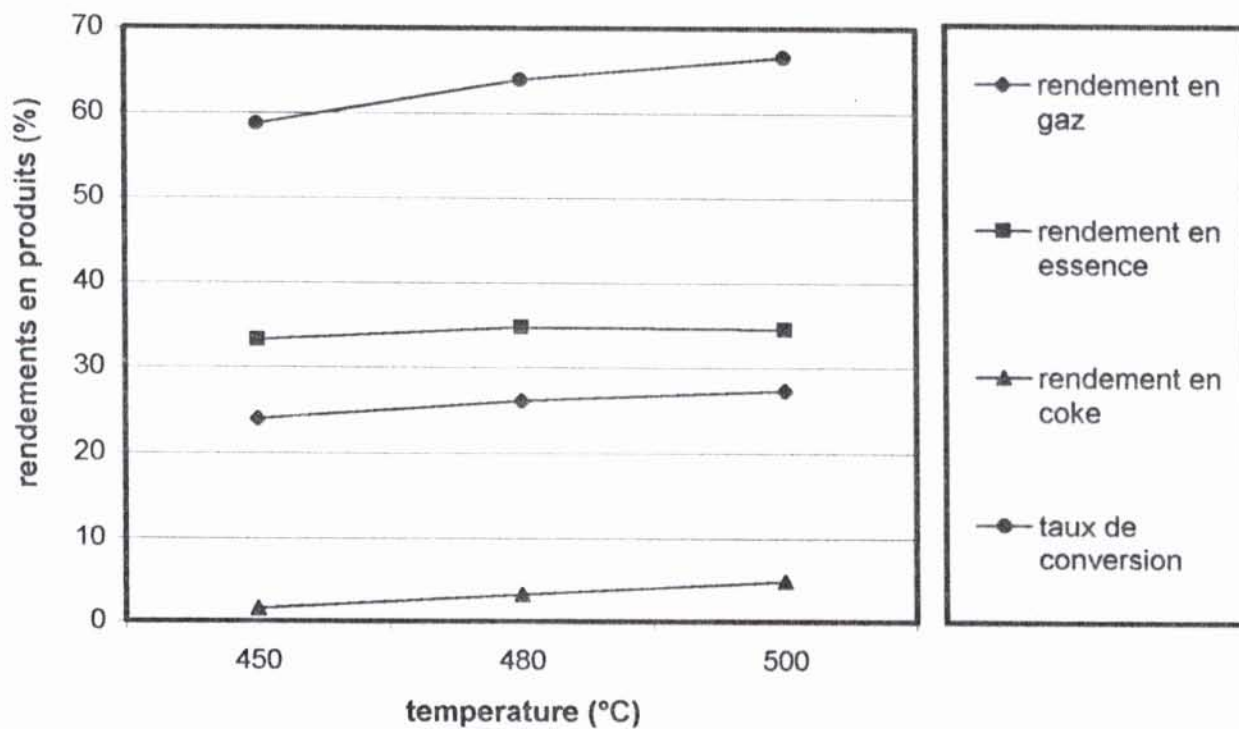


Fig N° VIII,14. effet de la temperature sur les rendements en produits (charge: fuel oil)

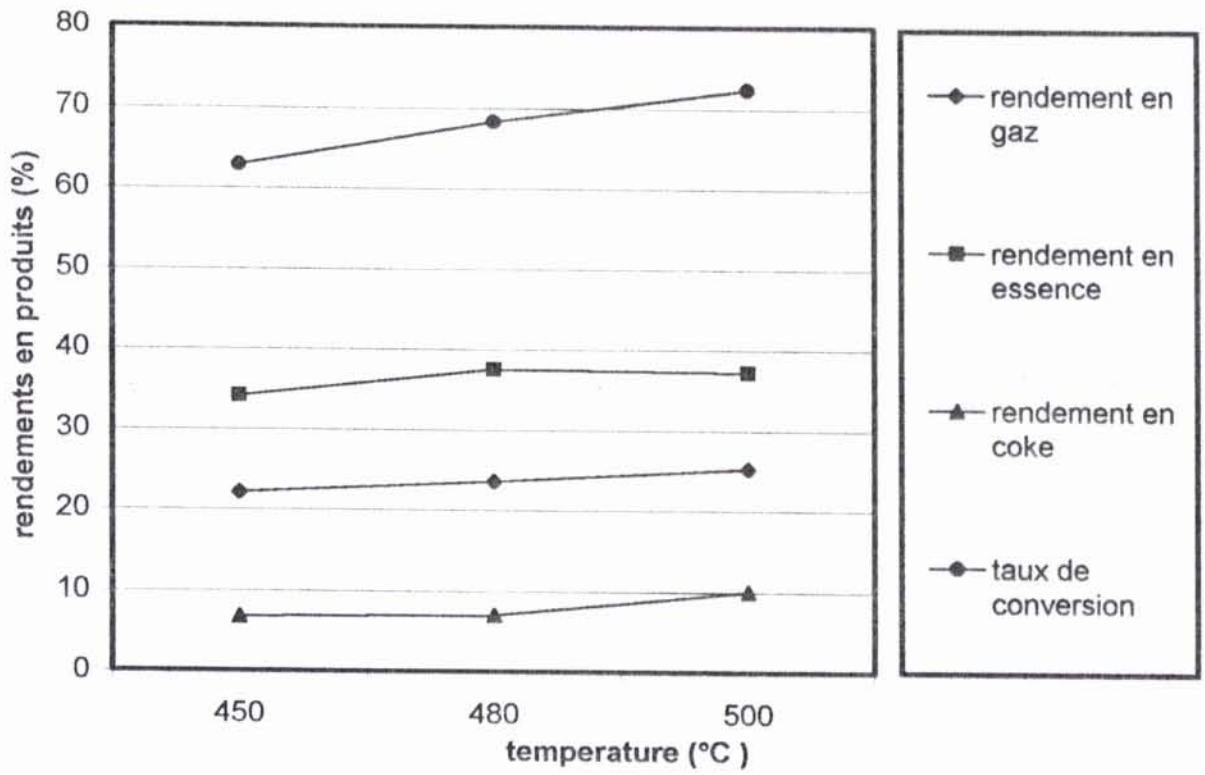


Fig N°VIII,15. effet de la temperature sur les rendements en produits (charge : residu atmospherique)

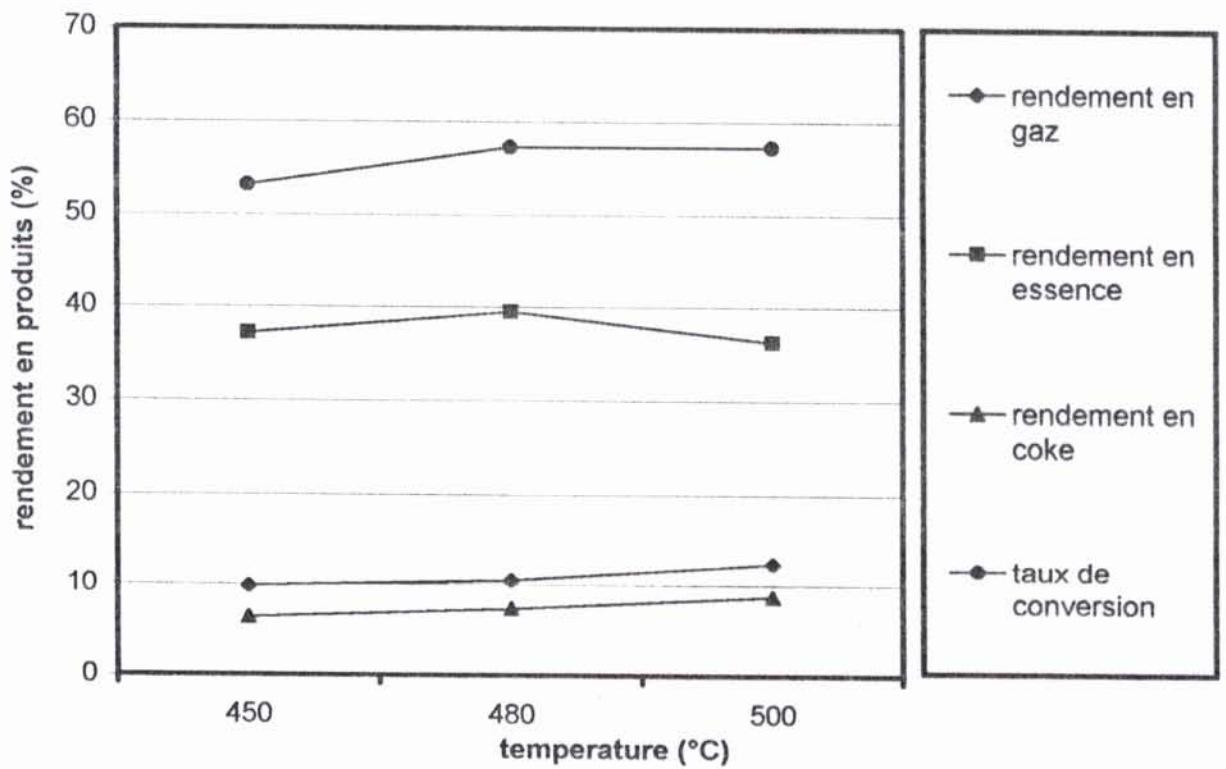


Fig N° VIII,16. effet de le tamperature sur les rendements en produits (charge: melange F.O./G.O)

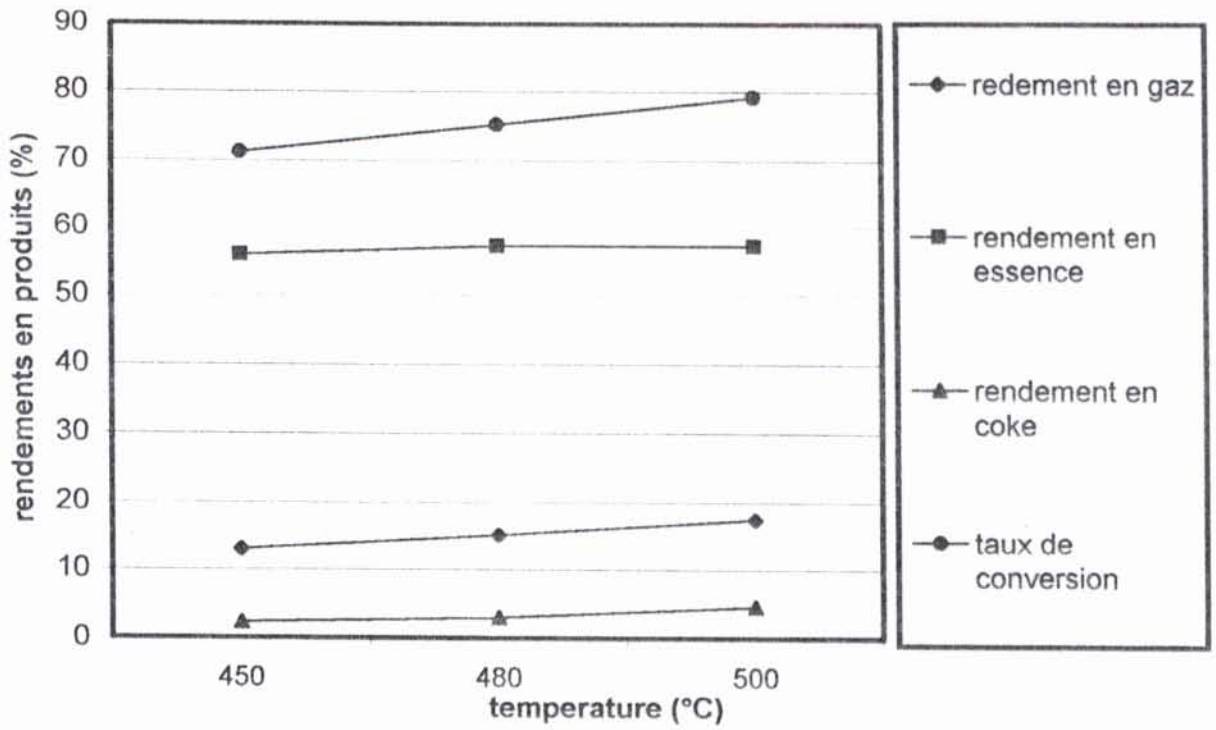


Fig N° VIII,17. effet de la temperature sur les rendements en produits (charge : melange G.O./R.A.)

