

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie Chimique

Memoire de Fin d'Études

المدرسة الوطنية المتعددة الفتيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

**CRAQUAGE CATALYTIQUE
DES COUPES LOULDES**

Proposé par :
Pr. C.E. CHITOUR

Etudié par :
I. BELKHODJA

Dirigé par :
Pr. C.E. CHITOUR
Mme A. METTI
Mlle S. HADDOUN

PROMOTION
Juin 2000

DEDICACES



A ma très très chère mère à qui je dois tout l'amour et le respect.

A la mémoire de mon père.

A mes chères sœurs Farida et Houria, leurs époux ainsi qu'à mon frère et son épouse.

A ma sœur SAIDA et chère nièce LYDIA.

A mon frère.

Ainsi qu'à tous mes ami (es).

Isma

REMERCIEMENTS



Le présent travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, sous la direction du professeur C.E. CHITOUR à qui j'adresse mes sincères remerciements pour m'avoir suivi jusqu'à son élaboration.

Je tiens à remercier Mme A. MEFTI ainsi que Mme S. HADDOUM pour l'aide et l'assistance qu'elles m'ont fourni tout au long de mon travail.

Que M. A. SELATNIA trouve ici mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Que Mme A. MEFTI, Mme S. HADDOUM et M. R. BOZETINE trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens également à remercier M. M. HADJ SAID, M. D. HADDAD ET M. F. SOUALILI pour l'aide précieuse qu'ils m'ont fourni tout au long de mon travail au C.R.D Dar El Beïda, service catalyse.

Je remercie Mme M. MELOUANI ainsi que Melle A. AIT OUKLI pour leur aide dans la réalisation des analyses chromatographiques.

Je ne saurais oublier toute personne qui m'a apportée une aide technique durant la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES



INTRODUCTION GÉNÉRALE

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LA CATALYSE ET LES CATALYSEURS

| | |
|---|----|
| I INTRODUCTION : | 2 |
| II TYPES DE CATALYSE : | 2 |
| II.1 Catalyse homogène : | 2 |
| II.2 Catalyse hétérogène : | 3 |
| III DIFFÉRENTES ETAPES DU CYCLE CATALYTIQUE EN CATALYSE HÉTÉROGÈNE: | 3 |
| III.1 Diffusion des réactifs et des produits : | 4 |
| III.2 Adsorption des réactifs sur le catalyseur : | 4 |
| III.3 Transformation des espèces adsorbés : | 5 |
| III.4 La désorption des produits : | 5 |
| IV CLASSIFICATION DES CATALYSEURS : | 5 |
| IV.1 Les métaux : | 5 |
| IV.2 Les semi-conducteurs : | 6 |
| IV.3 Les isolants: | 6 |
| V CARACTÉRISTIQUES ET PROPRIÉTÉS DU CATALYSEUR: | 8 |
| V.1 L'activité : | 9 |
| V.2 La sélectivité : | 9 |
| V.3 La stabilité : | 9 |
| V.4 La régénérabilité : | 10 |
| V.5 La morphologie : | 10 |
| VI CRITÈRES DE SÉLECTION D'UN CATALYSEUR : | 10 |

CHAPITRE 2 : LES SUPPORTS UTILISÉS

| | |
|---|----|
| I LES ARGILES : | 11 |
| I.1 Généralités sur les Argiles : | 11 |
| I.2 Classification des Argiles : | 12 |
| II FAMILLE DE LA MONTMORILLONITE : LA BENTONITE : | 14 |
| III LE KIESELGUHR : | 15 |
| IV PRÉPARATION DES CATALYSEURS : | 16 |
| IV.1 Activation thermique : | 16 |
| IV.2 Activation chimique : | 16 |
| IV.3 Activation par échange de cations : | 16 |

CHAPITRE 3 : CRACKING CATALYTIQUE

| | |
|---|----|
| I GÉNÉRALITÉS SUR LE CRACKING : | 18 |
| II CRAQUAGE THERMIQUE : | 18 |
| III CRAQUAGE CATALYTIQUE : | 19 |
| IV CRAQUAGE DES PRINCIPALES CLASSES D'HYDROCARBURES : | 19 |
| IV.1 Craquage des Paraffines : | 19 |
| IV.2 Craquage des Naphthènes : | 20 |
| IV.3 Craquage des aromatiques : | 20 |
| V PARAMÈTRES INFLUANTS SUR LE CRACKING CATALYTIQUE : | 22 |
| V.1 La nature de la charge : | 22 |
| V.2 Le catalyseur : | 22 |
| V.3 La température : | 22 |
| V.4 La pression : | 23 |
| V.5 Temps de contact, vitesse spatiale : | 23 |
| VI MISE EN ŒUVRE DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS DU CRAQUAGE CATALYTIQUE : | 24 |
| VI.1 Craquage catalytique à lit fixe : | 24 |
| VI.2 Craquage à lit mobile : | 25 |
| VI.3 Le craquage à lit fluide : | 25 |
| VII ETUDE THERMODYNAMIQUE DU PROCÉDÉ : | 27 |
| VIII DÉSACTIVATION DU CATALYSEUR PAR DÉPÔT DE COKE : | 29 |
| VIII.1 Origine du coke : | 29 |
| VIII.2 Nature du coke : | 30 |
| VIII.3 Hydrocarbures précurseurs de coke : | 30 |
| VIII.4 Empoisonnement du catalyseur : | 30 |
| VIII.5 Régénération du catalyseur : | 32 |

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 1 : PRÉPARATION DES CATALYSEURS

| | |
|--|----|
| I COMPOSITION DES SUPPORTS : | 33 |
| II PRÉPARATION : | 34 |
| II.1 Activation thermique : | 34 |
| II.2 Activation acide : | 34 |
| II.3 Activation par échange cationique : | 34 |

CHAPITRE 2 : CARACTÉRISATION PHYSICO-CHEMIE DES CATALYSEURS

| | |
|--|----|
| I INTRODUCTION : | 37 |
| II MESURE DU TAUX D'IMPRÉGNATION : | 37 |
| II.1 Analyse des filtrats : | 37 |
| II.2 Mesure de la surface spécifique : | 40 |
| II.3 Mesure d'acidité : | 40 |

CHAPITRE 3 : CRAQUAGE CATALYTIQUE DES MOLÉCULES SONDÉS

| | |
|--|----|
| I DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL : | 43 |
| I.1 Appareillage : | 43 |
| I.2 Mode Opérateur : | 45 |
| I.3 Remplissage du Réacteur : | 45 |
| I.4 Conditions Opératoires : | 45 |
| II CRAQUAGE CATALYTIQUE DES MOLÉCULES SONDÉS : | 46 |
| III CONCLUSION | 51 |

CHAPITRE 4 : CRAQUAGE CATALYTIQUE DU MÉLANGE BITUME-TOLUÈNE

| | |
|---|----|
| I DÉFINITION : | 52 |
| II MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES BITUMES : | 52 |
| III PRÉPARATION : | 52 |
| IV UTILISATION : | 53 |
| V PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU MÉLANGE BITUME-TOLUÈNE : | 53 |
| VI CRACKING CATALYTIQUE DU MÉLANGE BITUME-TOLUÈNE : | 53 |
| VII CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (C.P.G) : | 54 |

CONCLUSION GÉNÉRALE

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

TABLE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Diminution de l'énergie d'activation dans une réaction catalytique[2] | 2 |
| Figure 2 : Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène [3]. | 3 |
| Figure 3 : Nature des sites acides superficielles dans les catalyseurs du craquage. | 7 |
| Figure 4 : Structure chimique des zéolithes | 12 |
| Figure 5 : Structure chimique des aluminosilicates | 13 |
| Figure 6 : Schémas de principe des procédés de craquage catalytique. | 26 |
| Figure 7 : Stabilité relative des hydrocarbures en fonction de la température. | 28 |
| Figure 8 : Diminution de l'activité catalytique pendant le craquage d'un Gaz-oil. | 29 |
| Figure 9 : Courbes d'étalonnages des différentes métaux | 39 |
| Figure 10 : Schéma descriptif du système réacteur jumelés | 44 |
| Figure 11: Remplissage du réacteur. | 45 |

TABLE DES TABLEAUX



| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Principaux métaux catalyseurs dans la classification périodique des éléments. | 6 |
| Tableau 2 : Principaux Types de Catalyseurs | 8 |
| Tableau 3 : Propriétés des Catalyseurs | 9 |
| Tableau 4 : Principales réactions dans le craquage catalytique des diverses familles d'hydrocarbures. | 21 |
| Tableau 5 : Composition Chimique de la Bentonite. | 33 |
| Tableau 6 : Composition Chimique du Kieselguhr. | 33 |
| Tableau 7 : Composition Chimique du Support Préparé. | 34 |
| Tableau 8 : Pourcentage de Transmission : | 37 |
| Tableau 9 : Résultats d'analyse par Colorimétrie. | 38 |
| Tableau 10 : Taux de fixation des métaux. | 38 |
| Tableau 11 : Les Indices d'acidité des catalyseurs. | 41 |
| Tableau 12 : propriétés physiques des molécules sondes. | 46 |
| Tableau 13 : Résultats du Craquage de l'Heptane. | 47 |
| Tableau 14 : Composition et nature chimique du produit. | 47 |
| Tableau 15 : Résultats du Craquage du n-Hexadécane. | 48 |
| Tableau 16 : Composition et nature chimique du produit. | 48 |
| Tableau 17 : Résultats du Craquage du Cyclohexane. | 49 |
| Tableau 18 : Composition et nature chimique du produit. | 49 |
| Tableau 19 : Résultats du Craquage des Xylènes. | 49 |
| Tableau 20 : composition et nature chimique du produit. | 50 |
| Tableau 21 : Propriétés physiques du mélange. | 53 |
| Tableau 22 : résultats du craquage du mélange Bitume-Toluène. | 54 |
| Tableau 23 : Composition et nature chimique du produit. | 54 |
| Tableau 24 : Principaux produits du craquage catalytique du n-Heptane avec KBA | 60 |
| Tableau 25 : Principaux produits du craquage catalytique du n-Heptane avec KBACu | 61 |
| Tableau 26 : Principaux produits du craquage catalytique du n-Heptane avec KBACo | 62 |
| Tableau 27 : Principaux produits du craquage catalytique du n-Hexadécane avec KBACu | 63 |
| Tableau 28 : Principaux produits du craquage catalytique du n-Hexadécane avec KBACo | 64 |
| Tableau 29 : Principaux produits du craquage catalytique du Cyclohexane avec KBA | 65 |
| Tableau 30 : Principaux produits du craquage catalytique du Cyclohexane avec KBACu | 66 |
| Tableau 31 : Principaux produits du craquage catalytique du Cyclohexane avec KBACo | 67 |
| Tableau 32 : Principaux produits du craquage catalytique des Xylènes avec KBA | 68 |
| Tableau 33 : Principaux produits du craquage catalytique des Xylènes avec KBACu | 69 |
| Tableau 34 : Principaux produits du craquage catalytique des Xylènes avec KBACo | 70 |
| Tableau 35 : Principaux produits du craquage catalytique du Bitume-Toluène avec KBACu | 71 |
| Tableau 36 : Principaux produits du craquage catalytique du Bitume-Toluène avec KBACo | 72 |

لقد تم تحضير المحفزات على أساس كل من البنتونيت والكيسلغور، منشطة بخامض الكلور و مشربة بالنحاس و الكوبالت.
لقد أنجزت بعض المميزات الفيزيوكيماوية للمحفزات ثم انتقلنا بعد ذلك إلى التكسير الحفزي للجزيئات النموذجية و التي بعد التحليل مكنتنا من إختيار أحسن المحفزات لتكسير خليط من الزيت و التوليان.

Résumé :

Le travail réalisé concerne la préparation des catalyseurs à base de bentonite et de kieselgur, activés à l'acide puis imprégnés par les sels précurseurs de cuivre et de cobalt.

Des caractérisation physico-chimique ont été effectuées sur les catalyseurs cités. Des tests de craquage catalytique sur des molécules d'hydrocarbures pures conduits pour choisir les catalyseurs les plus actifs.

Finalement, les meilleures formulations de catalyseur ont été retenues pour le craquage catalytique du mélange bitume-toluène.

Mots clés:

Catalyse, catalyseurs, craquage, catalytique pétrole

Abstract:

The work wich was undertaken concerns catalysts preparation, at bentonit and kieselgur base, acved by acid and impregnated by copper and cobalt salt precursors.

Physical and chemical characterizations were achieved on the formentioned catalysts.

Catalytic cracking tests were conducted by using pure hydrocarbon molecules in order to select the most actives catalysts.

Finally, the best catalyst formulations was retained for bitumen-toluen mixture catalytic cracking.

