

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE



SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA

BOUMERDES



FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

DÉPARTEMENT : Génie des procédés chimiques et pharmaceutiques

OPTION : Technologie des hydrocarbures

Mémoire De Magistère

**Valorisation des charges
lourdes Compoundées par le
craquage catalytique**

Présenté par : M^{me} OTMANI. Salima

Soutenu devant le jury composé de :

Mr. G. OTMANINE

Mr. A. BOUCENNA

Mr. H. KADI

Mr. H. MIMOUN

Mr. N. BENTAHAR

M.C Université de Boumerdes

M.C Université de Boumerdes

M.C Université de Tizi Ouzou

M.C Université de Boumerdes

C.C Université de Boumerdes

Président

Examineur

Examineur

Examineur

Rapporteur

2005/2006

Remerciements

Au terme de ce mémoire, je tiens à remercier infiniment Mr HADJ MIMOUN Directeur du laboratoire "technologie des hydrocarbures" pour ses encouragements et ses conseils.

Je tiens à exprimer ma vive gratitude et toute ma reconnaissance à mon promoteur N. BENTAHAR qui a toujours été présent pour me prodiguer ses conseils.

J'adresse mes vifs remerciements au président du jury Mr G. OTMANINE ainsi qu'à Mrs H. KADI et A. BOUCENNA qui me font l'honneur de participer au jury de ma soutenance.

Sans oublier de remercier tous les techniciens du laboratoire huile du CRD.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire de magistère à ma très chère mère qui m'a toujours, soutenue dans les moments les plus difficiles.

A ma très chère petite fille Amira.

A la mémoire de mon père Abedelkader, mon cher grand père Ahmed et mon oncle Rachid.

A tous mes amis (e) et en particulier M^r M. SIYOUCEF que je remercie du fond du cœur.

SOMMAIRE

Introduction	01
---------------------------	-----------

Etude Bibliographique

Chapitre I :

Le craquage dans L'industrie du raffinage

I-1- Définition	02
I-2- Craquage thermique.....	02
I-2-1- Historique	02
I-3- Craquage catalytique.....	02
I-3-1- Historique	03
I-3-2- Réactions et mécanisme réactionnel	03
I-3-3- Craquage des principales familles d'hydrocarbures.....	05
I-3-4- Influence des variables opératoires	09
I-3-5- Alimentations	10
I-3-6-Recyclage.....	11
I-3-7- Etude cinétique et thermodynamique.	12

Chapitre II :

Les procédés industriels du craquage catalytique

II-1- Principes directeurs.	13
II-2- Les différents types de procédés de Craquage catalytique.....	14
II-2-1- Craquage catalytique à lit Fixe.....	14
II-2-2- Craquage catalytique à lit Mobile T.C.C.	16
II-2-3- Craquage catalytique à lit Fluidisé F.C.C.....	18

Chapitre III :

Les catalyseurs et la catalyse

III-1- Définition d'un catalyseur.....	19
III-2- Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels.	20
III-2-1- L'activité catalytique.	21
III -2-2- La sélectivité du catalyseur.	21
III-2-3- La stabilité du catalyseur.	22
III-2-4- Morphologie.	22
III-2-5- Résistance mécanique.....	22

III-2-6- Résistance thermique.	22
III-2-7- Régénéralité.....	22
III-2-8- Reproductibilité	23
III-2-9- Prix.	23
III-3- La catalyse.	23
III-3-1- La catalyse hétérogène.	23
III-3-2-Théorie et mécanisme de la catalyse hétérogène.	23

Chapitre IV :

Les catalyseurs du craquage catalytique

IV – 1- Historique.	28
IV-2- Mode de préparation.	28
IV-2-1- Mode de préparation des catalyseurs conventionnels.	29
IV-2-2- Mode de préparation des catalyseurs zeolithiques du craquage.	30
IV-2-3- Catalyseurs zeolithiques.....	31
IV-3- Description des catalyseurs du craquage catalytique.	33
IV-3-1- Catalyseurs conventionnels.	33
IV-4- L'acidité des catalyseurs du craquage.....	34
IV-4-1- Introduction.	34
IV-4-2- Nature des sites acides des catalyseurs.	35
IV-4-3- La Texture des catalyseurs du craquage catalytique.	36
IV-5- Composition chimique des catalyseurs.....	39
IV-5-1-Catalyseur naturel.	39
IV-5-2-Les catalyseurs synthétiques.	40
IV -6- Empoisonnement et régénéralion des catalyseurs du craquage.	42
IV-6-1-Introduction.	42
IV-6-2- Les différentes formes de la désactivation du catalyseur.	42
IV-6-3-La régénéralion des catalyseurs.	43

Etude Expérimentale

Chapitre V :

Préparation et caractérisation du catalyseur

V-1- Introduction	44
V-2- Préparation des catalyseurs	44
V-3- Caractérisation des catalyseurs	45
V-3-1- Caractérisation physico-chimique des catalyseurs.	45

Chapitre VI :

Préparation et analyse des charges lourdes

VI-1- Détermination des propriétés des charges lourdes	47
VI-2- Distillation A.S.T.M des différentes charges.	48
VI-2-1- Interprétation des courbes A.S.T.M.	50
VI-3- Détermination de la composition élémentaire des différentes charges.....	50
VI-4- Détermination des propriétés des charges compoundées.....	54

Chapitre VII :

Description de l'installation et déroulement des Expériences

VII-1- Description de l'installation.	55
VII -2- Mode opératoire.....	55
VII-2-1- Conditions opératoires.	57

Chapitre VIII :

Etude de l'effet de la nature du catalyseur sur les rendements en produits obtenus par craquage catalytique des coupes lourdes .

VIII-1- Introduction	58
VIII-2- Etude de l'effet de la nature du catalyseur sur les rendements des produits de craquage.	58
VIII-3- Etude de l'effet de la composition de la charge.	60

Chapitre IX :

Détermination de la qualité des essences de craquage

IX-1- Introduction.	63
IX-2- Les principales caractéristiques des essences produites.	63
IX-3- Détermination des propriétés de l'essence produite à partir du craquage du mélange (résidu atmosphérique _ Gasoil lourd).	64
IX-4- Caractérisation des essences produites par le craquage catalytique.	67

Annexes	70
----------------------	----

Nomenclature

Bibliographie

Bibliographie :

- [1] D. DECROOCQ : « Le craquage catalytique des coupes lourdes ». Edition technip, Paris 1978.
- [2] P. WUITHIER : « Raffinage et génie chimique ». Edition technip, Paris 1972.
- [3] J.P. WAUQUIER : « Pétrole brut, produits pétroliers, schéma de fabrication »
Tome 3, édition technique, Paris 1994.
- [4] S.E. CHITOUR : « Raffinage du pétrole ». Tome 1, edition .O.P.U, Alger 1983.
- [5] X.NORMAND : « Leçons sommaires sur l'industrie du pétrole ». Tome I,
édition technip, Paris 1977.
- [6]P.BRUN : « Catalyse et Catalyseurs en chimie organique ». Edition Masson
et CIE,Paris 1970.
- [7] A. AZOUZ : « Cinétique chimique ». Edition berti, Alger 1978.
- [8]B. FREMAUX : « Eléments de cinétique et de catalyse ». Edition Lavoisier, Paris1989.
- [9]G.LEFEBVRE : « Chimie des hydrocarbures ». Edition technip, Paris 1978.
- [10] Z. SEKKAL : «Introduction à la thermoionique chimique ».Edition O.P.U, Alger 1983.
- [11] M. SITTING: «Catalytic cracking technic in review petroleum refin ». Vol 31
N° 09, Sept 1952. Gulf publishing company publication.
- [12] J.R.ANDERSON ET M.BOUDAT: « Catalysis science and technology ». Vol 1
Springer –verlag Berlin Heiderblerg N.Y.1981.
- [13] R .J.HENGSTEBECK: « Petroleum processing principals and application »
Department standard oil company (INDIANA).
- [14] A. AMOSVIDAN: Oil and gas journal special. pp 4-47 Mai 1992.
- [15] K. OUCHI: « Thermal cracking of petroleum heavy oil under hydrogen generated ».
Insitu from methanol decomposition. Vol .66, June 1987.
- [16] R.C.HANSFORD: « Physical chimistry of hydrocarbons ». Vol II, pp 230-231
Academic press I.N.C.N.Y.1953.

- [17] S.GREESFIELD: « The mécanisme of catalytic cracking advences in chemistry Séries ».
- [18] P. LEPRINCE & COLL: « Procédés de pétrochimie ». Edition technip, Paris 1971.
- [19] M.P.MARTIN & C.DEROUIN: « Catalytic cracking in riser reactor ». Chemical engineering science. Vol 47, N° 9-11 PP 2319 – 2324, 1992.
- [20] L. OLIVIERA: « Catalytic cracking kinetic models ». Parameter estimation and model evaluation. Ind, eng, chem, res. Vol 28 N° PP 264 – 271, 1989.
- [21] J.A.RABO: « Zeolite chemistry and catalysis ». American chemical society Washington DC 1976.
- [22] F .BILAUD .H.AJOT, E. FREUD : « Unité micropilote pour étude de charge de vapocraquage ».Exp d'un mélange de normales paraffines Revue I.F.P. Vol 38 N° 06, PP 768 – 774. Paris 1983.
- [23] R.E.BANKS & P.G.KING: « Chemistry and physics of petroleum in modern petroleum technology ». Part 1 G .D. HOBSON Institut of petroleum. Fifth edition, London 1986.
- [24] J. TRUSCOTT, S .LIMITED: « The petroleum Handbook ». Third edition pp 165 – 166, 1984.
- [25] J .F.LEPAGE : « Catalyse de contact ». Édition technip, Paris 1971.
- [26] B .CLAUDEL : « La catalyse au laboratoire et dans l'industrie ». Édition Masson & Cie, Paris 1976.
- [27] J.M.COULSON, J.F.RICHARDSON: « Chemical engineering » .Vol 1. London 1976.
- [28] G .C. BOND: « Heterogeneous catalysis principals and application ». 2nd edition Oxford science publication. Clarendon press, Oxford 1987.
- [29] R .BLIN, G.POULENC & 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 » I.F.P.
- [32] C .R JAHNIG, H.C .MARTIN, D.L.CAMPBELL: « Heterogeneous catalysis ». A.C.S Symposium series N°: 222 pp 106-112 (1983).
- [33] A.AVIDON, M.EDWARDS, H.OWEN. « Review in chemical engineering » N° 6, PP 1-71 (1990).
- [34] C.MARCILLY : « Préparation des catalyseurs métalliques supportés ». 1^{ère} partie, Revue I.F.P.Vol 20.N°2,1984.
- [35]F. DIRKSEN, H.ARSHAW : « Chimie, 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 ». Edition doin, Paris 1967.
- [37]A. GORMAN, M. GRAND, V.FORNES & CO: « Interaction of zéolite alumin with matrix silico in catalytic cracking catalysis ». Applied catalysis N°66, pp 45-57 (1990).
- [38] A .G.BAYER, M.MANGEL : « Tamis moléculaire zéolithes ». 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.mordonite ». Applied catalysts, pp 173-188. 1992
- [40] W.KANIA and K.JURCZYK: « Proton acidity in modified alumina ». Applied catalysis. Edition, elsevier science publisher B .V .1990.
- [41] D.BARTHOMEUF : « Préparation et modification de zéolithes ». 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 catalysis ».
- [43] S.J.GREEG.K.S.W.SING: « Adsorption surface area and porosity ». Academic press .London 1967.
- [44] J.CHARPIN, B.BRANSEUR : « Technique de l'ingénieur ». p1050, 1987.
- [45] M. MENGUEL : « Tamis moléculaires zéolithes ». Information chimie N° 227 Juin -Juillet 1982.
- [46] G.M.STOCKES, R.M.MOTT: « F.C.C resid processing an overview ». Aich symposium séries 273. Vol 85, pp 58 -77. 1988.

- [47] M .GUISNET .C. CANAFF : « La désactivation par cokage des catalyseurs zéolithiques ». Société française de chimie, fiche N° 26.
- [48] M.DAOUDI : Document CERHYD DAR EL BEIDA.
- [49] R.HUGHES: « Deactivation of catalysis ». Academic press. London 1984.
- [50] C.NACCACHE: « Deactivation of acide catalysis ».
- [51] 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.
- [52] B.DELMOND et G.FROMEND : « Catalyst deactivation ».
Edition, elsevier surface science and catalysis,1987.
- [53] M.L.OCELLI: « Metal contaminant effet on the properties of silicorich fluid cracking catalytist ». Applied catalysis 28 pp 143-160. 1986.
- [54] V.CADET : « A Nickel contamination of fluidised cracking catalysis ».
Applied catalysis Elsevier science publisher, 1991.
- [55] J.O.NRIAGU: « Sulfure in the environment ». Part II ecological impact,
edition john wiley and sons N.Y, 1978.
- [56] M.MANA : « Craquage catalytique d'une coupe pétrolière sur catalyseur à base de Bentonite ». Thèse de magister ENP. 1991.
- [57] J.C GUIBET, B.MARTIN : « Carburants et moteur ».
Tome 1, edition technip, paris 1987.
- [58] J.HUI : « Les réacteurs catalytiques à lit fixe ». Chimie et industrie génie chimique.
Vol 99, N° 8, Avril 1968.
- [59] J. TRANCHANT : « Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse ».
Edition Masson ,3^{eme} édition, Paris 1982.
- [60] V.P.CAKOVA & L .FELTI: « Chromatographic retention indices and aid to identification of organic compound ». Edition ellis, horwood, 1992.
- [61] E.JERKIVITCH : « Isomérisation catalytique des paraffines en phase vapeur ».
Édition MIR, Moscou 1992.

Introduction :

Le pétrole Algérien est un pétrole léger et son résidu atmosphérique au delà de 350°C représente une part importante (plus de 23% massique), mais ce résidu, actuellement ne trouve pas de débouchés valorisants. Il est soit utilisé comme composant du fuel ou mélangé au pétrole brut d'expédition, or ce résidu peut constituer seul ou en mélange avec le gasoil des charges très intéressantes pour les installations de craquage catalytique.

En effet, jusqu'à présent, les essences sont produites en Algérie par deux procédés principaux : La distillation atmosphérique et la reformation catalytique. Pour obtenir un indice d'octane convenable on a recours à l'addition du P.T.E qui est un produit d'importation toxique et polluant.

Dans notre travail, nous nous sommes attelés à élaborer un catalyseur à partir de la bentonite locale pour un procédé de craquage catalytique en vue de l'obtention d'une essence à NO élevé sans additifs.

Par ailleurs, notre procédé permettra d'obtenir des fractions (butane-butylène), (Propane- propylène) très recherchées dans l'industrie pétrochimique comme matières premières.

Chapitre I :

Le Craquage dans l'industrie du raffinage

I- 1-Définition :

Le craquage des pétroles est la conversion de certaines coupes lourdes dont la température d'ébullition est élevée (au delà de 200 °C) en fractions plus légères riches en hydrocarbures ramifiés et aromatiques.

I-2-Le 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 [10].

La craquage thermique est appliqué surtout aux distillats moyens et à la partie légère des résidus de la distillation sous- vide .Il s'effectue vers 450 - 500 °C sous pression et fournit des alcènes (qui constituent la majeure partie des essences) , la réaction peut même conduire à l'obtention du coke .

I-2-1- Historique :

Le craquage thermique a trouvé sa première application industrielle aux U.S.A à la fin de la 1^{ère} guerre mondiale pour la fabrication des essences à partir des coupes lourdes, par le mode Burton.

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 des dioléfines leur conférait 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 du craquage catalytique [1, 11].

I-3- Craquage catalytique :

Le craquage catalytique est une méthode qui permet de convertir certaines coupes à température d'ébullition élevée en alcanes ramifiés et en hydrocarbures aromatiques.

Il s'effectue à 450-500 °C en présence de catalyseurs (silicates d'aluminium ou zéolithes), il fournit peu d'alcènes et par suite, est utilisé de préférence pour l'obtention de carburants.

I-3-1- Historique :

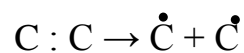
Dés 1877 / 1878, Friedel et Craft ont utilisé le chlorure d'aluminium comme catalyseur pour la conversion des coupes lourdes des pétroles pour l'obtention des coupes légères et qui sera commercialisé dès 1915 par la Gulf Refining Company [12]. Mais à cause des pertes de chlorure d'aluminium dans les phases hydrocarbonées et la corrosion par le 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 1^{ère} unité industrielle fut construite aux USA par la Houdry process corporation [13], en collaboration avec Soccony Voevim Company et le Sun Oil Company quelques années avant la seconde guerre mondiale, et qui utilise des argiles activées comme catalyseur [5].

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 du point de vue structure, texture et composition afin d'améliorer les qualités et les rendements en essences produites [14].

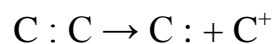
I-3-2- Réactions et Mécanisme réactionnel

- *L'ion carbonium* :

Dans le craquage thermique, le doublet d'électron qui lie les noyaux de deux atomes de carbone se sépare de telle sorte qu'un électron reste sur chaque noyau, il y a ainsi formation de radicaux libres.



Dans le craquage catalytique, le doublet reste sur le même noyau de l'atome de carbone et l'autre se charge d'électricité positive, il y a ainsi formation d'ion positif dit ion carbonium.



Ce mode de rupture demande une énergie considérable et il ne peut se produire qu'en présence de donneurs de protons H⁺ qui sont les centres actifs du catalyseur [11].

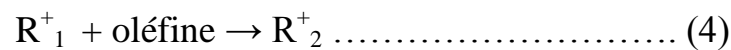
1-3-2-1- Formation de l'ion carbonium :

Formulée 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 à haute température et en présence d'un catalyseur.

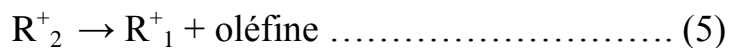
L'ion carbonium est un produit intermédiaire fugace résultant de l'addition à une oléfine d'un proton H^+ , venant du catalyseur.



Cette addition s'accompagne d'un dégagement de chaleur qui est plus important pour l'addition sur un carbone tertiaire que secondaire et 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

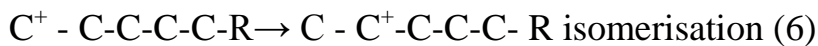


Cette alkylation ou polymérisation s'accompagne aussi d'un dégagement de chaleur. Dans le craquage, c'est exactement la réaction inverse qui se produit [11].

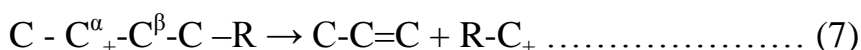


1-3-2-2- Mécanisme d'action de l'ion carbonium :

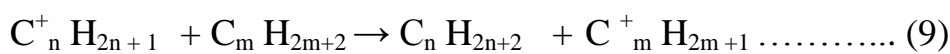
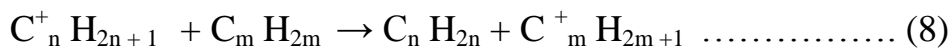
Soit le craquage d'une oléfine longue en chaîne droite, la double liaison étant en position -1, il y a d'abord formation d'un ion carbonium par la réaction (3). Puis l'ion carbonium alkylé en position normale s'isomérisé instantanément pour venir en position secondaire.



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



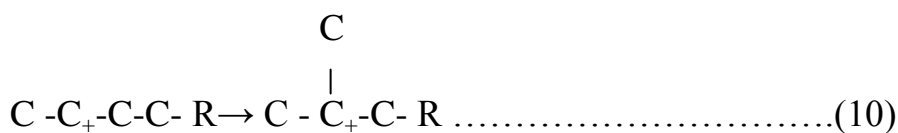
La rupture en position bêta n'autorise pas la formation des oléfines plus courtes que le propylène. Les ions carbonium ainsi formés s'isomèrent instantanément et subissent le craquage à leur tour formant chaque fois du propylène et un ion carbonium plus court. Le phénomène se poursuit jusqu'à ce que l'ion carbonium ne puisse plus se séparer en deux fragments de chacun au moins trois atomes de carbone. Alors il peut s'alkyler sur une oléfine, en créant une oléfine et un ion carbonium, ou bien sur une paraffine avec formation d'une paraffine et d'un ion carbonium, ou bien il peut perdre un proton et le rendre au catalyseur dans une réaction inverse de la réaction (3).



Ces dernières réactions sont caractéristiques de ce qu'on appelle le «transfert d'hydrogène».

Les propriétés principales de l'ion carbonium sont celles qui découlent des réactions ci-dessus, à savoir :

- Formation à partir d'un proton venant du catalyseur
- Isomérisation du carbone primaire sur le carbone secondaire et même tertiaire, si l'activité catalytique est très forte :



* scission en une oléfine et un ion plus court.

* Alkylation sur une paraffine ou une oléfine.

Le mécanisme suivant lequel intervient l'ion carbonium dans le craquage des aromatiques est encore obscur. Pour les hydrocarbures saturés, cycliques ou en chaîne ouverte, il semble qu'il y ait d'abord formation d'oléfines par un très léger craquage thermique, puis d'ions carbonium en présence de catalyseur.

Une fois formés, ils provoquent les réactions de craquage proprement dites [11]

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

Les principales familles d'hydrocarbures sont : les paraffines, oléfines, aromatiques et les naphènes [4].

I-3-3-1- 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 - Zirconium, le pourcentage de la conversion est [16]



Les isoparaffines se craquent plus vite que les normales paraffines à 550 C° et sur un catalyseur Silice - Alumine - Zirconium , le pourcentage de conversion est : [1]

**I-3-3-2- Craquage des naphènes :**

Ils sont craqués plus facilement que les normales paraffines, la déshydrogénation des naphènes en aromatiques n'intervient que très peu, les naphènes sont craqués en paraffines et en oléfines [1, 2].

I-3-3-3- Craquage des oléfines :

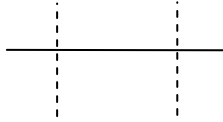
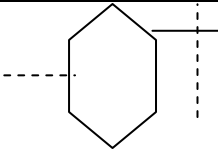
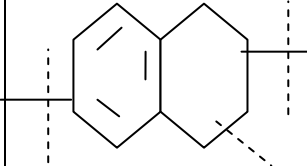
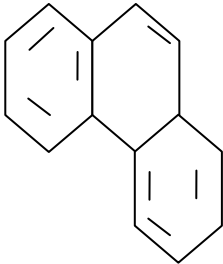
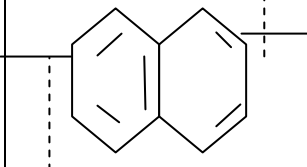
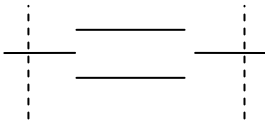
Elles ont des vitesses de craquage très importantes que celles des paraffines. Elles sont susceptibles d'être isomérisées [2 ,13]. L'addition d'un proton à une molécule d'oléfine fournit le même ion que celui résultant d'un détachement d'un ion hydrure d'une molécule de paraffine ayant le même nombre de carbone. Le craquage catalytique des oléfines engendre parfois les naphthènes et les aromatiques [13].

I-3-3-4- Craquage des 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 [16]. Le tableau N° 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 [1].

Tableau N°I-1- : Principales réactions intervenant dans le craquage catalytique des différentes familles d'hydrocarbures

Hydrocarbures	Structure chimique schématique	Nature des réactions prédominantes	Principaux produits obtenus
Paraffines (normales et iso)		Rupture de la chaîne HC en divers points, les ruptures en bout de chaîne sont favorisées	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 naphténique, rupture des chaînes latérales au niveau des cycles aromatiques	Paraffines, oléfines et aromatiques
Aromatiques sans Chaîne latérale		Craquage négligeable	Coke
Aromatiques avec Chaîne latérale		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 :

I-3-4-1- 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 [19].

I- 3-4-2- 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 [20].

I-3-4-3- Vitesse spatiale :

La vitesse spatiale ou la V.V.H c'est le rapport du débit volumique 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.