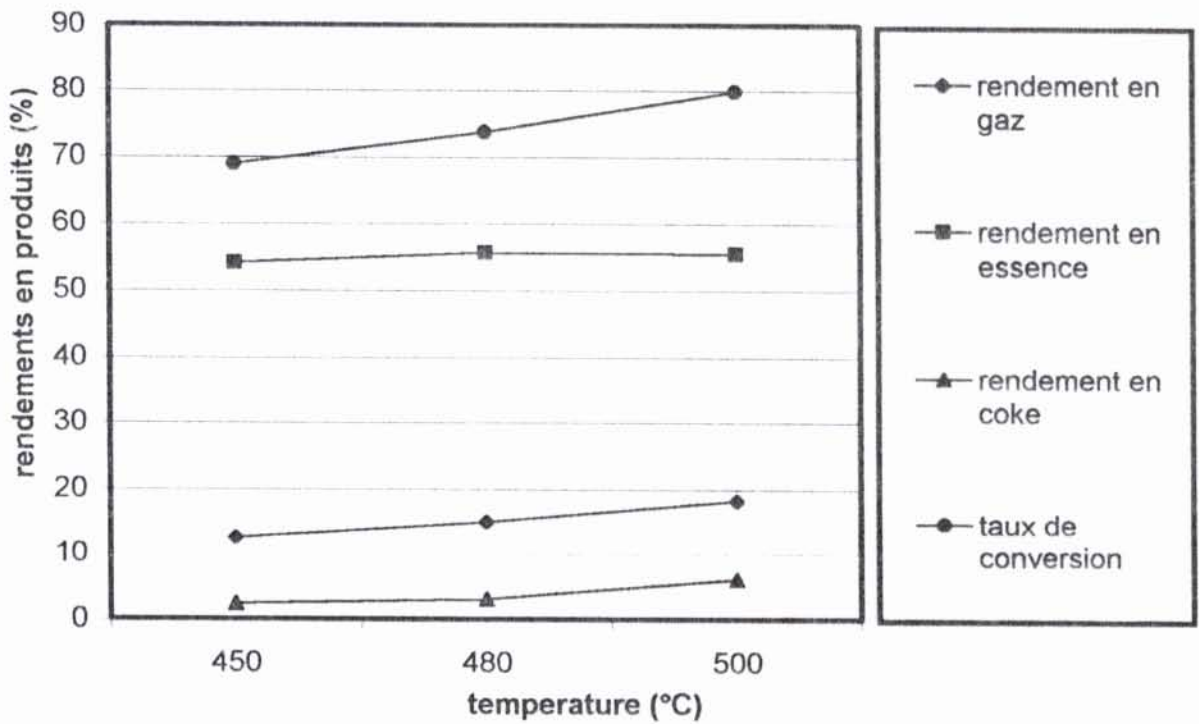


Fig N° VIII,18. effet de la temperature sur les rendements en produits (charge: melange F.O./R.A.)

Constatations et interprétations des résultats

Lorsque la température augmente, on constate que le taux de conversion augmente. Le rendement en gaz et en coke augmente alors que le rendement en essence passe par un maximum à la température $T = 480^{\circ}\text{C}$.

On sait que les réactions du craquage sont des réactions endothermiques, donc favorisées par une augmentation de la température ce qui implique une augmentation du taux de conversion. La diminution du rendement en essence au delà de 480°C est dû aux réactions de déshydrogénation et de déhydrocyclisation qui produisent des gaz et surtout du coke. Donc à des températures très élevées, les réactions secondaires sont favorisées par rapport à la réaction principale de production d'essence.

VIII-5 Etude de l'effet de la nature de la charge :

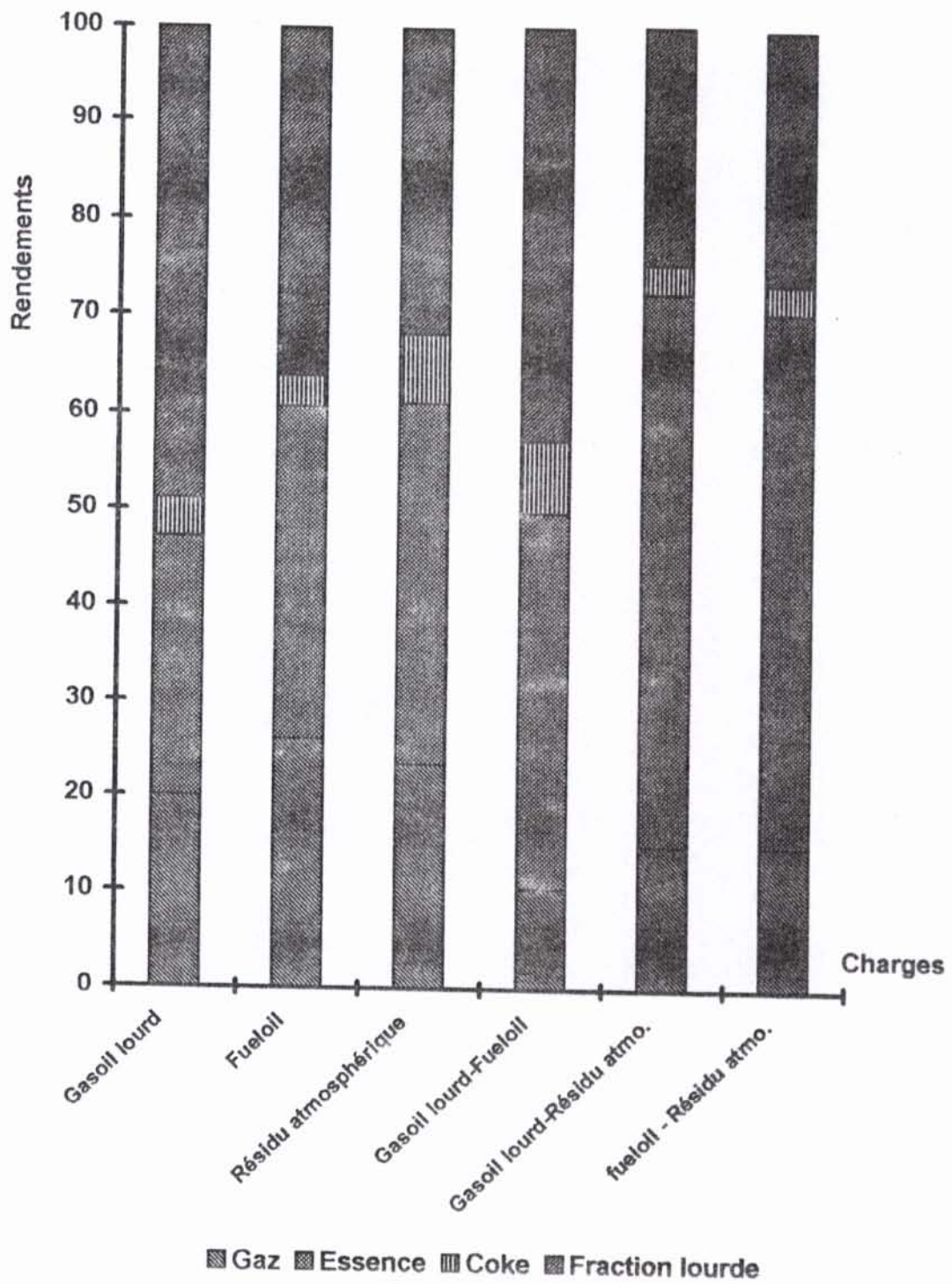
Conditions opératoires :

- Température = 480°C .
- Vitesse spatiale = 1.33.
- Catalyseur : $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 4.5$.

TAB. VIII- 19 : Rendement en produits des différentes charges.

Nature de la charge	rendement en gaz	rendement en distillat	rendement en essence	rendement en coke	rendement en lourd	taux de conversion
Gasoil lourd	20.0	76.0	27.2	4.0	48.8	51.2
Fuel oil	26.1	70.7	34.68	3.2	36.0	64.0
résidu atmos.	23.5	69.5	37.75	7	31.75	68.25
G.O - F.O	10.5	82.2	39.5	7.5	42.7	57.30
G.O - R.A	15.0	82.0	57.24	3.0	24.76	75.25
F.O - R.A	15.0	82.0	55.6	3.0	26.4	73.6

Fig.VIII-1:Représentation des rendements des différents produits en fonction de la nature de la charge



Constatation et interprétation des résultats :

A des conditions de température et de V.V.H. et du catalyseur optimum, on constate que la conversion maximale est donnée par la charge du mélange Gasoil lourd - Résidu Atmosphérique. Le faible taux de conversion est donné par la charge Gasoil lourd. Le rendement maximum en essence est donné par la charge composée Gasoil lourd - Résidu Atmosphérique qui est égale à 57.24 % ; Alors que le rendement le plus faible est donné par la charge Gasoil lourd qui est de 27.2 %.

Le rendement en gaz varie entre 10.5 % pour la charge composée Gasoil - Fuel et 26.1% pour la charge Fuel oil.

Le rendement en coke varie entre 3% pour les charges composées Gasoil lourd - Résidu atmosphérique et Fuel-oil - Résidu atmosphérique et 7.3% pour le mélange Gasoil - Fuel-oil.

Le meilleur taux de conversion est donné par la charge composée Gasoil - Résidu atmosphérique qui est de 75.25%. Le faible taux de conversion est donné par le Gasoil qui est de 51.2 %.

Les meilleurs rendements en essence constatés pour les charges étudiées sont confirmés par la composition chimique PONA (voir TAB N°VI-3 et 4). Cette composition favorable est représentée par un taux élevé en hydrocarbure paraffiniques et naphténiques qui sont respectivement de 39.68 % et 40.21 % pour la charge composée Gasoil lourd - Résidu atmosphérique et 51.83 %, 18.53 % pour la charge composée Fuel-oil - Résidu atmosphérique. D'après la composition chimique, les gaz sont favorisés par un pourcentage important en paraffines et en aromatique, ce qui est le cas du Fuel-oil dont la composition chimique est égale à 57.44 % en paraffine et 37.3 % en aromatique.

Les rendements en coke suivent, à peu près, les rendements en gaz. Pour ce qui concerne la conversion, elle est plus importante pour les charges dont la composition est riche en naphtène et en paraffine, ce qui est représenté par la charge composée Gasoil lourd - Résidu atmosphérique.

Chapitre 9

Détermination de la qualité des produits de craquage

IX-1 Introduction :

Les principaux produits du craquage catalytique sont les essences dont l'intervalle de distillation est compris entre PI et 220° C, et les gaz riches en n-propane, propylène .

L'analyse de l'essence est réalisée sur C.P.G. (Chromatographie en Phase Gazeuse), voir annexe N° IV.

L'analyse des gaz est réalisée sur C.G.M.S.(chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse) voir annexe N° V.

IX-2 principales caractéristiques des essences produites :

a- Nombre d'Octane :

La littérature cite des méthodes empiriques donnant une valeur approximative du nombre d'octane. La majorité des travaux portent sur un essai de corrélation entre l'indice d'octane et la composition chimique du produit obtenu par analyse chromatographique.

Le calcul s'effectue en considérant les indices individuels des constituants dont la température d'ébullition est inférieure à 205° C.[60].

Etant données les quantités faibles de l'essence produite, il était impossible de déterminer l'indice d'octane par la méthode classique à l'aide du moteur C.F.R. qui nécessite une quantité au moins égale à 1litre.

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

avec

NO : Nombre d'octane de l'essence

Xi : Fraction volumique du constituant i.

NOi : Nombre d'octane du constituant i

b - Densité :

Vu que la densité est une grandeur pondérable en volume et que les quantités recueillies sont très petites pour l'utilisation de la méthode de densimètre.

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

d : densité de l'essence.

X_i : fraction volumique du constituant.

d_i : densité de constituant.

c- Tension de Vapeur Reid :(TVR)

Après avoir tracé la courbe A.S.T.M. de l'essence et déterminé les points 5% et 20%, la tension de vapeur Reid (T.V.R.) est déterminée en utilisant le graphe de la fig. N° IX-1 :[61]

d- P.O.N.A. :

Le P.O.N.A. est calculé en faisant la somme des pourcentages massiques de chaque famille d'hydrocarbure.

P = la somme des pourcentages massiques des molécules Paraffiniques.

O = la somme des pourcentages massiques des molécules Olefiniques.

N = la somme des pourcentages massiques des molécules Naphténiques.

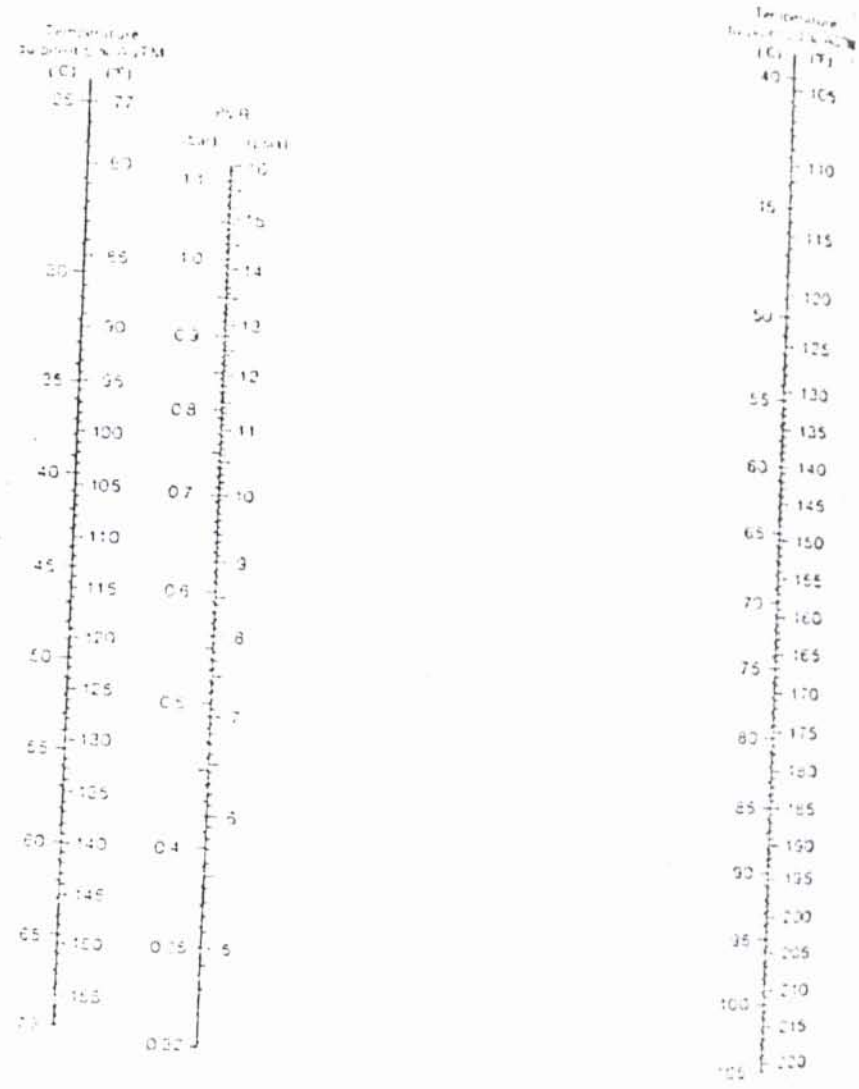
A = la somme des pourcentages massiques des molécules Aromatique.