Key WordsS:

Catalysets, catalytic, cracking, oil



INTRODUCTION GENERALE

La demande en produits pétroliers est caractérisée dans les pays industrialisés et notamment aux U.S.A par une ~~diminution~~ la consommation de coupes lourdes et une augmentation de carburants.

Pour faire face à cette nouvelle structure de le demande, il est nécessaires d'adapter l'outil de raffinage à la transformation des produits lourds en produits plus légers.

L'objectif de notre travail est de valoriser des fractions lourdes telles que le bitume en solution dans le toluène pour l'obtention de quantité supplémentaires d'essence à haut indice d'octane, dont la demande est de plus en plus croissante et ce en présence de catalyseurs à base de matières premières locales qui sont la bentonite et le kieselguhr.

La première partie a été consacré à l'élaboration de catalyseurs utilisant un support mixte (bentonite/kieselguhr) de rapport massique 60/40. Nous avons préparé trois catalyseurs qui subissent une activation thermique et acide puis deux d'entre eux sont imprégnés par des sels précurseurs de métaux (Cu, Co), les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs ont été déterminées par différentes méthodes (taux d'imprégnation, indice d'acidité).

Dans la deuxième partie des tests catalytiques ont été effectués sur des molécules sondes (n-heptane, n-hexadecane, cyclohexane, xylenes) qui simulent les trois familles d'hydrocarbures dont le but est d'approcher les catalyseurs présentant les meilleures activités.

Enfin, ces catalyseurs feront l'objet de tests catalytiques du mélange bitume-toluène, dans le but de mieux valoriser le bitume.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LA CATALYSE ET LES CATALYSEURS

I INTRODUCTION :

La catalyse est l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques par une substance dite catalyseur. Ce dernier ne modifie en aucune façon les possibilités réactionnelles d'un système chimique qui sont fixées par la thermodynamique.

La catalyse traduit une interaction chimique intermédiaire entre les réactifs et le catalyseur, elle fournit ainsi un nouveau chemin réactionnel par lequel les réactifs se transforment en produits de la réaction[1]. Le chemin réactionnel est souvent plus complexe que celui suivi par les réactifs en l'absence de catalyseur. Le nombre d'étapes intermédiaires est plus élevé en présence du catalyseur, mais les hauteurs d'énergie de ces étapes individuelles sont toutes inférieures à celles des étapes intermédiaires d'une même réaction globale non catalysée.

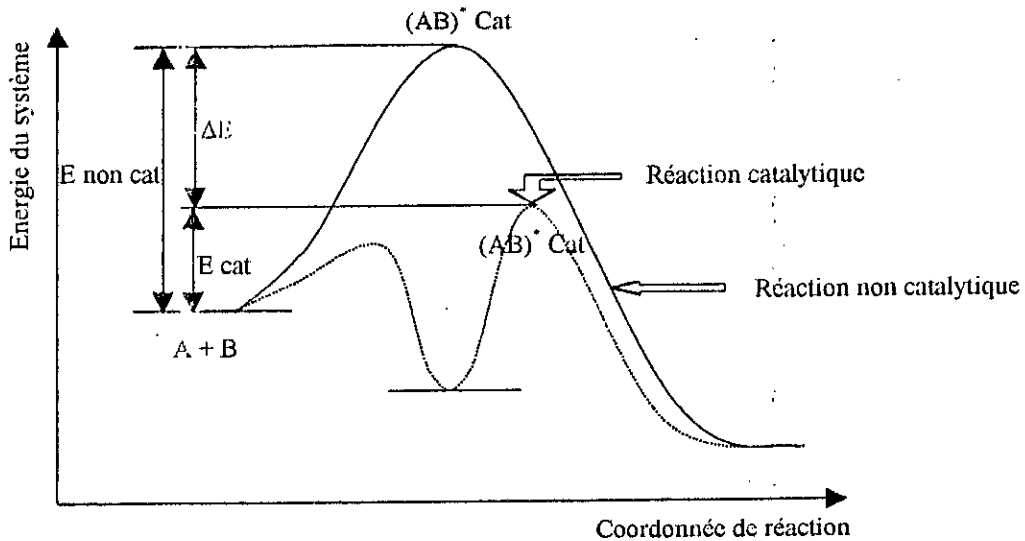


Figure 1 : Diminution de l'énergie d'activation dans une réaction catalytique[2]

II TYPES DE CATALYSE :

Il existe deux types de catalyse :

II.1 Catalyse homogène :

Lors de la catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs constituent la même phase fluide (gazeuse ou liquide).

Le mécanisme de la réaction consiste en la formation d'intermédiaires résultant de l'interaction entre les réactifs et le catalyseur.

II.2 Catalyse hétérogène :

Contrairement à la catalyse homogène, la catalyse est dite hétérogène quand le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle ; un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer une transformation chimique thermodynamiquement possible.

Les composés initiaux et les produits de la réaction constituent une phase gazeuse ou liquide, et le catalyseur se trouve en principe inaltéré à la fin de la réaction.

Si le système réactionnel peut évoluer suivant plusieurs voies thermodynamiquement permises, le catalyseur accélère sélectivement l'une de ces voies. Il a donc un effet d'orientation sur l'évolution du système. Comme il ne figure pas dans l'équation stoechiométrique de la réaction qu'il accélère, il ne peut modifier ses caractéristiques thermodynamiques notamment son ΔG^0 , variation d'enthalpie libre standard. Il ne modifie donc pas la position des équilibres qu'il aide à réaliser.

III DIFFERENTES ETAPES DU CYCLE CATALYTIQUE EN CATALYSE

HETEROGENE:

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide-fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transfert des molécules vers la surface, suivi d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide puis migrer dans la phase fluide.

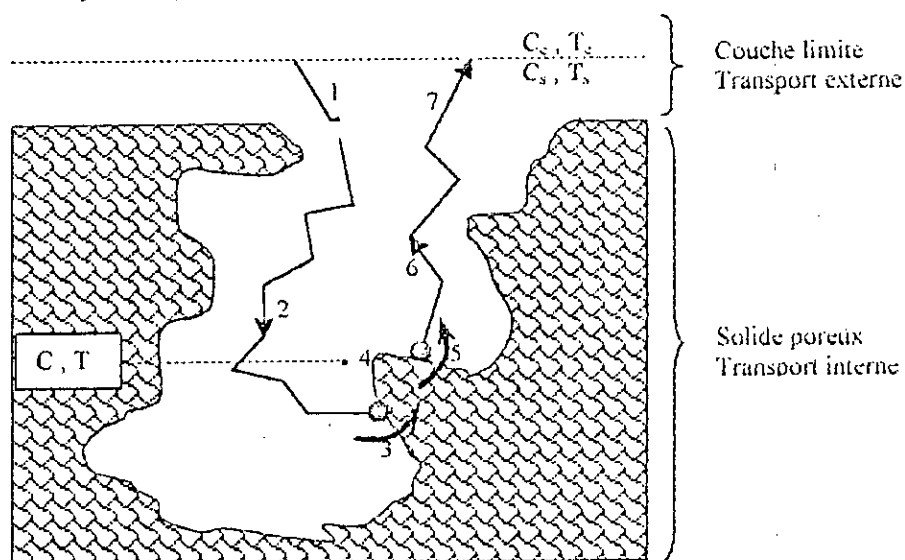


Figure 2 : Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène [3].

Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

- transfert des réactifs vers la surface du solide
- adsorption des réactifs sur le catalyseur
- interaction entre réactifs adsorbés à la surface
- désorption des produits de la surface catalytique
- transfert des produits quittant le catalyseur

Les étapes 2, 3 et 4 sont de nature chimique, alors que les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière.

La loi de vitesse expérimentale permet en principe de cerner l'étape limitante qui est souvent l'étape chimique 3, d'où l'énergie d'activation est alors celle de l'étape 3. [3] [4]

III.1 Diffusion des réactifs et des produits :

La diffusion, processus physique tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide-fluide lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration.

Deux cas sont à considérer :

III.1.1 La diffusion externe :

Dans une couche fluide entourant le grain de catalyseur, il s'établit un flux permanent de réactif qui a pour effet d'abaisser sa concentration de la valeur C_i au sein de l'espace intergranulaire à la valeur C_{ext} sur la surface externe du grain. Un gradient de signe opposé s'établit pour les moléculaires des produits formés. C'est la diffusion externe.

III.1.2 La diffusion interne :

L'extérieur du grain ne présente qu'une faible fraction de la surface de catalyseur si celui-ci est poreux. La surface interne du catalyseur est formée de canaux dont l'accès est toujours réglé par la diffusion. Celle-ci tend à abaisser la concentration en réactif de la valeur C_{ext} à la valeur C_{int} au fur et à mesure que celui-ci pénètre dans le grain. Plusieurs mécanismes de diffusion interne sont à considérer selon que le diamètre moyen des pores est supérieur ou inférieur au libre parcours moyen des molécules. [4]

L'abaissement de la concentration C_{int} du réactif le long du pore résulte non seulement de la diffusion, mais aussi de sa disparition par la réaction.

III.2 Adsorption des réactifs sur le catalyseur :

Parvenus au voisinage immédiat de la surface catalytique, les réactifs vont s'y adsorber, c'est-à-dire réagir avec celle-ci pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives. L'adsorption se traduit donc souvent par des ruptures de liaison intramoléculaires et il y

a toujours formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des *intermédiaires actifs* qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivent un mécanisme différent de celui de l'activation thermique et plus favorisé du point de vue de l'énergie d'activation.

III.3 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 s'activent en acquérant une certaine mobilité à la surface et la réaction chimique se déroule.

III.4 La désorption des produits :

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

IV CLASSIFICATION DES CATALYSEURS :

Il n'existe qu'un petit nombre de catalyseurs capables d'effectuer dans des conditions optimales une réaction donnée. Le catalyseur réel adapté à un procédé particulier est le plus souvent un solide complexe.

Pour examiner les propriétés des catalyseurs, on a classer les phases actives en trois grandes familles :

- Les métaux.
- Les semi-conducteurs, oxydes, sulfures ou autres ions supportés.
- Les oxydes isolants, acides ou basiques.

IV.1 Les métaux :

Les métaux utilisés en catalyse sont ceux des 4^{ème}, 5^{ème} et 6^{ème} périodes de transition et quelques métaux IB limitrophes les plus utilisés sont les triades du groupe VIII,

Ils sont actifs dans les réactions d'hydrogénation, déshydrogénation, oxydation, et ils chimisorbent les gaz simples dans la catégorie des catalyseurs métalliques au cours de l'acte catalytique, on estime généralement que l'activité est due à la phase métallique à l'état réduit.

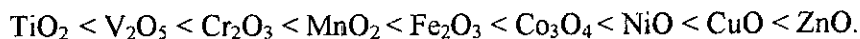
Les catalyseurs métalliques présentent une conductibilité électrique élevée de 10^4 à 10^6 et sont utilisés surtout en réforming catalytique.

Tableau 1 : Principaux métaux catalyseurs dans la classification périodique des éléments.

| | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIII A | | | IB |
|--------------------------|------|-----|----|-----|------|--------|----|----|----|
| 4 ^{ème} période | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
| 5 ^{ème} période | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag |
| 6 ^{ème} période | La | Hf | Ta | W | Ra | Os | Ir | Pt | Au |

IV.2 Les semi-conducteurs :

La phase active d'un catalyseur appelé semi conducteur est généralement un oxyde de métaux de transition (NiO, ZnO, ...) qui permettent plusieurs degrés d'oxydation stables et dont le spectre d'activité est le suivant:



Ces catalyseurs peuvent, sans changer la structure cristalline, s'écarter entre certaines limites de leur composition théorique, par perte ou gain d'oxygène avec réduction ou oxydation concomitante de cation. Ils deviennent conducteurs électriques mais avec des conductances beaucoup plus petites que celles des métaux 10^{-4} à 10^{-2} .

En catalyse, les semi-conducteurs sont moins actifs par rapport aux métaux d'où la nécessité de travailler à des températures élevées.

On les appelle aussi oxydes à valence variable.

IV.3 Les isolants:

Ce sont les oxydes solides de métaux IA, IIA et des métaux et métalloïdes IIB, IIIB, VB légers, les oxydes des premiers sont basiques, ceux des seconds sont acides. Ils catalysent les mêmes réactions que les acides et bases en solutions.

Leurs centres actifs sont des centres de LEWIS et BRONSTED (cation ou proton lié à l'anion) ou des centres basiques (anions). Les oxydes acides ont comme type l'alumine, mais on obtient des catalyseurs acides beaucoup plus actifs en associant l'alumine à la silice dans des oxydes mixtes amorphes, les aluminosilicates constituent donc de variables acides solides.[7]

Notons que les argiles naturelles sont des silicates d'alumines complexes, comme la Montmorillonite.