I-3-4-4- 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 types bentonite, les silices-alumines et les silices-magnésies sont les premiers catalyseurs conventionnels utilisés dans le craquage catalytique. Le tableau N° I-2 montre que la silice-magnésie produit plus d'essence que les argiles naturelles, et la silice-alumine produit moins de coke que les autres, mais la quantité d'essence produite est meilleure sur la silice-alumine que sur la silice-magnésie. [1].

Les catalyseurs synthétiques, type zeolithe sont plus performants que les catalyseurs conventionnels en ce qui concerne l'activité et surtout la sélectivité [21].

Un catalyseur frais est extrêmement actif, mais la formation du coke obture les centres actifs, et son activité décroît très rapidement.

Au bout de trente minutes de travail, l'activité du catalyseur peut être que le millième de son activité initiale [2].

Tableau N° I-2 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 . 220C° (% volume)	44,6	38,2	48,00
Coupe C ₄ (% volume)	12,0	15,1	8,1
Gaz légers C ₃	5,00	7,5	4,2
Coke (% poids)	28	3,7	2,2
Qualité de l'essence			
NOR Clair	89,4	92,8	84,8
NOR + 0,08 % Pb	96,5	98,4	93,9

I-3-5- Alimentation :

La qualité d'une alimentation peut se schématiser par le critère simple suivant : capacité de produire beaucoup d'essence et peu de coke. Les naphéniques répondent à cette définition, les paraffiniques sont moins bien placés. Mais ces hydrocarbures peuvent être liés à des noyaux aromatiques qui, eux, donnent du coke.

Il est donc nécessaire de pouvoir déterminer la façon dont sont répartis les atomes de carbone entre saturés et aromatiques et à l'intérieur de ces deux classes, ceux combinés à l'état naphénique ou paraffinique .

Nous savons qu'une alimentation est d'autant plus réfractaire que son poids moléculaire est faible, c'est-à-dire, que son point d'ébullition moyen est faible. D'autre part une coupe trop large ou mal fractionnée donne plus de gaz et de coke qu'une coupe étroite.

Plus la teneur en noyaux aromatiques est élevée, plus l'alimentation est réfractaire, plus elle donne de gasoil, de résidu et de coke. Les paraffines sont de qualité variable suivant leur degré d'isomérisation : elles produisent les gaz et l'essence légère, elles augmentent la tendance à former du coke et des gaz

La production d'essence est augmentée lorsque la teneur en paraffines de la fraction saturée diminue alors que la teneur en naphènes augmente.

Le nombre d'octane de l'essence diminue légèrement lorsque le point d'ébullition augmente. L'essence qui peut être présente dans l'alimentation a une très mauvaise influence sur le nombre d'octane. Une teneur en naphéniques élevée dans la fraction saturée est favorable au nombre d'octane.

Le soufre se retrouve concentré dans des fractions très étroites du gasoil de recyclage.

Une partie est également brûlée avec le coke ou passe dans les gaz de sorte que les essences de craquage catalytique contiennent moins de 10 % de soufre de l'alimentation.

On peut améliorer les caractéristiques d'une alimentation chargée en composés indésirables (aromatiques, contaminants) en le traitant à contre courant soit au phénol, soit au furfurool, soit au SO₂. Mais ce traitement enlève avec les noyaux les chaînes qui y sont alkylées ce qui peut ne pas être bénéfique.

Un traitement à l'hydrogène de l'alimentation peut aussi enlever les composés indésirables. De plus, il se produit une hydrogénation partielle des aromatiques en naphéniques d'où réduction du coke et augmentation de l'essence.

En plus des distillats directs du pétrole (atmosphérique et sous vide) traités ou non, on peut utiliser comme alimentation du craquage catalytique une coupe de gasoil lourd venant d'une unité de cokéfaction thermique ou bien un gasoil venant d'une unité de désasphaltage. [2]

I-3-6- Recyclage :

Le gasoil lourd de recyclage est constitué par des hydrocarbures aromatiques et naphéniques partiellement séparés des chaînes paraffiniques qu'ils comportent.

Le potentiel en essence de ce gasoil est bien plus faible, que celui de l'alimentation. Aussi, lorsqu'il peut être utilisé valablement dans la raffinerie, il est éliminé du circuit : c'est la marche en simple passe. Mais dans le cas général, on préfère le transformer au maximum en essence.

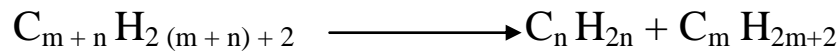
La quantité produite est évidemment fonction avant tout de la largeur de la coupe, c'est-à-dire de la spécification du point final du gasoil léger et de la température admise dans la zone d'expansion de la tour primaire de fractionnement. Cette dernière est limitée à une température plus faible que celle du réacteur.

D'autre part, la tendance du recyclage à produire du coke augmente nettement avec la température de la zone d'expansion.

La quantité du gasoil de recyclage varie également avec les conditions opératoires : plus l'intensité du craquage est élevée, moins il y a de gasoil lourd à recycler. [2]

I-3-7- Etude cinétique du craquage d'une paraffine linéaire :

Dans le craquage d'une paraffine linéaire,



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

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} : $G_T = 11,6 \cdot 10^3 - 5,5 \cdot 10^3 n + 25 n \cdot T - 0,5 \cdot T$
- Pour une oléfine C_mH_{2m} : $G_T = 23,2 \cdot 10^3 - 6,2 \cdot 10^3 m + 25 m \cdot T - 31 \cdot T$

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

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

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.

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

$$K_p = \frac{P_{C_nH_{2n}} \cdot P_{C_mH_{2m+2}}}{P_{C_{(n+m)}H_{2(n+m)+2}}$$

Avec : $\Delta G_T = -R \cdot T \cdot \ln K_p$

On constate que ΔG_T est toujours négative. 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.

Dans l'ordre décroissant de la réactivité on a :

Oléfine > alkylaromatique > Naphtène > paraffine > Aromatique.

Chapitre II :**Les procédés industriels du craquage catalytique****II-1-Principes directeurs :**

Un catalyseur solide a pour but d'accélérer une réaction chimique déterminée et de ce fait, lors de la mise en œuvre, on doit considérer l'ensemble (catalyseur, réaction chimique et conditions opératoires appropriées).

Par ailleurs, lors de l'application industrielle, on veillera à préserver, dans toute la mesure du possible, les caractéristiques essentielles du catalyseur, à savoir :

- son activité ;
- sa sélectivité ;
- sa stabilité.

Des considérations d'ordre fondamental permettent de définir les impératifs d'une mise en œuvre idéale .Il faut , avant tout , éviter que des phénomènes diffusionnels ne viennent altérer les qualités intrinsèques de la surface catalytique ; ces phénomènes diffusionnels peuvent intervenir à l'intérieur ou à l'extérieur du grain de catalyseur [7].

En ce qui concerne l'intérieur des grains, il faut faciliter autant que possible l'accès des réactifs aux sites actifs, répartis sur la surface des pores de la particule catalytique.

Les moyens les plus efficaces pour tendre vers cet objectif sont une diminution du diamètre des grains de catalyseur et une augmentation de leur porosité.

Pour ce qui est de l'extérieur des grains, il faut minimiser les différences de concentrations résultant du transfert de matière entre la phase fluide et la surface externe du grain de catalyseur.

La création de bonnes conditions de transfert exige, outre une turbulence de la phase fluide, des surfaces d'échange importantes, ce qui plaide à nouveau en faveur de petites particules.

Ces considérations au niveau du grain de catalyseur, quoique primordiales, ne suffisent cependant pas, à elles seules, pour dicter le choix de la mise en œuvre d'un catalyseur. Des éléments complémentaires seront trouvés dans les caractéristiques de la réaction, à savoir le schéma réactionnel, la cinétique et la thermicité.

En ce qui concerne la cinétique, on observe généralement que la vitesse de la réaction diminue avec l'épuisement des réactifs.

Si l'on veut donc utiliser au mieux l'activité du catalyseur, la théorie élémentaire des réacteurs chimiques nous indique que le choix doit se porter soit sur un réacteur discontinu, soit sur un réacteur continu du type tubulaire.

Le critère de sélectivité est souvent au moins aussi important que celui de l'activité et le choix sera, de ce fait, moins facile car il faudra alors comparer les performances globales des divers types de réacteurs possibles.

La thermicité de la réaction, lorsqu'elle n'est pas négligeable, peut avoir une influence décisive sur le choix du type de réacteur, en considérant aussi bien la thermodynamique et la cinétique de la réaction que la stabilité du catalyseur.

La technologie retenue devra être telle que le contrôle de la température soit possible, en veillant à ce que les transferts de chaleur soient suffisants aussi bien entre le ou les fluides et les particules de catalyseur, qu'entre le mélange réactionnel et l'extérieur du réacteur. Ce dernier type de transfert thermique peut cependant, dans un certain nombre de cas, être supprimé pour aboutir à un réacteur adiabatique, qui a l'avantage de la simplicité.

Finalement, la mise en œuvre d'un catalyseur pourra se définir en se référant à trois caractéristiques :

- le mode d'opération (discontinu ou continu) ;
- la possibilité d'échanges thermiques ;
- les grains de catalyseur immobiles (lit fixe) ou en mouvement (lit mobile, lit fluide ou catalyseur en suspension). [7]

II-2-Les différents types de procédés de craquage catalytique :

On distingue différents procédés de craquage catalytique de technologie spécifique.

II-2-1- Le craquage catalytique à lit fixe :

C'est le premier procédé industriel, réalisé en 1936 par « **HOUDRY** » qui utilisait trois réacteurs travaillant alternativement en réaction puis régénération, chaque opération étant séparée de la suivante par une purge de gaz produit dans l'opération précédente.

Pour un réacteur, le cycle complet durait 30 minutes à raison d'un tiers pour la phase de craquage proprement dite, d'un tiers pour la régénération du catalyseur et d'un tiers pour les purges à la vapeur d'eau intermédiaire destinées à éviter tout contact entre hydrocarbures gazeux et air de combustion.

Dans ce procédé, les vapeurs d'hydrocarbures sont portées aux environs de 480° C et traversent ensuite une masse de catalyseur logée dans un réacteur.

Les réactions qui se produisent sont activées mais le chargement du catalyseur d'un dépôt de coke le désactive en quelques minutes .Il faut donc brûler le coke pour le régénérer , le réacteur est mis hors service et le coke est brûlé par injection d'air ou du gaz inerte , dont on règle le débit pour la vitesse de combustion , le brûlage est très exothermique et détruira le catalyseur si on ne maintient pas sa température par circulation d'un liquide de refroidissement dans un lit du catalyseur , le premier procédé industriel utilisait un refroidissement par sels fondus (nitrate de sodium et nitrate de potassium) dont la circulation en boucle fermée dans des faisceaux réfrigérants permettait de transférer une partie des calories produites par la combustion du coke à la charge de craquage .

Les cycles de régénération étaient à peu près le double du temps de traitement.

La taille des réacteurs était limitée, ce qui limitait la capacité des unités, à moins de multiplier considérablement le nombre des réacteurs.

Le procédé avait un coût opératoire élevé, en plus l'alternance rapide en phase dans chaque réacteur est une gêne (30mn par cycle dont 10mn seulement en réaction), les vannes d'isolement nécessaires aux différents traitements étaient coûteuses, en plus il y a la possibilité de provocation d'une corrosion prohibitive des faisceaux réfrigérants disposés dans les lits catalytiques si la teneur en soufre des charges traitées dépasse 0,2 %.[Voir Fig. I. a].

Ces divers inconvénients devaient à terme provoquer le déclin des unités à lit fixe au profit des techniques plus attrayantes que constituent les procédés à lit mobile et lit fluide.

II-2-2-Le Craquage catalytique à lit mobile T.C.C :

Au début de 1941 le TCC ou Thermoform Catalytic Craking, qui est un procédé à lit mobile, vit le jour ou la première unité commerciale a été mise en route à la raffinerie de **Beammont (Texas)** en **Septembre 1943**.

Pendant la deuxième guerre mondiale, 35 unités furent en service aux USA représentant une capacité totale de 52500 M³/J.

Le catalyseur en granule descend d'une trémie placée à la partie supérieure de l'unité et traverse par gravité réacteur et régénérateur jusqu'à la trémie supérieure étant assurée par deux élévateurs à godets.

Le catalyseur est ensuite reçu dans un pot spécial a , l'aide d'air comprimé ,ou il est envoyé dans un préparateur accumulateur installé au - dessus du réacteur d'où le catalyseur s'écoule par gravité dans le réacteur , et le cycle recommence.

Dans le régénérateur, le brûlage du coke est assuré par injection d'air, et le refroidissement est assuré par circulation d'eau de chaudière, ce qui génère en général, suffisamment de vapeur pour assurer les besoins de l'unité en marche normale.

A la sortie du réacteur des injections de vapeur strippent le catalyseur des hydrocarbures entraînés après réaction, elles assurent également l'étanchéité des installations avec l'atmosphère.

Le transport purement mécanique du catalyseur assuré par deux élévateurs à godets limitait à de faibles valeurs la vitesse de circulation de l'agent actif.

Ce fait à pour double inconvénient, au niveau du réacteur, d'augmenter la teneur en coke du catalyseur et de réduire considérablement les possibilités d'utilisation de la chaleur sensible acquise par le solide lors de la combustion, on est par suite obligé de mettre en place dans le régénérateur des circuits de refroidissement destinés à lutter contre un échauffement brutal du catalyseur qui dégraderait irréversiblement ses propriétés cinétiques.

Afin de remédier à une certaine mesure à ces difficultés technologiques, le transport mécanique a donc été remplacé progressivement par le transport pneumatique développé exclusivement depuis 1951.

Dans le procédé TCC air lift, c'est un courant d'air qui élève le catalyseur depuis la base du régénérateur jusqu'au sommet de la superstructure, alors que dans le procédé **Houdry**, les fumées de combustion surpressées dans un injecteur à vapeur, sont utilisées comme gaz transporteur. [Voir Fig. I. b].

De ce fait, on conçoit l'intérêt que présente un procédé offrant la possibilité de réaliser des vitesses de circulation beaucoup plus élevées, donc le développement industriel du craquage en lit mobile se heurtait à la résolution préalable d'un grand nombre de problèmes technologiques fort complexes pour l'époque, explique que la **Standard Oil of New_Jersey** s'est efforcée, parallèlement aux travaux de la **SOCONY VACUUM**, de développer une solution originale basée sur l'utilisation d'un lit catalytique fluidisé .

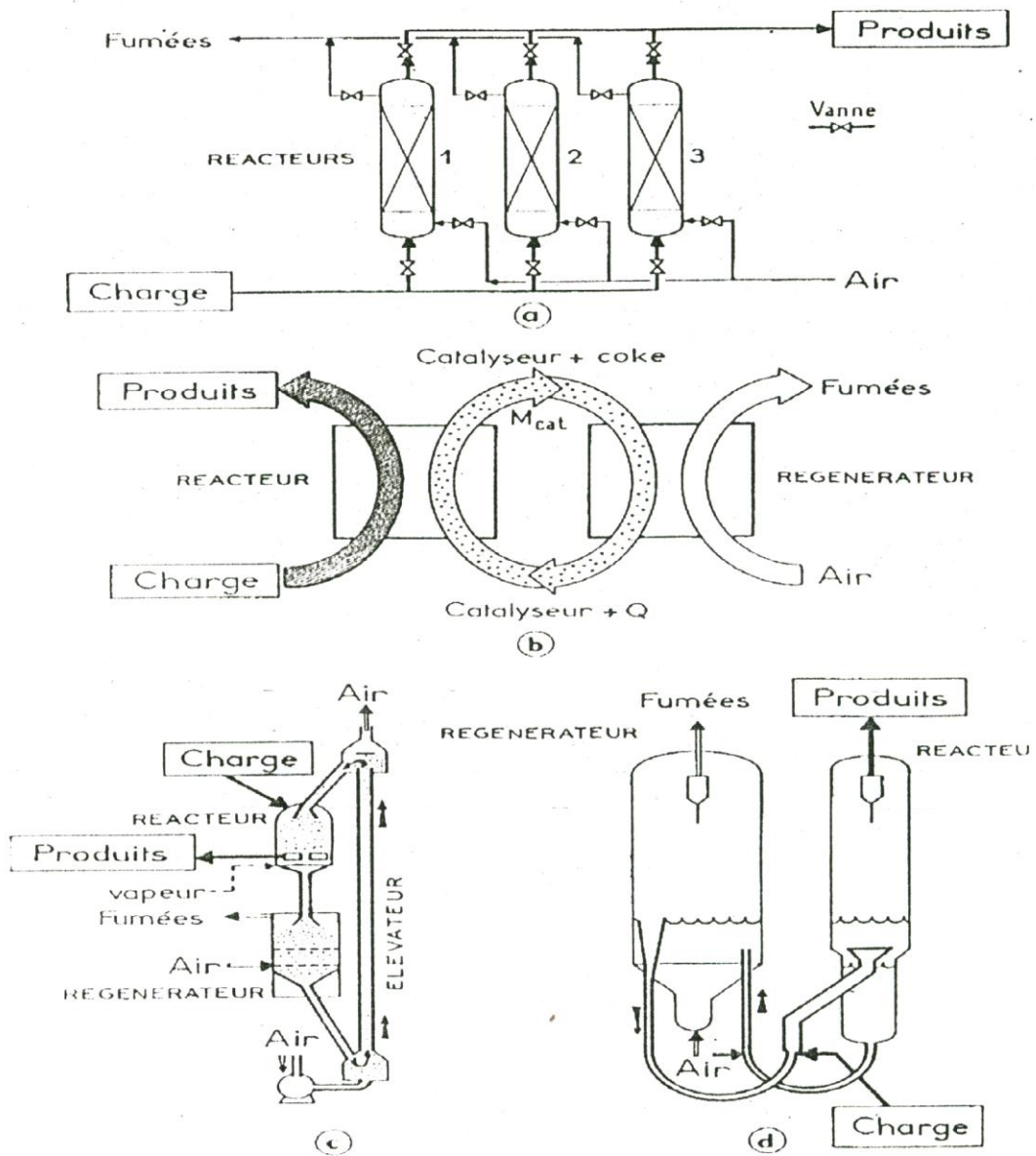


Fig. II- 1 Schéma de principe des procédés de craquage catalytique

II-2-3-Le craquage catalytique à lit fluidisé FCC :

Dés le début de la seconde guerre mondiale, et devant les besoins énormes en essences aviation que nécessitaient les opérations militaires, de nombreuses recherches, ont été faites sur le craquage catalytique aboutissant au procédé **FCC (Fluide Catalytic Cracking)**, dont la première unité fut mise à feu en Mai **1942** à la raffinerie Esso de Baton Rouge (Louisiana). Cette installation industrielle est dite **modèle I** ou (**us flow**). Les progrès techniques réalisés conduisaient dès **1944** au **modèle II** ou (**Down Flow**), et en **modèle III** de **Kellog** en **1947**. Mais ce n'est qu'à partir de **1951** que la technologie la plus performante, s'imposa progressivement avec l'apparition du procédé **modèle IV** d'**Esso Engineering**, pour lequel investissement et coût opératoires sont encore réduits ; celui-ci devait concrétiser rapidement la suprématie des procédés à lit fluidisé, qui représentent actuellement entre 85 et 95% de la capacité de craquage installée dans le monde. Plus de 600000 T/an de capacité actuellement en service à la raffinerie **Esso de Port – Jerome** (France).

Dans ce procédé le catalyseur utilisé est sous forme de poudre et circule comme un fluide entre le réacteur et le régénérateur. 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'hydrocarbures plus le catalyseur se comporte comme un fluide alimentant le réacteur ou se fait également la réparation des vapeurs formées et du catalyseur, celui-ci, après stripping par la vapeur s'écoule vers le régénérateur. A 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 le régénérateur, et le cycle recommence. Une augmentation de la circulation du catalyseur s'obtient en accroissant le débit d'air de contrôle.

Les vapeurs d'hydrocarbures, générées par FCC, entraînent le catalyseur que l'on retient à l'aide du séparateur cyclone. Le brûlage du coke est assuré dans le régénérateur par injection d'air. [Voir Fig. 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. [11].

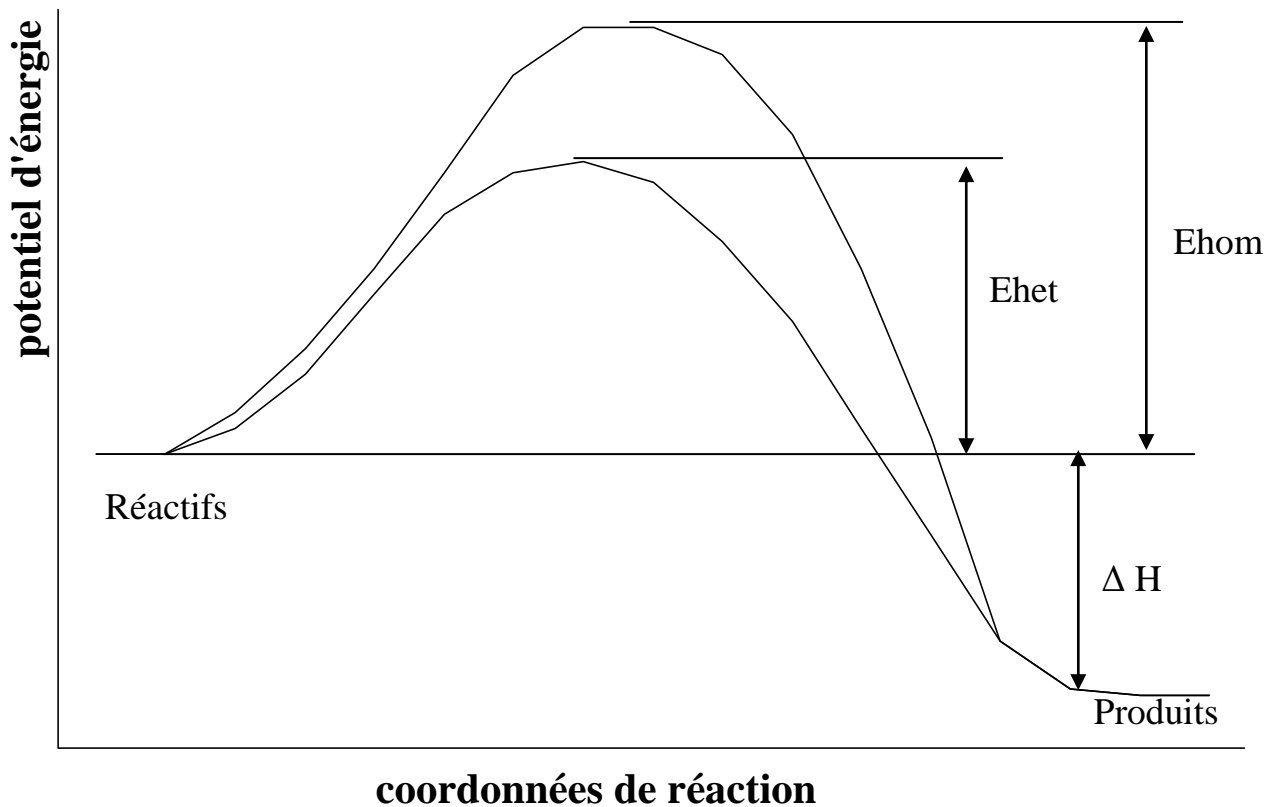
Chapitre III :

Les catalyseurs et la catalyse

III-1- Définition d'un catalyseur :

C'est une substance qui sans figurer dans le produit final et **sans subir de modification structurale**, modifie la rapidité d'une réaction chimique.

Les catalyseur sont des substances qui par leur seule présence et sans prendre part aux réactions, les accélèrent. [25]. 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. [Voir Fig. III-1]. [7]



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

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

ΔH : Enthalpie de la réaction.

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

III-2- Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels :

Toutes les réactions catalysées doivent être possibles spontanément, c'est-à-dire que l'énergie libre de la réaction est négative, le catalyseur accélère donc l'établissement d'un équilibre, qui sans lui se fait à une vitesse lente.