IX-3 Détermination des propriétés de l'essence produite à partir du craquage du fuel.

L'analyse de l'essence est réalisée sur C.P.G. (Chromatographie en phase gazeuse) et l'identification des pics est réalisée par la méthode de l'étalonnage de KOVATZ (voir annexe IV).

Les résultats de l'analyse chromatographie sont donnés dans les tableaux TAB N° IX-1, IX-2, IX-3.

FIG N° IX-1 : courbe de détermination des tensions de vapeur reid (T.V.R.)



**TAB N°IX-1 Analyse de la fraction essence produite à partir
du craquage catalytique du fuel à T=480°C et V.V.H. =1,33**

Catalyseur : SiO₂/Al₂O₃ = 4.5 (voir Chromatogramme en annexe IV)

N° Pic	Area	T.R	Log(Tr)	Ik	Tk(°C)	Teb(°C)	Molécule	nb carb.	nat C	% mass.
1	71601	2,239	0,350	550	67	67,08	trans - 3 hexene	6	O	13,00
2	72274	2,392	0,378	580	74	73,21	Dimethyl-2,4 Pentène -1	7	O	13,12
3	64125	2,640	0,421	625	80	81,64	Benzène	6	A	11,64
4	63509	2,763	0,441	680	96	96,01	ethyl -3 pentène	7	O	11,53
5	13286	3,141	0,497	740	111	110,60	Toluène	7	A	2,41
6	11883	3,249	0,511	750	112	111,20	Dimethyl-2,4 Hexène	8	O	2,15
7	51714	3,404	0,531	760	117	118,00	Méthyl 4 cisheptène -2	8	O	9,40
8	28483	3,628	0,559	810	126	127,00	trans - 2 octène	8	O	5,26
9	22043	3,739	0,572	820	130	132,00	ethyl 3 cyclohexène	8	N	4,00
10	7270	4,134	0,616	830	136	136,00	Ethyl-benzène	8	A	1,32
11	10189	4,569	0,659	865	138	138,30	P.Xylène	8	A	1,85
12	11064	4,868	0,687	890	145	144,00	O.xylène	8	A	2,00
13	25414	5,077	0,707	895	151	152,40	n.propylbenzène	9	A	4,61
14	28442	5,637	0,751	925	153	152,80	Isopropylbenzène	9	A	5,16
15	5471	6,007	0,778	945	159	178,54	Dimethyl 2,6 octane	10	P	1,00
16	2021	7,825	0,893	1025	179	178,15	Methyl isoprpylbenzène	10	A	0,36
17	4118	8,285	0,918	1035	181	181,10	Diethyl 1,3 benzène	10	A	0,74
18	11646	8,556	0,932	1045	182	181,80	Methlyl 1 npropylbenzène	10	A	2,11
19	3020	9,948	0,997	1090	190	189,00	Methyl-1 terbutylbenzène	11	A	0,55
20	27561	10,286	1,012	1095	193	193,90	Dimethyl 1,2 ethy-5 benzène	10	A	5,00
21	3963	11,389	1,056	1125	200	198,00	Tetramethyl- 1,2,3,5 benzène	10	A	0,72
22	5920	12,066	1,085	1150	203	203,00	Methyl-4 Lincane	11	A	1,07
23	3146	12,596	1,100	1170	204	204,00	Dimethyl 2,3 ethyl -7 nonane	13	P	0,57
24	1997	13,180	1,120	1185	205	205,00	Dimethyl-2,3 decane	12	P	0,36

TAB N°: IX - 2 : Détermination de N. O. de l'essence (charge : fuel-oil).

N° Pic	Molécule	Frac. Mass.	Densité	Volume (Vi)	fr.Vol. (Xi)	NOi	XI.NOi
1	Trans -2 hexène	0,1300	0,691	0,1881	0,1425	94,00	13.395
2	Dimethyl -2,4 pentène -1	0,1322	0,691	0,1913	0,1450	99,20	14.384
3	Benzène	0,1164	0,882	0,1320	0,1000	114,00	11.4
4	Ethyl -3 pentène	0,1153	0,691	0,1668	0,1264	95,60	12.08
5	Toluene	0,0241	0,871	0,0276	0,0209	120,00	2.508
6	Dimethyl -2,4 Hexène -1	0,0215	0,691	0,0311	0,0235	96,00	2.256
7	Methyl -4 cisheptène-2	0,0940	0,700	0,1342	0,1017	94,00	9.56
8	Trans -2 octène	0,0526	0,699	0,0752	0,0570	73,30	4.178
9	Ethyl - cyclohexène	0,0400	0,691	0,0579	0,0438	83,90	3.675
10	Ethyl - benzène	0,0132	0,866	0,0152	0,0115	107,00	1.23
11	P.Xylène	0,0185	0,868	0,0213	0,0161	116,40	1.874
12	O. Xylène	0,0200	0,868	0,0230	0,0174	100,00	1.74
13	n. Propylbenzène	0,0461	0,890	0,0518	0,0392	111,00	4.35
14	Isopropylbenzene	0,0516	0,890	0,0579	0,0438	113,00	4.95
15	Dimethyl -2,4 octane	0,0100	0,707	0,0141	0,0106	0,00	0.00
16	Methy - isopropylbenzène	0,0360	0,851	0,0042	0,0032	90,00	0.288
17	Diethyl -1,3 benzène	0,0740	0,871	0,0085	0,0064	115,50	0.970
18	Methyl-1 npropylbenzène	0,0211	0,890	0,0237	0,0180	110,50	1.99
19	Methyl -1 terbutylbenzène	0,0051	0,865	0,0063	0,0047	90,00	0.423
20	Dimethyl-1,2 ethyl-5 benzène	0,0500	0,865	0,0578	0,0438	104,40	4.57
21	Tetramethyl-1,2,3,5 benzène	0,0072	0,865	0,0083	0,0063	102,50	0.645
22	Methyl-4 Lindane	0,0107	0,890	0,0120	0,0091	90,00	0.82
23	Dimethyl-2,3 ethyl-7 nonane	0,0057	0,788	0,0072	0,0054	0,00	0.00
24	Dimethyl-2,3 Decane	0,0036	0,890	0,0040	0,0030	0,00	0.00

TAB N° IX - A Caractérisation de l'essence issue du craquage du fuel-oil.

% des Paraffines	01,93%
% des Oléfines	54,46%
% des Naphtènes	04,00%
% des Aromatiques	39,01%
Tension de vapeur Reid (T.V.R. en bar)	0,37
Densité	0,757
N.O	97,00

IX-4 Détermination des propriétés de l'essence produite à partir du craquage du résidu atmosphérique :

L'analyse de l'essence est réalisée sur C.P.G. L'identification des pics est réalisée par la méthode d'étalonnage de KOVATZ (voir annexe IV).

Les résultats de l'analyse chromatographique sont donnés dans les tableaux IX-4, IX-5, IX-6.

TAB N° IX - 4 : Analyse de la fraction essence issue du craquage catalytique du résidu atmosphérique à la température 480° c et à une vitesse spatiale = 1,33, sur catalyseur SiO₂/Al₂O₃ =4,5

N° pic	AREA	T.R	Log(Tr)	Ik	Tk(°c)	Teb(°c)	molécule	Nb C	Nat C	%ma
1	14290	2,204	0,343	495		65,25	Cishexene	6	O	2,570
2	43908	2,359	0,372	575	74	73,21	Dimethyl-2,3 Butène-1	6	O	7,900
3	36693	2,606	0,416	625	80	81,64	Benzène	6	A	6,601
4	48854	2,730	0,436	680	96	96,00	Ethyl -3 Pentène	7	O	8,789
5	10353	2,948	0,454	690	97	96,01	Héptène-3 Cis	7	O	1,862
6	10704	3,091	0,490	740	111	110,60	Toluène	7	A	1,925
7	7694	3,199	0,505	750	112	112,20	Dimethyl -2,4 hexène - 1	8	O	1,384
8	40346	3,344	0,524	775	117	118,00	Methyl -2,4 hexène -1	8	N	7,258
9	32215	3,572	0,553	810	126	127,00	Methyl -4 Cishyptène -1	8	O	5,795
10	27813	3,686	0,556	815	128	129,73	Trans -2 octène	8	N	5,000
11	10371	4,071	0,604	830	130	132,00	Ethyl -3 cyclohexène	8	N	1,865
12	6827	4,223	0,625	850	135	136,00	Ethyl - Benzène	8	A	1,228
13	16702	4,496	0,652	865	138	138,30	P. xylène	8	A	3,004
14	13996	4,789	0,680	890	147	144,00	O.xylène	8	A	2,518
15	28557	4,994	0,698	895	152	152,40	n-propyl-benzène	9	A	5,137
16	44106	5,575	0,746	925	154	152,80	Isopropylbenzène	9	A	7,935
17	16335	5,793	0,763	930	157	157,00	Trimethyl-2,4,5 héptane	10	P	2,930
18	5328	5,949	0,774	945	158	158,50	Dimethyl-2,6 octane	10	P	0,950
19	3628	6,059	0,782	947	160	161,90	Methyl-1 ethyl-3 benzène	9	A	0,650
20	3391	6,320	0,804	952	162	162,00	Methy-1 ethyl-4 benzène	9	A	0,610
21	3619	6,553	0,816	965	164	166,00	Methyl-4 nonane	10	P	0,651
22	2634	6,709	0,826	975	169	168,00	Terbutyl-Benzène	9	A	0,474
23	3599	6,871	0,837	980	170	169,30	Trimethyl-1,2,3 Benzène	9	A	0,647
24	5776	7,450	0,872	1005	174	174,00	n-decane	10	P	1,040
25	9284	7,753	0,889	1025	179	178,15	Methyl-1 isopropylbenzène	10	A	1,670
26	15165	8,201	0,913	1030	181	181,10	Diethyl-1,3 benzène	10	A	2,730
27	6233	8,474	0,928	1045	182	181,90	methyl-1 n-propylbenzène	10	A	1,120
28	3365	9,965	0,952	1055	184	183,90	Dimethyl-1,2,ethyl-4 benzène	10	A	0,656
29	3199	9,321	0,969	1070	187	186,50	Dimethyl-1,4 ethyl-2 benzène	10	A	0,575
30	40017	9,938	0,997	1090	190	189,00	Methyl-1tirbutyl-3 benzène	11	A	7,200
31	15029	10,326	1,014	1095	193	193,00	Dimethyl-1,2,ethyl-5 benzène	10	A	2,704
32	3574	10,558	1,024	1120	197	196,20	Tetrametyl-1,2,4,5 benzène	10	A	0,643
33	2708	10,993	1,041	1125	200	198,00	Tetrametyl-1,2,3,5 benzène	10	A	0,487
34	11001	11,363	1,055	1130	201	200,45	methyl-1 terbutyl-4 benzène	11	A	1,980
35	2036	11,809	1,072	1140	204	203,00	n-penthyl benzène	11	A	0,366
36	6495	12,005	1,079	1055	205	205,00	Trimethyl-1,2,3 Ethyl-5.benzène	11	A	1,168

TAB N°IX-5 : Détermination du nombre d'octane de l'essence.