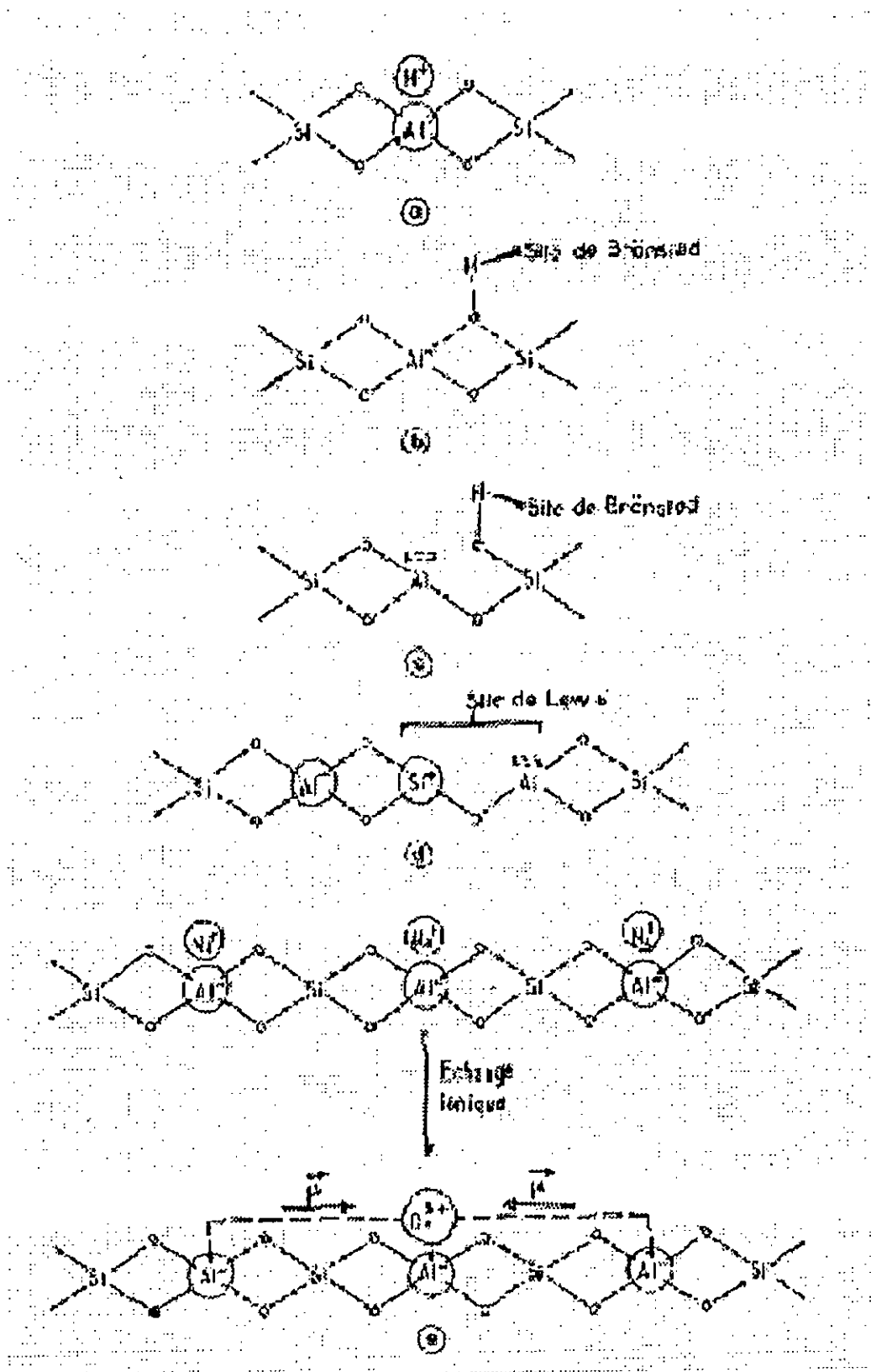


Figure 3 : Nature des sites acides superficiels dans les catalyseurs du craquage.

Tableau 2 : Principaux Types de Catalyseurs

| | Métaux | Sulfures | Oxydes | Ions supportés | Acides |
|--|--|--|--|--|---|
| Principales phases actives | Ni, Co, Fe, Pd, Rh, Ru, Pt, Ir, Cu, Ag, | Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈ , MoS ₂ , WS ₂ | ZnO, CuO, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃ | Ni ²⁺ , Mo ⁶⁺ , Cr ³⁺ , Ti ³⁺ , Zr ⁴⁺ , Re ⁷⁺ | Alumine modifiée (Cl, F) silice-alumine silice-magnésique acide phosphorique supporté zéolithes résine sulfuriques |
| Réactions | Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyse Oxydations Cyclisations | Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyse | Oxydations Hydrogénations Déshydrogénations Cyclisations | Oligomérisations Métathèses Polymérisations Oxychlorations | Hydratations Déshydrogénations Isomérisations Oligomérisations Alkylations |
| Principales applications industrielles | Synthèse de l'ammoniac Raffinage pétrolier hydrogénations en chimie fine Postcombustion (1) Oxydations ménagées Production du gaz de synthèse | Hydrotraitements en raffinage Hydrocraquages | Oxydations Synthèses du méthanol | Dimérisation des oléfines Métathèses Polymérisation de l'éthylène Polymérisation du propylène Polymérisation du chlorure de vinyle | Production d'éthers Craquage catalytique Alkylation de l'iso-butane par des oléfines. Alkylation des aromatiques Isomérisation des paraffines |

V CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES DU CATALYSEUR:

Les caractéristiques économiques des procédés catalytiques du raffinage sont étroitement dépendantes des propriétés et plus spécifiquement des caractéristiques du catalyseur. L'utilisateur, le bailleur de procédé et le fabricant du catalyseur attachent beaucoup d'importance à leur contrôle et, pour les deux derniers, à leur reproductibilité par une maîtrise achevée des techniques de préparation et de caractérisation. [5]

Trois grandeurs fondamentales caractérisent l'action du catalyseur: l'activité, la sélectivité et la stabilité, on les résume dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Propriétés des Catalyseurs

| Propriétés | Définitions |
|-------------|--|
| Activité | Capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en produits. Elle s'exprime en: Kg de réactif converti par kg (ou par litre) de catalyseur et par heure % du réactif converti mol.g de réactif transformées par g de catalyseur et par seconde mol.g de réactif transformées par m ² de catalyseur et par seconde molécules de réactifs transformés par site et par seconde |
| Sélectivité | Capacité du catalyseur à activer la transformation vers le produit recherché, parmi tous ceux possibles, s'exprime en pour-cent par rapport à la fraction de réactif transformé (ou aux produits formés) |
| Stabilité | S'exprime par la durée (minutes, heures, mois, années) pendant laquelle le catalyseur maintient l'activité et/ou la sélectivité visées. |

V.1 L'activité :

L'activité d'un catalyseur exprime sous différentes formes la vitesse de transformation des réactifs dans des conditions opératoires données. Une bonne activité se traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit d'utiliser peu de catalyseur, soit d'opérer dans des conditions opératoires peu sévères et notamment à une température relativement basse.

V.2 La sélectivité :

La sélectivité caractérise l'aptitude du catalyseur à activer essentiellement la transformation des réactifs vers le produit recherché parmi tous ceux dont la formation est possible.

Une sélectivité élevée permet d'obtenir de bons rendements dans le produit désiré, en rendant minimum les réactions secondaires.

V.3 La stabilité :

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération. En pratique, il est loin d'être ainsi et parmi les causes d'évolution entraînant progressivement la perte d'activité, de sélectivité ou de solidité, on cite :

- 1- le dépôt de coke.
- 2- L'attaque des supports par les réactifs ou les produits.[6]

V.4 La régénéralité :

Lorsque l'activité et la sélectivité du catalyseur descendent au dessous d'un seuil critique, son caractère régénéral doit permettre alors de restaurer tout ou partie de ses vertus initiales par un traitement approprié directement applicable sur l'unité industrielle. Cette opération de régénéral doit pouvoir être répétée dans le temps à intervalles réguliers sans dommage pour l'agent activant afin d'obtenir une durée de vie totale du catalyseurs satisfaisante.[7]

V.5 La morphologie :

La forme et la granulométrie (morphologie) d'un catalyseur doivent être adaptées au procédé catalytique correspondant. Cependant, pour un lit fluide on utilise une poudre de forme sphéroïdale si possible pour limiter l'attrition et de répartition granulométrique bien déterminée pour obtenir une bonne fluidisation tandis que dans un lit fixe on utilisera des billes, des anneaux, des pastilles, des extrudés ou des écailles.

VI CRITERES DE SELECTION D'UN CATALYSEUR :

Les principaux critères déterminant le choix d'un catalyseur sont les suivants :

- Une bonne activité catalytique.
- Une bonne sélectivité pour le produit désiré
- Une bonne stabilité chimique vis-à vis du milieu réactionnel
- Une bonne stabilité thermique
- Une bonne résistance mécanique (pour les solides : résistance à l'effritement ou à l'écrasement).
- Possibilité de régénéral (régénéralité)
- Longue durée de vie
- Longue durée de cycle (longue utilisation entre deux régénéralions)[8]

CHAPITRE 2 : LES SUPPORTS UTILISES

I LES ARGILES :

I.1 Généralités sur les Argiles :

Les premiers catalyseurs de cracking utilisés industriellement ont été des argiles naturelles du type bentonite dont le constituant principal est la montmorillonite, silicate d'aluminium hydraté renfermant un peu de magnésie. Il était alors nécessaire de procéder à leur activation par attaque acide. Celle-ci entraîne des modifications importantes dans les propriétés physiques, chimiques et morphologiques de ces argiles; On observe notamment un accroissement de leur surface spécifique et de leur porosité, provoqué par la dissolution d'atomes d'aluminium et de magnésium, qui s'accompagne de la réaction, par échange ionique, de sites superficiels favorables aux réactions de craquage des hydrocarbures.

Toutefois, en raison de la présence d'impuretés diverses comme le fer, ces catalyseurs manifestaient une grande sensibilité à l'empoisonnement par les dérivés soufrés contenus dans les charges pétrolières. Afin de remédier à cet inconvénient, on s'est donc adressé à des kaolinites ou à des montmorillonites soigneusement épurées, par traitement chimique complémentaire, de leurs contaminants métalliques .

Mais les argiles naturelles ont été rapidement supplantées par des catalyseurs synthétiques dont le premier fût mis au point en 1940 dans les laboratoires de la Houdry Process Corporation.

Les données technologiques relatives au craquage catalytique qui reposaient jusqu'alors sur ces catalyseurs synthétiques conventionnels ont été complètement transformées en 1962, par l'apparition d'une troisième génération de catalyseurs à base d'aluminosilicates cristallisés ou zéolithes qui existent pour certains à l'état naturel.

Les motifs structuraux réalisés délimitent des cavités ou supercages de géométrie bien définie dont les dimensions peuvent être modifiées suivant la nature des cations compenseurs.