Plusieurs théories ont été élaborées pour expliquer le processus de catalyseur, Pendant longtemps la théorie du composé intermédiaire a été confrontée à celle de l'adsorption.

Pour VANT HOFF l'accélération des réactions serait due à l'accroissement de la concentration locale des réactifs adsorbés sur le catalyseur, cette hypothèse n'a pas été confirmée.

Les théories vraisemblables de TAYLOR admettent que les centres actifs sont les zones d'irrégularité cristalline .Pour BALANDIN, les centres actifs se situeraient sur les zones régulières !

La théorie électronique de la catalyse est venue mettre un point final à toutes ces hypothèses, cette théorie est basée sur l'importance de l'hétérogénéité de surface et le comportement des électrons des couches externes, électrons que l'on rend responsable des liaisons entre les particules chimisorbées et la surface catalytique.

A côté de la catalyse homogène, ou le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, et la catalyse hétérogène ou le catalyseur appartient à une phase différente, il existe d'autres genres de catalyse (homogène et hétérogène) particulières, telle que la catalyse par les polymères, la catalyse par les enzymes, et la catalyse dans le cosmos.

Pour comprendre comment un solide peut avoir telle ou telle action, il est nécessaire de connaître d'abord ses propriétés fondamentales, le caractère des réactifs, la nature des liaisons catalyseurs - réactifs, ce qui revient à dire que le catalyseur solide ne joue pas le rôle d'un lit inerte, il participe à tous les stades de la réaction.

Les propriétés catalytiques d'un solide sont déterminées par sa nature et son état électronique, le mécanisme de son action catalytique réside tant à l'intérieur qu'à la surface solide lui même. La théorie électronique annoncée plus haut permet d'interpréter une grande partie des réactions catalytiques.

Les principes directeurs de la catalyse concernant deux grandes notions sont : la « sélectivité » et « l'activité » du catalyseur.

III-2-1-L'activité catalytique :

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 les conditions opératoires peu sévères.

OSTWALD permet d'exprimer l'activité catalytique par la relation :

$$A = \frac{K}{C}$$

A : Activité catalytique.

K : constante de vitesse.

C : la concentration du catalyseur

D'une façon générale, elle s'exprime par la relation

$$A = RT \frac{\text{Log } V_c}{\text{Log } V}$$

V_c et V : Vitesse des réactions catalysée et non catalysée.

On exprime aussi l'activité en fonction du rendement pratique.

$$A = \frac{R}{Q} \cdot 100$$

R : rendement pratique du produit final.

Q : quantité de catalyseur utilisé.

Pour évaluer l'activité d'un catalyseur solide (catalyse hétérogène), on peut soit faire appel à la mesure du rendement soit à la mesure de constantes physiques (conductivité électrique, travail d'extraction électronique, la plus utilisée est celle du microscope à émission de champ).

III-2-2- La sélectivité du catalyseur :

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

III-2-3- La stabilité du catalyseur :

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

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.

III-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.

III-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 charge dans le lit catalytique.

III-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.

III-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.

III-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 de laboratoire doit être reproduite à l'échelle industrielle , dans des conditions économiquement acceptables

III-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.

La catalyse hétérogène, lorsque le catalyseur est un solide et forme avec les réactifs fluides deux phases distinctes.

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 [6].

III-3-2-Théorie et mécanisme de la catalyse hétérogène :

Pour pouvoir comprendre le mode d'action de la catalyse, il est nécessaire d'expliquer le mécanisme élémentaire électronique qui se situe à l'interface gaz- solide.

L'adsorption des réactifs et la désorption des produits constituent les stades initiaux et finaux de toute réaction catalytique hétérogène.

III-3-2-1-Les Mécanismes élémentaires en catalyse hétérogène :

BALANDIN considère que dans une réaction catalytique hétérogène il y a six étapes consécutives, il admet que les processus élémentaires sont indispensables au déroulement de la réaction.

- 1)- Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur.
- 2)- L'orientation des molécules réagissantes dans le « champ » de la surface du catalyseur.
- 3)- L'adsorption chimique d'un ou plusieurs réactifs à la surface du catalyseur.
- 4)- La réaction chimique entre les molécules adsorbées.
- 5)- La désorption des produits de la réaction.
- 6)- La diffusion des produits formés loin de la surface du catalyseur.

Les étapes 1 et 5 et 6 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 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 [25].

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 :

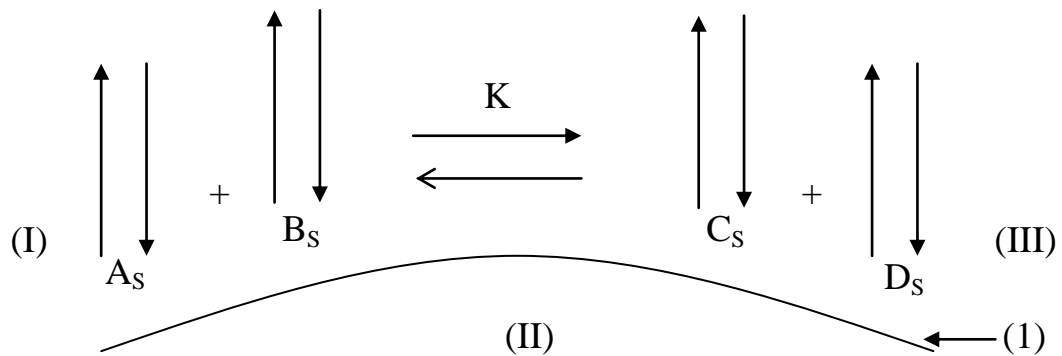
Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, des liaisons covalentes du même type que celles qui lient entre les atomes d'une molécule. Elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique.

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 en 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.



- (1) : Surface d'un pore du 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.

Figure III-2 : Schéma du mécanisme réactionnel

III-3-2-2- 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 [25]

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

$$\eta = \frac{r}{r^*}$$

Ou :

r : Vitesse réelle de la R^∞ 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 [25]

$$Q = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{V_i \cdot I_s}{D_e}}$$

Ou :

Q : Module de THIELE

d_p : Diamètre de la particule solide.

V_i : Constante de vitesse intrinsèque.

I_s : Masse spécifique du solide.

D_e : coefficient de diffusion effectif dans les pores.

Chapitre IV :

Les catalyseurs du craquage catalytique

IV-1- Historique :

Les premiers catalyseurs solides utilisés pour le craquage sont des argiles naturelles type bentonite dont le constituant principal est la montmorillonite silicate d'aluminium hydratée renfermant peu de magnésie [32,33].

Elles sont traitées 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, les premiers catalyseurs synthétiques étaient à base de Silice-Alumine 15 -17 % de Al_2O_3 , ils sont plus actifs et plus sélectifs et ne contiennent 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 $Al_2O_3 - SiO_2$ 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.S : nouvelle zéolithe élaborée par la Soconny Mobile Company, plus résistante thermiquement [31].

IV-2- 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.

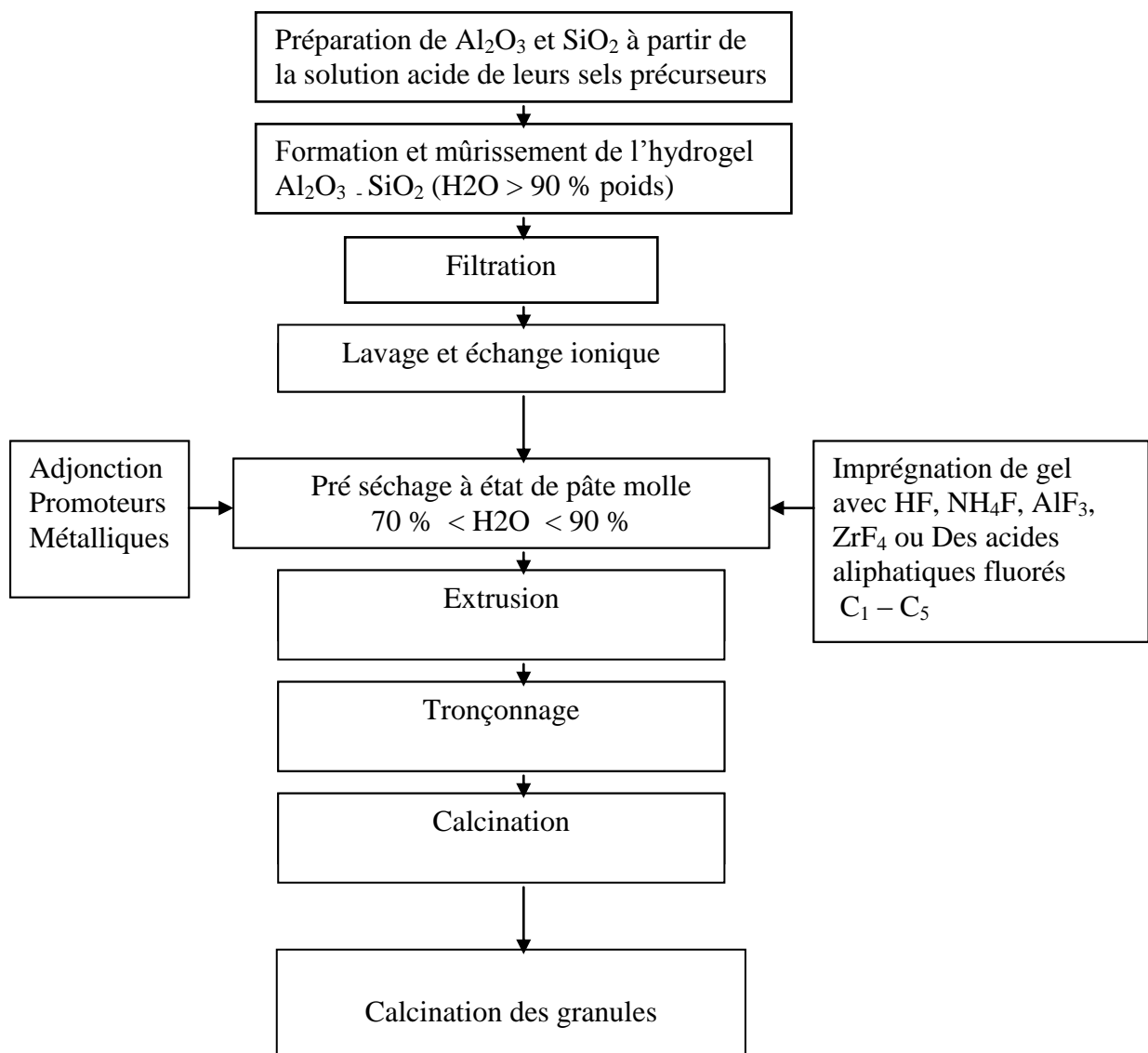
Dans le craquage catalytique, les catalyseurs utilisés sont à base de silice alumine amorphe ou cristalline.

IV-2-1- Mode de préparation des catalyseurs conventionnels :

IV-2-1-1- Préparation des catalyseurs conventionnels :

Les principales étapes d'opérations qui jalonnent la chaîne de fabrication sont données sur la [Figure IV-1]. [1].

Fig. N° IV-1-Principales étapes de fabrication des aluminosilicates sous formes de granules cylindriques.



La première étape a pour but de produire un hydrogel, qui 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 de 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 compris entre 60 et 700 μm . 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 leur descente dans la colonne d'huile suivant les conditions opératoires. Les granules sphériques ont un diamètre compris entre 30 μm et 50 μm .

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

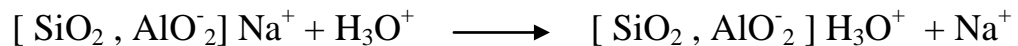
IV-2-2- Préparation des catalyseurs zéolithiques du craquage :

La préparation des zéolithes synthétiques, découverte par Barrer [1] 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] .

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 Na⁺ 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.

IV -2-3- 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 caractérisées 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 (figure .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.(Figure .IV.2.b) soit par ceux des faces carrées zéolithes A.[Figure IV-2.c].

La neutralité électronique est assurée par des cations provenant des sels précurseurs, contrairement aux catalyseurs amorphes où l'échange ionique 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].

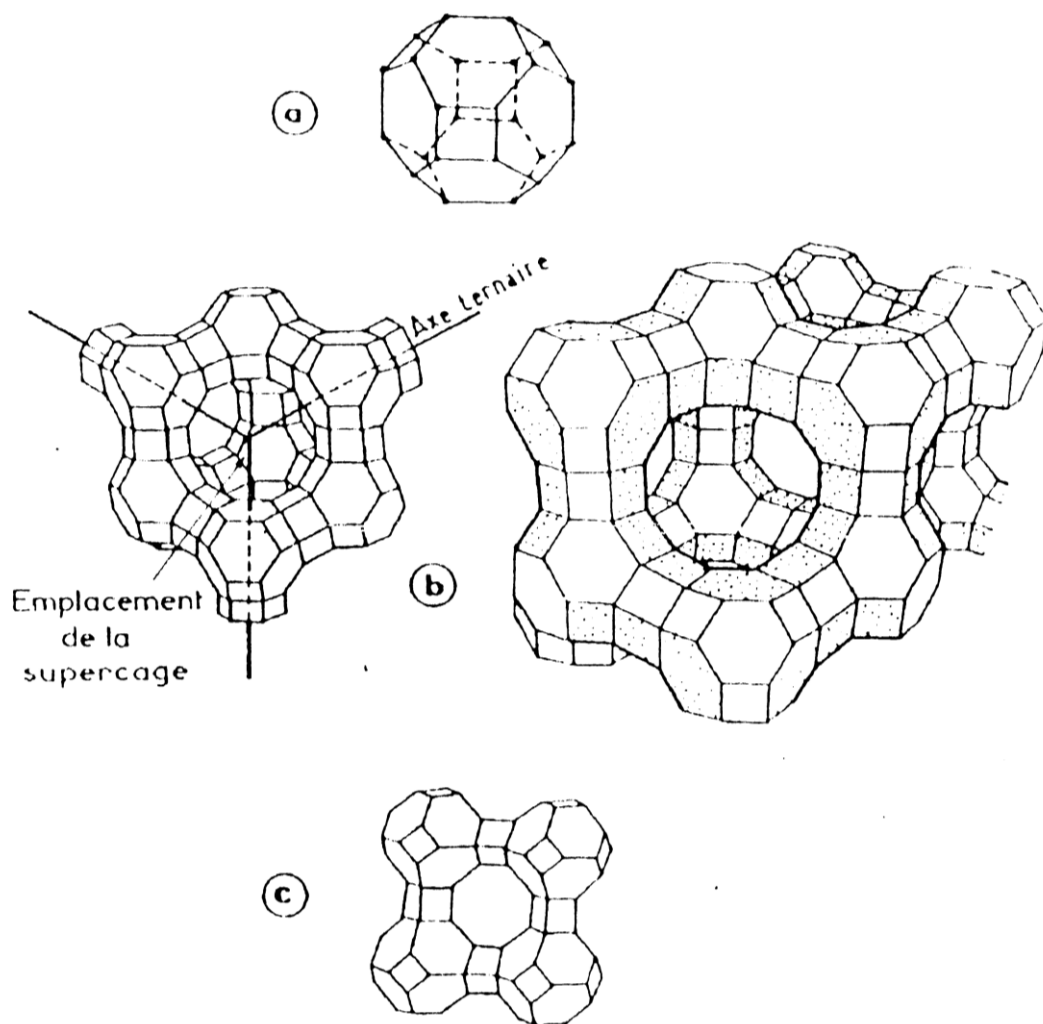


Figure IV-2 – Structures chimiques des zéolithes

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 mise au point par Mobil oil qui présente une stabilité thermique et une résistance mécanique supérieures et un prix de revient inférieur à celui des zéolithes.

IV-3- Description des catalyseurs du craquage catalytique :

IV3-1- 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 Figure IV-3-a). 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 Figure .IV-3-b) [1].

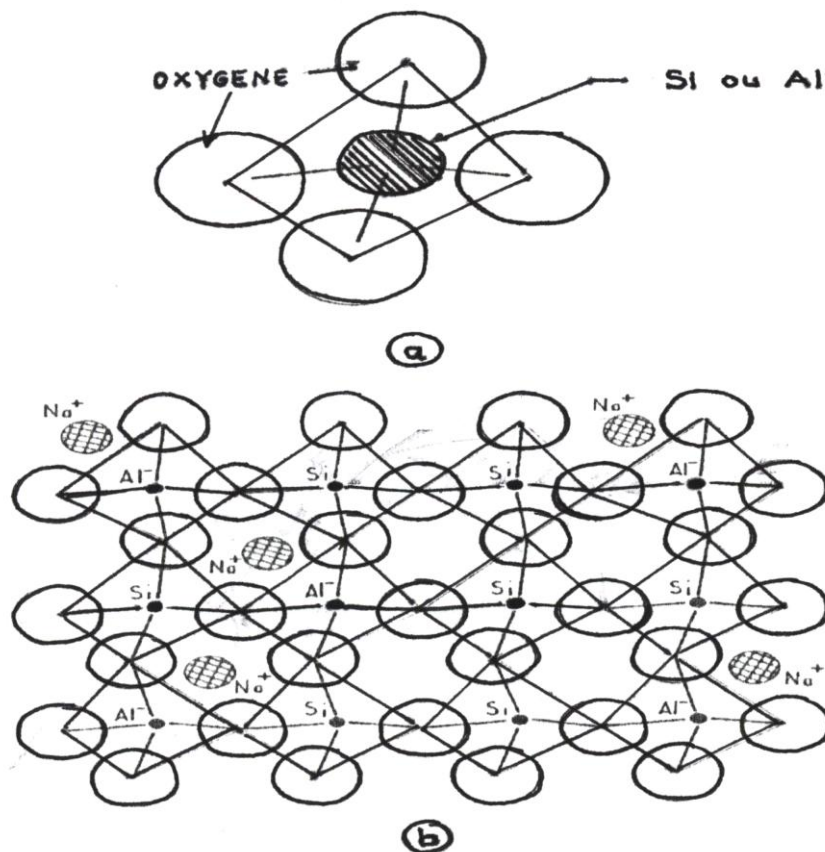


Figure IV-3 (a et b) : Structures chimiques des aluminosilicates

IV-4- L'acidité des catalyseurs du craquage :

IV-4-1- Introduction :

La propriété acide des catalyseurs de craquage a été mise en évidence pour la première fois par GAYER en 1933 [26], 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 [2].

Le tableau.IV-2 donne, en fonction de la teneur en alumine, l'acidité (en mol /g) du catalyseur calciné .Donc l'activité du catalyseur est reliée directement à l'acidité du catalyseur (figure .IV-4) [1].

Tableau N° IV-1 influence de la teneur en alumine sur l'acidité des catalyseurs synthétiques conventionnels.

Al₂O₃ (% poids) dans le catalyseur :	0	0,12	0,32	1,04	2,05	3,56	10,3	25,1
Surface spécifique (M² /g)	788	722	699	695	622	622	545	450
Acidité (m mole/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	0,09	0,10	0,22	0,26	0,31	0,35	0,32

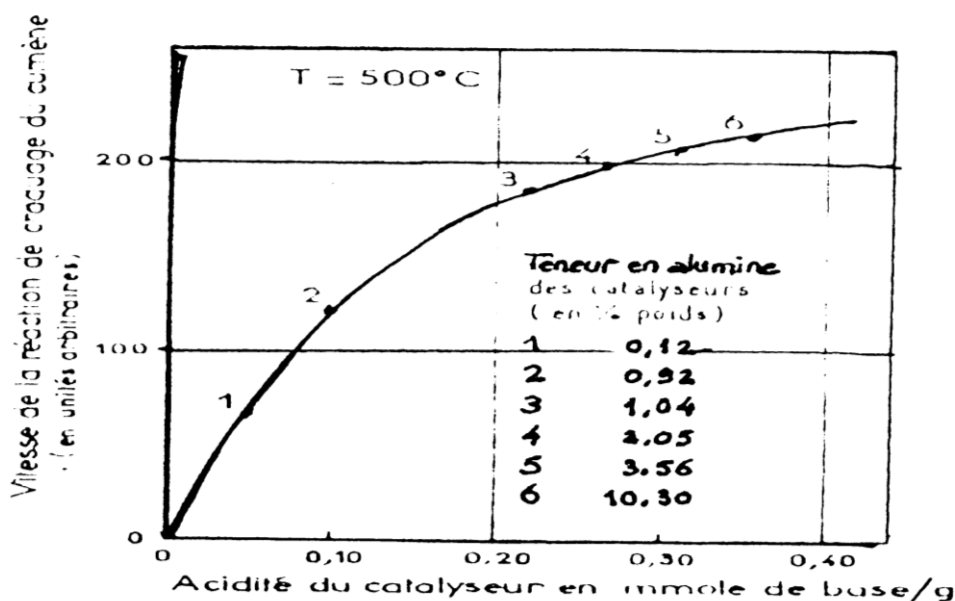


Figure IV-4 influence de l'acidité du catalyseur sur la vitesse de craquage.

IV-4-2-Nature des sites acides des catalyseurs :

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-6-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 forme précédente dans laquelle l'aluminium et le silicium (figure.IV-6b) ou le silicium seul (figure IV-6-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 (Figure IV-6-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 (figure IV-6-d) confère aux sites ainsi définis une acidité intense par une affinité prononcée pour des substances basiques .[39]

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 figure .IV-5 [41]

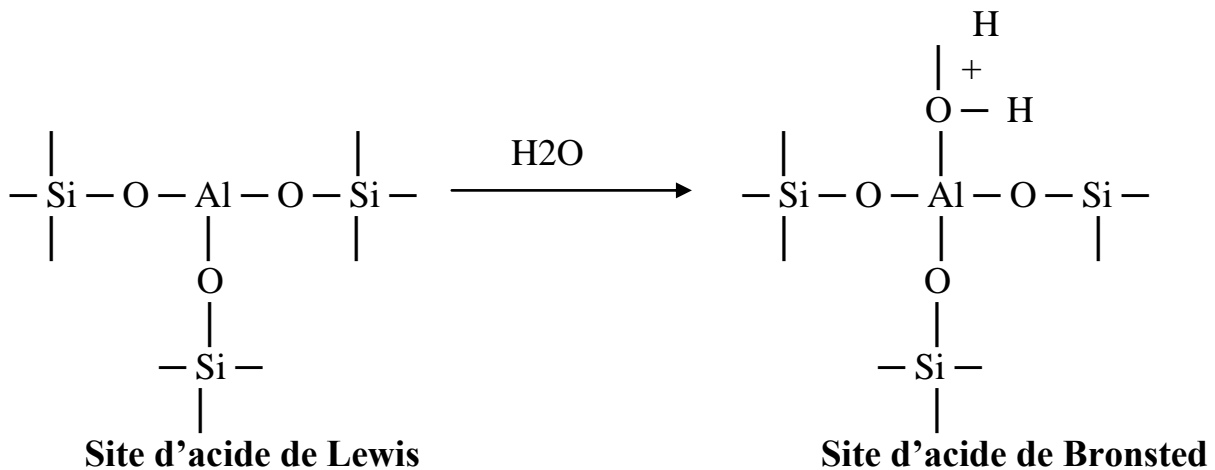


Figure .IV-5 : Conversion d'un acide de Lewis en acide de Bronsted

IV-4-3- 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 qui doit être 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 spécifique par :

$$S = \frac{4 \cdot V_{pt}}{\Phi}$$

Ou :

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

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

Φ : diamètre moyen des pores.