(Charge : résidu atmosphérique)

N° Pic	molécule	frac. mass.	d	Vi	frac. Volum.	NO _i	X _i NO _i
1	Cishexene	0,02570	0,691	0,03720	0,03000	94,0	2,8200
2	Dimethyl-2,3 Butène-1	0,07900	0,691	0,11430	0,09200	99,0	9,1080
3	Benzène	0,06601	0,884	0,07467	0,06010	114,0	11,6620
4	Ethyl -3 Pentène	0,08789	0,691	0,12720	0,10230	95,6	9,7800
5	Hypène-3 Cis	0,01862	0,691	0,02690	0,02160	89,0	1,9220
6	Toluène	0,01925	0,871	0,02210	0,01780	120,0	2,1360
7	Dimethyl -2,4 hexène - 1	0,01384	0,691	0,02000	0,01610	96,0	1,5450
8	Methyl -2,4 hexène -1	0,07258	0,700	0,10360	0,08338	94,0	7,8370
9	Methyl -4 Cishypène -1	0,05795	0,699	0,08300	0,06680	73,3	4,8960
10	Trans -2 octène	0,05000	0,710	0,07040	0,05666	71,7	4,0620
11	Ethyl -3 cyclohexène	0,01865	0,691	0,02690	0,02165	83,9	1,8160
12	Ethyl - Benzène	0,01228	0,866	0,01418	0,01140	107,4	1,2240
13	P. xylène	0,03004	0,868	0,03460	0,02780	116,4	3,2360
14	O.xylène	0,02518	0,878	0,02860	0,02302	100,0	2,3020
15	n-propyl-benzène	0,05137	0,890	0,05770	0,04644	111,0	5,1548
16	Isopropylbenzène	0,07935	0,890	0,08910	0,07170	113,1	8,1090
17	Trimethyl-2,4,5 héptane	0,00293	0,890	0,00330	0,00265	0,0	0,0000
18	Dimethyl-2,6 octane	0,00950	0,707	0,01340	0,01070	0,0	0,0000
19	Methyl-1 ethyl-3 benzène	0,00650	0,890	0,00730	0,00587	104,1	0,6110
20	Methyl-1 ethyl-4 benzène	0,00610	0,890	0,00680	0,00540	106,0	0,5724
21	Methyl-4 nonane	0,00651	0,890	0,00730	0,00580	0,0	0,0000
22	Terbutyl-Benzène	0,00474	0,865	0,00548	0,00440	11,4	0,4900
23	Trimethyl-1,2,3 Benzène	0,00647	0,890	0,00726	0,00584	105,3	0,6150
24	n-decane	0,01040	0,730	0,01160	0,00930	0,0	0,0000
25	Methyl-1 isopropylbenzène	0,01670	0,851	0,01960	0,01570	90,0	1,4130
26	Diethyl-1,3 benzène	0,02730	0,871	0,03134	0,02520	115,5	2,9100
27	methyl-1 n-propylbenzène	0,01120	0,890	0,01258	0,01276	110,5	1,4090
28	Dimethyl-1,2,ethyl-4 benzène	0,00656	0,865	0,00758	0,00612	104,5	0,6395
29	Dimethyl-1,4 ethyl-2 benzène	0,00575	0,865	0,00660	0,05330	106,0	0,5649
30	Methyl-1tirbutyl-3 benzène	0,07200	0,865	0,08320	0,06720	90,0	6,0480
31	Dimethyl-1,2,ethyl-5 benzène	0,02704	0,865	0,03126	0,02520	104,4	0,6308
32	Tetrametyl-1,2,4,5 benzène	0,00643	0,864	0,00744	0,00600	105,3	0,6318
33	Tetrametyl-1,2,3,5 benzène	0,00487	0,864	0,00560	0,00452	102,5	0,4633
34	methyl-1 terbutyl-4 benzène	0,01980	0,865	0,02290	0,01849	90,0	1,6640
35	n-penthyl benzène	0,00366	0,890	0,00411	0,00332	90,0	0,2988
36	Trimethyl-1,2,3 Ethyl-5 benzène	0,01168	0,890	0,01312	0,01056	90,0	0,9504

TAB N° IX- 6 : Caractéristiques de l'essence produite à partir du craquage du résidu atmosphérique : Température = 480 °C, V.V.H. = 1.33 , Al₂O₃ = 4,5 .

% des Paraffines	5.57%
% des Oléfines	28.31%
% des Naphtènes	14.13%
% des Aromatiques	52.00%
Tension de vapeur Reid (T.V.R. en bar)	0,360
Densité	0,784
N.O	99.300

IX-5 caractérisation des essences produites par le craquage catalytique :

Le TAB IX-7 donne les différentes caractéristiques des essences produites à des conditions suivantes :

- Température = 480 °C
- V.V.H. =1.33
- Al₂O₃ / SiO₂ = 4,5.

TAB N° IX- 7 : Les résultats d'analyse des essences.

Essence issue de charge	%P	%O	%N	%A	d ₄ ¹⁵	T.V.R.	NO.
Fueloil	1.93	54.46	4.00	39.01	0.757	0.37	97
Gasol lourd	8.76	50.74	4.50	36.0	0.771	0.35	96.5
Résidu Atmosph.	5.57	28.31	14.13	52.0	0.784	0.36	99.3
F.O-G.O	9.35	40.5	3.00	47.15	0.769	0.365	98
F.O - R.A	8.34	41.68	4.10	45.88	0.772	0.37	99.5
G.O. - R.A.	7.69	42.48	8.73	41.20	0.775	0.36	97.5

Constatation et interprétation :

On constate que les essences produites sont riches en oléfines et en aromatiques. Cela est dû à la transformation des paraffines en oléfines, le cas des charges fueloil et gasoil lourd par les réactions du craquage. Les charges à tendance naphténiqne, telles que le résidu atmosphérique et le mélange R.A. - F.O., produisent plus d'aromatiques par la déshydrogénation des naphtés à cause de la présence des oxydes métalliques dans le catalyseur (exemple : FeO).

Les essences produites ont une densité relativement élevée et une T.V.R. basse, mais un très bon nombre d'octane. Donc, elles peuvent être utilisées comme bases à la formulation d'essence super commerciale sans ethylation, en ajoutant des fractions légères telle que l'isopentane ou essence S.R. de la raffinerie.

IX – 6 Caractérisation des gaz issus du craquage du fuel-oil.

L'analyse par C.G.M.S, (voir chromatogramme en annexe N° V), des gaz issus du craquage du fuel-oil à la température de 480 °C et la V.V.H.= 1.33,

catalyseur : $Al_2O_3 / SiO_2=4,5$, est donnée dans le tableau N° IX-8.

TAB N° IX- 8. Analyse des gaz de craquage du fuel-oil.

Pic N°	Nom de la molécule	% massique
1	Ethylène	24.15
2	Ethane	23.89
3	1-propene	25.85
4	Propane	11.74
5	2- methyl – propane	0.005
6	2- methyl – 1- propène	0.026
7	2 –butène (E)	0.04
8	1,3 –butadiene	0.01
9	Butane	0.0150
10	2- butène (Z)	0.006
11	3- methyl –1- butène	0.002
12	2-methyl –butane	0.005
13	1- pantène	0.018
14	Pentane	0.01

IX – 7 Caractérisation des gaz issus du craquage résidu atmosphérique.

L'analyse par C.G.M.S, (voir chromatogramme en annexe N° V), des gaz issus du craquage du résidu atmosphérique à la température de 480 °C et la V.V.H.= 1.33

catalyseur : $Al_2O_3 / SiO_2=4,5$, est donnée dans le tableau N° IX-9.

TAB N° IX- 9 : analyse des gaz de craquage du résidu atmosphérique.

Numéro du pic.	Nom de la molécule	% massique
01	Ethene	21,60
02	Ethane	15,71
03	1- propene	29,06
04	Propane	7,07
05	2- methyl –propane	0,40
06	2 –methyl –1- propene	2,75
07	2 – butene (E)	5,50
08	1,3 – butadiene	3,40
09	Butane	3,92
10	2 – butene (Z)	1,57
11	1 –pentene	4,08
12	3 – methyl –1,2 butadiene	1,25
13	2 – pentene	1,17
14	Pentane	1,96
15	1,3 pentadiene	0,78

TAB N° IX – 10 : Nature des gaz en fonction des charges craquées.

Fraction	Charge : fuel-oil	Charge :résidu atmosphérique
Ethane - Ethylene	48,04	37,31
Propane – Propylene	37,59	36,13
Butane et plus	14,37	26,52

On constate que le pourcentage en coupe C₃ –C₄ est de 62,65 % pour les charges à tendance naphthenique (résidu atmosphérique), et il est de 51,96 % pour les charges à tendance paraffinique (fuel-oil). Après fractionnement, ces gaz peuvent être utilisés comme matière première pour la pétrochimie.

Conclusions

Conclusions et recommandations :

En conclusion, nous pouvons dire qu'à partir des produits locaux, nous sommes arrivés à préparer des catalyseurs capables d'activer des réactions du craquage en convertissant les hydrocarbures lourds à poids moléculaires élevés tels que le fuel-oil, le résidu atmosphérique et le gasoil lourd, ainsi que leurs charges compoundées : (gasoil lourd - fuel-oil, gasoil lourd - résidu atmosphérique, fuel-oil - résidu atmosphérique), en fractions légères tels que les essences dont les rendements et la qualité sont appréciables.

Les catalyseurs élaborés ont été analysés et la composition en éléments chimiques est semblable à celle des catalyseurs industriels utilisés. Le choix de la variation du rapport silice/alumine a été motivé par des travaux de recherches antérieurs. Les résultats obtenus lors du craquage catalytique des différentes charges ont permis le choix du meilleur catalyseur ayant un rapport silice/alumine = 4.5.

Le meilleur rendement en essence est donné par la charge compoundée : gasoil - résidu atmosphérique (50/50 %en poids) qui est de 57.24%, avec un nombre d'octane qui est égal à 99.5 et un faibles taux de gaz et de coke.

Les gaz produits par le craquage sont riches en fractions $C_3 - C_4$, ils peuvent être utilisés comme matière première pour la pétrochimie.

A titre de recommandations :

- Etudier les caractéristiques du catalyseur après régénération afin de suivre l'évolution de sa texture et de son acidité en fonction du temps.
- Recycler la fraction lourde supérieure à 200°C. afin d'augmenter le taux de conversion.
- Le compoundage des charges lourdes doit être effectué à différents pourcentages.
- Etudier l'effet des oxydes métalliques sur les rendements et surtout sur la qualité de l'essence produite.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1]- G. LEFEBVRE : Chimie des hydrocarbures
Edition technip, Paris 1978
- [2]- Z. SEKKAL : Introduction à la thermodynamique chimique.
O.P.U. Alger 1983
- [3]- D. DECROOCQ : Le craquage catalytique des coupes lourdes
Edition technip, Paris 1978
- [4]- M.SITTING : Catalytic cracking technic in review
Petroleum refin. Vol 31 N° 9 Sept. 1952
Gulf publishing company publication
- [5]- J.R. ANDERSON & M. BOUDAT : Catalysis science and technology Vol1
Sprinter - Verlag Berlin Heiderlberg N.Y. 1981.
- [6]- R.J. HENGSTEBECK : Petroleum processing principals and application
Department Standard Oil company (INDIANA). 1985.
- [7]- X. NORMAND : Leçons sommaires sur l'industrie du pétrole
Tome1. Edition technip ,Paris 1977
- [8]- A.AMOSVIDAN : Oil and gas journal special
pp.(4 - 47) mai 1992
- [9]- K.OUCHI : thermal cracking of petroleum heavy oil under hydrogen generated
insitu from methanol decomposition : Fuel vol.66 june 1987
- [10]- R.C.HANSFORD : Physical chimistry of hydrocarbons
Vol.II pp 230 - 231 Academic press I.N.C. N.Y. 1953
- [11]- S.GREESFIELD : The mecanism of Catalytic cracking, advances
in chemistry series
- [12]- P.LEPRINCE ET COLL : Procédés de pétrochimie
Edition : technip, Paris 1971.

- [13]- P.WUITHIER : Raffinage et génie chimie
Edition : technip, Paris 1972.
- [14]- S.E.CHITOUR : Raffinage du pétrole Tome1
Edition : O.P.U. Alger 1983
- [15]- M.P.MARTIN & C.DEROUIN : Catalytic cracking in riser reactor
Chemical engineering science vol47 N°9 - 11
Pp. 2319 - 2324, 1992
- [16]- L.OLIVIERA : Catalytic cracking kinetic models
Parameter estimation and model evaluation
Ind., eng., chem., res. Vol 28 N° 03 pp 264 - 271 ,1989
- [17]- J.A.RABO : Zeolite chemistry and catalysis
American chemical society Washington DC 1976
- [18]- F. BILAUD, H. AJOT , E. FREUD : Unité micropilote pour étude de charge
de vapocraquage : Exemple d'un mélange
de normales paraffines. Revue I.F.P. Vol 38
N°06, pp. 768 - 774 Paris 1983
- [19]- R.E.BANKS & P.G.KING : Chemistry and physics of Petroleum in modern
Petroleum technology . Part 1. G.D.HOBSON
Institut of petroleum London fifth , ed. 1986
- [20]- J.TRUSCOTT , S. LIMITED : The Petroleum HANDBOOK ,
third edition pp 165 - 166 , 1948
- [21]- P.BRUN : Catalyse et catalyseurs en chimie organique
Edition MASSON et CIE Paris 1970
- [22]- J.F.LEPAGE : Catalyse de contact
Edition : Technip, Paris 1971
- [23]- A.AZOUZ : Cinétique Chimique
Edition Berti , Alger 1978
- [24]- B.FREMAUX : Eléments de cinétique et de catalyse
Edition : Lavoisier, Paris 1989
- [25]- B.CLAUDEL : La catalyse au laboratoire et dans l'industrie
Edition : Masson et Cie, paris 1976
- [26]- J.VILLERMAUX : Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des
réacteurs Edition Lavoisier Paris (1982).