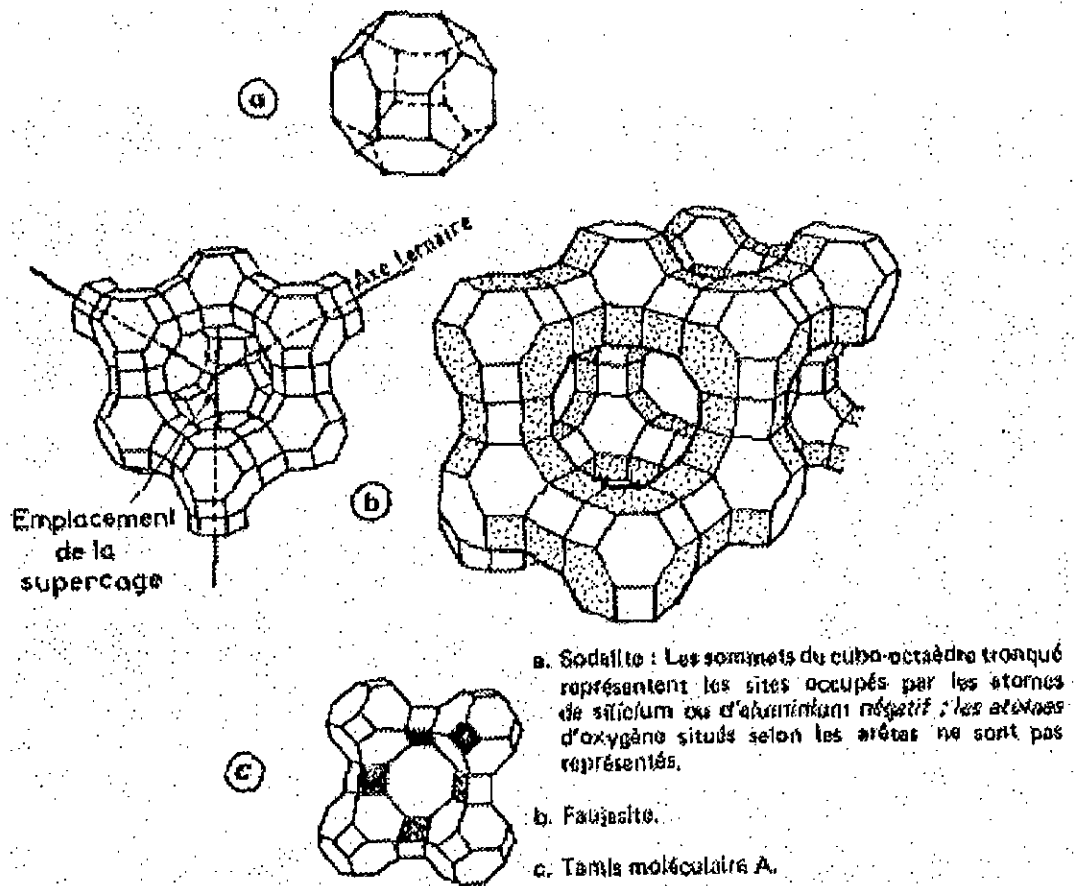


Figure 4 : Structure chimique des zéolithes

1.2 Classification des Argiles :

Dans les minéraux argileux, on distingue sept grands groupes et environ cinq espèces. Les six premiers groupes sont constitués de minéraux à feuillets (phyllosilicates). Le septième est formé de minéraux en lattes. Il s'agit des groupes de la kaolinite, des micas, des illites, des montmorillonites, des chlorites, des vermiculites et des sepiollites ou attapulgites.

L'organisation cristalline est soigneusement combinée à l'échelle du milliardième de mètre. Les différentes espèces de minéraux argileux proviennent des variations de cette organisation.

Les argiles présentent généralement un caractère acide qui lui confère un pouvoir catalytique important. Cette acidité peut être de type Lewis ou Bronsted.

1.2.1 Acidité de Bronsted :

Un acide de Bronsted est une substance qui cède des protons en solution aqueuse. Dans les argiles, les protons sont donnés par deux sources :

- Les hydroxyles de constitution et l'eau adsorbée.

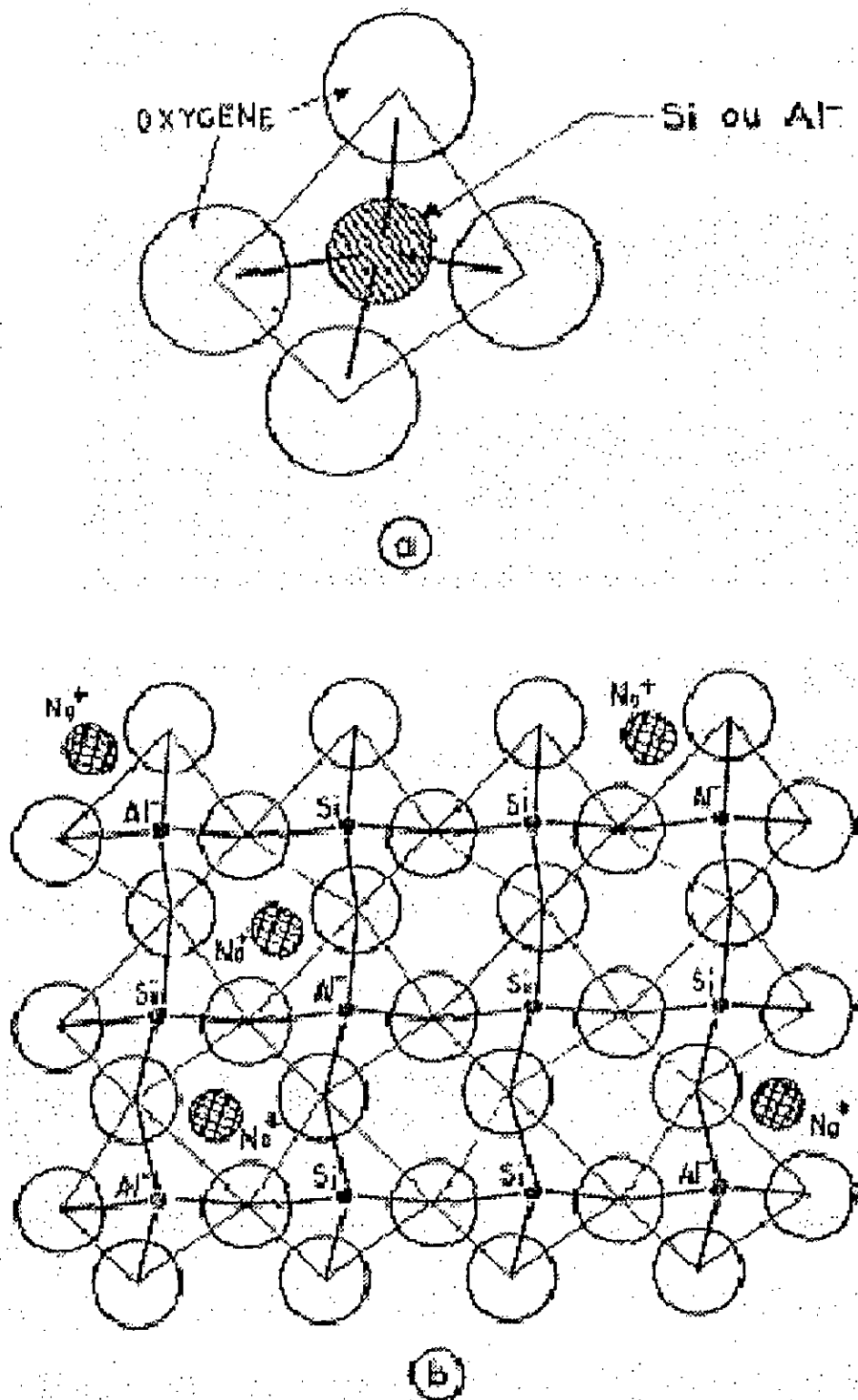


Figure 5 : Structure chimique des aluminosilicates

- Les sites de Brønsted sont représentés par les hydroxyles structuraux situés sur les arêtes ou dans les faces des particules.

1.2.2 Acidité de Lewis :

Un acide de Lewis est une substance qui peut échanger avec un substrat basique des électrons.

Leur présence à la surface de l'argile est démontrée par leur capacité à oxyder des substances organiques.[10]

Les principaux sites de Lewis proviennent des ions ferriques situés dans la structure, et des ions aluminium octaédriques situés aux arêtes des particules.

II FAMILLE DE LA MONTMORILLONITE : LA BENTONITE :

La Montmorillonite est un minéral originaire de Montmorillon dans la Vienne (France) où elle fut découverte pour la première fois.

La Montmorillonite est plus connue sous le nom bentonite, son appellation technique et commerciale. Cette dénomination dérive du nom de Fort BENTON dans le Wyoming (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile dont la Montmorillonite constitue la principale partie est appelée bentonite.

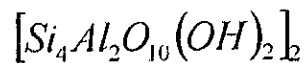
La bentonite est utilisée comme boue de forage, comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, et en tant que catalyseur et échangeurs d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière. Elle est également utilisée dans diverses industries : céramique, produits pharmaceutiques, fabrication du papier et traitement des eaux...

Propriétés de la bentonite :

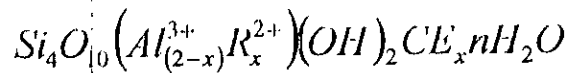
La bentonite est une roche tendre de teinte blanche ou même légèrement teintée de bleu, elle présente un aspect gras qui la rend très onctueuse au toucher. Elle possède la propriété de gonfler fortement en présence d'eau ce qui lui confère un fort pouvoir viscosifiant et thixotrope

Cette smectite alumineuse possède un feuillet composé d'une succession de couches tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (Te-Oc-Te) avec un espace interfolier.

Cette particularité de la structure de la Montmorillonite explique la possibilité pour certaines molécules (eau, molécules organiques polaires ...) de pénétrer entre les couches et de les écarter, EDELMAN et FAVEGEC[25] ont proposé un modèle où les tétraèdres de silicium dont les couches sont dirigées dans des directions opposées, de plus des atomes d'oxygènes remplacent des groupements hydroxyles (OH) dans certains tétraèdres de silicium. Selon l'hypothèse de HOFFMAN, ENDELL et WILM,[11] une unité structurale de Montmorillonite correspond à la formule suivante :



La formule générale de la Montmorillonite est (pour la demi-maille) :



Avec

R^{2+} : Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}

Al^{3+} : peut être Fe^{3+} , Cr^{3+}

X : charge du feuillet

CE : cation enterfoliaire Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...

Parmi les principales propriétés chimiques de la bentonite, on peut citer :

- son affinité adsorptionnelle aux liquides polaires : cette propriété dépend de la forme de liaison de l'eau avec l'argile.

Les différentes affinités ont donné lieu à des théories diverses parmi lesquelles on cite celle de MARKENZI qui sépare :

- * L'eau liés chimiquement sous forme d'ions hydroxydes.
- * L'eau d'adsorption sur la couche monomoléculaire.
- * L'eau de capillarité absorbée par suite d'une condensation capillaire.
- Son pouvoir gonflant exceptionnel et sa colloïdabilité.
- Sa capacité d'échange des cations.

III LE KIESELGUHR :

Le kieselguhr, acide silicique naturel, appelé encore silice fossile, farine fossile, terre de diatomées(ou d'infusoires), diatomite, tripoli, terre de Moler (en raison de certaines provenances), il est constitué par l'amoncellement de microscopiques frustules de diatomées. Ces frustules sont elles-mêmes constituées de silice hydratée et sont mélangées d'une plus ou moins grande quantité d'argile.[13]

Le kieselguhr est une roche blanche, plus ou moins claire, friable, très légère : elle contient environ 85% de silice hydratée, d'oxyde de fer et de matières organiques.

Il peut se présenter sous forme feuilletée ou compacte, on le trouve très fréquemment en liaison avec le désordre cristallin de la silice, on note une grande richesse en eau et aussi en cations étrangers en particuliers des oxydes de fer et d'aluminium.

Du fait de sa grande porosité et donc sa grande capacité d'adsorption jusqu'à 80% de son poids, elle est donc utilisée dans l'industrie chimique, pharmaceutique et alimentaire, on l'utilise aussi comme catalyseur(car il améliore la résistance mécanique du catalyseur).

IV PREPARATION DES CATALYSEURS :

Afin d'améliorer l'affinité adsorptionnelle de la bentonite aux liquides polaires, il est recommandé de procéder à trois activation :

- Activation thermique.
- Activation chimique.
- Activation par échange de cations

IV.1 Activation thermique :

Selon certains auteurs[14], l'activation thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant et ce grâce à la libération des sites actifs occupés par l'eau d'adsorption. en effet le chauffage d'une argile à une température comprise entre 105 et 120°C, permet d'éliminer l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure. Une augmentation de température jusqu'à 500°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telle que le carbonate de calcium, ce qui transforme les pores et la surface spécifique de l'argile et par conséquent sa capacité sorptionnelle.

IV.2 Activation chimique :

On l'appelle aussi activation acide car elle conduit à la formation des bentonites H (ou bentonites acides) ; la formation des bentonites H résulte de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale composée de quatre atome d'aluminium.

Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative qui serait immédiatement compensée par un ion H^+ , de l'acide de traitement, qui confère le caractère acide aux argiles activées et duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption. L'activation se fait généralement par l'acide sulfurique, mais d'autres acides peuvent s'y présenter tels que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, en effet le premier présente un avantage particulier lié à sa pureté et à la solubilité de ses sels.

IV.3 Activation par échange de cations :

La bentonite a la capacité d'adsorber certains cations et de les retenir dans les conditions d'échange.[15]

Trois facteurs principaux permettent l'échange cationique :

- la possibilité d'échanger des cations de haute valence par des cations de plus faible valence en laissant des charges libres, ce qui mène à une structure non équilibrée.
- Les liaisons entre les différentes molécules se trouvant au bords et au coins des structures d'aluminosilicates sont rompues provoquant une augmentation de charges libres.

- L'existence de groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets peuvent être parfaitement remplacés par d'autres cations.
- La possibilité d'échange à la surface est plus grande qu'entre les feuillets du fait que la faible distance entre les feuillets ne permet pas la pénétration de cations de grandes tailles.