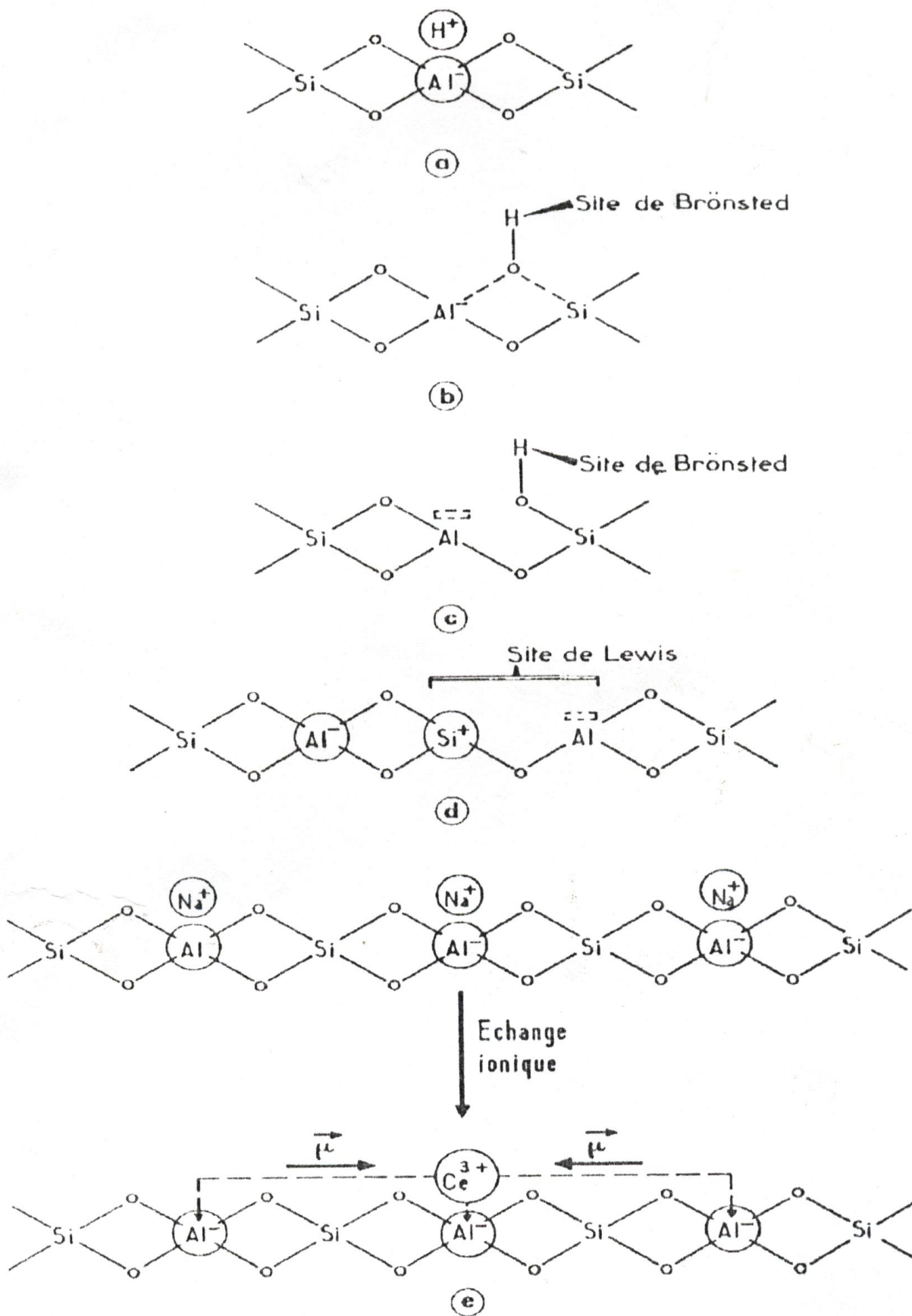


FIG IV -6 : Natures des sites acides superficiels dans les catalyseurs de craquage

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 70°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 :

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

Ou :

V_m est le volume adsorbé correspondant à la formation d'une monocouche (exprimé en $\text{cm}^3 \text{gr}^{-1}$ à T.P.N)

C : est une constante caractéristique du 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 $\text{cm}^3 \text{gr}^{-1}$ à T.P.N).

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

Le tracé de $P/V_{ads} (p_0 - p)$ en fonction de p/p_0 est une droite de pente $(C-1)/V_m \cdot C$ et d'ordonnée à l'origine $1/V_m \cdot C$, 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 :

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

Ou :

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

N : nombre d'avogadro.

V_M : volume molaire (= 22400 cm^3 à T.P.N.).

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

Le domaine de validité de la transformée linéaire B.E.T. est limitée aux valeurs de p/p_0 allant de 0,05 à 0,35 [44].

IV-5- 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 le 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'absorption atomique.
- Diffraction du 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.

IV-5-1-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.

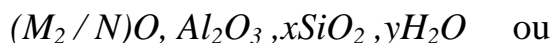
Le tableau N° IV-2 donne la composition des argiles naturelles algériennes en fonction de leurs gisements de provenance [48].

Tableau N° IV-2 Composition des argiles naturelles algériennes en fonction de leurs gisements de provenance.

Gisement Comp Chimi.	MAGHNIA	MOSTA- GANEM (1)	MOSTA- GANEM (2)	SIG (1)	SIG (2)	AIN BARBAR	DJEBEL TELOUAT	TAMAZ ERT	SIDI BOUALI	DJEHL DEB BA-GH
SiO₂	69,39	55/60	65,20	77,4 0	58,52	78,30	0,30	71,10	98,65	46,20
Al₂O₃	14,67	19	17,27	2,69	2,65	12,4	0,2	18,6	0,18	38
Fe₂O₃	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	
Na₂O	0,50	1-3	2,15	-	-	0,20	0,30	0,22	-	-
K₂O	0,79	-	0,60	-	-	8,75	0,30	0,82	-	-
TiO₂	0,16	-	0,20	-	-	-	0,30	0,37	0,20	-
CO₂	-	-	-	0,54	9,73	-	47,70	-	-	-
H₂O	-	-	-	0,04	1,85	-	0,30	-	-	-
PAF	11	10 – 12	8,20	0,42	12	0,88	-	5,68	0,24	14

IV-5-2- Les catalyseurs synthétiques :

La formule chimique des catalyseurs synthétiques est :



M: cation.

N : la valence du cation M.

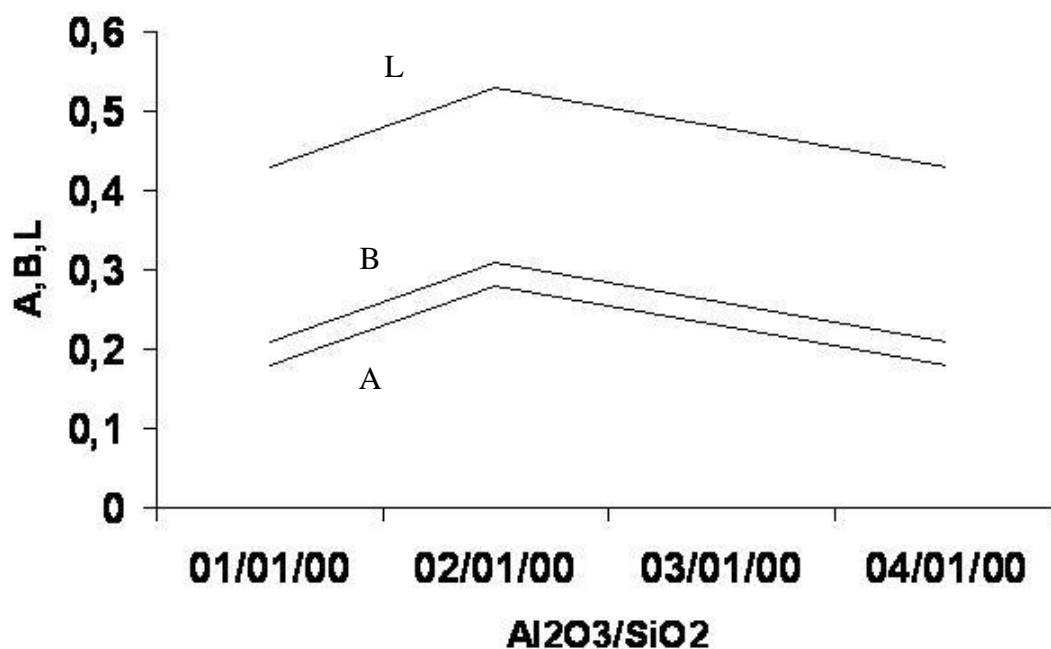
x : rapport molaire silice/ alumine

y : nombre de moles H₂O

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

- Les zéolithes A avec $x = 2$;
- 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 figure IV-7 représente la variation de l'activité et l'acidité de Bronsted et non protonique en fonction du rapport Al₂O₃ / SiO₂ d'après TOPCHIEVA [26].



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

Figure IV-7 : Variation de l'activité et des acidités en fonction du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$

Le tableau N° IV-3 représente la composition et les caractéristiques structurales de quelques zéolites

Tableau N° 3 :

Nature zéolithe	Composition chimique	d	Densité gr/cm ³	d.f.a.c °A	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	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 (°A)

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

IV-6- Empoisonnement et régénération du catalyseur du craquage :

IV-6-1- 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 formation des produits désirés en minimisant les réactions secondaires [49] 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 [50].

Sous l'influence de la température et de la nature de la charge, ces caractéristiques diminuent rapidement [51].

IV-6-2- Les différentes formes de la désactivation du catalyseur :

IV-6-2-1-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 [52], ce qui implique un changement des dimensions des pores.

IV-6-2-2-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 [53] :

- **Empoisonnement réversible ou temporaire :**

Le principale 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 [53] 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. [54].

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 [14, 46].

IV-6-2-3- 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 [47].

IV-6-3- 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 [58] .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 [55].

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.

Chapitre V :**Préparation et caractérisation du catalyseur****Introduction :**

Pour pouvoir traiter les charges lourdes, nous avons préparé un catalyseur à partir de la bentonite locale. L'argile, objet de la présente étude a été extraite au lieu dit « Azaghar » situé dans la région de Boghni. en Algérie
On fait varier le rapport silice/Alumine entre 3,00 et 4,50 ainsi que le pourcentage en oxyde de chrome qui varie entre 0,06 et 1,50.

V-1- Préparation des catalyseurs :**Mode Opératoire :**

- Broyage de l'argile ;
- Séparation des particules par tamisage suivant une granulométrie désirée ;
- Agitation pendant 8 heures pour éliminer les sels solubles dans l'eau ;
- Filtration ;
- Préparation des mélanges à partir de la bentonite, silice, et addition de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 ;
- 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 1 cm de longueur ;
- Séchage dans l'étuve à 120 °C pendant 12 heures ;
- Calcination du catalyseur obtenu dans un four à une température qui varie entre 700°C et 800°C afin de lui conférer une bonne résistance mécanique.

V-2- Elaboration des catalyseurs :

On a préparé quatre échantillons de catalyseurs avec une variation du rapport silice/Alumine ainsi que le taux d'oxyde de chrome suivant les proportions données dans le tableau suivant :

Tableau N° V-1 Elaboration des catalyseurs :

catalyseur	1	2	3	4
Quantité de bentonite (g)	400	400	400	400
Quantité de silice ajoutée (g)	45	52,5	60	100
Quantité d'oxyde de chrome (g)	0,089	0,1358	9,2	3,35

V- 3 – Caractérisation des catalyseurs :

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

Dans le but de connaître les performances d'un catalyseur, il faut connaître les caractéristiques physico chimiques intrinsèques du solide. Nous avons caractérisé les catalyseurs préparés par différentes méthodes physiques et chimiques.

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

V-3-1-1- Analyse chimique :

Analyse chimique par fluorescence x de la bentonite traitée est donnée dans le tableau N° V-2:

Tableau N° V-2 Analyse chimique par fluorescence x de la bentonite traitée

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O 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	9,31

L'analyse chimique des différents catalyseurs préparés est donnée dans le tableau suivant :

Tableau N° V-3- Analyse chimique par fluorescence des catalyseurs préparés

Catalyseurs Composition	1	2	3	4
SiO ₂	49,38	41,28	40,51	61,33
Al ₂ O ₃	16,87	12,83	10,34	13,02
Fe ₂ O ₃	4,03	2,51	2,47	4,78
CaO	2,87	1,97	1,76	4,52
MgO	2,66	1,66	1,63	2,25
SO ₃	1,48	0,92	0,91	0,43
K ₂ O	1,59	0,99	0,97	1,19
Na ₂ O	1,90	0,17	0,17	0,82
Cr ₂ O ₃	0,06	0,09	1,50	0,67
P.A.F	8,29	8,88	7,81	6,55
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	3,00	3,50	4,00	4,50

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

Les réactions du craquage catalytique sont des réactions de type de rupture des liaisons carbone - carbone, qui nécessite des catalyseurs dont l'activité est directement liée à l'acidité de surface catalytique. Parmi les techniques utilisées pour la détermination de cette acidité, 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 Brønsted ou de Lewis ou les deux simultanément.

Les résultats sont donnés sur le tableau N° V-4:

Tableau N° V-4 Acidité de surface des catalyseurs préparés

Catalyseur	Silice / Alumine	% Cr ₂ O ₃	Ia (mé H ⁺ / gr Cat)
Bentonite Brut	3,00	0,03	0,157
Cat N°= 1	3,00	0,06	2,188
Cat N°= 2	3,50	0,09	2,266
Cat N°= 3	4,00	1,50	2,890
Cat N°= 4	4,50	0,67	3,120

Discussion et interprétation :

L'indice d'acidité croit avec l'augmentation du rapport Silice/Alumine, la valeur maximale d'indice d'acidité est donnée pour le rapport égal à 4,5.

Quand ce rapport diminue ce qui se traduit par une grande quantité d'alumine ce qui diminue la mobilité des électrons fixés (acides de Lewis)

La concentration des sites actifs est tellement grande qu'il y a des zones non accessibles.

Quand ce rapport augmente la quantité d'alumine diminue et le nombre de sites diminue, et l'indice d'acidité diminue. D'autre part, l'indice d'acidité croît avec l'accroissement du pourcentage en oxyde de chrome, il atteint son maximum avec un taux d'oxyde de chrome égal à 0,67% et un rapport Silice / Alumine égal à 4,50.

Chapitre VI :**Préparation et Analyse des charges lourdes****VI-1- Détermination des propriétés des charges lourdes :**

Dans le but de comprendre le comportement des différentes charges de craquage, il faut connaître leurs propriétés physico - chimiques. Les fractions lourdes utilisées sont le résidu atmosphérique gasoil lourd. On a procédé au compoundage des deux fractions. On a procédé à différentes analyses de ces fractions.

Les résultats des analyses effectuées sont donnés dans le tableau N° VI-1 :

Tableau N° VI -1- Caractérisation des charges lourdes.

Caractéristiques	Gasoil- Lourde	Résidu Atmosphérique
Densité à 20 °C	0,877	0,920
Viscosité à 20 °C	23,23	-
Indice de réfraction	1,4919	1,5124
Point d'aniline °C	92,8	100,2
Point d'écoulement °C	+ 27	+ 21
Indice d'acidité (méqH ⁺ , grCat)	0,08	-
Teneur en soufre (% Pd)	0,39	0,21
Teneur en Nickel (P.P.M)	0,70	2,6
Poids moléculaire (kg)	284	296
Kuop	12,68	11,09
Indice d'iode (% masse)	43,2	46,7
Point d'éclair °C	110	130
P.C.S (Kcal / Kg)	10830	10707

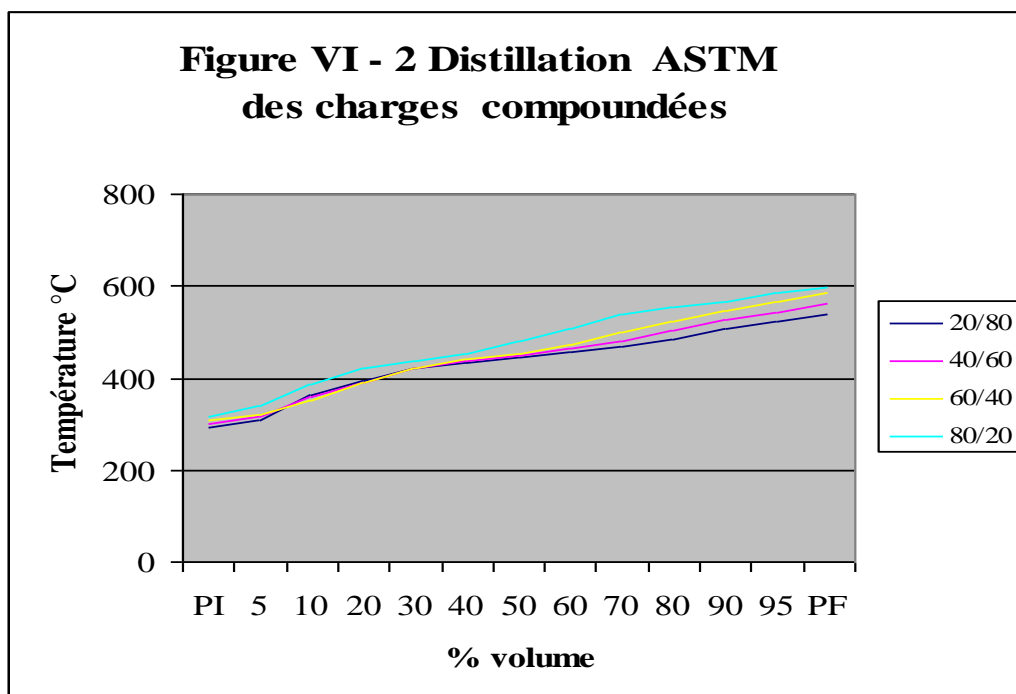
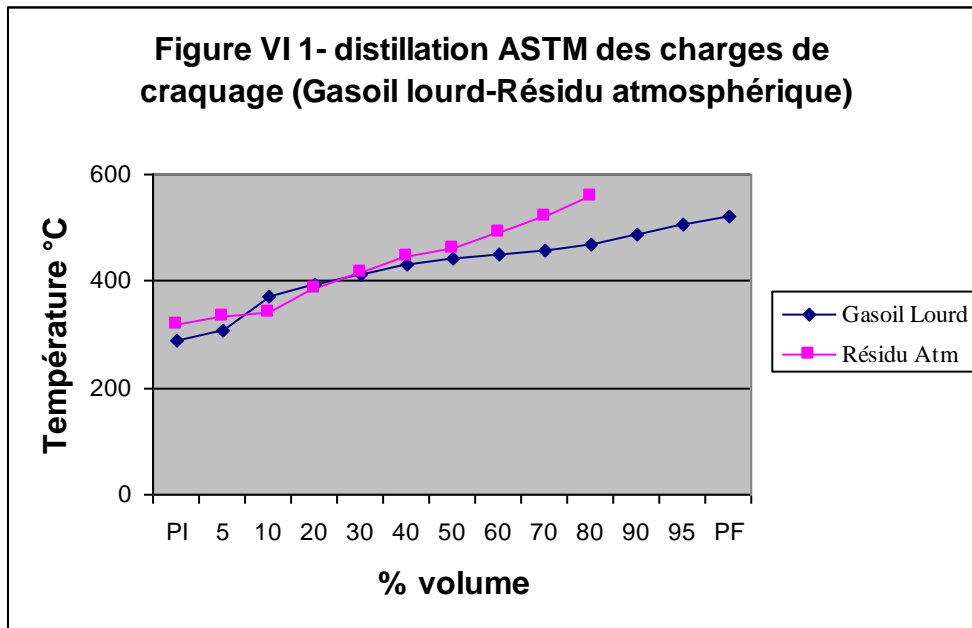
VI-2-Distillation A.S.T.M des différentes charges :

Dans le but de savoir comment les différentes fractions participent au craquage, il nous a paru intéressant de distiller les différentes charges de craquage. On a procédé au compoundage des fractions résidu atmosphérique et Gasoil lourd en différentes coupes (20/80, 40/60, 60/40, 80/20).

La distillation est effectuée selon la norme A.S.T.M. les résultats sont portés dans le tableau N° VI -2 :

Tableau N° VI -2 Distillation A.S.T.M des charges de craquage

Fractions % Volume	Gasoil Lourd	Résidu Atm	RA / GL 20/80	RA / GL 40/60	RA / GL 60/40	RA / GL 80/20
PI	287	320	294	300	307	318
5	307	334	310	316	321	338
10	372	342	364	358	352	388
20	393	386	393	391	390	421
30	412	417	420	422	420	439
40	432	445	433	436	440	454
50	444	462	444	448	454	480
60	450	491	458	466	474	506
70	456	522	468	480	498	539
80	467	560	484	503	524	553
90	487	-	507	525	545	565
95	505	-	521	543	566	585
PF	522	-	540	562	584	598



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

L'analyse de la distillation A.S.T.M des différentes charges, montre que dans l'intervalle de température 400 à 500°C, on a le pourcentage volumique distillé le plus élevé, ce qui justifie le choix de la température à laquelle se déroulent les réactions de craquage.

VI-3- Détermination de la composition élémentaire des différentes charges :

La détermination de la composition élémentaire des différentes charges est réalisée par la méthode GL (n.d.m: indice de réfraction, densité, masse moléculaire).

VI-3-1- Principe de la méthode G L :

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 naphéniques et benzéniques, ainsi que la présence de l'azote, d'oxygène et de soufre.

VI-3-2-Méthode de calcul :

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

$$d_{4}^{20} = d_{4}^{t} + a (t - 20)$$

$$n_{4}^{20} = n_{4}^{t} + b (t - 20)$$

$$a = \left(535 + \frac{336}{M} \right) 10^{-4}$$

$$b = 0,59 a$$

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

$$G = \frac{M(d - 0,8513)}{d} + 23,6 - 0,001.M \left(\frac{12,4 N}{14} + \frac{17,5 O}{16} + \frac{\Delta G_s.S}{32} - \frac{2,9 I}{M} \right)$$

$$L = \frac{M(n - 0,14752)}{n^2} + 4,51 - 0,01.M \left(\frac{1,15 N}{14} + \frac{2,03 O}{16} + \frac{\Delta L_s.S}{32} - \frac{0,79 I}{M} \right)$$

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 paraffiné	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 le nombre de noyaux aromatiques (K_a) en utilisant le monogramme. (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_a

$$C_o = \frac{100.X.K_o}{0,714(M+k_o + 5K_a)} \quad ; \quad C_a = \frac{100.X.K_a}{0,714(M+k_o + 5K_a)}$$

Ou :

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 : $C_p = 100 - C_o$

VI-3-2-1- Détermination de la composition élémentaire du Gasoil lourd :

$$G = \frac{M(d - 0,8513)}{d} + 23,6 - 0,001M \left(\frac{12,4 \cdot N}{14} + \frac{17,5 \cdot O}{16} + \frac{\Delta G_s \cdot S}{32} - \frac{2,9 \cdot I}{M} \right)$$

$$L = \frac{M(n - 1,4752)}{n^2} + 4,51 + 0,01M \left(\frac{1,15 \cdot N}{14} + \frac{2,03 \cdot O}{16} + \frac{\Delta L_s \cdot S}{32} - \frac{0,79 \cdot I}{M} \right)$$

Pour un mélange complexe les corrélations sont :

$$\Delta G_s = 18 \quad , \quad \Delta L_s = 1,44$$

Les données :

$$d = 0,8776$$

$$n = 1,4919$$

$$M = 284$$

$$I: \text{Indice d'iode} = 43,2$$

$$G = \frac{284(0,8776 - 0,8513)}{0,8776} + 23,6 - 0,01 \left(\frac{18 \times 0,21}{32} - \frac{2,9 \times 43,2}{284} \right)$$

$$G = 33,00$$

$$L = \frac{284(1,4919 - 1,4752)}{(1,4919)^2} + 4,51 + 0,01 \times 284 \left(\frac{1,44 \times 0,21}{32} - \frac{0,79 \times 43,2}{284} \right)$$

$$L = 16,32$$

D'après le monogramme (Figure. A III-1), On titre K_o et K_a

$$K_o = 1,95 \quad K_a = 0,9$$

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

$$C_o = \frac{100 \cdot X \cdot K_o}{0,0714 (M + K_o + 5 K_a)}$$

Où

$$X = 4 + 2 / K_a = 5$$

$$C_o = \frac{100 \cdot 5 \cdot 1,95}{0,0714 (284 + 1,95 + 5 \times 0,9)} = 47\%$$

$$C_a = \frac{100 \cdot X \cdot K_a}{0,0714 (M + K_o + 5 K_a)}$$

$$C_a = \frac{100 \cdot 5 \cdot 0,9}{0,0714 (284 + 1,95 + 5 \times 0,9)} = 21,7 \%$$

$$C_n = C_o - C_a = 47 - 21,7 = 25,3 \%$$

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

VI-3-2-2- Détermination de la composition élémentaire du résidu atmosphérique :

Les données :

$$d = 0,920$$

$$n = 1,5124$$

$$M = 296$$

$$I = 46,7$$

$$G = \frac{296 (0,92 - 0,8513)}{0,92} + 23,6 - 0,01 \times 296 \left(\frac{18 \times 0,21}{32} - \frac{2,9 \times 46,7}{296} \right)$$

$$G = 47,71$$

$$L = \frac{296 (1,5124 - 1,4752)}{(1,5124)^2} + 4,51 + 0,01 \times 296 \left(\frac{1,44 \times 0,21}{32} - \frac{0,79 \times 46,7}{296} \right)$$

$$L = 8,98$$

On tire K_o et K_a du monogramme (Figure A .III-1)

$$K_o = 3,1 \quad , \quad K_a = 1,1$$

$$X = 4 + \frac{2}{3,1} = 4,65$$

$$C_o = \frac{100 \cdot 4,65 \cdot 3,1}{0,0714 (296 + 3,1 + 5 \times 1,1)} = 66,28 \%$$

$$C_a = \frac{100 \cdot 4,65 \cdot 1,1}{0,0714 (296 + 3,1 + 5 \times 1,1)} = 23,52 \%$$

$$C_n = C_o - C_a = 66,28 - 23,52 = 42,76 \%$$

$$C_p = 100 - C_o = 100 - 66,28 = 33,72 \%$$

VI- 4- Détermination des propriétés des charges compoundées :

TAB N° VI-3 Caractérisation des différentes charges de compoundées.