- [27]- J.M.COULSON, J.F.RICHARDSON : Chemical engineering. Vo 11
Edition : London 1976
- [28]- G.C.BOND : Heterogenous catalysis Principals and application
2nd edition, Oxford science publication
Clarendon press, Oxford 1987
- [29]- R.BLIN, G.POULENC ET G.PALLER : Adsorption au service du génie chimie
information chimie N° 135 pp. 149 - 160
Août - sept. 1974
- [30]- C.E.CHITOUR : Chimie des surfaces, introduction à la catalyse
Edition : O.P.U. Alger 1981
- [31]- ANONIME : Craquage catalytique
ENSMP . Formation industrie 1986
- [32]- C.R. JAHNIG ,H.C. MARTIN, D.L. CAMPBELL :heterogeneous catalysis .
A.C. S. symposium series n°222 PP106-112 (1983)
- [33]- A. AVIDON, M. EDWARDS , H. OWEN : reviews in chemical engineering n°6
PP. 1-71 H (1990)
- [34]- C.MARCILLY : Préparation des catalyseurs métalliques supportés, 1^{ère} partie
Revue I.F.P. Vol 20. N° 2 année 1984
- [35]- F. DIRKSEN, H. ARSHAW : Chimie BV, Alumines et silico-alumines
comme catalyseurs ou supports de catalyseurs Information
chimie N° 227 pp. 93 - 97, juin/juillet 1992
- [36]- G. LUCAS : les roches sédimentaires, édition Doin PARIS 1967
- [37]- A.GORMA, M.GRAND and V.FORNES & CO : Interaction of zeolite alumin with
matrix silico in catalytic cracking catalysis
Applied catalysis 66 pp. 45 - 57 (1990)
- [38]- A.G. BAYER , M. MANGEL : tamis moléculaire- zeolithes
informations chimie n°227 juin -juillet (1982)
- [39]- J.ABBOT , E.N.GUERZONI : Roles of Bronsted and Lewis sites during cracking
of n.octane on H.mordonites
Applied catalysts, 85 (1992) pp. 173 - 188
- [40]- W.KANIA and K.JURCZYK : Proton acidity in modified Alumina
Applied catalysis , Ed. Elsevier science Publisher BV 1990

- [41]- D.BARTHOMEUF : Préparation et modification de zéolithe
Laboratoire de réactivité de surface et structure
U.R.A. 1106 C.N.R.S. Paris
- [42]- P.B.VENUTO & E.T.HABIB.JR : Fluid catalytic cracking with zeolite catalysts
chemical industries, M. DEKKER. I.N. C. NOV. 1979
- [43]- S.J.GREEG, K.S.W.SING : Adsorption surface area and porosity,
Academic London 1967
- [44]- J.CHARPIN, B.BRASNEUR : technique de l'ingénieur P1050 (1987)
- [45]- M.MENGUEL : Tamis moléculaires zéolithes
Information Chimie N°227 juin/juillet 1982
- [46]- M. DAOUDI : document CERHYD DAR EL BEIDA
- [47]- R. HUGHES : deactivation of catalysis
Academic press London 1984
- [48]- C.NACCACHE : deactivation of acide catalysis
- [49]- G.GULDA et H.TOULHOAT : Etude de la désactivation des catalyseurs d'hydrotraitement
par cokage. Revue I.F.P. VOL 43 N°4, juillet/août 1988
- [50]- B.DELMON et G.FROMEND : catalyst deactivation
Ed. Elsevier surface science and catalysis, 34, 1987
- [51]- M.L.OCELLI : Metal contaminant effet on the properties of silico rich fluid
cracking catalytist. Applied catalysis 28 (1986) pp 143 - 160
- [52]- V.CADET : a nickel contamination of fluidised cracking catalysis
Applied catalysis Elsevier science publisher 1991
- [53]- G.M.STOCKES, R. M. MOTT : F.C.C. resid processing an over view
A.I.C.H. symposium series 273 vol 85 58 - 77 (1988).
- [54]- M. GUISET, C. CANAFF : la désactivation par cokage des catalyseurs zeolithiques,
société française de chimie ; catalyse , fiche n°26
- [55]- J. HUI : Les réacteurs catalytiques à lit fixe, chimie et industrie génie chimique
Vol.99 N° 8 Avril 1968
- [56]- J. O. NRIAGU : sulfure in the environment part II ecological impact
Ed JOHN WILEY and sons NY1978

- [57]- M.MANA : craquage catalytique d'une coupe pétrolière sur catalyseur
à base de bentonite , thèse de magister ENP (1991)
- [58]- G.M.STOCKES, R. M. MOTT : F.C.C. resid Processing an over view
AIChI symposium series 273 vol 85 (1988) pp. 58 - 77
- [59] – S.E. CHITOUR : raffinage du pétrole Ed O P U Alger 1983
- [60]- J. P. WAUQUIER : pétrole brut, produits pétroliers, schéma de fabrication
Ed technip Paris1994
- [61]- J. C. GUIBET, B. MARTIN : carburants et moteur tome I Ed technip paris1987.
- [62]- J. TRANCHANT : manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse
Ed Masson 3eme édition Paris 1982
- [63]- V.P. CAKOVA ET L. FELTI : chromatographic retention indices and aid to identification
of organic compound Ed Ellis Horwood 1992.

Annexes

ANNEXE N° I

Etude de l'acidité de surface des catalyseurs par méthode potentiométrique

1- Principe :

L'argile ayant un caractère acide réagit avec la n-butylamine. L'excès de base est dosé par l'acide perchlorique HClO_4 en utilisant la méthode acido-basique.

2- Réactifs et appareillages :

- HClO_4 préparé dans le méthanol (concentration 0,1 N).
- Butylamine 0,1 N préparé dans le benzène.
- Benzène anhydre.
- Méthanol 98 % .
- Micro burettes.
- Earlen mayer
- Agitateur magnétique.

3- Mode opératoire :

Peser environ 0,1 gr de catalyseur tamisé, à tester dans un tube à essai. Verser 5 ml de butylamine 0,1 N préparée dans le benzène. Fermer hermétiquement et porter en agitation pendant 15 heures, temps largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base.

Transverser la solution dans un Earlen mayer, ajouter 5 ml de méthanol et titrer en retour par HClO_4 0,1 N préparé dans le méthanol. Le point d'équilibre est déterminé par potentiomètre.

4- Méthode de calcul :

L'indice d'acidité est calculé selon l'expression suivante :

$$I = \frac{N1V1 - N2V2}{E} \text{ (meq / gr)}$$

I = indice d'acidité

V1 = volume de butylamine

N1 = normalité initiale de butylamine

V2 = volume de HClO₄ utilisé lors du titrage

N2 = normalité de HClO₄

E = Masse du catalyseur utilisée.

ANNEXE N°II

Détermination de certaines grandeurs physiques des charges

1- Indice de réfraction :

L'indice de réfraction noté n , caractérise le changement de direction d'une onde passant d'un milieu à un autre. Il est égal au rapport entre le sinus de l'angle incident et le sinus de l'angle de l'angle de réfraction. Cet indice, mesuré à une température T , est constant pour une irradiation donnée et deux milieux bien définis. Sa détermination est faite également par rapport à la raie D jaune de sodium à $20\text{ }^\circ\text{C}$ ($289,3\text{ }\mu\text{m}$), on le note ainsi n_D^{20} . L'indice de réfraction varie avec la température. En effet, lorsque la température augmente, la densité diminue, par suite, le faisceau lumineux rencontre moins de molécules sur son trajet et l'indice est plus faible. L'effet de la température est donné par la relation suivante :

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

où $a = 0.0004$

L'essai de l'indice de réfraction fait l'objet de la norme ASTM.D.1218 (Réfractomètre d'ABBE).

• Le point d'Aniline :

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

- **La densité :**

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

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

où a est un coefficient dépendant de la densité du produit, $a = f(d_4^{20})$. Les anglo-saxons utilisent pour mesurer la densité, la spécifique gravity (spgr) qu'ils définissent pour deux températures standards identiques soit : $60\text{ }^{\circ}\text{F}$.

Une autre grandeur de la densité utilisée aux U.S.A. :

Le degrés A.P.I. « Américain Petroleum Institute ».

$$\text{A.P.I. } ^{\circ} = \frac{141.5}{\text{SPGR } 60/60\text{ }^{\circ}\text{F}} - 131.5$$

ANNEXE III

Méthode G.L. (N.D.M.A) :

La méthode N.D.M. (Indice de réfraction, Densité, Poids Moléculaire) utilise une corrélation entre la structure élémentaire des fractions pétrolières et leurs propriétés physiques. Cette méthode est appliquée pour les fractions dont leur masse ne doivent pas être inférieure à 200 et la teneur en soufre ne dépasse pas 1%.

La méthode G.L. a trouvé un large domaine d'application du fait qu'elle prend en considération les chaînes latérales d'hydrocarbures fixées sur les noyaux naphthéniques et benzéniques, ainsi que la présence de l'azote, d'oxygène et de soufre.

Méthode de calcul :

En premier lieu, on détermine l'indice de réfraction à 20° C, la densité à 20° C, la masse molaire, la teneur en soufre et la teneur des liaisons traduite par l'indice de l'iode.

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

$$n_4^{20} = n_4^t + b(t - 20)$$

$$a = (5.35 + \frac{336}{M}) \cdot 10^{-4}$$

$$b = 0.59 a$$

Les constantes de G.L. sont calculées par les formules suivantes :

$$G = \frac{M(d - 0.8513)}{d} + 23.6 - 0.001 \cdot M \left(\frac{12.4N}{14} + \frac{17.5O}{16} + \frac{\Delta G_s \cdot S}{32} - \frac{2.9I}{M} \right)$$

$$L = \frac{M(n - 1.4752)}{n^2} + 4.51 + 0.01 \cdot M \left(\frac{1.15 \cdot N}{14} + \frac{2.03 \cdot O}{16} + \frac{\Delta L_s \cdot S}{32} - \frac{0.79I}{M} \right)$$

M= Masse molaire de la fraction

d= Densité

N, O, S = Respectivement les teneurs en azote, en oxygène, et en soufre.

ΔG_s , ΔL_s = respectivement les coefficients de corrélation par rapport à la teneur en soufre.

I= Teneur en hydrocarbures non saturés (nombre d'iode en % masse).

Les corrélations par rapport à la teneur en soufre ΔG_s et ΔL_s sont prises comme suit :

	ΔG_s	ΔL_s
■ Produit paraffines	21.6	2.96
■ Produit aromatique	14.3	0.89
■ Produit de composition	18.0	1.44

Une fois les valeurs de G et L, calculées, on détermine le nombre total de noyaux dans la molécule (K_o) et nombre de noyaux aromatiques (K_a) en utilisant le monogramme (Voir fig. N° A- III - 1).

La différence ($K_o - K_a$) représente le nombre de noyaux naphténiques. On détermine ensuite la teneur en carbone dans les structures cycliques C_o et dans les hydrocarbures aromatiques.

$$C_o = \frac{100 \cdot X \cdot K_o}{0.714(M + K_o + 5 \cdot K_a)} \quad ; \quad C_a = \frac{100 \cdot X \cdot K_a}{0.714(M + K_o + 5 \cdot K_a)}$$

Où X= Nombre moyen de carbone dans les noyaux.

X= 6 Si $K_o \leq 1$, X= $4 + 2/K_o$ Si $K_o > 1$

En fonction de la différence, on peut déterminer la teneur en carbone C_n dans les noyaux naphténiques :