CHAPITRE 3 : CRACKING CATALYTIQUE

I GENERALITES SUR LE CRACKING :

Les procédés les plus importants à l'égard de modifier, en fonction des exigences du marché des produits finis, la répartition quantitative des coupes légères, moyenne et lourdes, ont été développés aux Etats-Unis afin de convertir des coupes lourdes, largement excédentaires, en produits plus légers pour mieux les valoriser. Il s'agit en l'occurrence des unités de craquage des coupes lourdes.

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

La transformation chimique s'avère complexe par le fait que de nombreux autres processus interfèrent avec les craquages primaires et secondaires.

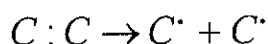
Sur le plan des procédés industriels on distingue les opérations de craquage suivant qu'elles s'effectuent sous la seule influence de la température ou en présence d'un catalyseur.

II CRAQUAGE THERMIQUE :

Il s'effectue uniquement sous l'effet de la température. Sa première application industrielle était faite au sortir de la première guerre mondiale pour la fabrication d'essences à hautes performances à partir de coupes lourdes.

Selon la nature de la charge, les procédés thermiques fonctionnent entre 460 et 530°C et à une pression de 30 à 40 atmosphères.

Les réactions de scission dans ce procédé sont de type radicalaires, comme le montre la réaction suivante :



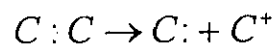
Les essences obtenues, à des rendements guère supérieurs à 40 ou 45 % en poids par rapport à la charge, présentaient un nombre d'octane clair compris entre 75 et 80 qui s'est rapidement avéré trop faible. De plus, le caractère fortement insaturé de ces essences, dû à la présence d'oléfines et de dioléfines, leur conférait une mauvaise stabilité thermique, une susceptibilité au plomb médiocre et une dépréciation en octane importante.

Le craquage thermique a donc été, dans la fabrication des essences, progressivement abandonné au profit d'un autre procédé qui est *le craquage catalytique*.

III CRAQUAGE CATALYTIQUE :

Le craquage catalytique est une opération qui consiste à fragmenter sur un catalyseur acide à température voisine de 500°C et à basse pression, des hydrocarbures de masses moléculaires élevées situés dans une fraction distillant au dessus de 350°C environ, en hydrocarbures de masses moléculaires plus faibles dont la plus grande partie est constituée par une coupe essence allant de C₅₊ à 200 ou 220°C.[5]

Le craquage catalytique fait intervenir des sites donneurs de proton H⁺. Ce mécanisme permet d'obtenir un ion carbanium par transfert d'un doublet et formation d'ions électropositifs comme l'indique la réaction suivante :



Les principaux avantages du craquage catalytique résultent d'une modification profonde du mécanisme due à l'intervention du catalyseur.

Ces avantages sont :

- augmentation de la vitesse permettant d'abaisser la sévérité.
- Une sélectivité plus grande qui conduit :
 - ↳ à une production d'un maximum d'hydrocarbures légers dans la zone des C₄ plutôt que l'éthylène.
 - ↳ à un rendement plus élevé en fraction légère des essences (C₆ et C₇). Ces essences renferment très peu de dioléfinés et les fractions plus lourdes très de polycycliques.
 - ↳ à des molécules contenant des hydrocarbures paraffiniques plus ramifiés, plus de cyclanes et plus d'aromatiques.

Tous ces facteurs augmentent la qualité de l'essence.

IV CRAQUAGE DES PRINCIPALES CLASSES D'HYDROCARBURES :

Les réactions catalytiques de scission sont d'autant plus faciles que le poids moléculaire est élevé. On peut diviser l'ensemble des réactions en deux groupes :

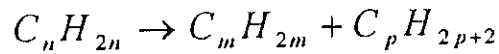
- les réactions primaires de scission de la molécule.
- Les réactions secondaires mettant en jeu les produits de la réaction primaire.

Les hydrocarbures constituants des séries usuelles se comportent d'une façon assez semblable à l'intérieur de chaque famille. Nous examinerons dans ce qui suit chacune d'elles :

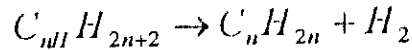
IV.1 Craquage des Paraffines :

Le craquage des paraffines donne :

- Par scission :



- Par déshydrogénation



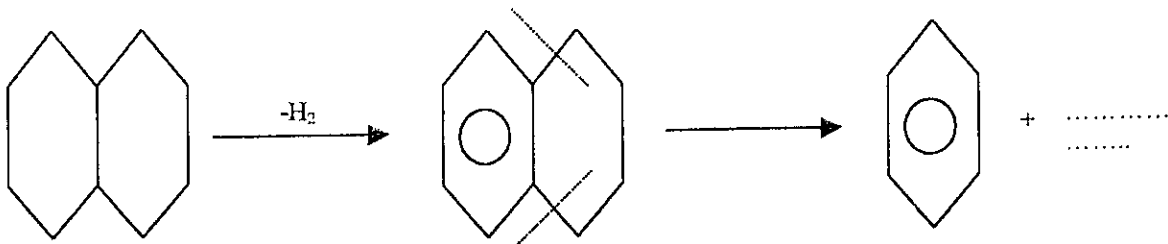
- Par isomérisation des paraffines plus ramifiées. La paraffine peut s'isomériser et donner des chaînes ramifiées[17]. (réaction intéressante du point de vue gain d'octane).

Du point de vue thermodynamique, l'isomérisation des paraffines est possible et favorisée par des plus basses températures.

Une cyclisation des paraffines en aromatiques est possible aussi à température élevée.

IV.2 Craquage des Naphtènes :

Le craquage des naphènes commence par une désalkylation et la chaîne droite ainsi détachée subira à son tour un cracking :

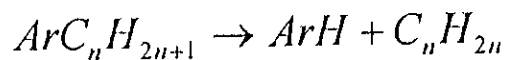


Il faut noter que les hydrocarbures naphéniques peuvent se déshydrogéner facilement pour former des aromatiques, ce qui fait augmenter le NO.

IV.3 Craquage des aromatiques :

Les hydrocarbures aromatiques ne comportant pas de chaîne latérale s'avèrent, par suite de la grande stabilité du noyau benzénique, quasi réfractaires au craquage (formation de coke). On conçoit donc que les charges fortement aromatiques, ne constituent en fait qu'une alimentation médiocre pour les unités de craquage.

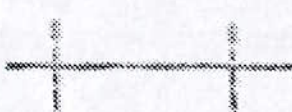



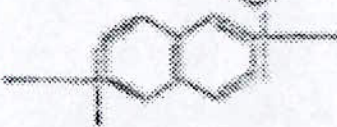
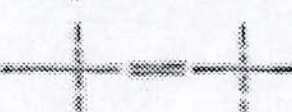
Les alkylaromatiques craquent et donnent des oléfines et des aromatiques suivant la réaction :



La séparation des chaînes alkylées a lieu au ras du noyau.

Les principales réactions intervenant dans le cracking catalytique des diverses familles d'hydrocarbures sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Principales réactions dans le craquage catalytique des diverses familles d'hydrocarbures.

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

V PARAMETRES INFLUANTS SUR LE CRACKING CATALYTIQUE :

La quantité et la qualité des produits du cracking catalytique dépendent de plusieurs paramètres qui sont :

V.1 La nature de la charge :

Le rendement en essence varie selon la nature de la charge introduite au craquage catalytique donc il augmente au fur et à mesure que la nature paraffinique est plus lourde.

Le craquage catalytique des paraffines très lourdes est beaucoup plus facile, on obtient effectivement de meilleurs rendements en essence qu'avec des distillats légers.

Les paraffines craquent très aisément et produisent les gaz et les essences légères, les naphthéniques un peu moins bien mais donnent de bons rendements en essence et les aromatiques craquent mal mais produisent des essences à nombre d'octane plus élevé.

V.2 Le catalyseur :

Les catalyseurs du cracking prennent part successivement à deux types de réactions :

- les réactions de cracking qui sont des réactions endothermiques.
- Les réactions de régénération du catalyseur qui sont l'oxydation exothermique du coke déposé sur le catalyseur pendant l'opération de cracking.

Les réactions de cracking nécessitent un caractère acide du catalyseur et les opérations de régénération nécessitent une grande stabilité physique et chimique vu les très hautes températures et les effets mécaniques auxquels ils sont soumis.

Les premiers catalyseurs utilisés industriellement ont été des argiles naturelles de type bentonite, mais elles ont été rapidement supplantées par des catalyseurs synthétiques constitués par des aluminosilicates amorphes dont l'activité est sensiblement plus grande du point de vue rendement et indice d'octane. Une troisième génération de catalyseurs a vu le jour en 1962 et qui a révolutionné la fabrication des essences à base d'aluminosilicates cristallisés ou zéolithes (tamis moléculaires), ces catalyseurs résistent mieux aux poisons et à la température élevée.

La résistance mécanique des zéolithes étant mauvaise, on ne les emploie pas à l'état pur comme catalyseurs industriels. Ordinairement, on les introduit 5 à 20% dans une matrice amorphe de silico-aluminate qui possède une structure suffisamment solide.[18]

V.3 La température :

La température est un paramètre important du craquage car elle agit sur l'équilibre des transformations chimiques, qui sont des réactions endothermiques.

En outre, la vitesse de craquage augmente avec la température à cause de la concentration croissante en radicaux.

Une augmentation de température conduit à :

- Une augmentation de la production d'essence pourvu que la température atteinte ne provoque pas, par le craquage, la destruction de l'essence formée (réactions secondaires).
- Une conversion plus importante.
- Des rendements en gaz et coke plus élevés.
- Une modification de la nature chimique des produits :
 - * Des proportions d'oléfines plus importantes dans les produits légers : à partir d'environ 400°C les chaînes d'hydrocarbures sont coupées de préférence en leur milieu, lorsque la température croît, la scission se déplace vers l'extrémité de la chaîne, c'est à dire qu'elle conduit à la formation d'oléfines plus légères.
 - * Des proportions d'aromatiques plus importantes conduisant en particulier à une augmentation du nombre d'octane dans les produits moyens et lourds.

Les températures de cracking se situent entre 450 et 550°C.

V.4 La pression :

La pression de marche ne dépasse généralement pas une atmosphère dans le cas du cracking catalytique. Bien que l'accroissement de la pression fasse augmenter le pourcentage en coke, tout en diminuant l'indice d'octane de l'essence ce qui peut être expliqué par la désorption plus lente à des pressions plus hautes des hydrocarbures non saturés résultants du processus et adsorbés sur la surface du catalyseur, ce qui favorise la formation du coke par des réactions de polymérisation et de condensation (favorisées à haute pression) et décroît la quantité d'hydrocarbures non saturés qui passe dans l'essence.

V.5 Temps de contact, vitesse spatiale :

Le temps de contact est le temps de mise en contact du réactif avec le lit catalytique qui est directement proportionnel à la quantité de catalyseur et varie en sens inverse du débit d'alimentation.

Dans la pratique industrielle, on fait appel plus volontiers à la vitesse spatiale pondérale, exprimée en général en tonnes de charge traitée par tonnes de catalyseur et par heure, on la désigne par :

$$P.P.H = \frac{M_R^o}{m}$$

Où :

M_R^o : débit massique.

m : masse du catalyseur.

On utilise également le rapport du débit volumique de la charge liquide au volume du lit, catalytique, c'est la vitesse spatiale volumique qu'on note par $V.V.H$ telle que :

$$V.V.H = \frac{Q}{V} = P.P.H. \frac{d_l}{d_R}$$

Q : débit volumique.

V : volume du lit catalytique.

d_l : masse spécifique du lit catalytique.

d_R : masse spécifique du réactif.

VI MISE EN ŒUVRE DES PROCÉDES INDUSTRIELS DU CRAQUAGE

CATALYTIQUE :

Plusieurs procédés se sont succédés après l'apparition du cracking catalytique au 19^{ème} siècle qui diffèrent par le type de lit et le mode d'alimentation en charge (le cycle).

VI.1 Craquage catalytique à lit fixe :

La première unité industrielle issue des travaux d'Eugène Houdry a été construite à la raffinerie de la *Sun oOil Company* à Markus Hook New-jersey (U.S.A) en 1937. Le procédé comprenait trois réacteurs travaillant alternativement en réaction puis en régénération. Pour un réacteur, le cycle complet durait 30 mn (pour le craquage) qui se répartissent comme suit :

10 mn pour le craquage

10 mn pour la régénération

10 mn pour le lavage à la vapeur d'eau.

Afin d'éviter tout contact entre les hydrocarbures et l'air de la régénération, pour éliminer la chaleur dégagée lors de la régénération du catalyseur, chaque réacteur comprenait des faisceaux réfrigérants contenant un sel fondu circulant en boucle fermée et transférant cette chaleur vers la charge du craquage.