Mélange caractéristiques	RA/GL 50/50	RA/GL 20/80	RA/GL 40/60	RA/GL 60/40	RA/GL 80/20
Poids moléculaire (kg)	290	286,4	288,8	291,2	293,6
Densité à 20 °C	0,8979	0,8858	0,8940	0,9025	0,9120
Indice de réfraction	1,5031	1,4960	1,5001	1,5039	1,5090
Indice d'iode (% masse)	14,90	43,9	44,58	45,32	45,99
Teneur en soufre (% poids)	0,30	0,35	0,32	0,28	0,246

1- Détermination de la composition élémentaire des charges compoundées :

D'après les résultats obtenus suite à la caractérisation des différents mélanges, on calcule la composition de chaque mélange de la même manière qu'avec les charges prises séparément.

Les résultats de ce calcul sont portés dans le tableau N° VI-4 :

Tableau N° VI-4

Charges composition	% Paraffines	% Naphtènes	% Aromatiques
Gasoil	53	25 ,3	21,7
Résidu Atmosphérique	33,72	42,76	23,52
20 % RA- 80 % GL	49,15	28,79	22,06
40 % RA – 60 %GL	45,28	32,28	22,44
60 % RA – 40 % GL	41,43	35,78	22,79
80 % RA – 20 % GL	37,57	39,27	23,16
50% RA – 50% GL	39 ,68	40,21	20,11

Constatation :

On remarque que la charge gasoil a un pourcentage élevé en paraffines alors que le résidu atmosphérique est beaucoup plus naphténiq.

La charge compoundée (50 % RA – 50 % GL) est paraffino- naphténiq et possède un taux d'aromatiques relativement faible.

Plus le mélange est riche en résidu atmosphérique plus le pourcentage en naphténes et aromatiques augmente au détriment des paraffines.

Les charges riches en paraffines produiront plus d'iso paraffines et d'oléfines, alors que les charges à tendance naphténiq donnent plus d'oléfines et d'aromatiques.

Chapitre VII :

Description de l'installation et déroulement des expériences

VII -1 - Description de l'installation :

Notre installation destinée à la transformation des hydrocarbures par le craquage catalytique est composée de ce qui suit :

- (1) Une burette d'alimentation de la charge ;
- (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 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.

VII -2- Mode Opérateur :

- On remplit la burette d'alimentation par la charge.
- On remplit le réacteur par le catalyseur de masse connue, ce dernier est mis entre deux couches de quartz.
- On branche le four électrique et on chauffe le réacteur pendant 20 min à une température de 120 °C, pour éliminer l'humidité adsorbée.
- Par l'intermédiaire d'une vanne à trois voies « T » on relie la burette d'alimentation 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.

- On fixe 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 du réacteur, les produits du craquage sont refroidis dans les 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 une baudruche 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.

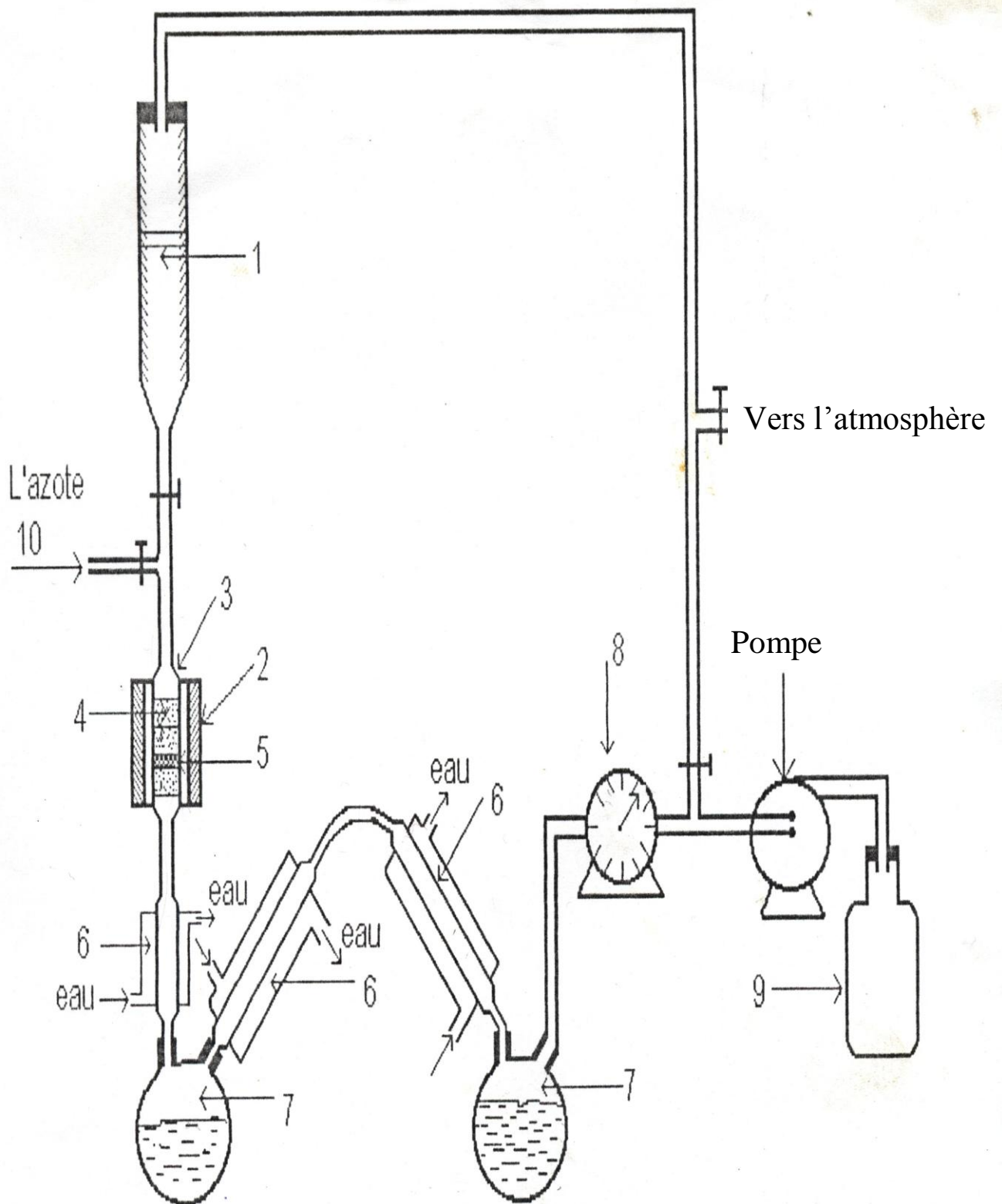


Figure VII-1 Schéma du dispositif expérimental.

VII- 2 -1- Conditions Opératoires :

Les conditions opératoires ont été inspirées de la bibliographie et des travaux précédents récents : [4, 56, 63]

a - Pression : La pression atmosphérique.

b -Température : La température optimale est égale à 480°C.

c – La vitesse spatiale : La valeur optimale utilisée de V.V.H est égale 1,33 h⁻¹

Chapitre VIII :

Etude de l'effet de la nature du catalyseur sur les rendements en produits obtenus par craquage catalytique des coupes lourdes

VIII-1 – Introduction :

Dans cette partie nous étudions l'influence de la nature du catalyseur ainsi que la charge sur les rendements en produits.

Conditions opératoires :

Température ; T : 480 °C

Pression ; P = 1 atm

Vitesse spatiale $V \cdot V \cdot H = 1,33 \text{ h}^{-1}$

Les différentes charges craquées sont les charges compoundées suivantes :

(RA/GL = 20 / 80, RA/GL = 40 / 60, RA/GL = 60 / 40, RA/GL = 80 / 20).

- Le calcul des rendements est fait par rapport à 100 g de la charge.

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

- Conditions opératoires :

T = 480 °C

P = 1 atm

$V \cdot V \cdot H = 1,33 \text{ h}^{-1}$

Nature de la charge : (50 % résidu atm - 50 % gasoil lourd).

Tableau N° VIII – 1 influence de la nature du catalyseur sur les rendements des produits de craquage.

Catalyseur SiO ₂ / Al ₂ O ₃ ; %Cr ₂ O ₃		Rendement Gaz %	Rendement Essence %	Rendement Coke %	Rendement F – Lourde %	Taux de conversion
3,00	0,06	12,50	49,50	4,5	33,50	66,50
3,50	0,09	15,00	50,00	3,70	31,30	68,70
4,00	1,50	13,00	54,5	3,00	29,50	70,50
4,50	0,67	12,00	62,00	2,00	24,00	76,00

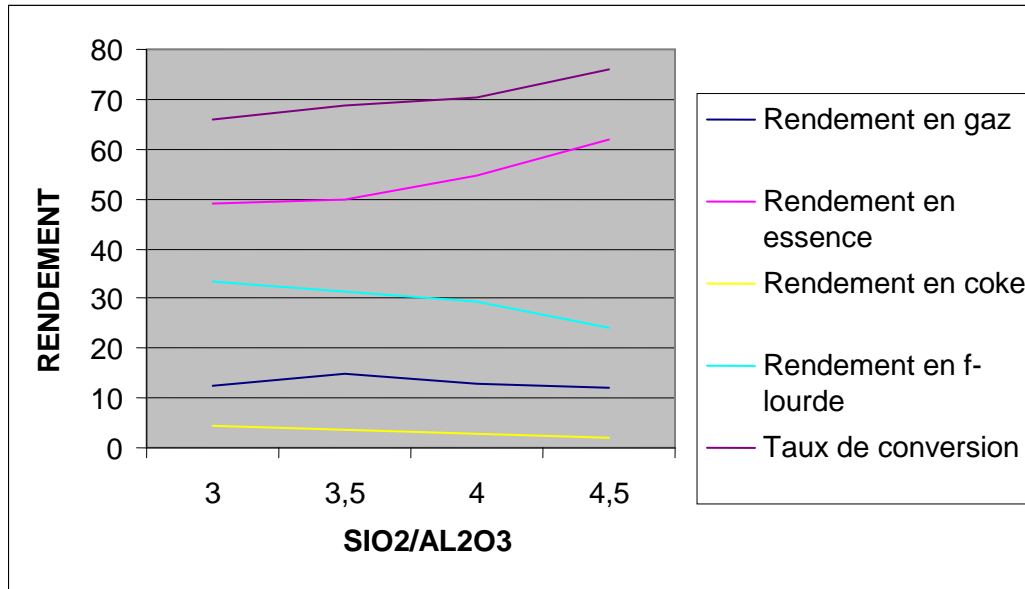


Fig. VIII-1-a : influence du rapport SiO₂ / Al₂O₃ sur les rendements des produits

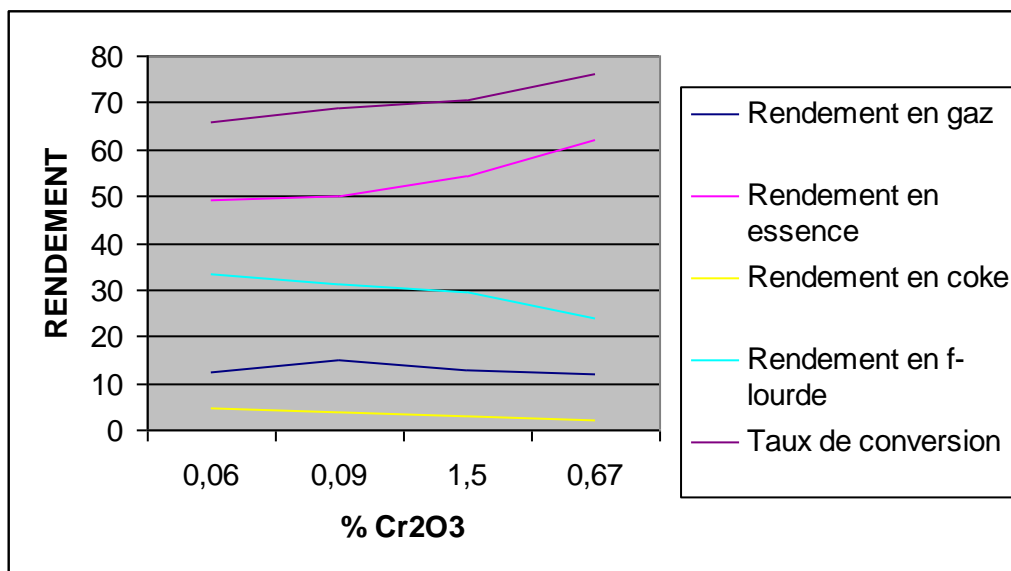


Fig. VIII- 1-b : influence du %Cr₂O₃ sur les rendements des produits.

Interprétation et discussion :

Nous sommes arrivés à préparer des catalyseurs à partir de la bentonite locale, ces catalyseurs ont été enrichis en silice, et en oxyde de chrome, favorisant ainsi le craquage catalytique des fractions lourdes avec formation d'aromatiques et des iso paraffines indispensables pour obtenir un No élevé. Cependant, nous constatons que le meilleur rendement en essence est obtenu avec le catalyseur dont le rapport Silice / Alumine = 4,5 et le taux de chrome (% Cr₂O₃ = 0,67).

Les catalyseurs obtenus à partir de la bentonite locale, enrichis en silice et en oxyde de chrome (Cr₂O₃) sont aptes à transformer les charges compoundées en une essence de bonne qualité, ceci en favorisant la formation des hydrocarbures à haut indice d'octane à savoir les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures paraffiniques ramifiés (isoparaffines).

Les structures ramifiées des paraffines sont favorisées par la présence de l'oxyde de chrome dont les propriétés isomerisantes ont été démontrées dans différentes littératures [61].

VIII-3- Etude de l'effet de la composition de la charge :

Conditions Opératoires :

- **Température** = 480 °C
- **Vitesse spatiale** = 1,33h⁻¹
- **Catalyseur** : SiO₂ / Al₂O₃ = 4,5, %Cr₂O₃ = 0,67

TAB N° VIII-2 Rendements en produits des différentes charges

Nature de la charge	Rendement Gaz %	Rendement Essence %	Rendement Coke %	Rendement F – Lourde %	Taux de conversion
RA/GL = 20/80	20,00	42,00	4,50	33,50	66,50
RA/GL = 40/60	13,00	58,00	3,00	26,00	74,00
RA/GL = 60/40	12,50	62,00	2,50	23,00	77,00
RA/GL = 80/20	11,70	66,00	2,30	20,00	80,00

Interprétation et Discussion :

Dans les conditions opératoires issues des travaux récents on constate que la conversion atteint son maximum pour la charge compoundée (gasoil lourd - Résidu atmosphérique) dont les proportions (20 % GL- 80 % RA).

La plus faible conversion est obtenue avec la charge compoundée (80%GL-20 % RA).

Le rendement optimal en essence est de 66 %, il est donné par la charge (20% GL – 80% RA), alors que le rendement le plus faible est donné par la charge (80% GL – 20% RA), il est de 42,00 %.

Le rendement élevé en essence est expliqué par la composition chimique de la charge.

Les hydrocarbures paraffiniques, naphténiques sont respectivement de 37,58 % et 39,27%.

Le pourcentage de gasoil a baissé en raison d'une composition chimique de la charge qui pourrait avoir des cycles alkylés. Ces alkyles se détachent des structures et se comportent comme des paraffines ou des oléfines ;ce qui explique le rendement élevé en essence et un taux de conversion également élevé .

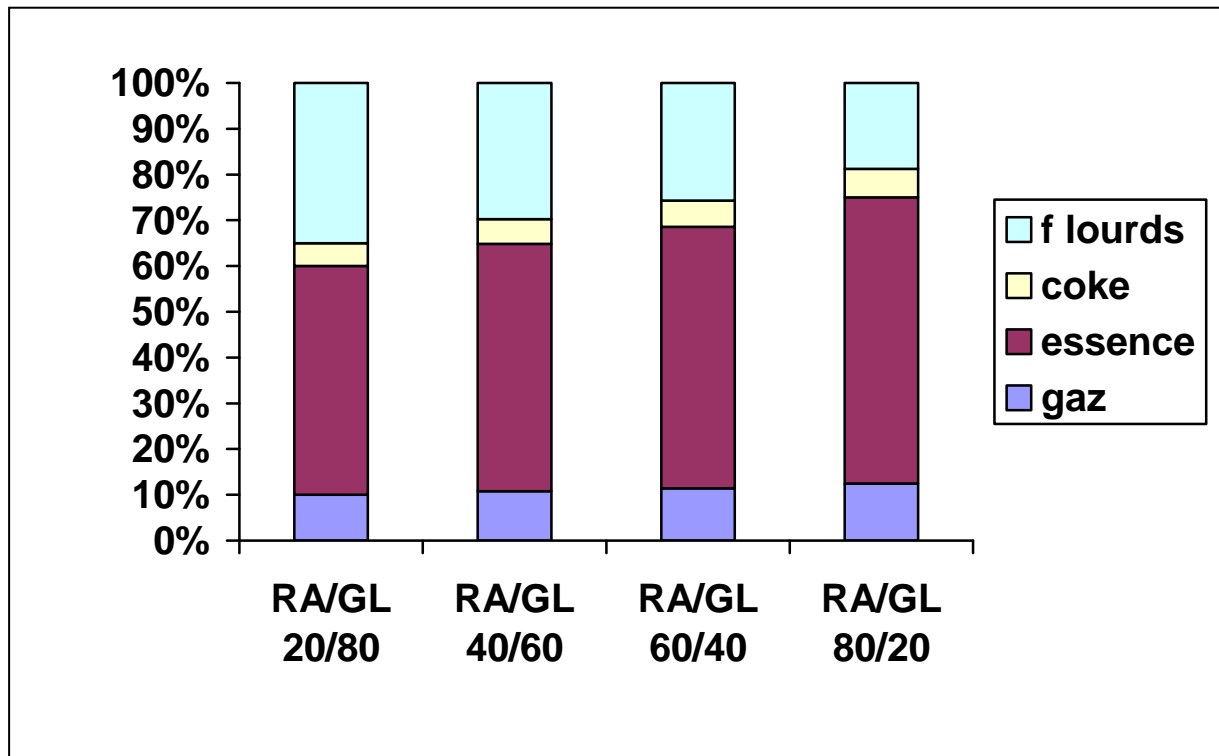


Fig. VIII-2 : Représentation des rendements des produits De craquage en fonction de la composition de la charge

Chapitre IX :**Détermination de la qualité des essences de craquage****IX-1- Introduction :**

Le principal produit de craquage catalytique est l'essence dont l'intervalle de distillation est compris entre (PI et 220 °C). L'analyse de l'essence est réalisée par C.P.G (Voir annexe).

IX – 2 – Les principales caractéristiques des essences produites :**a- Nombre d'octane :**

Etant donné les faibles quantités d'essence produite, il est pratiquement impossible de déterminer l'indice d'octane par la méthode classique du moteur C.F.R qui nécessite au moins 1 litre d'essence.

Il existe des méthodes empiriques qui peuvent fournir des valeurs approximatives de l'indice d'octane.

Il s'agit des corrélations entre l'indice d'octane et la composition chimique du produit obtenu par analyse chromatographique.

Le calcul se fait en considérant les indices individuels des constituants dont la température d'ébullition est inférieure à 220°C [3].

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

Où

NO : Nombre d'octane de l'essence.

X_i : Fraction volumique du constituant i.

NO_i : Nombre d'octane du constituant i.

b- Densité :

Etant donné 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, on fait également appel à la formule empirique pour sa détermination

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

d : densité de l'essence.

X_i : Fraction volumique du constituant i.

d_i : densité du constituant i .

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 (TVR) est déterminée en utilisant le graphe de la figure N° : A-II-1

d- P. O. N. A :

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

P : La somme des pourcentages massiques des molécules paraffiniques.

O : La somme des pourcentages massiques des molécules oléfiniques.

N : La somme des pourcentages massiques des molécules naphthéniques.

A : La somme des pourcentages massiques des molécules aromatiques.

IX – 3 – Détermination des propriétés de l'essence produite à partir du craquage de la charge compoundée 80% RA - 20%GL :

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).

T= 480 °C, V.V.H = 1,33 h⁻¹ sur catalyseur (SiO₂ / Al₂O₃ = 4,5, % Cr₂O₃ =0,67)

Tableau N° IX-1 Caractéristiques de l'essence issue du craquage de la charge compoundée (80% RA–20% GL).

% des paraffines	08,53%
% des oléfines	25,31%
% des naphthènes	14,13%
% des aromatiques	52,00%
Tension de vapeur Reid (TVR)	0,358
Densité	0,789
N.O	99,97

Tableau N° IX – 2 Analyse de la fraction d'essence issue du craquage catalytique de la charge compoundée (80% RA – 20% GL) à la température 480°C et vitesse spatiale = 1,33 sur catalyseur (SiO₂/Al₂O₃ = 4,5 , %Gr₂O₃ = 0,67 %).