$$C_n = C_o - C_a$$

La teneur en paraffines : $C_p = 100 - C_o$

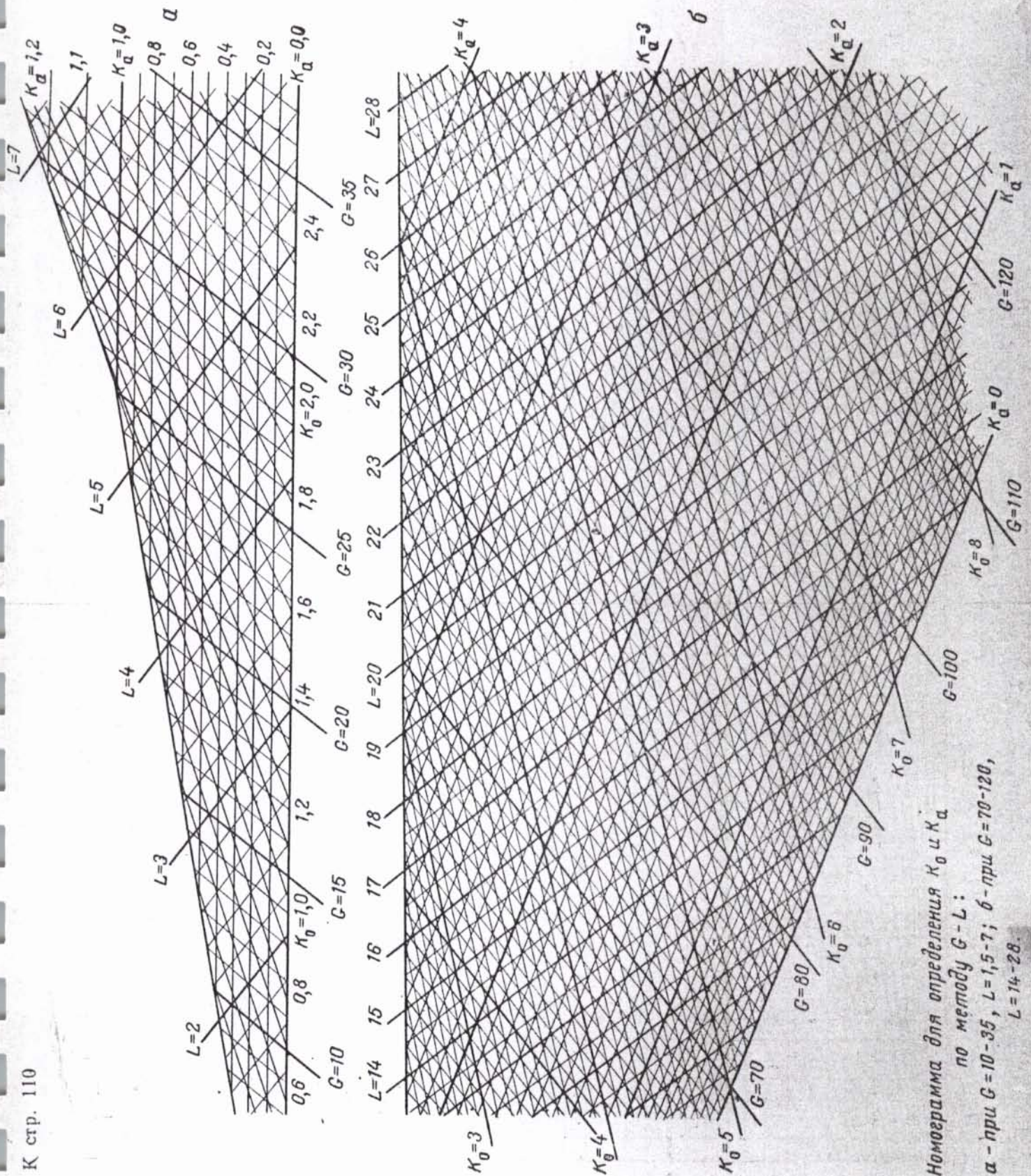
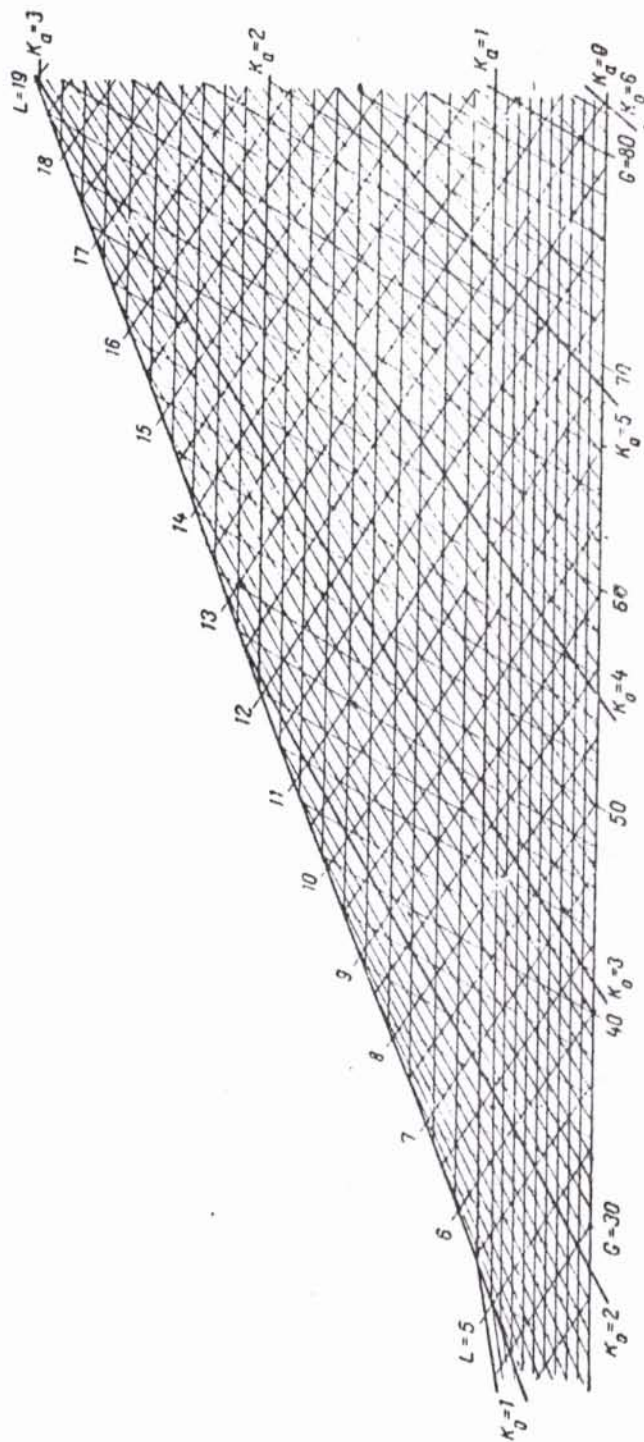
FIG. N° A - III-1 (a) . Monogramme de calcul de K_0 et K_a par la méthode G-L.

FIG. N° A – III-1b. Monogramme de calcul de K_0 et K_a par la méthode G-L.

Monogramme de calcul de K_0 et K_a par la méthode G-L ($G = 30 - 80$; $L = 5 - 19$)

ANNEXE IV

Analyse chromatographique par C.P.G. (Chromatographie en Phase Gazeuse)

1- Conditions opératoires :

- Appareil utilisé : Chromatographe de type P.V.E. UNICAM. Série 304
- Colonne capillaire : CPSiL δ CB (25mm)
- Détecteur : détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.)
- Gaz vecteur : Hélium à 0.5 ml/mn
- Fuite : 20 ml/mn
- Quantité injectée : 0.8 μ l
- Température de la colonne : 60° C pendant 8 mn puis progressivement jusqu'à 200°C en raison de 2°C/mn.
- Température d'injection : 250°C.
- Température de détecteur : 250°C.

2- Etalonnage par la méthode de KOVATZ :

2-a Principe :

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

Cette méthode est basée sur le fait qu'il existe une relation linéaire $\text{Log}(\text{Tr})$ (temps de rétention) et l'indice de KOVATZ. L'indice de KOVATZ d'un alcane normale est égal à 100 Z, avec Z : nombre d'atomes de carbone dans la molécule.

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

TAB A- IV -1 : Etalonnage par la méthode de KOVATZ.

N° Pic	Nom de l'alcane	Tr (mn)	Log(Tr)	Ik	Teb (°C)
1	nC5	3.596	0.555	500	36.0
2	nC6	3.874	0.588	600	68.7
3	nC7	4.529	0.656	700	98.43
4	nC8	5.983	0.777	800	125.7
5	nC9	8.756	0.942	900	150.5
6	nC10	13.055	1.115	1000	174.1
7	nC11	18.932	1.277	1100	191.0
8	nC12	25.199	1.401	1200	216.3
9	nC13	31.510	1.498	1300	
10	nC14	37.983	1.579	1400	252.5
11	nC15	43.904	1.642	1500	
12	nC16	50.301	1.7015	1600	287.5

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

Remarque : Cette méthode est valable pour les paraffines et peut être extrapolée, sous réserve, à d'autres familles d'hydrocarbures.

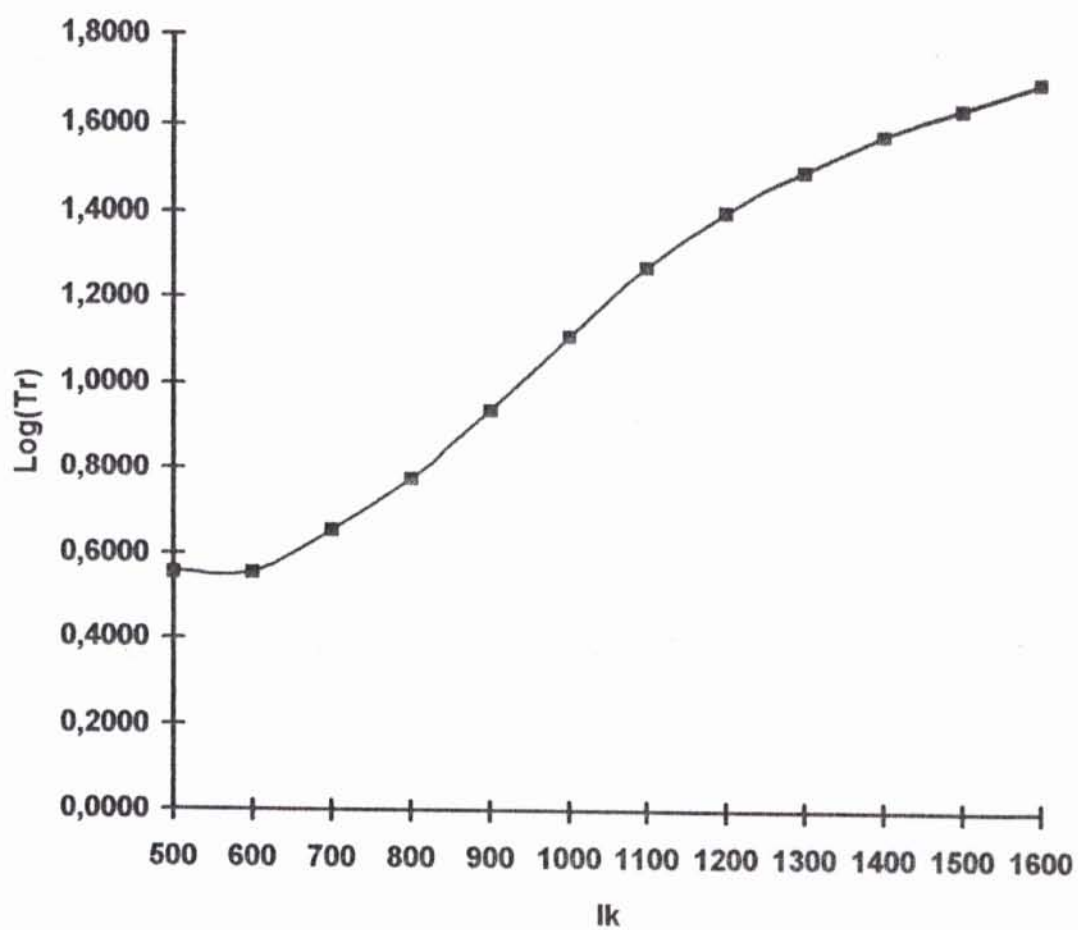


Fig.A-IV-1: Variation de log (Tr) en fonction de lk

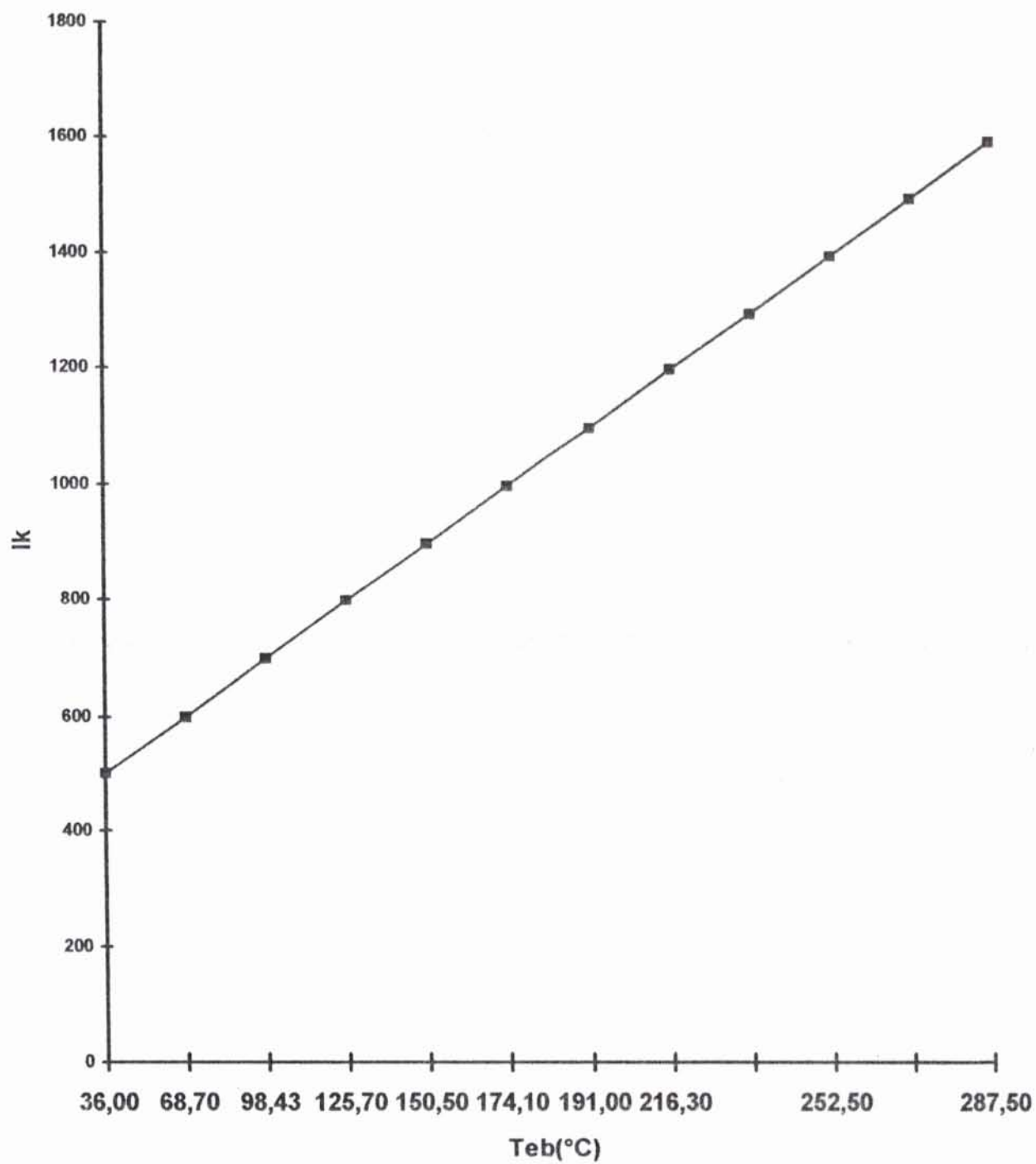


Fig.A-IV-2: Variation de I_k en fonction de T_{eb} (°C)

FIG.A-IV-1 CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE DU MELANGE D'ETALON.