Les inconvénients du craquage à lit fixe :

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

VI.2 Craquage à lit mobile :

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

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

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

VI.3 Le craquage à lit fluide :

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

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 faisait dans le procédé T.C.C.

Le mélange vapeur d'hydrocarbure plus le catalyseur se comporte comme un fluide en alimentant le réacteur où se fait également la séparation des vapeurs et du catalyseur.

Celui-ci, après stripping par la vapeur, s'écoule vers le régénérateur, à l'entrée de ce dernier, une injection d'air de contrôle avec le catalyseur dont la densité est plus faible que dans le réacteur, force le mouvement dans le sens réacteur vers régénérateur. Et le cycle recommence. Une augmentation de la circulation du catalyseur s'obtient en augmentant le débit d'air de contrôle. Les vapeurs d'hydrocarbures générées par le F.C.C entraînent le catalyseur qui sera retenu par des cyclones. Le brûlage du coke est assuré dans le régénérateur par l'injection de l'air.

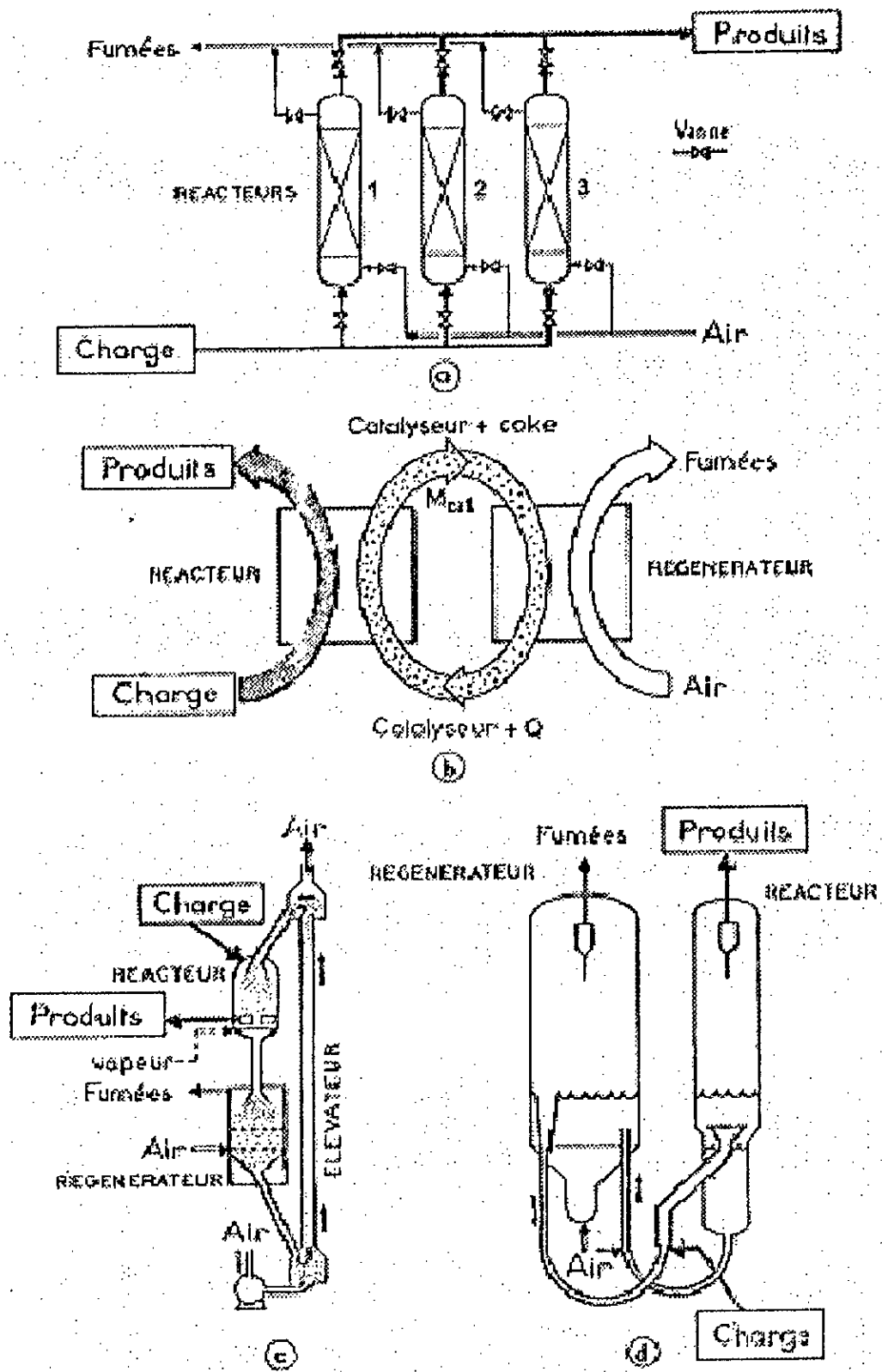


Figure 6 : Schémas de principe des procédés de craquage catalytique.

La présence permanente du catalyseur dans les tubes de transfert fait joint étanche entre les hydrocarbures et l'air de la régénération.[19]

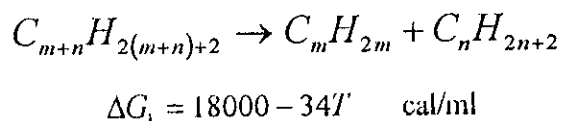
VII ETUDE THERMODYNAMIQUE DU PROCEDE :

Les calculs thermodynamiques permettent dans le cas des processus de craquage, la connaissance de la direction du déroulement du processus des réactions secondaires possibles en fonction de la température et de la pression de la zone de réaction.

Sur le plan thermodynamique, les hydrocarbures insaturés n'apparaissent stables par rapport aux hydrocarbures saturés qui leur donnent naissance qu'à des températures relativement élevées.

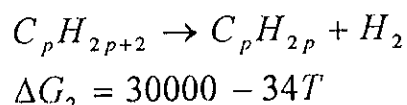
Les réactions recherchées sont :

La pyrolyse avec coupure de liaison C-C :



qui fournit, une paraffine et une oléfine.

La déshydrogénation :



Les réactions de craquage sont donc très endothermiques .

On peut ajouter à ces réactions, des réactions secondaires de transformation des oléfines formées, comme par la polymérisation pour laquelle :

$$\Delta G_3 = -19000 + 34T$$

qui est notamment défavorisée par la température et favorisée par la pression.

La figure suivante montre pour un certain nombre d'hydrocarbures, la variation de l'énergie libre de formation ΔG , rapportée à un atome de carbone en fonction de la température.

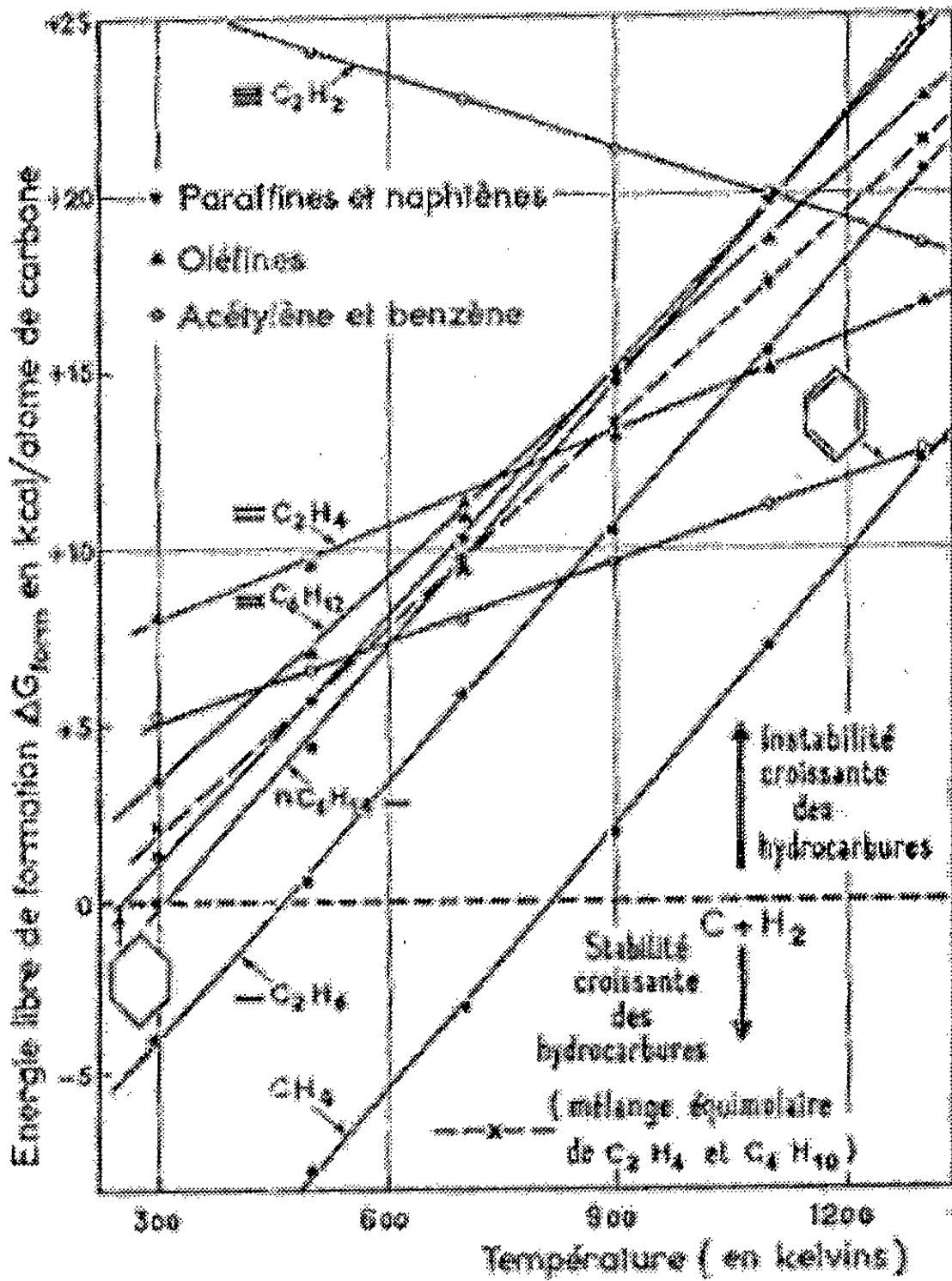


Figure 7 : Stabilité relative des hydrocarbures en fonction de la température.

VIII DESACTIVATION DU CATALYSEUR PAR DEPOT DE COKE :

La désactivation d'un catalyseur de craquage par cokage est un phénomène rapide. La figure ci-dessous montre que la durée pendant laquelle le catalyseur travaille de manière efficace dans le réacteur est de l'ordre de la minute, il est ensuite nécessaire de procéder à la régénération.

Les fourchettes de teneurs en coke avant et après régénération sont en général respectivement les suivantes : 2 à 6 % pds et 0.05 à 0.5 pds.

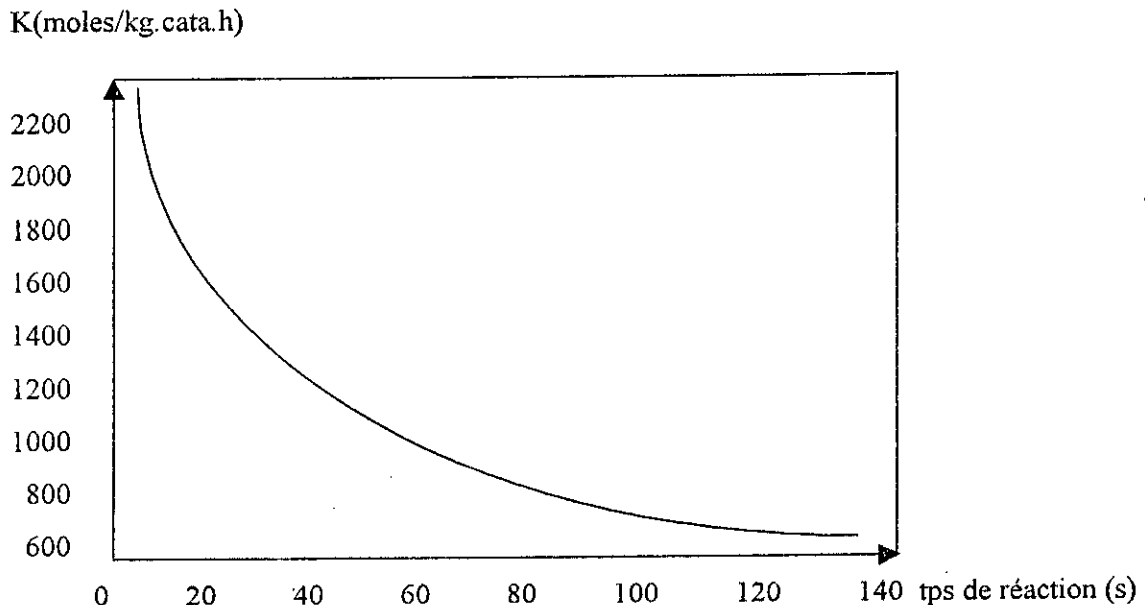


Figure 8 : Diminution de l'activité catalytique pendant le craquage d'un Gaz-oil.