N°	AREA	T.r	LogTr	IK	TK	Teb (°C)	Molécule	Nb de C	Nat de C	% mass
1	14290	2,204	0,343	495		65,25	Cis- hexene	6	O	2,570
2	43908	2,359	0,372	575	74	73,21	Dimethyl-2,3 butene-1	6	O	6,900
3	36693	2,606	0,416	625	80	81,64	Benzène	6	A	6,601
4	48851	2,730	0,436	680	96	96,00	Ethyl-3pentene	7	O	6,789
5	10353	2,948	0,454	690	97	96,01	Hepten-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 hexene-1	8	O	1,384
8	40346	3,344	0,524	775	117	118,00	Methyl-2,4 hexene-1	8	N	7,258
9	32215	3,572	0,553	810	126	127,00	Methyl-4 cis heptene-1	8	O	5,795
10	27813	3,686	0,556	815	128	129,73	Trans-2 octene	8	N	5,000
11	10371	4,071	0,604	830	130	132,00	Ethyl-3cyclohexene	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	Iso propyl benzène	9	A	7,935
17	16335	5,793	0,763	930	157	157,00	Trimethyl-2,4,5 heptane	10	P	3,930
18	5328	5,949	0,774	945	158	158,50	Dimethyl-2,6 octane	10	P	2,950
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	Methyl-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- décane	10	P	1,040
25	9284	7,753	0,889	1025	179	178,15	Methyl-1 iso propyl benzène	10	A	1,670
26	15165	8,201	0,913	1030	181	181,10	Diethyl-1,3benzène	10	A	2,730
27	6233	8,474	0,928	1045	182	181,90	Methyl-1n-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	11	A	0,575
30	40017	9,938	0,967	1090	190	189,00	Methyl-1 terbutyl-3 benzène	10	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	Tetramethyl-1,2,4,5 benzène	10	A	0,643
33	2708	10,993	1,041	1125	200	198,00	Tetramethyl-1,2,4,5 benzène	11	A	0,487
34	11001	11,363	1,055	1130	201	200,45	Methyl-1 terbutyl-4 benzène	11	A	1,980
35	2036	11809	1,072	1140	204	203,00	n- pentyl benzène	11	A	0,366
36	6495	12,005	1,079	1155	205	205,00	Trimethyl-1,2,3 ethyl-5 benzène	11	A	1,168

Tableau N° IX -3 Détermination du nombre d'octane de l'essence charge RA/GL = 80/20

N°	Molécule constitut	10 ⁻² frac mass	d	Vi	NOi	XiNOi
1	Cis- hexene	2,570	0,691	0,03720	94,0	2,8200
2	Dimethyl-2,3 butene-1	6,900	0,691	0,09986	99,00	9,88614
3	Benzène	6,601	0,984	0,07467	114,00	6,601
4	Ethyl-3pentene	6,789	0,691	0,09825	95,60	9,3927
5	Hepten-3 cis	1,862	0,691	0,02690	89,00	1,862
6	Toluène	1,925	0,871	0,02210	120,0	1,925
7	Dimethyl-2,4 hexene-1	1,384	0,691	0,02000	96,00	1,384
8	Methyl-2,4 hexene-1	7,258	0,700	0,10360	94,00	7,258
9	Methyl-4 cis heptene-1	5,795	0,699	0,08300	73,30	5,795
10	Trans-2 octene	5,000	0,710	0,07040	71,70	5,000
11	Ethyl-3cyclohexene	1,865	0,691	0,02690	83,90	1,865
12	Ethyl- benzène	1,228	0,866	0,01418	107,40	1,228
13	P- xylène	3,004	0,868	0,03460	116,40	3,004
14	O- xylène	2,518	0,878	0,02860	100,00	2,518
15	n- propyl- benzène	5,137	0,890	0,05770	111,00	5,137
16	Iso propyl benzène	7,935	0,890	0,08910	113,1	7,935
17	Trimethyle-2,4,5 heptane	3,930	0,890	0,04116	70,00	2,8881
18	Dimethyl-2,6 octane	2,950	0,707	0,04173	50,00	0,2080
19	Methyl-1 ethyl-3 benzène	0,650	0,890	0,00730	104,1	0,6110
20	Methyl-1 ethyl-4 benzène	0,610	0,890	0,00630	106,0	0,5724
21	Methyl-4 nonane	0,651	0,890	0,00730	90,00	0,657
22	Terbutyl- benzène	0,474	0,865	0,00548	11,4	0,4900
23	Trimethyl-1,2,3 benzène	0,647	0,890	0,00726	105,3	0,6150
24	n- décane	1,040	0,730	0,01160	0,00	0,0000
25	Methyl-1 iso propyl benzène	1,670	0,851	0,01960	90,00	1,4130
26	Diethyl-1,3benzène	2,730	0,871	0,03134	115,50	2,9100
27	Methyl-1n-propylbenzène	1,120	0,890	0,01258	110,50	1,4090
28	Dimethyl-1,2 ethyl-4 benzène	0,656	0,865	0,00758	104,50	0,6395
29	Dimethyl-1,4 ethyl-2 benzène	0,575	0,865	0,00660	106,00	0,5649
30	Methyl-1 terbutyl-3 benzène	7,200	0,865	0,08320	90,00	6,0480
31	Dimethyl-1,2 ethyl-5 benzène	2,704	0,865	0,03126	104,40	0,6308
32	Tetramethyl-1,2,4,5 benzène	0,643	0,864	0,00744	105,30	0,6318
33	Tetramethyl-1,2,4,5 benzène	0,487	0,864	0,00560	102,50	0,6433
34	Methyl-1 terbutyl-4 benzène	1,980	0,865	0,02290	90,00	1,6640
35	n- pentyl benzène	0,366	0,890	0,00411	90,00	0,2988
36	Trimethyl-1,2,3 ethyl-5 benzène	1,168	0,890	0,01312	90,00	0,9504
Nombre d'octane de l'essence						99,97

IX – 4- Caractérisation des essences produites par le Craquage Catalytique :

Le Tableau N° IX-4 : Donne les différentes caractéristiques des essences obtenues dans les conditions opératoires optimisées :

T= 480 °C.

V.V.H = 1,33 h⁻¹

SiO₂ / Al₂O₃ = 4,5 , % Cr₂O₃ = 0,67.

Tableau N°IX -4 Les résultats d'analyse des essences :

Essence / Charge	% P	% O	% N	% A	d ¹⁵ ₄	T.V.R	NO
RA/GL =20/80	11,37	37,23	07,42	43,98	0,774	0,352	97,00
RA/GL =40/60	10,63	32,84	08,60	48,03	0,776	0,354	97,60
RA/GL =60/40	09,37	29,87	10,07	50,69	0,779	0,356	98,70
RA/GL =80/20	08,56	25,31	14,13	52,00	0,789	0,398	99,97

Constatation et Interprétation :

Les essences obtenues à partir des charges compoundées sont riches en oléfines et en aromatiques en plus d'une teneur importante en iso paraffines due essentiellement à la présence dans le catalyseur de l'oxyde de chrome qui possède des propriétés isomerisantes prononcées.

On sait par ailleurs que la richesse de notre essence en aromatiques est due à la qualité de notre charge qui est à tendance naphénique.

Les essences produites ont un indice d'octane NO élevé et une densité élevée, elles peuvent servir de base à la préparation des essences commerciales par simple addition d'essence légère obtenue par distillation directe.

Cette essence légère d'addition sert également à améliorer la T.V.R de l'essence obtenue.

IX- 5- Caractérisation des essences obtenues par craquage catalytique :

T= 480 °C

V.V.H = 1,33 h⁻¹

Charge (50 % RA - 50 % GL)

Tableau N° IX – 5– Les caractéristiques des essences obtenues

Essence / Catalyseur	% P	%O	%N	%A	d ¹⁵ ₄	T.V.R	NO
SiO₂/ Al₂O₃= 3 % Cr₂O₃= 0,06	05,98	25,07	19,93	49,02	0,769	0,359	96,70
SiO₂/Al₂O₃= 3,5 % Cr₂O₃= 0,09	07,86	26,58	16,03	49,53	0,771	0,358	97,00
SiO₂/ Al₂O₃=4,00 % Cr₂O₃= 1,5	10,73	26,61	12,19	50,47	0,773	0,356	97,5
SiO₂/ Al₂O₃=4,5 % Cr₂O₃=0,67	09,98	29,20	09,01	51,81	0,776	0,358	98,00

Constatation et interprétation :

La composition de l'essence obtenue varie sensiblement en fonction de la teneur en oxyde de chrome du catalyseur. Comme on peut le voir, la teneur en paraffines (iso paraffines) augmente avec l'élévation de la teneur de l'oxyde de chrome, mais se stabilise aux environs de 1,5 %, et la teneur optimale serait de 0,67 %.

La teneur en iso paraffines suit la teneur en oxyde de chrome et la conversion augmente avec le rapport Silice/Alumine et elle atteint son niveau optimal avec le rapport 4,5 au delà de ce rapport, l'acidité diminuerait, ce qui pourrait entraîner une baisse d'activité du catalyseur.

Conclusion :

Le catalyseur préparé à partir des matériaux locaux nous a permis de mener des expériences sur des différentes charges compoundées constituées de résidu atmosphérique et de gasoil lourd.

L'aboutissement du travail effectué est la valorisation du résidu atmosphérique qui est produit en grande quantité dans nos raffineries et qui ne trouve d'autres débouchés que d'être utilisé comme composant du fuel ou mélangé au brut d'exportation .

Nous avons obtenu différentes composantes d'essence d'indice d'octane élevé et de composition fortement aromatique, outre leur utilisation comme carburant, ces essences peuvent servir à l'obtention des B.T.X matières premières indispensables pour la pétrochimie.

Le gasoil obtenu est éventuellement conforme aux spécifications commerciales et peut donc pallier aux déficits en ce produit pendant les périodes de pointe.

Ces résultats probants nous incitent à reproduire le travail dans une unité pilote avant de les translater à l'échelle industrielle.

Toute fois nous recommandons pour la suite de la recherche l'utilisation des catalyseurs de différentes compositions à savoir l'introduction des composés à base de Nickel dont les propriétés isomerisantes sont équivalentes à celles des composés à base de chrome.

Pour améliorer les rendements, il serait nécessaire d'introduire dans le procédé le recyclage du résidu de craquage.

ANNEXE 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.
- * Méthanol 98 %.
- * Micro-burettes.
- * Earlen Mayer.
- * Agitateur magnétique.

3-Mode opératoire :

Peser environ 0,1 gr de catalyseur à tester dans un tube à essai filtré .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 :

$$I = \frac{N1V1 - N2V2}{E}$$

I= indice d'acidité (méq/g).

V1= volume de butylamine

N1= normalité initiale de butylamine

V2 = volume de HClO_4 utilisé lors du titrage

N2= normalité de HClO_4

E = Masse du catalyseur utilisée

ANNEXE 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 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 C° ($289,3\ \mu\text{m}$), 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 :

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

Ou : $a = 0,0004$

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

2-Tension de vapeur Reid :

C'est la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique. C'est une fonction croissante de la température et spécifique de chaque corps pur.

Elle exprime surtout la pression qui se développe par la phase vapeur formée à une température donnée.

L'essai de la tension de vapeur fait l'objet de la norme ASTM D.323.

3- Point d'aniline :

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux, d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles.

Cette propriété caractérise la teneur en aromatiques. Le point d'aniline est d'autant plus élevé que cette teneur est faible.

Il varie avec la nature chimique et la masse molaire des hydrocarbures.

4- La teneur en soufre :

Les pétroles bruts contiennent des hydrocarbures sulfurés, de l'hydrogène sulfuré dissous, et parfois même du soufre en suspension .D'une manière générale, la teneur en soufre totale d'un brut est comprise entre 0,05 et 5% en poids.

L'analyse du soufre correspond à la norme ASTM .D4294 .

5-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 C°, elle est notée d_4^t .

La densité standard se mesure à 20 C° et on convient de la calculer par la formule suivante :

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

Ou :

a- est un coefficient dépendant de la densité du produit. Les anglos- saxons utilisent pour mesurer la densité la specific – gravity (spgr) qu'ils définissent pour deux températures standards identiques soit : °60F

Une autre grandeur de la densité utilisée aux U.S.A le degré A.P.I « Américain Petroleum Institute ».

$$^{\circ}\text{A.P.I} = \frac{141,5}{\text{SPGR } 60/60\text{F}^{\circ}} - 131,5$$

La mesure de la densité fait l'objet de la norme ASTM .D4045.

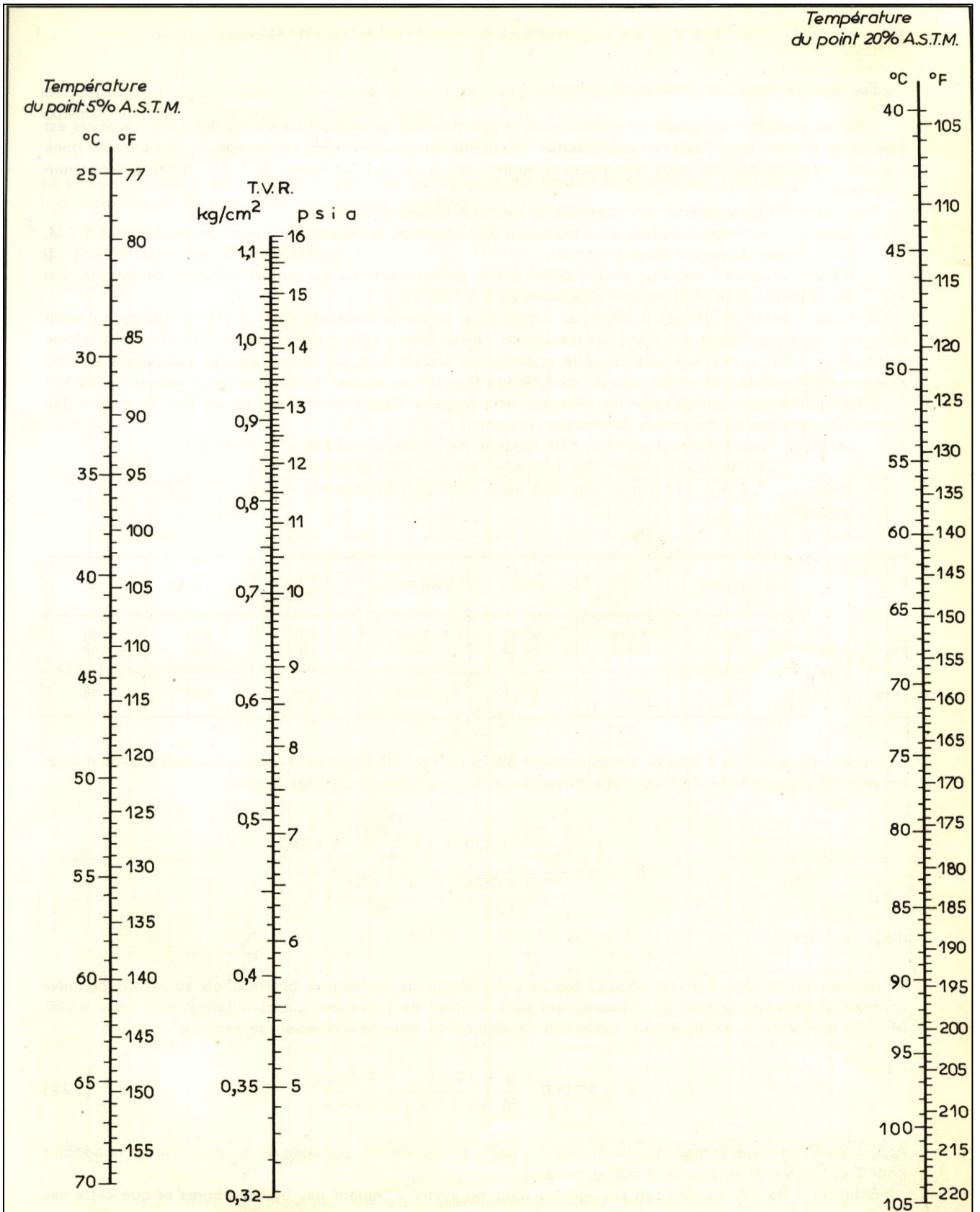


FIG. A. II-1 COURBE DE DETERMINATION DES TENSIONS DE VAPEUR REID (T.V.R)

ANNEXE III:

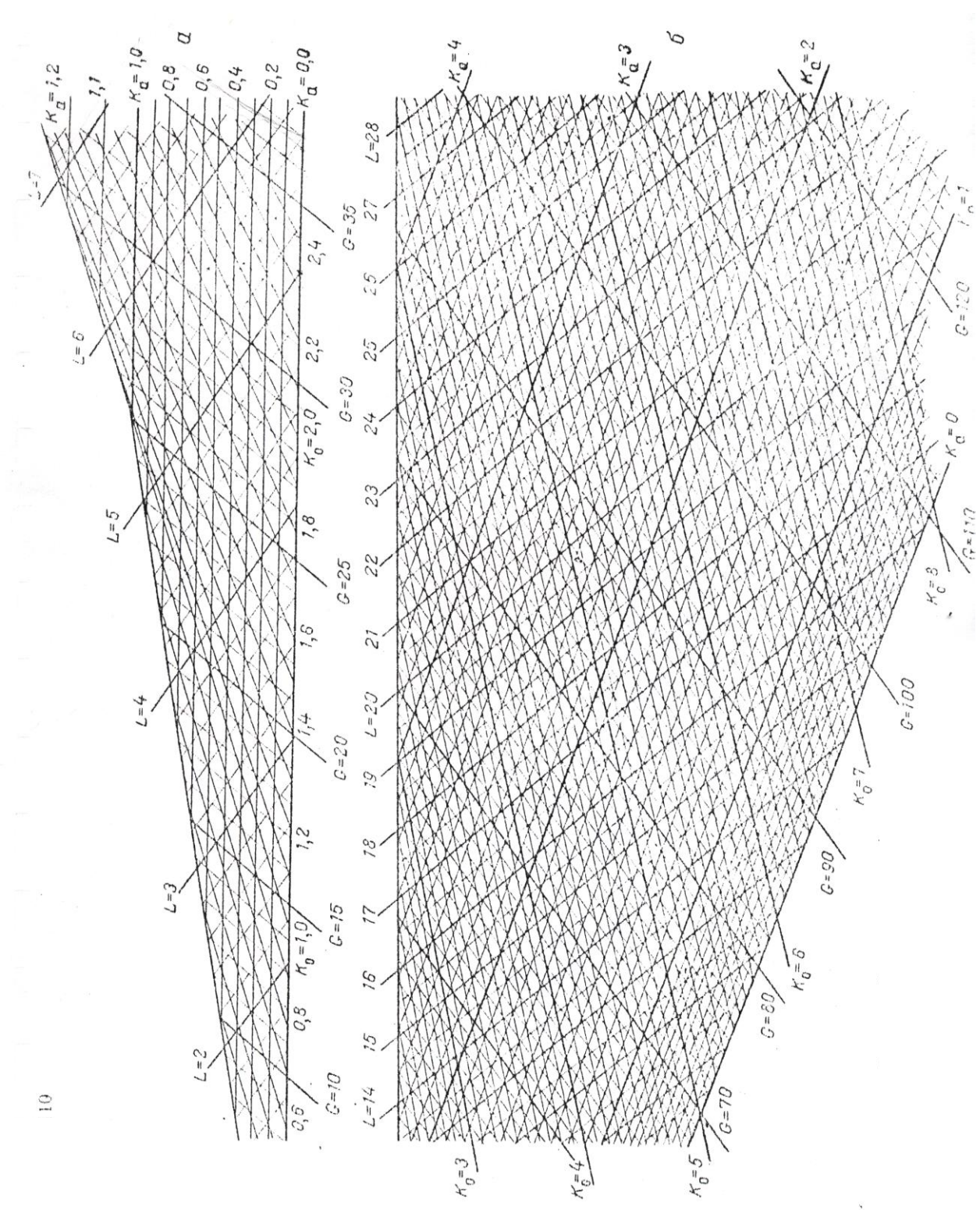


FIG N°A-III-1a. Monogramme de calcul de K_o et K_a par la méthode G-L

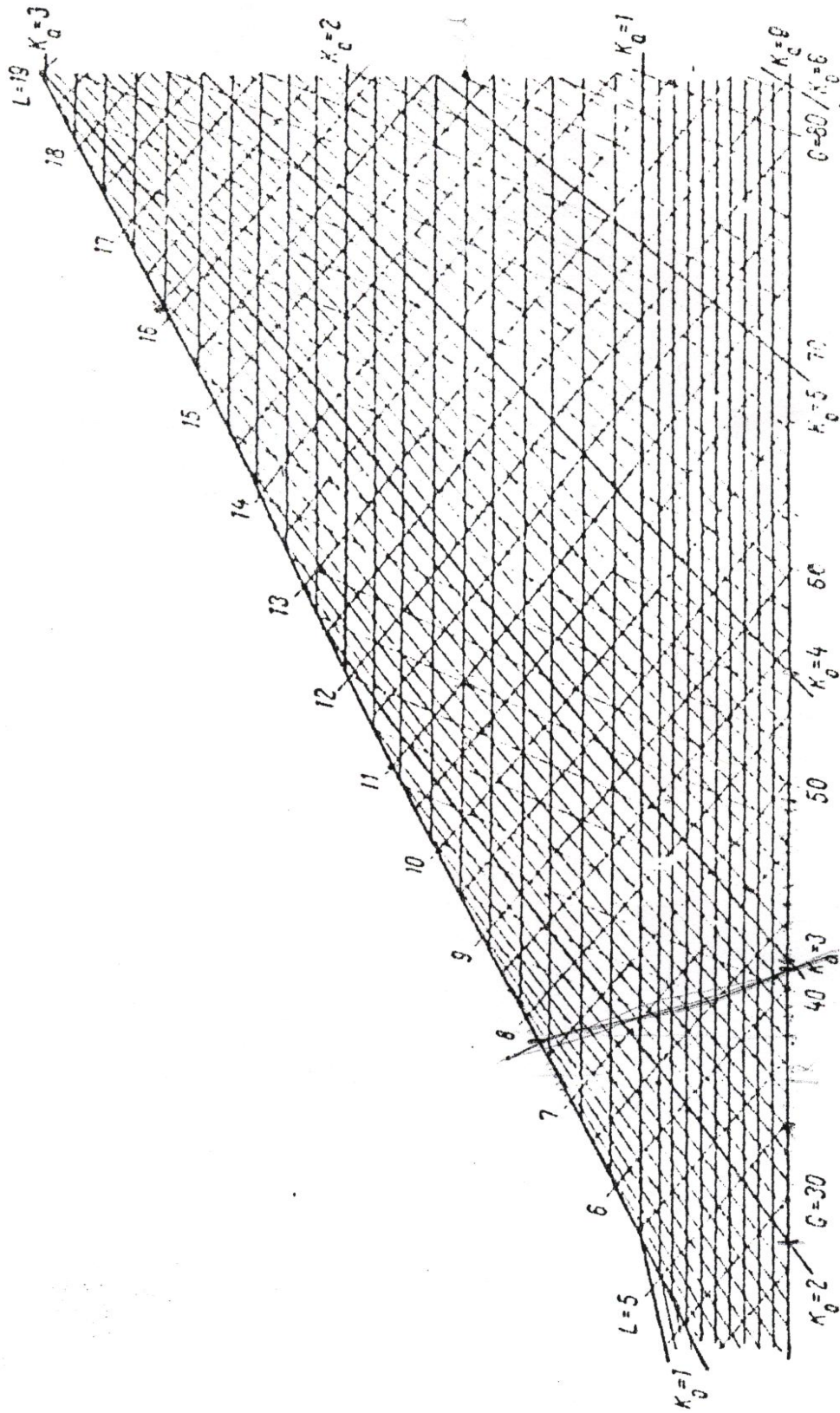


FIG N° A III-1b. Monogramme de calcul de K_0 et K_a par la méthode G-L

ANNEXE IV

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

1-Conditions opératoires :

- Appareil utilisé : Chromatographie de type P.V.E.UNICAM .Série 304.
- Colonne capillaire : CPSiL δ CB (25 mm).
- Détecteur : détecteur à ionisation de flamme (F.I.D).
- Gaz vecteur : Hélium à 0,5 ml /mn.
- Fuite : 20 ml/mm.
- 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 entre le logarithme du temps de rétention (Tr) de la molécule et son indice de KOVATZ (IK).

L'indice de KOVATZ d'un alcane normale est égal à 100 Z, avec Z : nombre de carbone dans la molécule.

Après avoir injecté un mélange d'étalon de n alcane, nous avons mesuré le temps de rétention et nous avons tracé la droite Log (Tr) en fonction de IK et connaissant la température d'ébullition de chaque alcane injecté nous avons tracé la courbe $IK = f(T_{eb})$.

Tableau 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 (Figure.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.