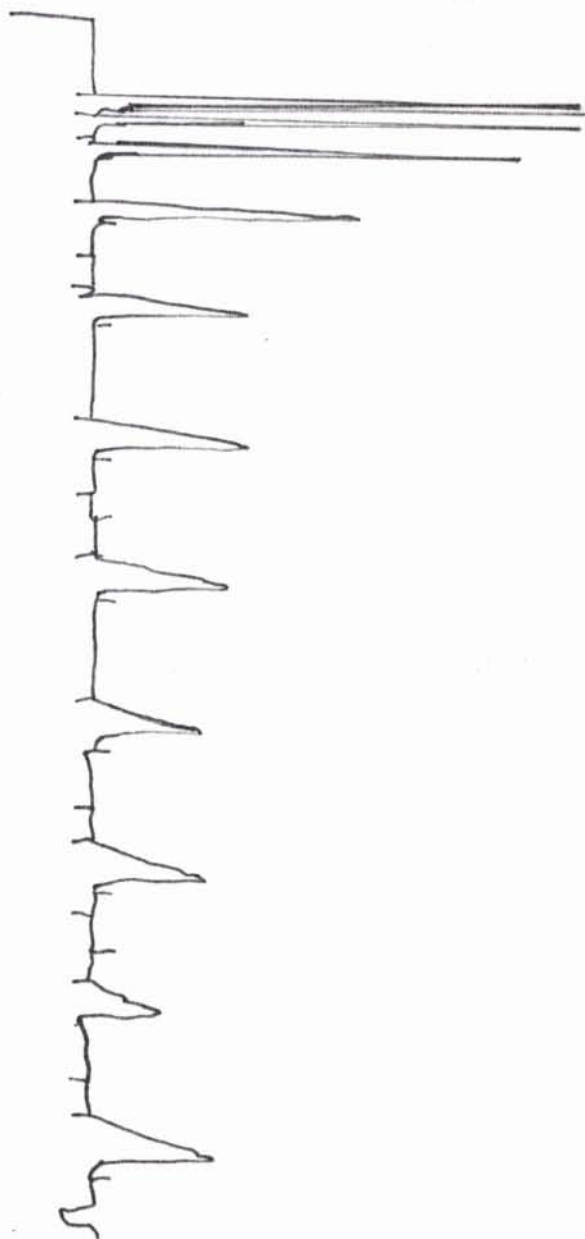


FIG. A-IV-2 CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE DE L'ESSENCE ISSUE DU
CRAQUAGE DU GASOIL LOURD.



FIG. A-IV-3 CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE DE L'ESSENCE ISSUE
DU CRAQUAGE DU FUEL-OIL.

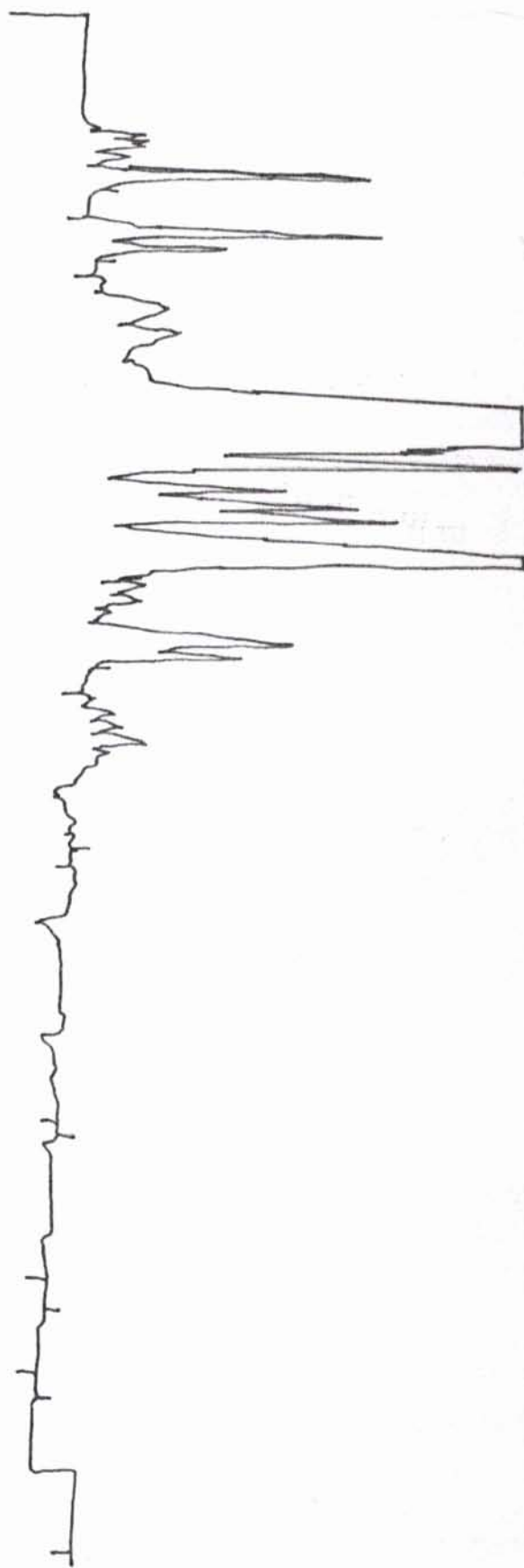


FIG. A-IV-4 CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE DE L'ESSENCE ISSUE
DU CRAQUAGE DU RESIDU ATMOSPHERIQUE.

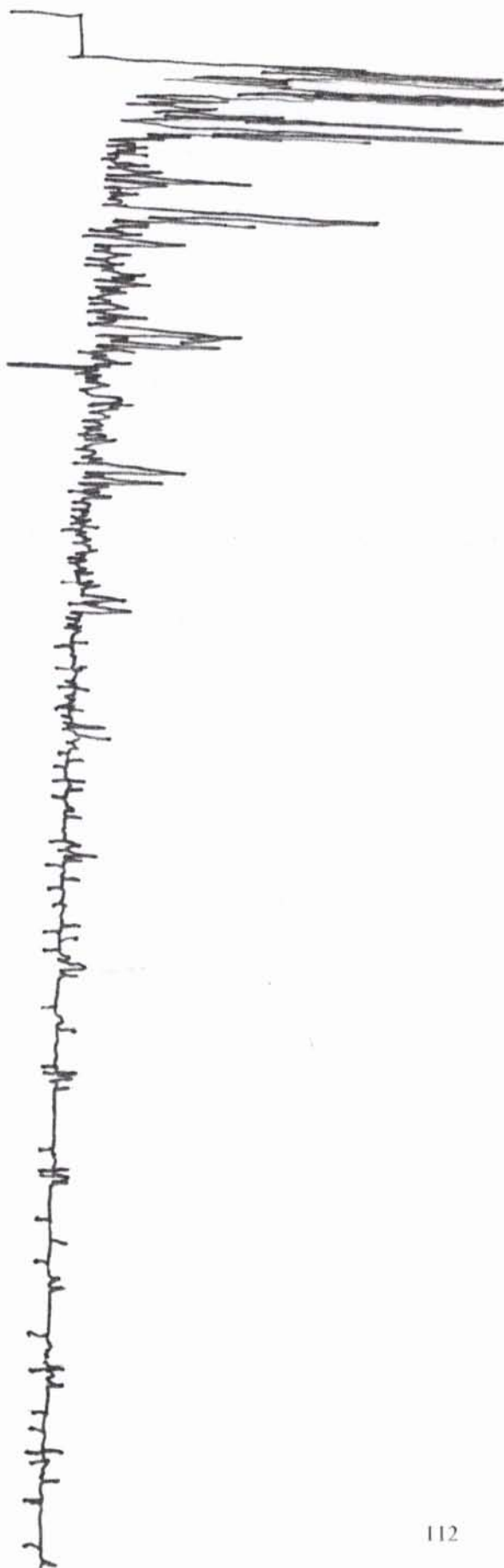


FIG. A-IV-5 CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE DE L'ESSENCE ISSUE
DU CRAQUAGE DU MELANGE GASOIL / FUEL-OIL .

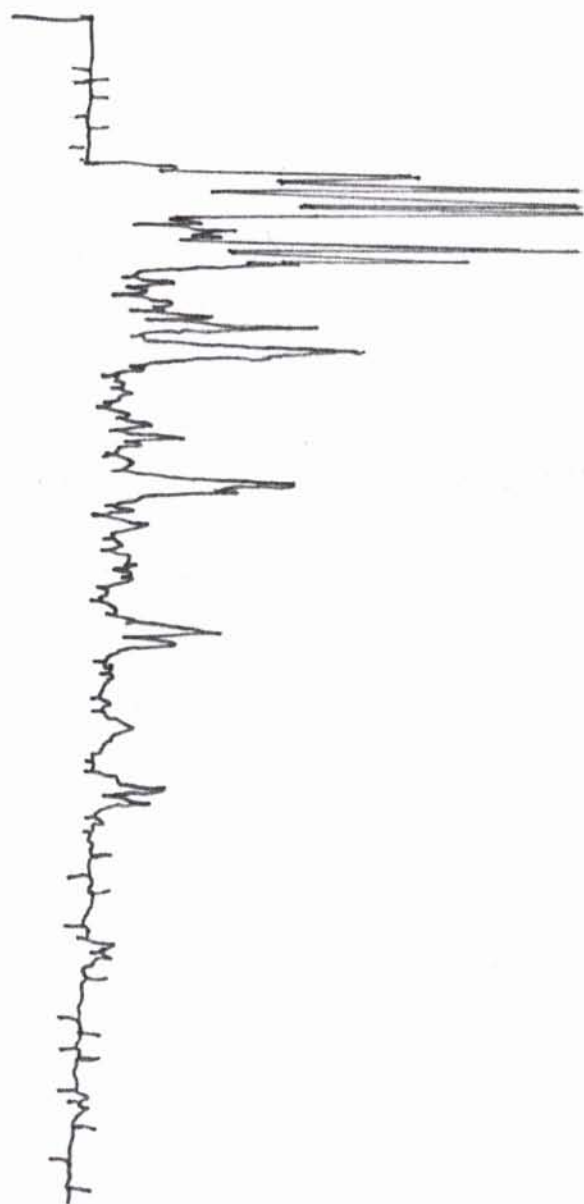
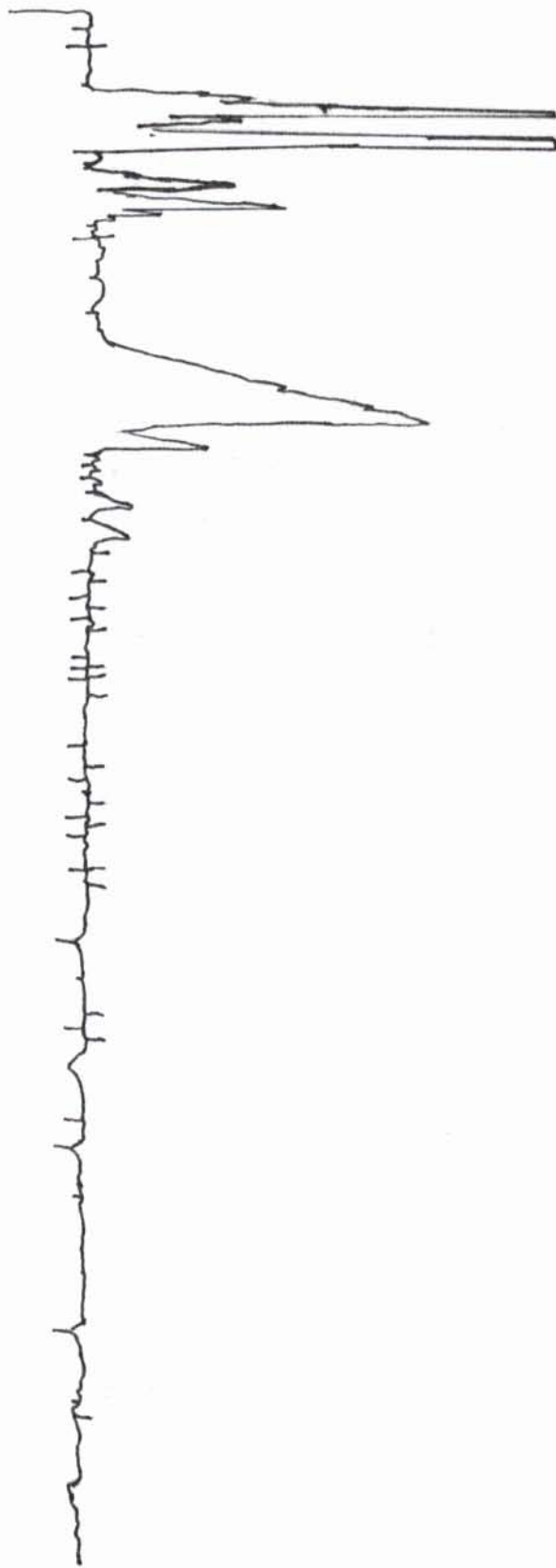


FIG. A-IV-6 CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE DE L'ESSENCE ISSUE
DU CRAQUAGE DU MELANGE GASOIL / RESIDU ATMOSPHERIQUE.