VIII.1 Origine du coke :

On reconnaît généralement quatre origines distinctes pour le coke présent sur le catalyseur à l'entrée du régénérateur. [20] [21]

- le coke catalytique qui résulte directement de l'acidité du catalyseur.
- Le coke C/O , le coke qui résulte du strippage incomplet des hydrocarbures du catalyseur à la sortie du réacteur (C/O : rapport pondéral des débits de catalyseur à sa sortie du réacteur).
- Le coke C_{add} (additive coke) directement relié au poids moléculaire et au carbone conradson de la charge, et qui peut être considéré comme d'origine thermique.
- Le coke de contamination qui est dû aux poisons métalliques déposés irréversiblement sur le catalyseur.

VIII.2 Nature du coke :

Très tôt (avant 1960) deux types de coke ont été mis en évidence dans la porosité d'une silice-alumine de craquage. L'un résultait de l'empilement aléatoire de couches à caractère graphique (coke pseudographitique ou turbostatique) sans véritable organisation tridimensionnelle. L'autre, de nature amorphe était constitué de molécules aromatiques polynucléaires.

A l'heure actuelle, les connaissances concernant sa localisation et ses mécanismes de formation, ont assez peu progressé et sont encore loin d'être claires, l'ensemble des spécialistes s'accordent au moins sur le caractère polyaromatique de ce coke.

Dans les catalyseurs zéolithiques de craquage, la quantité de coke formée peut être importante, pouvant atteindre jusqu'à 80% du coke total dans les cas extrêmes. Il est évident que ce coke zéolithique ne peut être constitué que d'un nombre limité de noyaux aromatiques condensés, car il doit nécessairement s'accommoder de l'espace limité disponible dans les supercages de la structure. Le coke pseudographitique se situe donc forcément à l'extérieur de la zéolithe, c'est-à-dire sur la matrice.

VIII.3 Hydrocarbures précurseurs de coke :

Tous les auteurs[21] [22] [23] s'accordent à reconnaître que le coke se forme plus rapidement à partir des molécules insaturées, oléfines, dioléfines et aromatiques, qu'à partir des paraffines ou des naphthènes.

NACE, VOLTZ et WEEKMAN[23] ont montrés que la désactivation du catalyseur est d'autant plus importante que la concentration en aromatique est plus élevée et que la formation de coke est surtout reliée aux aromatiques de hauts poids moléculaires .

Le coke étant une molécule de poids moléculaire élevé donc il est de dimension relativement importante.

Il est probable que les principales réactions responsables de la formation de coke sur les sites acides sont :

- la condensation des cycles aromatiques ;
- les transferts d'hydrogène qui ,ont lieu sur les oléfines, les naphthènes ou les chaînes alkyles des aromatiques conduisent à des composés insaturés fortement réactifs qui pourront se polymériser, se cycliser et/ou s'aromatiser ;
- l'alkylation des oléfines, produits primaires du craquage des paraffines et des naphthènes, sur les cycles aromatiques avec fermeture et formation de nouveaux cycles.

VIII.4 Empoisonnement du catalyseur :

L'empoisonnement peut avoir essentiellement deux causes :

- D'une part une inhibition de la fonction acide par des composés basiques, hétérocycles azotés, métaux alcalins ou à un degré moindre, alcalino-terreux, dont l'action principale est de diminuer l'activité du catalyseur.
- D'autre part le dépôt de composés métalliques (Ni, V), qui influent surtout sur la sélectivité.

La perte d'activité provoquée par l'adsorption de composés azotés à caractère aromatique et fortement basiques, apportés par la charge, est réversible : ces composés peuvent être désorbés ou décomposés et brûlés au cours de la régénération.

VIII.4.1 Contaminants métalliques :

Les deux principaux contaminants sont le nickel et le vanadium présent dans les charges de FCC sous forme de molécules organométalliques en teneurs faibles et variables selon les cas : la somme (Ni + V) généralement inférieure à 1 ppm dans les DSV peut atteindre plusieurs ppm jusqu'à 20 ppm dans des charges contenant du résidu sous vide.

Dans le *riser*, ces molécules sont rapidement décomposées au contact du catalyseur. Les deux métaux se fixent quantitativement sur la partie périphérique des microsphères de catalyseur. Dans le régénérateur à haute température et en présence de vapeur d'eau, le vanadium migre dans le grain de catalyseur, probablement sous forme d'un oxohydroxyle V^{5+} et attaque la zéolithe qu'il désactive selon un processus encore mal connu (obstruction de la porosité, destruction de l'organisation cristalline). Le nickel n'est pas ou est peu mobile et reste localisé essentiellement à l'intérieur d'une couche périphérique des grains.

Le vanadium est responsable d'un léger surcroît de formation d'hydrogène moléculaire dans les gaz secs par déshydrogénation de certains hydrocarbures et surtout d'une diminution notable de l'activité craquante du catalyseur. Le nickel détériore la sélectivité du catalyseur en accroissant fortement les productions d'hydrogène moléculaire et de coke.

VIII.4.2 Moyens de lutte contre la contamination métallique :

De très nombreux moyens ont été proposés. nous nous limiterons aux plus connus.

Nickel

Certaines matrices permettraient de neutraliser l'effet délétère du nickel :

- soit par un effet d'enfouissement du composé métallique dans la masse de la matrice, le rendant ainsi inaccessible aux réactifs ;
- soit par leur faible surface qui favoriserait processus de frittage des particules à base de nickel diminuant ainsi leur surface accessible.

L'addition à la charge de composés à base d'antimoine ou de bismuth permet de réduire très sensiblement mais pas totalement les effets déshydrogénant et cokant du nickel en formant avec ce dernier une combinaison métallique moins active.

Vanadium

L'incorporation de divers oxydes métalliques au sein des microsphères de catalyseur neuf (ou dans des particules indépendantes ne présentant pas de propriétés craquantes propres) permet de neutraliser l'effet du vanadium en piégeant ce dernier sous forme de combinaisons d'oxydes stables non volatiles. Les oxydes les plus efficaces sont ceux des métaux alcalino-terreux MgO et CaO, les oxydes de terres rares RE₂O₃ et divers oxydes mixtes tels que les titanates de calcium, strontium ou baryum.

Remarque :

Le nickel est le plus nuisible : à quantité identique, il produirait quatre à cinq fois plus de coke que le vanadium.

VIII.5 Régénération du catalyseur :

Des essais de régénérations ont permis de montrer que la combustion totale du coke à 500°C dans un courant d'air (4 l/h) est possible. Une oxydation totale en CO₂ a été obtenue dans ces conditions en 30 minutes et la même activité catalytique initiale vis à vis de la réaction de méthylation a été retrouvée après régénération.

Le suivi de la régénération a été effectué en analysant la teneur en CO₂ du gaz de combustion et celle-ci a été considérée comme totale lorsque la teneur en CO₂ des gaz issus du réacteur a atteint celle de l'air entrant.[24]

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 1 : PREPARATION DES CATALYSEURS

Notre but en premier lieu est l'élaboration d'un catalyseur portant à sa surface, une densité élevée de centres actifs afin d'atteindre une vitesse de réaction suffisante par unité de surface.

Nous présentons dans ce chapitre succinctement la composition chimique des supports ainsi que le protocole opératoire pour l'élaboration des catalyseurs utilisés au craquage catalytique.

I COMPOSITION DES SUPPORTS :

Avant de décrire le protocole préconisé pour la fabrication des catalyseurs, nous présentons dans un premier temps les supports utilisés ainsi que la proportion choisie :

la bentonite 60%

le kieselguhr 40%

La bentonite que nous avons utilisé provient de la mine de Mostaganem, elle est fourni par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux (E.N.O.F). sa composition chimique est donnée dans le tableau I-1.

Tableau 5 : Composition Chimique de la Bentonite. (en %.)

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | PAF |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|------------------|-----|
| 65.2 | 17.25 | 2.1 | 3.1 | 1.2 | 2.15 | 0.6 | 0.2 | 8.2 |

Le rapport SiO₂/Al₂O₃ est 3.78

Le kieselguhr est produit par l'ENOF il est extrait de la mine de Sig. Sa composition chimique est donnée dans le tableau I-2.

Tableau 6 : Composition Chimique du Kieselguhr. (en %.)

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

Le rapport SiO₂/Al₂O₃ est 22.08.

Compte tenu des travaux déjà faits concernant le craquage catalytique et dans le but d'orienter de futures recherches pour la détermination de la composition optimale, nous avons choisi un support mixte (bentonite, kieselguhr) de rapport massique (60/40).

La composition chimique du support est calculée en faisant une moyenne pondérée à partir de celles de la bentonite et du kieselguhr, elle est donnée dans le tableau I-3 :

Tableau 7 : Composition Chimique du Support Préparé.

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | PAF | H ₂ O | CO ₂ |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------------------|------|------------------|-----------------|
| 62.53 | 10.35 | 1.71 | 2.64 | 5.65 | 2.15 | 0.6 | 0.2 | 9.72 | 1.85 | 9.73 |

Le rapport SiO₂/Al₂O₃ est 6.04.

II PREPARATION :

Dans un premier temps, les deux roches de bentonite et de kieselguhr sont broyées puis tamisées de façon à retenir que les particules à diamètres inférieur à 140 μ m, ensuite pour éliminer certains constituants comme les calcites, les carbonates et le quartz, et afin de doter le support de certaines fonctions désirées, on fait subir le support à plusieurs activations :

II.1 Activation thermique :

Les fractions recueillies sont séchées dans une étuve à 120°C pendant 8h afin d'éliminer les traces d'eau d'adsorption puis mélangées de telle manière à obtenir le rapport massique voulu (60/40).

Après avoir réaliser les deux autres activations (acide et par échange cationique), le catalyseurs fini est calciné à 500°C pendant 8h afin d'assurer une bonne résistance mécanique.

II.2 Activation acide :

On met en contact 100 g de support et 100 ml d'acide chlorhydrique (20% en poids, cette concentration a été optimisée lors des travaux précédants). Le mélange est soumis ensuite à une agitation magnétique pendant 48h à température ambiante, nous procéderons ensuite à une filtration suivie d'un lavage à l'eau distillée jusqu'à élimination des ions chlorures (testé par les nitrates d'argent).

II.3 Activation par échange cationique :

Cette opération consiste à disperser un agent actif sur le support qui possède lui même une activité catalytique.

On mélange 100g du support déjà activé à l'acide avec une solution métallique :soit 250ml d'eau distillée contenant 10g du métal à imprégner, le tous est soumis ensuite à une agitation magnétique pendant 48h suivit d'une filtration et un lavage afin d'éliminer les nitrates.

Les pattes finales obtenues sont mise sous formes d'extrudés qui seront séchées à 120°C pendant 12h puis calciné à 500°C pendant 8h.