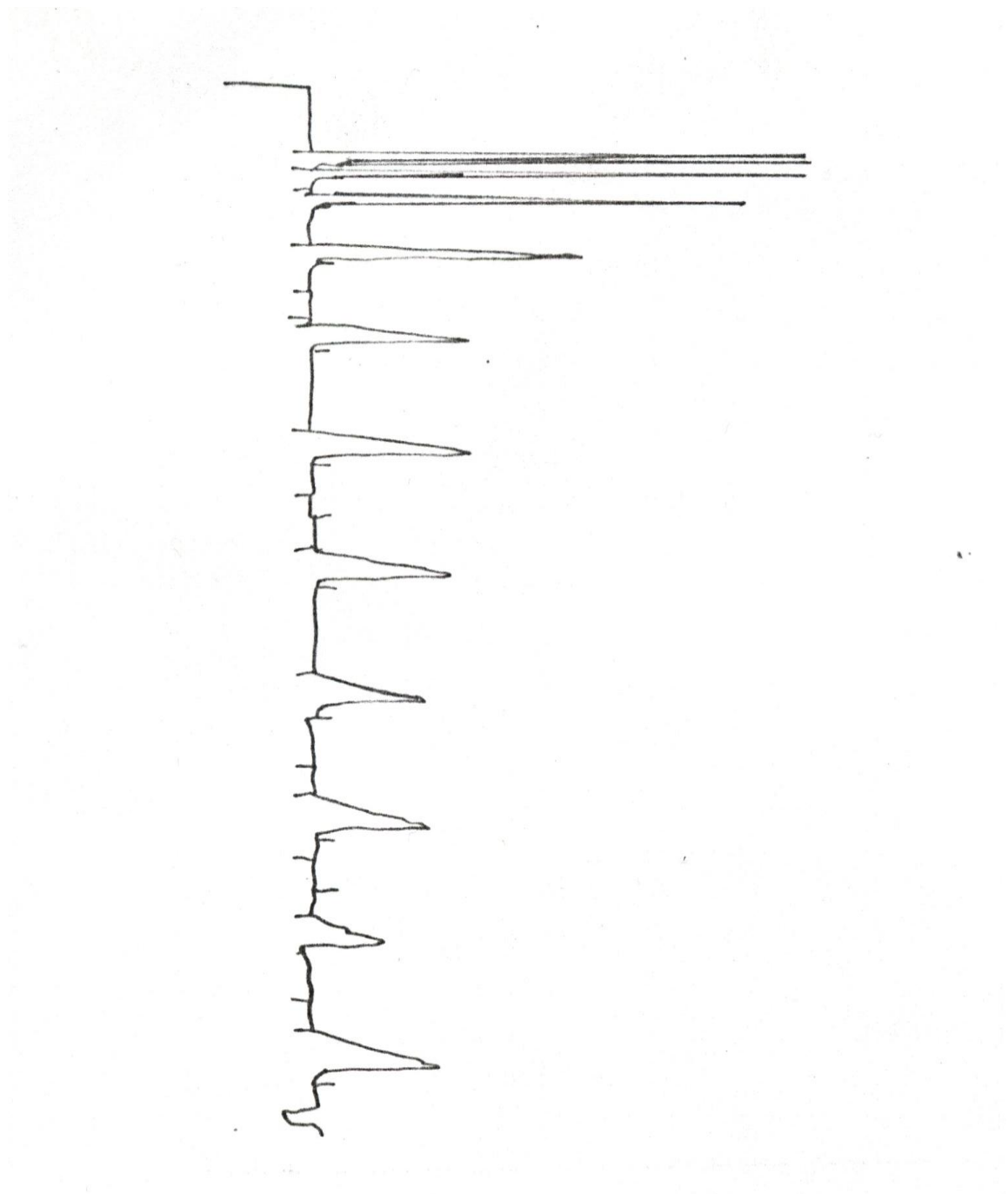


Fig. A- IV- 1 CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE DU MELANGE D'ETALON

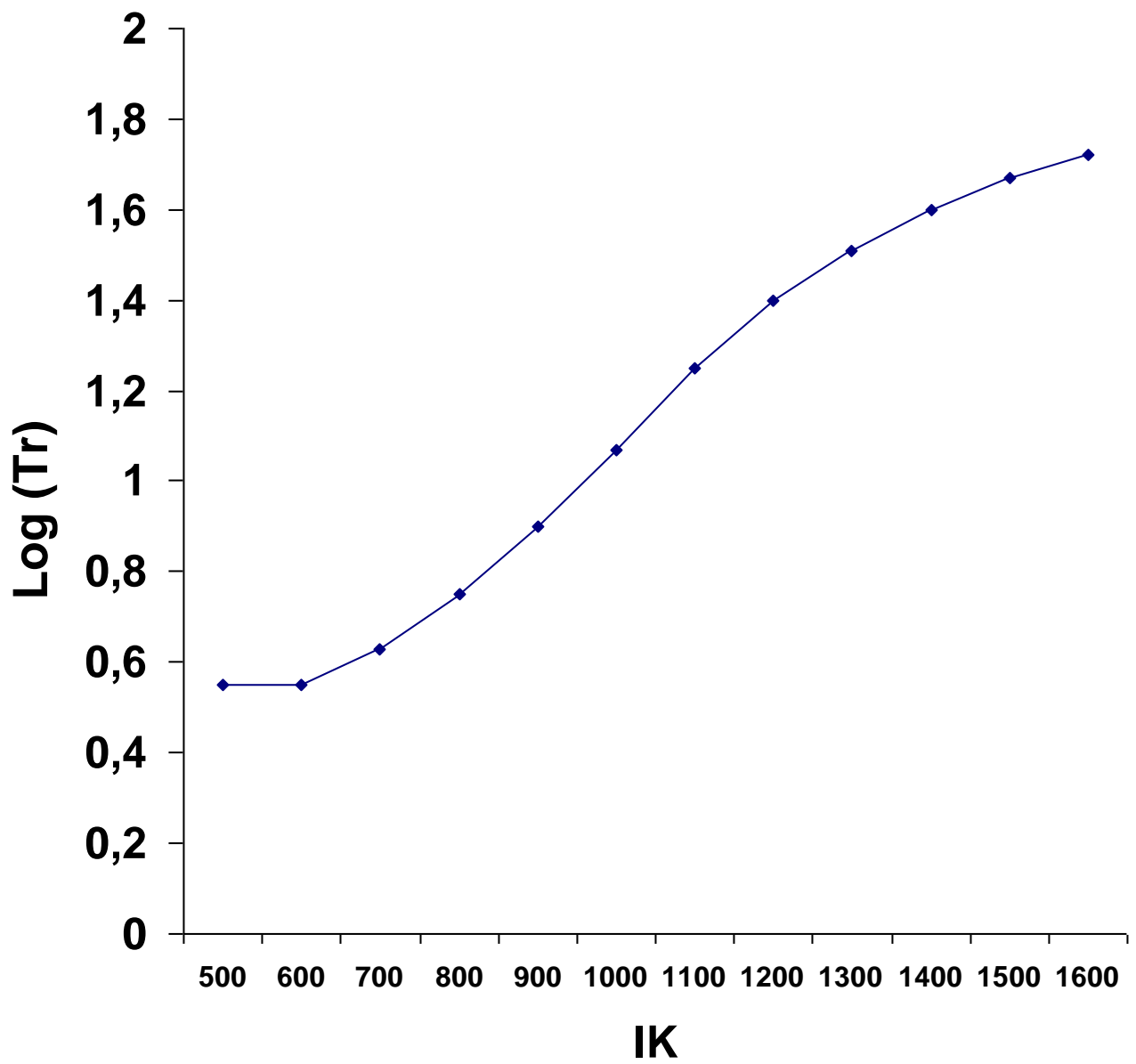


FIG A -IV -2 : variation de log (Tr) en fonction de IK

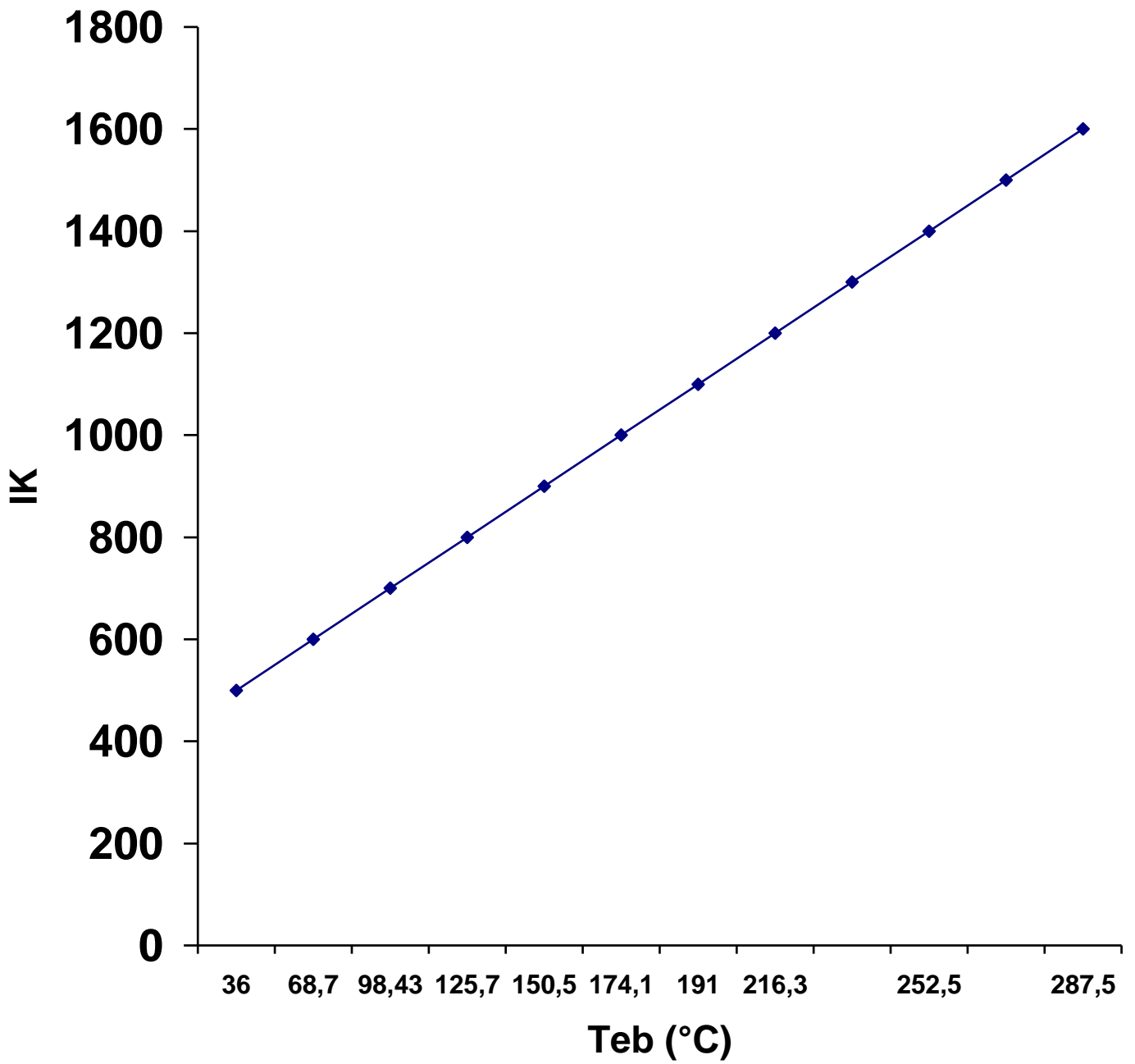


Fig A-IV-3 : Variation de IK en fonction de Teb (°C)

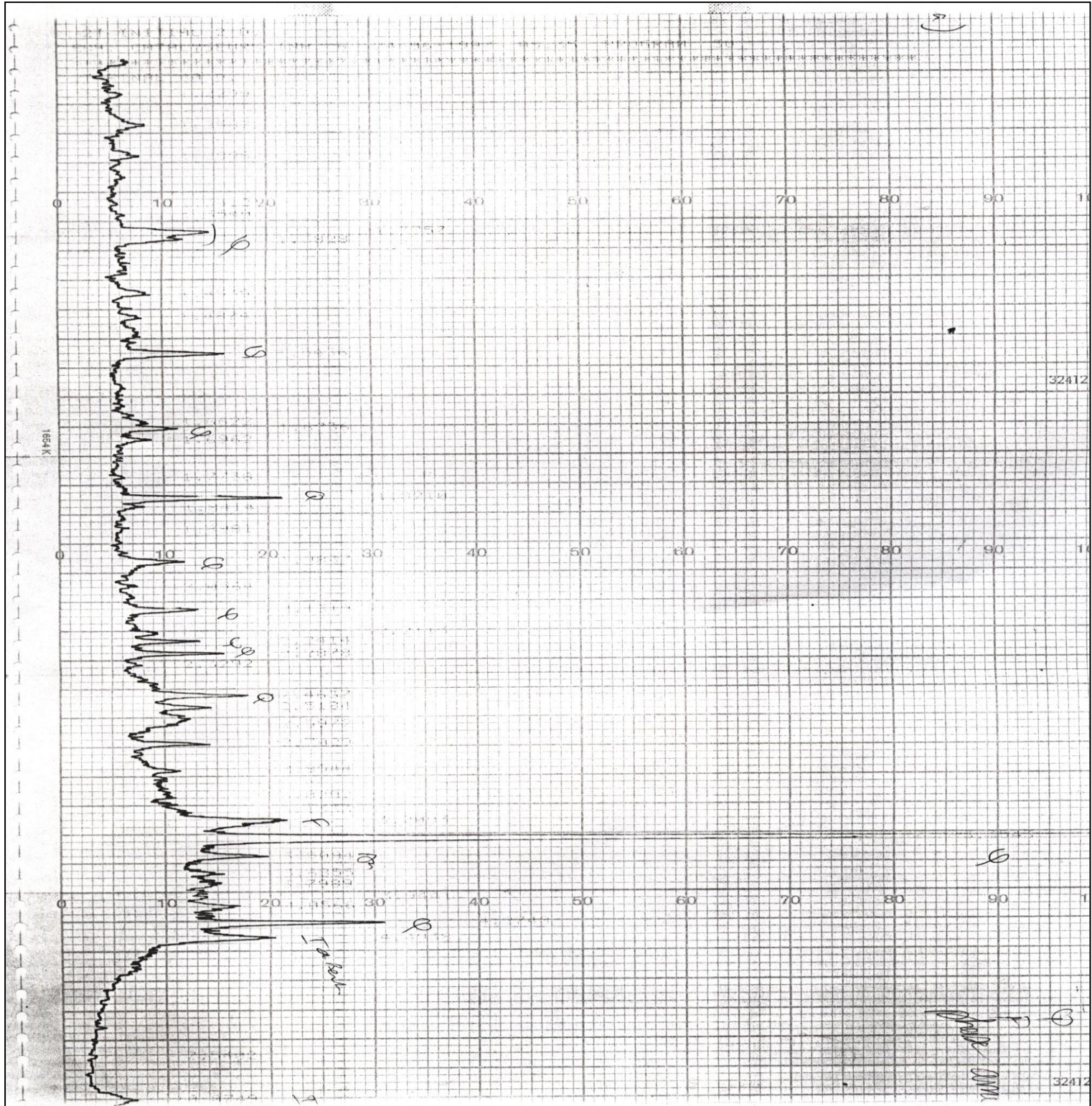


Fig. A IV-4 CHROMATOGRAMME DE L'ESSENCE ISSUE DU CRAQUAGE CATALYTIQUE DE LA CHARGE COMPOUNDEE (RA/GL = 50/50) (CATALYSEUR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,0$, % $\text{Cr}_2\text{O}_3=0,06$)

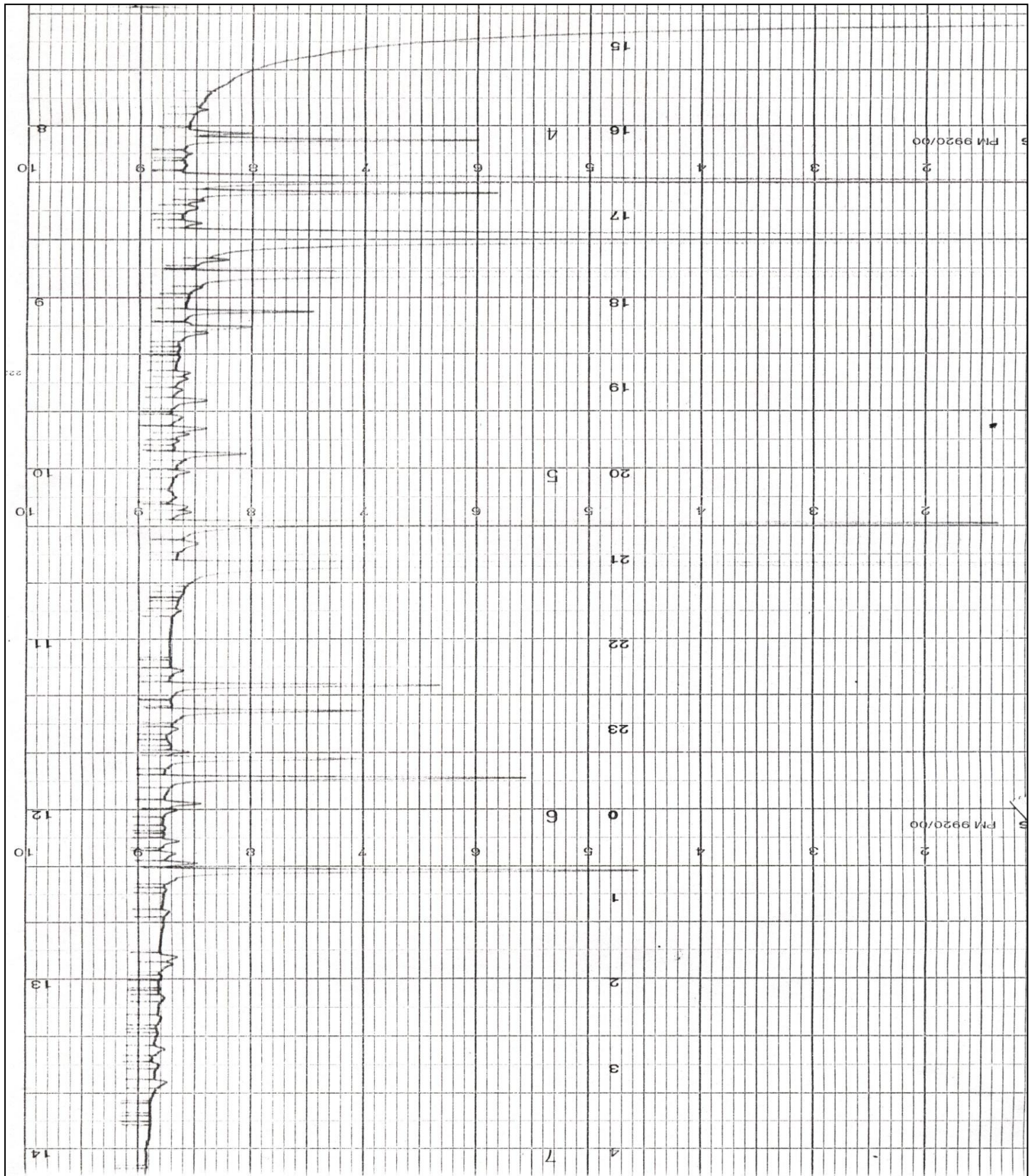


Fig. A IV-5 CHROMATOGRAMME DE L'ESSENCE ISSUE DU CRAQUAGE CATALYTIQUE DE LA CHARGE COMPOUNDEE (RA/GL = 50/50) (CATALYSEUR $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2 \text{O}_3 = 3,50$, % $\text{Cr}_2 \text{O}_3 = 0,09$)

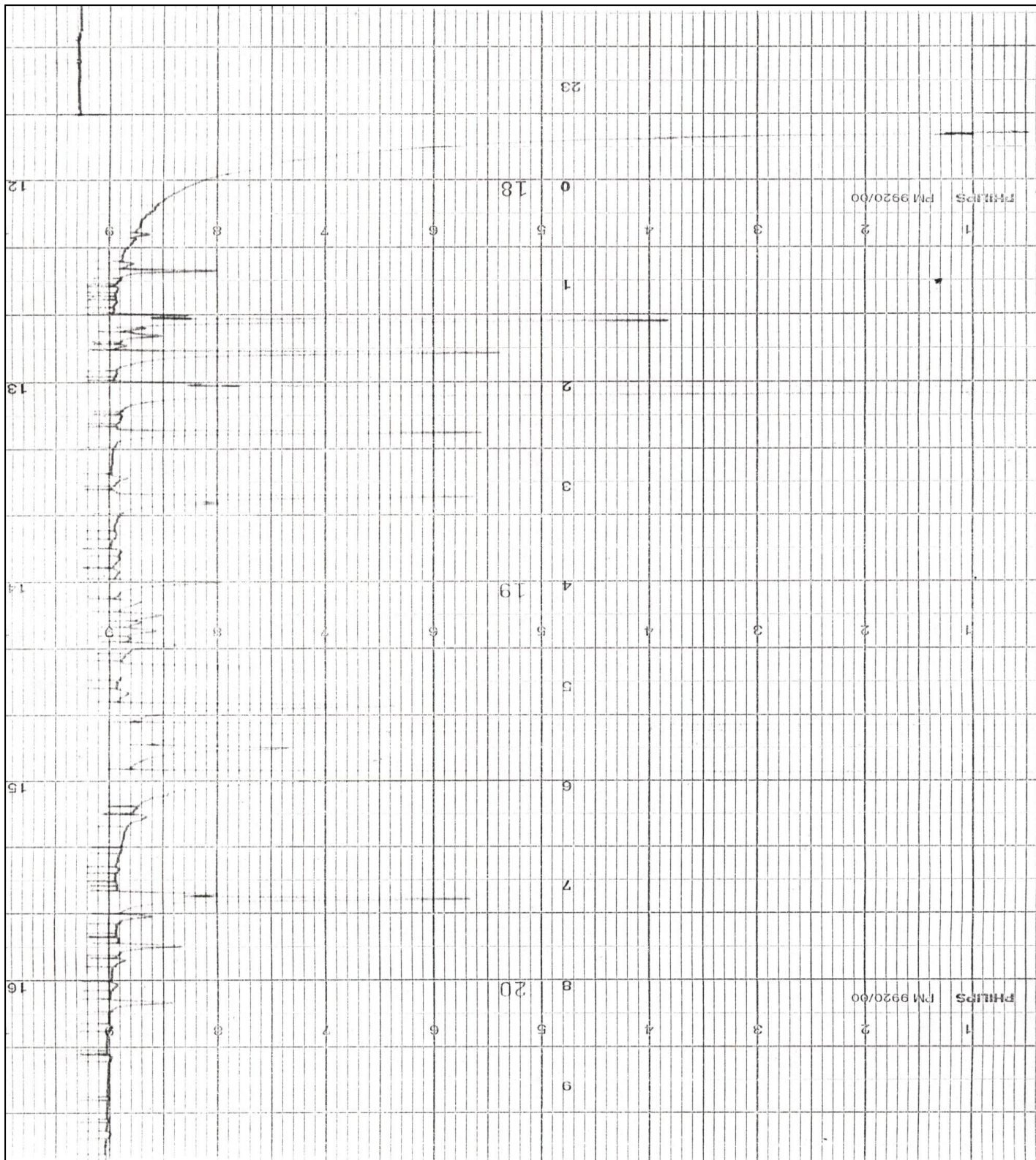


Fig. A IV-6 CHROMATOGRAMME DE L'ESSENCE ISSUE DU CRAQUAGE CATALYTIQUE DE LA CHARGE COMPOUNDEE (RA/GL = 50/50) (CATALYSEUR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,0$, % $\text{Cr}_2\text{O}_3=1,50$)