FIG. A-IV-7 CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE DE L'ESSENCE ISSUE
DU CRAQUAGE DU MELANGE DU FUEL-OIL / RESIDU ATMOSPHERIQUE.



ANNEXE N° V**Analyse chromatographie par C.G.M.S.
(Chromatographie en Phase Gazeuse
couplée à la spectroscopie de masse)****1 - Conditions opératoires :**

Chromatographe : HP 5890

- Colonne - Type : plot fused silica
- Phase : CP – poraplot q
- Longueur : 30 m
- Diamètre interne : 0,32 mm
- Diamètre externe : 0,45 mm
- Épaisseur du film : 10 μ m

Injecteur : 300 °C

Température :

Isotherme : 100 °C (pendant 8 mn)

Programmation : 5 °C / mn

Température finale : 250 °C

Spectromètre de masse : HP 5971 A

Masse sélective detector.

FIG. A-V-1 CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE DES GAZ ISSUS DU CRAQUAGE DU FUEL-OIL.

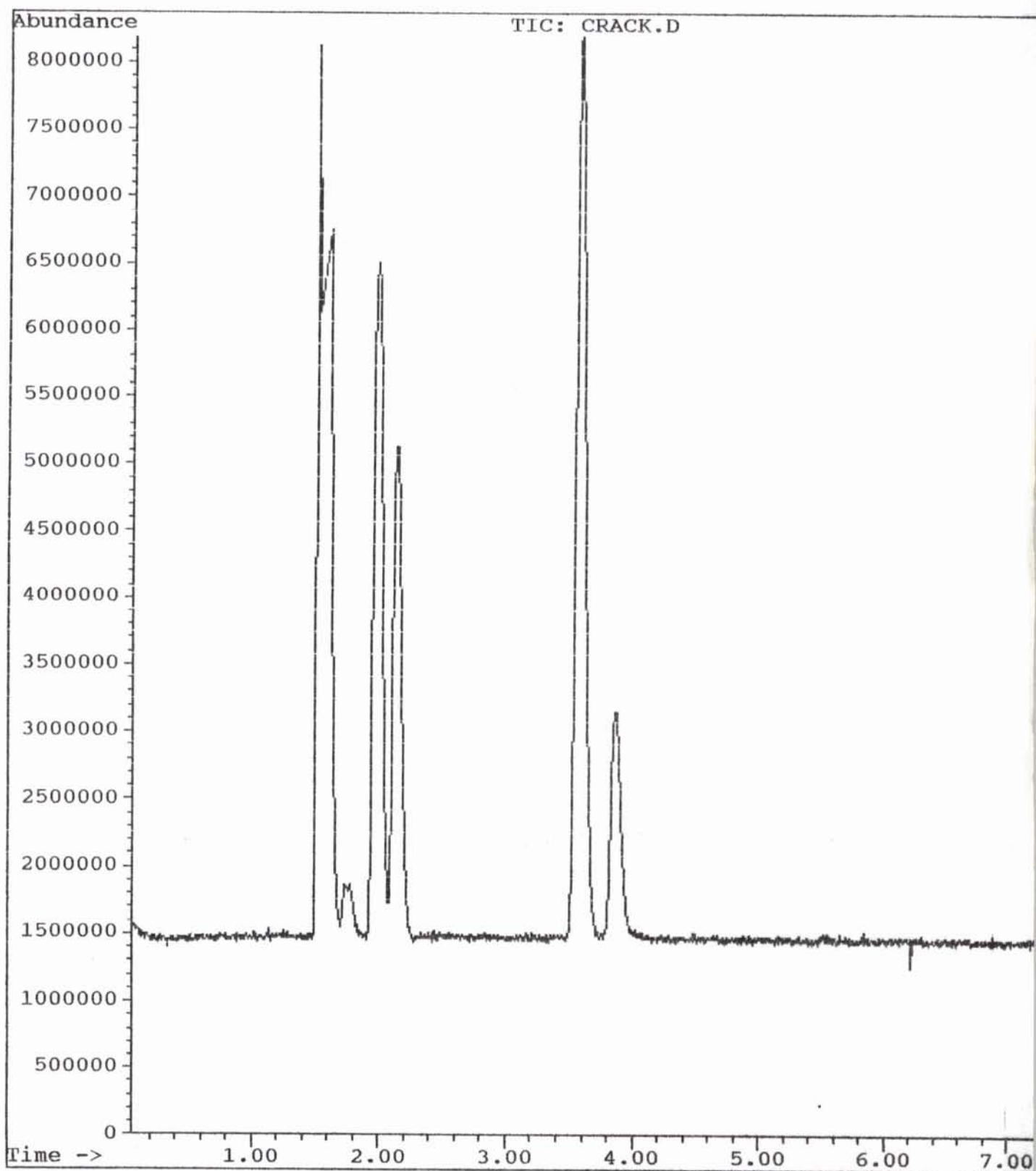


FIG. A-V-1 CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE DES GAZ ISSUS DU CRAQUAGE DU FUEL-OIL. (SUITE)

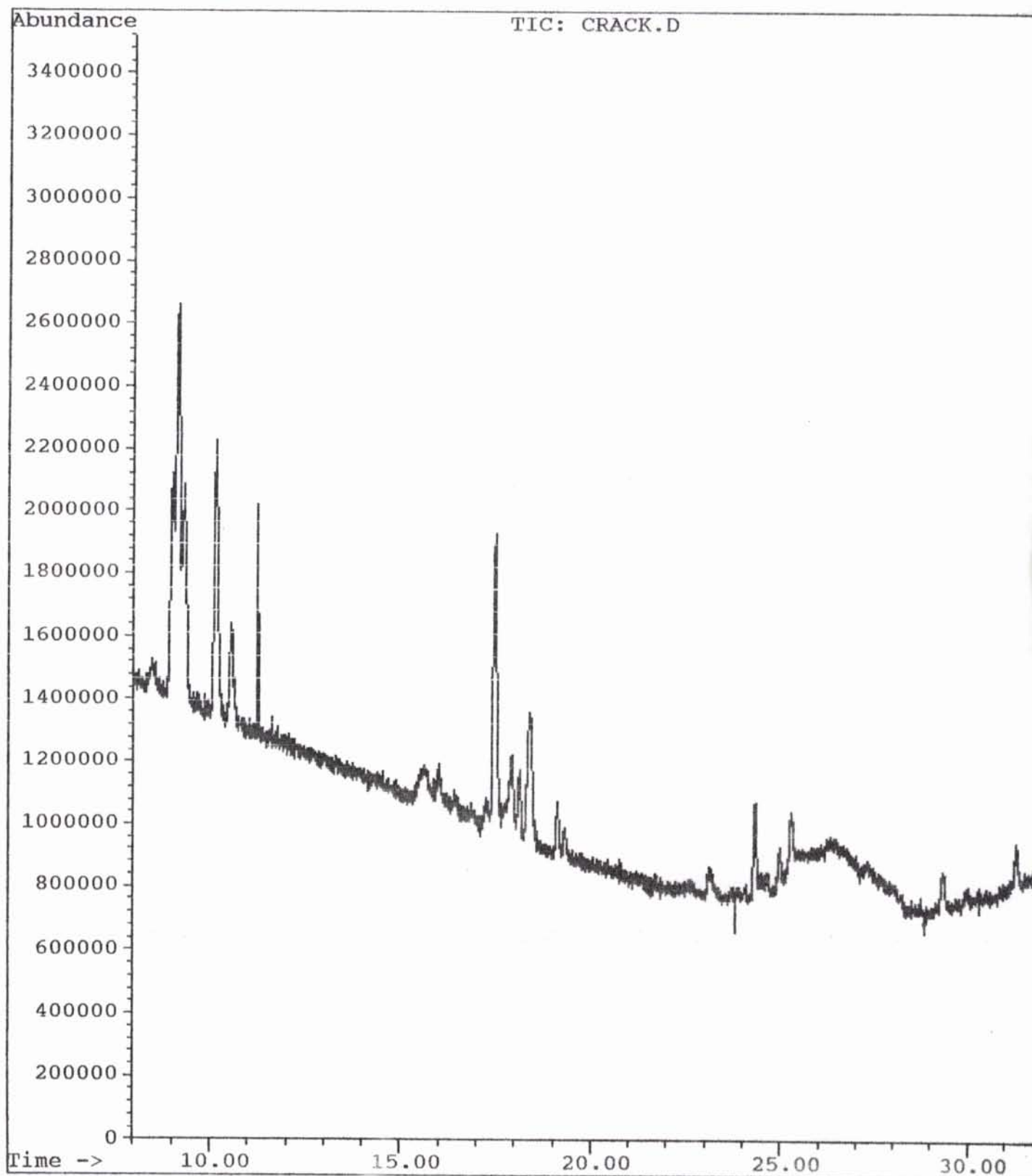


FIG. A-V-2 CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE DES GAZ ISSUS DU
CRAQUAGE DU RESIDU ATMOSPHERIQUE.

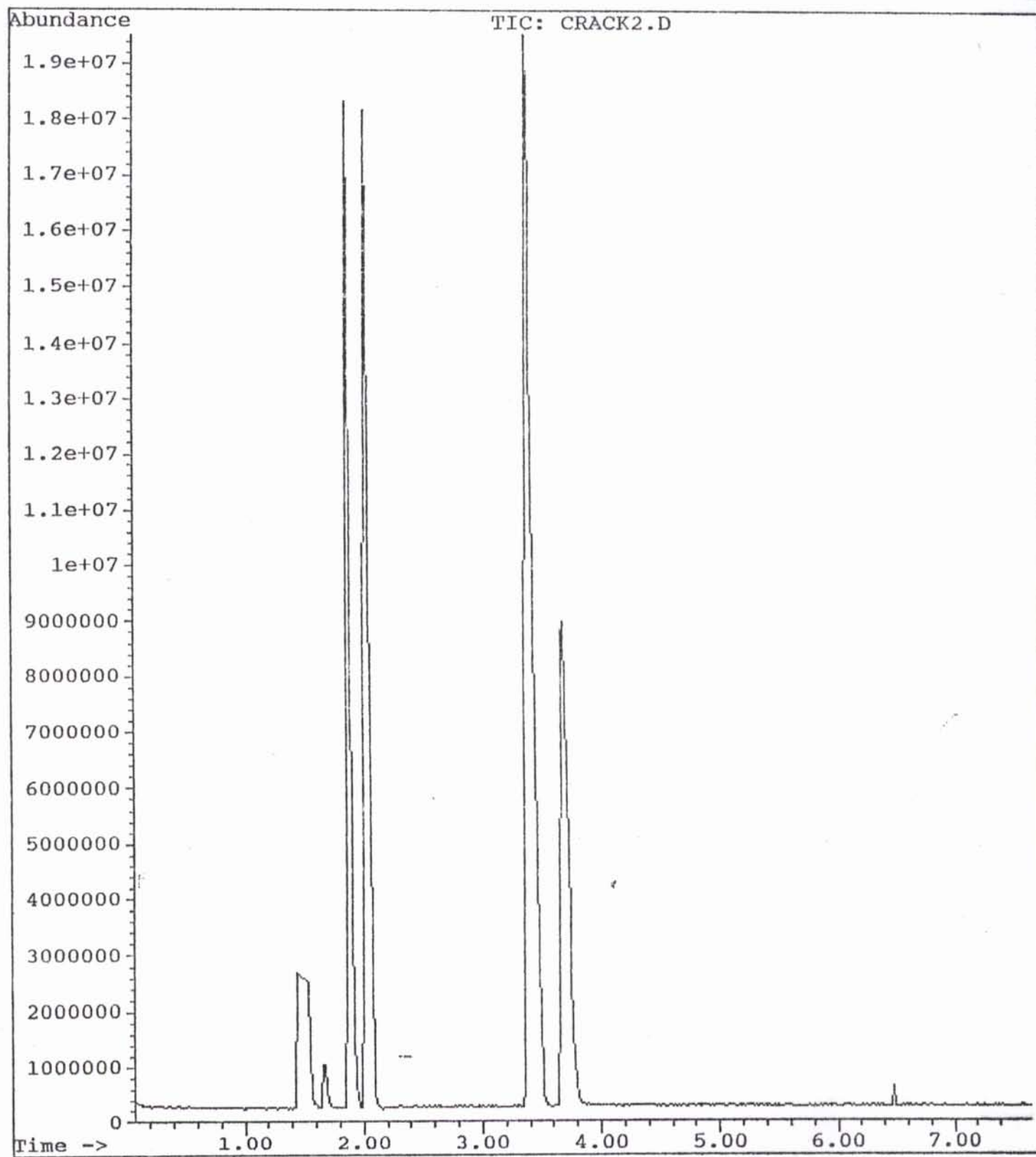


FIG. A-V-2 CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE DES GAZ ISSUS DU
CRAQUAGE DU RESIDU ATMOSPHERIQUE. (SUITE)