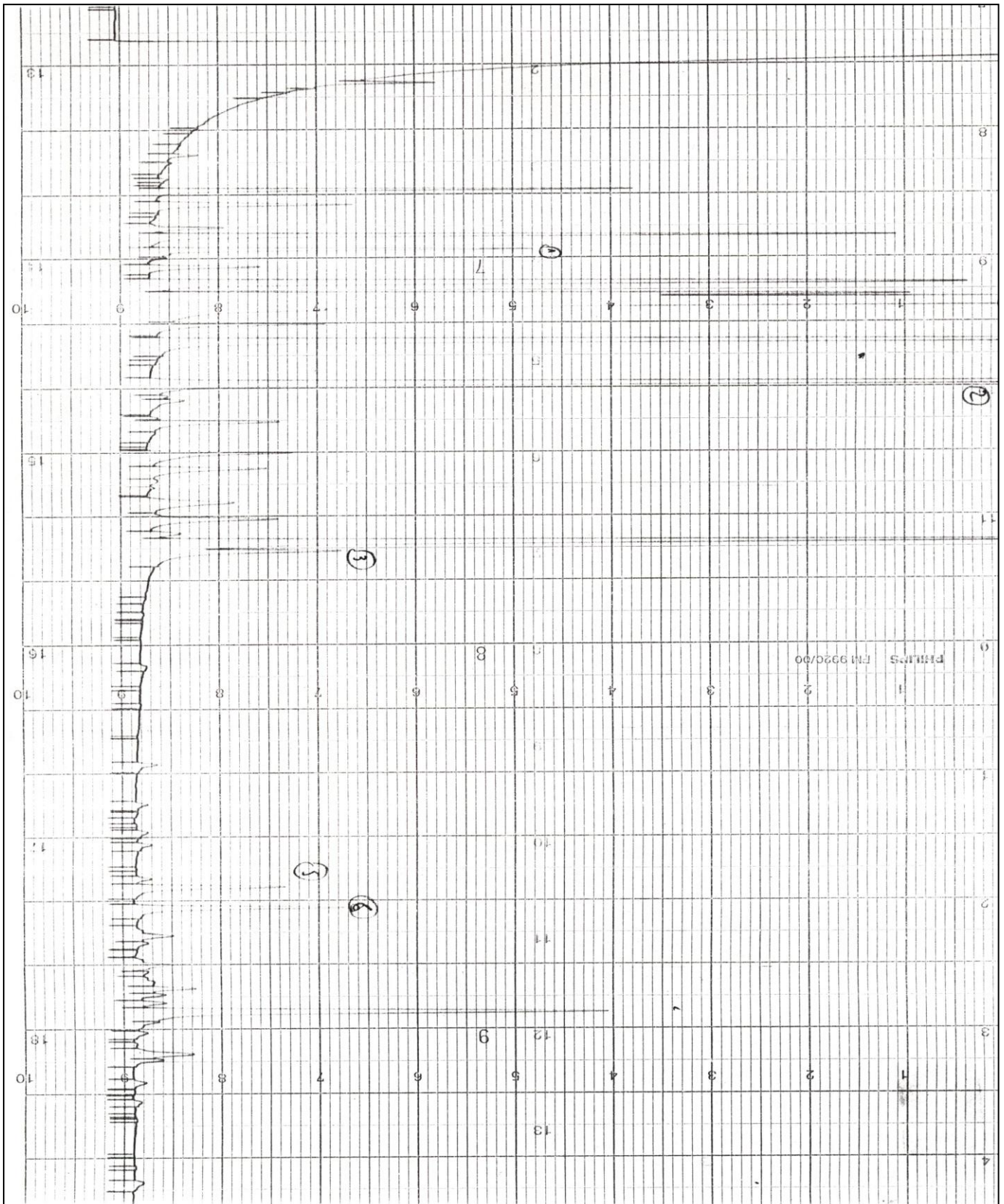
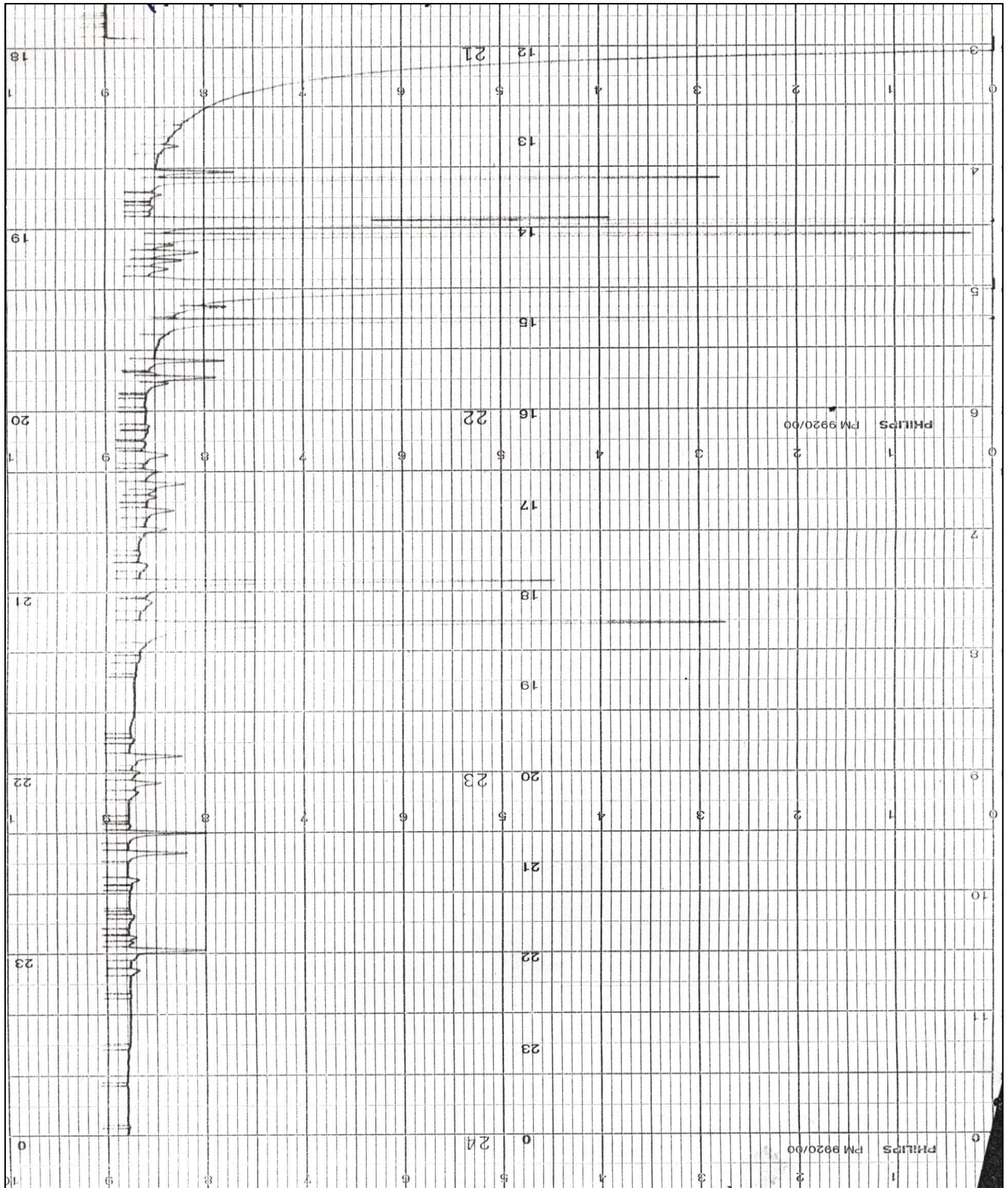


Fig. A IV-7 CHROMATOGRAMME DE L'ESSENCE ISSUE DU CRAQUAGE CATALYTIQUE DE LA CHARGE COMPOUNDEE (RA/GL = 50/50) (CATALYSEUR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,5$, % $\text{Cr}_2\text{O}_3=0,67$)



**Fig. A IV-8 CHROMATOGRAMME DE L'ESSENCE ISSUE DU
CRAQUAGE CATALYTIQUE DE LA CHARGE COMPOUNDEE
(RA/GL = 20/80)
(CATALYSEUR $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2 \text{O}_3 = 4,5$, % $\text{Cr}_2 \text{O}_3 = 0,67$)**

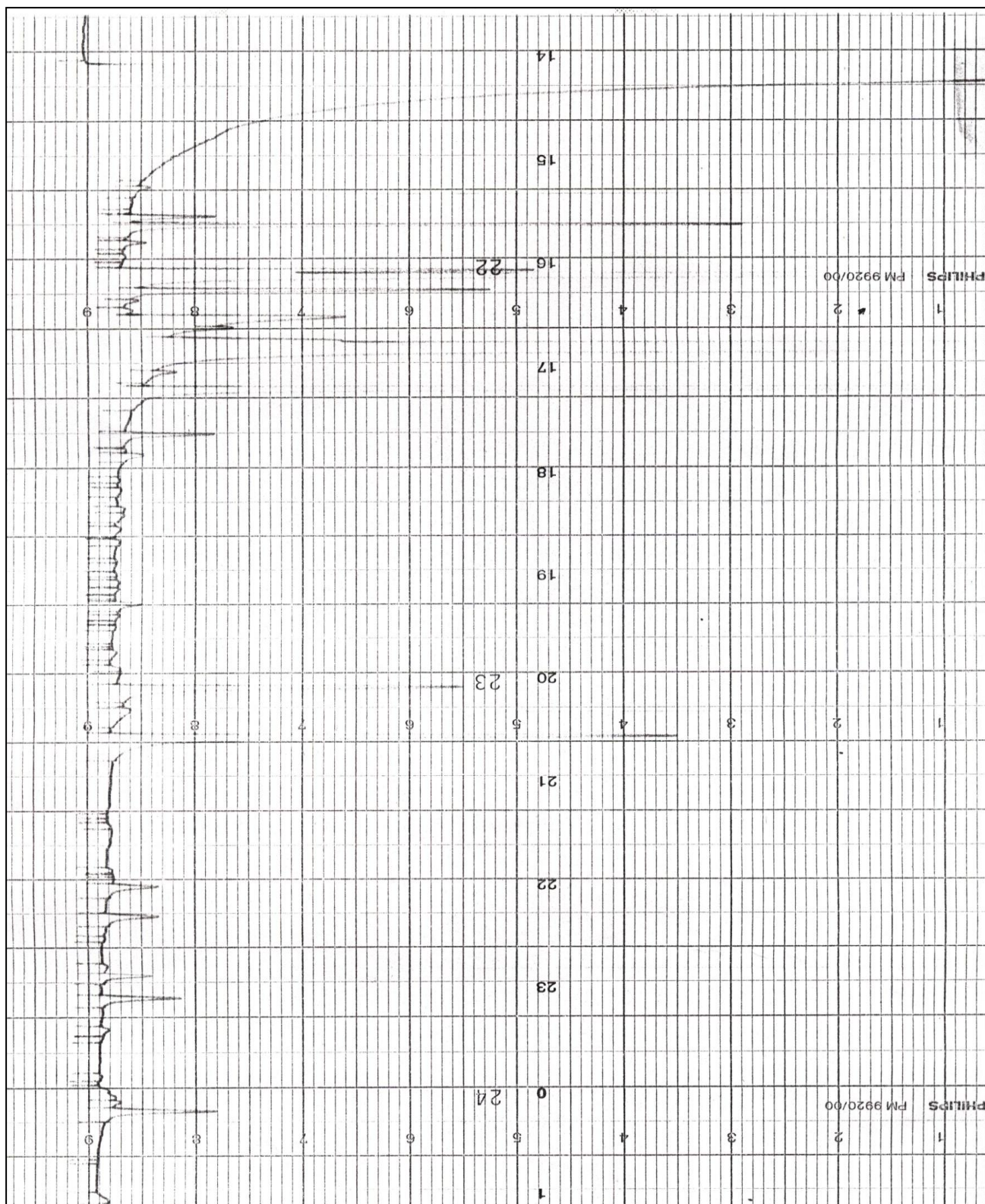


Fig. A IV-9 CHROMATOGRAMME DE L'ESSENCE ISSUE DU CRAQUAGE CATALYTIQUE DE LA CHARGE COMPOUNDEE (RA/GL = 40/60)(CATALYSEUR $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,5$, % $\text{Cr}_2\text{O}_3=0,67$)

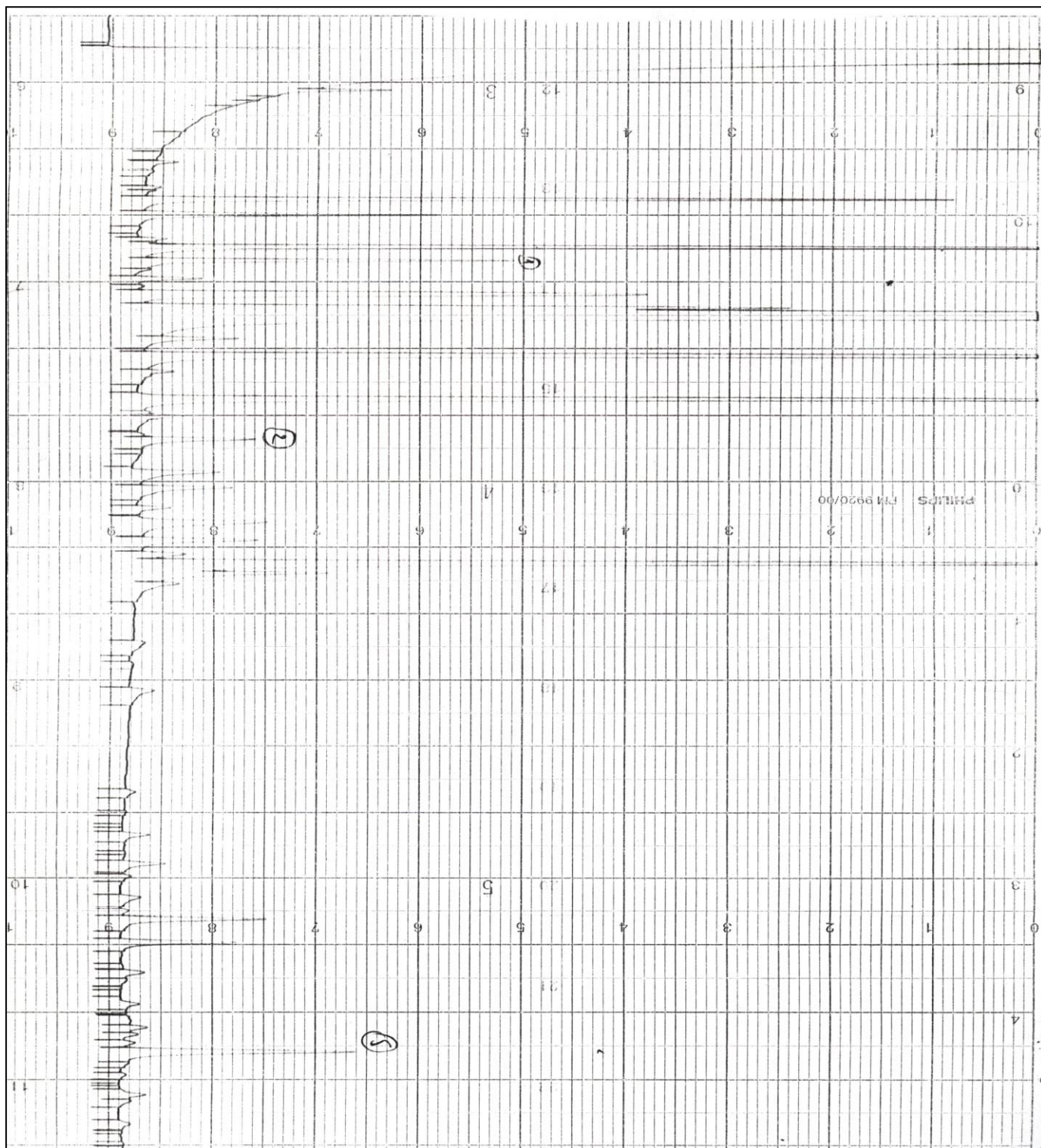


Fig. A IV-10 CHROMATOGRAMME DE L'ESSENCE ISSUE DU CRAQUAGE CATALYTIQUE DE LA CHARGE COMPOUNDEE (RA/GL = 60/40) (CATALYSEUR $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2 \text{O}_3 = 4,5$, % $\text{Cr}_2 \text{O}_3 = 0,67$)

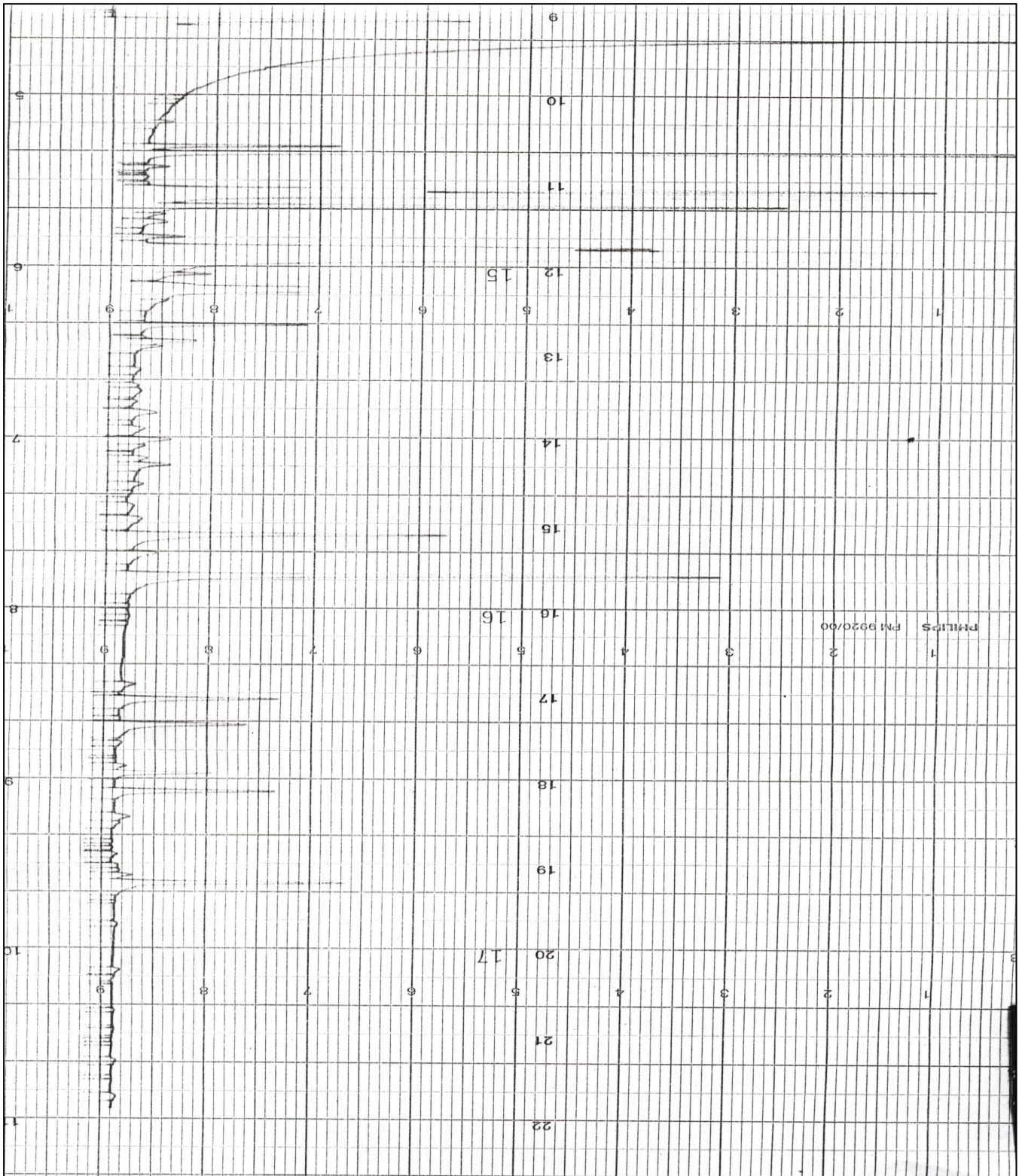


Fig. A IV-11 CHROMATOGRAMME DE L'ESSENCE ISSUE DU CRAQUAGE CATALYTIQUE DE LA CHARGE COMPOUNDEE (RA/GL = 80/20)(CATALYSEUR SiO₂ /Al₂ O₃ =4,5 , % Cr₂ O₃ =0,67)

NOMENCLATURE

T	: Température
p	: Pression
V.V.H	: Vitesse spatiale
H	: Enthalpie
G	: Energie libre
S	: Entropie
K_p	: Constante d'équilibre exprimée en pression partielle
R	: Constante des gaz parfaits
T.C.C	: Thermoform catalytic cracking
F.C.C	: Fluid catalytic cracking
A	: Activité catalytique
K	: Constante de vitesse
C	: Concentration du catalyseur
R	: Rendement pratique du produit final
Q	: Quantité de catalyseur
ρ	: Facteur d'efficacité
r	: Vitesse réelle de la réaction
r[*]	: Vitesse sans limitation diffusionnelle
S_q	: Surface spécifique du catalyseur
V_{pt}	: Volume poreux total
Φ	: Diamètre des particules
P₀	: Pression de vapeur saturante de l'adsorbat
v_{ads}	: Volume adsorbé a une pression P
V_m	: Volume adsorbé correspondant à la formation d'une monocouche
C	: Constant caractéristique du couple adsorbat- adsorbant
σ	: L'aire de la section moyenne de la molécule adsorbée

V_M : Volume molaire
N : Nombre d'Avogadro
I_a : Indice d'acidité
n_D : Indice de réfraction
d : Densité
M : Poids moléculaire
P.C.S : Pouvoir calorifique supérieur
NO : Indice d'octane
X_i : Traction volumique du constituant i
T.V.R : Tension de vapeur Reid
C.P.G : Chromatographie phase gazeuse
T_r : Temps de rétention
IK : Indice de KOVATZ
T_{eb} : Température d'ébullition

Etude

Bibliographique

Etude

Expérimentale

Annexes

ملخص

الهدف من هذا العمل هو الرفع من قيمة ما يتبقى عن التقطير تحت الضغط الجوي، في خليط مع زيت الغاز الثقيل. البترول الجزائري من النوع الخفيف الذي يمثل ناتج تقطيره تحت الضغط الجوي جزء كبير من الأجزاء البترولية، لكن هذا الأخير ليس مستغل بالدرجة الكافية لذا ارتأينا أن نعالجه بخطه مع زيت الغاز الثقيل من أجل الحصول على بنزين نورقم أوكتان مرتفع وتركيب عالي العطرية. إن استعمال مسالك التكسير المحفز سمح لنا بصنع محفز انطلاقا من مواد طبيعية محلية ذات اختبار أداء مماثلة للمحفزات الصناعية. قد تحصلنا كذلك على الجزء البترولي زيت الغاز والأجزاء بوتان - بوتيلان وبروبان- بروبيلان اللاتي تمثل مواد أولية مهمة في الصناعة البتروكيميائية.

Résumé

Le travail réalisé a consisté en la valorisation du résidu atmosphérique en mélange avec le Gas-oil lourd.

En effet, le pétrole algérien est un pétrole léger dont le résidu atmosphérique représente une majeure partie des fractions pétrolières, mais ce résidu n'est pas valorisé actuellement.

On s'est proposé de traiter ce résidu en mélange avec le Gas-oil lourd pour la production d'une essence à indice d'Octane élevé et de composition fortement aromatique.

Cette valorisation par le craquage catalytique nous permet par ailleurs de synthétiser un catalyseur à base de matériaux locaux, dont les performances sont équivalentes à celles des catalyseurs industriels.

Nous avons également obtenu des fractions de Gas-oil, des fractions Butane - Butylène et Propane - Propylène qui représente des matières premières importantes pour la pétrochimie.

Abstract

The achieved work consists of the valorization of the atmospheric remains mixed with the heavy Gas - oil:

The Algerian petroleum - oil is light, where the atmospheric remains represents a large part of the petroleum - oil fractions.

But, this remains is not valorized nowadays. In this work we suggested to treat this remains to be mixed with the heavy Gas - oil for the production of a petrol with a high Octane index and a strong aromatic composition.

This valorization with the catalytic cracking allows us synthesise a catalyst with locals materials, with performances that are equivalent to the industrials catalysts.

Equally, we have obtain a fraction of Gas - oil and others fractions of Butane - Butylenes and Propane - Propylene which represent an important raw material for the petrochemical industry.