La nomenclature des catalyseurs préparés est résumée dans le tableau suivant :

| | |
|---|-------|
| Catalyseur à base de bentonite et kieselguhr (60/40) traité à l'acide | KBA |
| Catalyseur KBA imprégné au cuivre | KBACu |
| Catalyseur KBA imprégné au cobalt | KBACo |

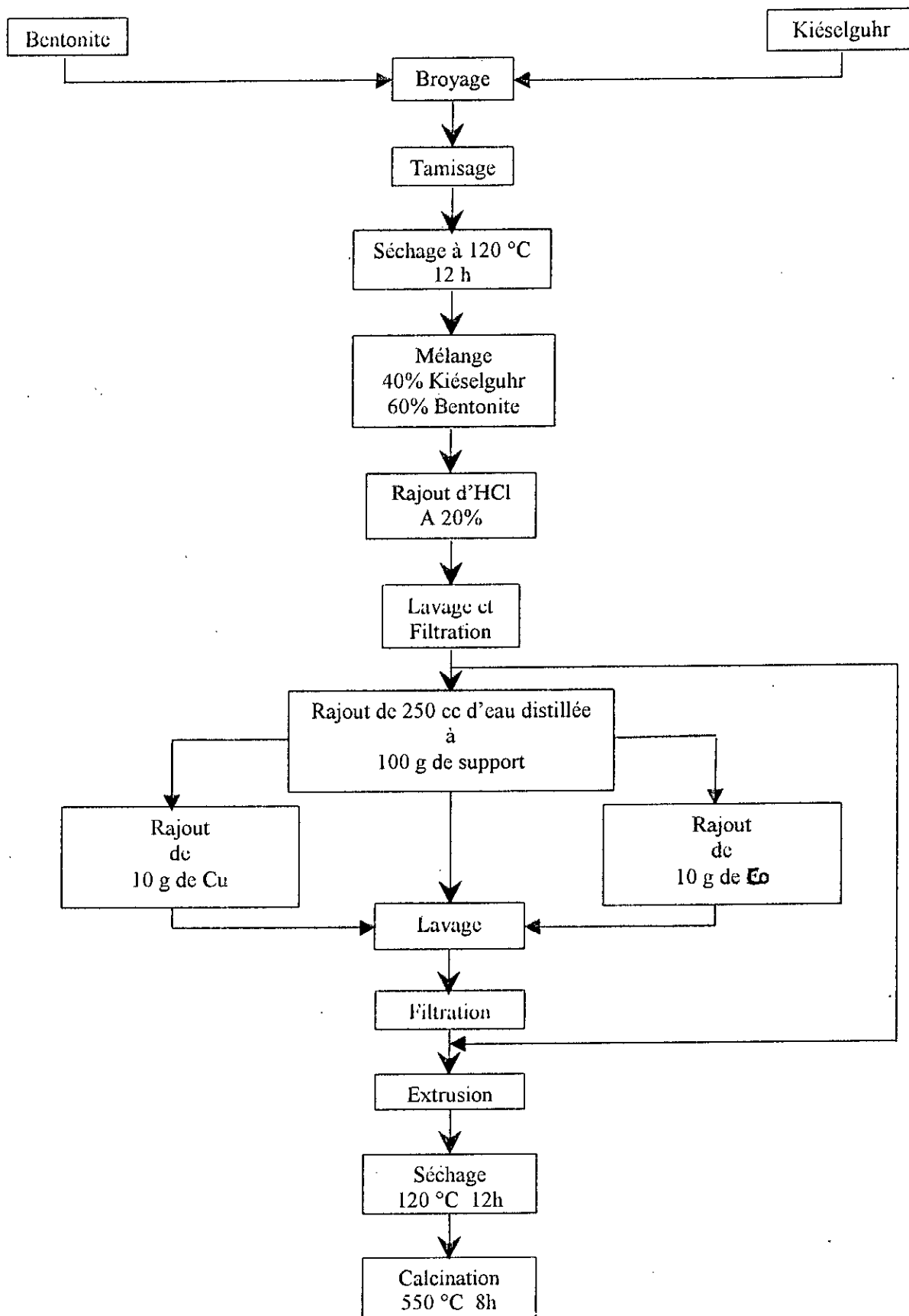


Figure 8 : Protocole de préparation des catalyseurs

CHAPITRE 2 : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

I INTRODUCTION :

Dans le but de caractériser les catalyseurs préparés donc mieux interpréter leurs performances, nous avons procéder à :

- la mesure du taux de fixation du métal.
- la mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T.
- la mesure d'acidité.

II MESURE DU TAUX D'IMPREGNATION :

Afin de doter le catalyseur de certaines fonctions, nous l'avons mis en contact avec des solutions métalliques, il serait donc intéressant de mesurer le taux de fixation de chaque cation métallique. Pour cela, nous procéderons après chaque filtration, à une analyse de filtrat recueilli par colorimétrie.

II.1 Analyse des filtrats :

Ayant la concentration initiale du métal dans la solution, et par analyse du filtrat, on peut déduire la quantité non adsorbée par le support, et cela après avoir tracé la courbe d'étalonnage par dilutions successives. En faisant la différence entre la concentration initiale et la quantité ainsi obtenue, on déduit la quantité du métal fixée sur le support.

Les pourcentages de transmission de chaque métal sont donnés dans le tableau II-1 :

Tableau 8 : Pourcentage de Transmission :

| | Filtrat de cuivre | Filtrat de cobalt |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| N° du filtre | 42 | 42 |
| % de transmission | 51.5 | 48 |

Courbes d'étalonnage :

Nous prenons une masse connue de métal contenu dans le sel précurseur et nous procédons à des dilutions successives, on obtient les résultats suivant :

Tableau 9 : Résultats d'analyse par Colorimétrie.

| | | | | | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|----|----|
| [Cu] g/l | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 |
| % trans | 84 | 72 | 64.5 | 61 | 57.5 | 54 | 50.5 | 47 | 45 |
| [Co]g/l | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 |
| % trans | 83.5 | 76.5 | 69 | 64.5 | 60 | 56.5 | 53 | 51 | 46 |

A partir des courbes d'étalonnage tracées, nous pouvons déduire les taux d'imprégnation correspondant à chaque métal.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Taux de fixation des métaux.

| Métal | Cu | Co |
|------------------|----|-------|
| Taux de fixation | 58 | 79,99 |

Commentaires :

D'après les résultats obtenus, le taux d'imprégnation le plus élevé est marqué pour le cobalt et ce car le cation $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est moins volumineux que le cation $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ d'où la facilité de son insertion donc sa fixation.

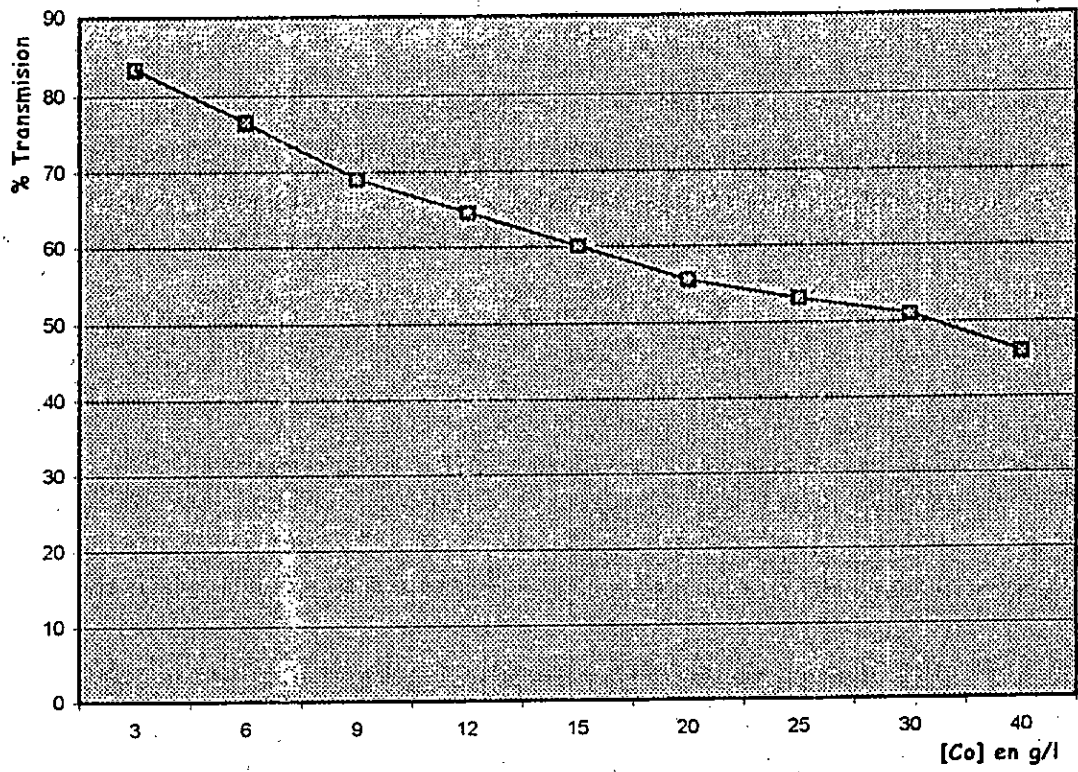
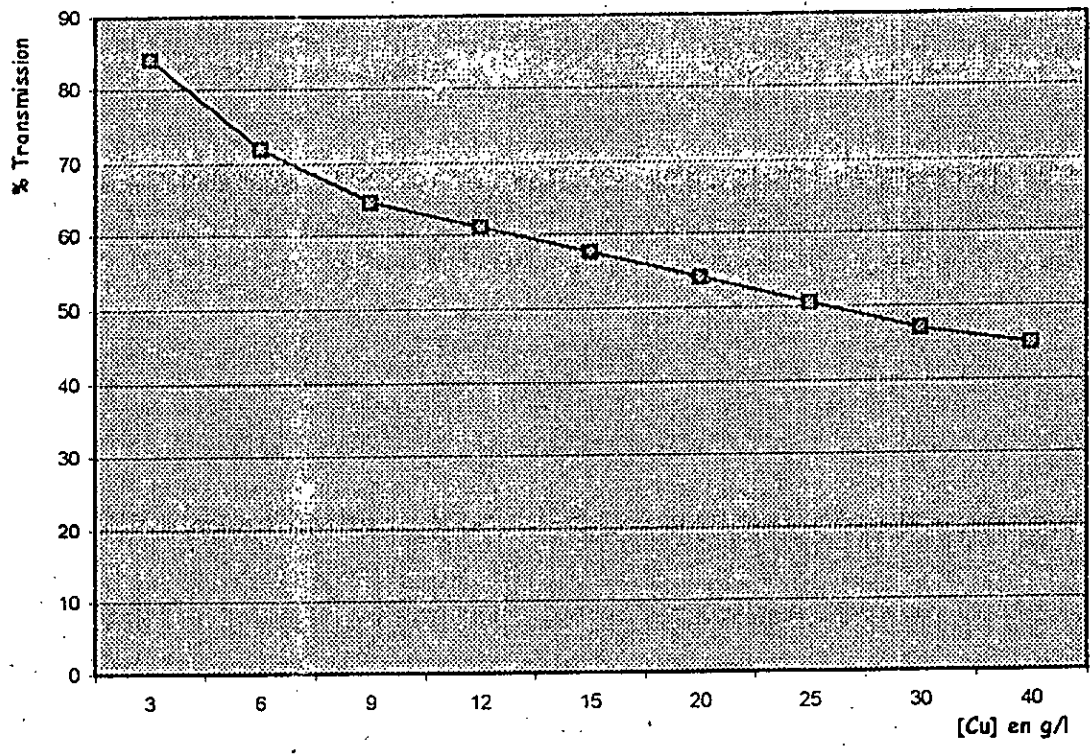


Figure 9 : Courbes d'étalonnages des différents métaux

II.2 Mesure de la surface spécifique :

La surface spécifique des catalyseurs est un paramètre important dans la caractérisation des catalyseurs, on la mesure généralement par la méthode B.E.T (Brunauer, Emmet, Teller).

II.2.1 Principe de la méthode :

Cette méthode consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption physique d'un gaz par le solide étudié à une température le plus souvent voisine du point d'ébullition de ce gaz.

Pour déterminer la surface, il faut repérer sur l'isotherme le point correspondant à l'adsorption d'une couche monomoléculaire complète. Connaissant la quantité d'azote adsorbée pour former une monocouche sur la surface du solide (V_m) et l'aire occupée par une molécule d'azote (16.2 \AA^2), on peut en déduire la surface totale du catalyseur.[26]

L'équation de l'isotherme établit par B.E.T est la suivante :

$$\frac{P}{V_a (P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_s}$$

- V_a : le volume de gaz adsorbé à T.P.N.
- V_m : le volume correspondant à la formation d'une monocouche à T.P.N.
- P_s : la tension de vapeur saturante de l'adsorbé à la température de l'expérience.
- C : une constante.

La surface est déduite à partir de la représentation graphique de $P/V_a(P_s-P)$ en fonction de (P/P_s) .

D'où on obtient une droite de pente $A = \frac{(C-1)}{V_m C}$

Et d'ordonnée à l'origine $B = \frac{1}{V_m C}$

la surface spécifique est donnée par la relation :

$$S(m^2/g) = \frac{\sigma 10^{-2} N}{22 \cdot 41410^3 (A + B)}$$

où : σ : l'aire d'une molécule d'adsorbé (\AA^2).

N : nombre d'avogadro.

II.3 Mesure d'acidité :

L'acidité est une caractérisation très importante des catalyseurs. Dans notre travail, nous avons choisi une technique classique pour mesurer ce critère.

Cette technique consiste en l'imprégnation de poudre de catalyseurs avec des bases dans un solvant apolaire. 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 utilisé, il est possible de doser les acidités présentes.

II.3.1 Principe :

L'argile ayant un caractère acide réagit avec le n-butylamine. L'excès de base est dosé par l'acide perchlorique (HClO₄) en utilisant la méthode acido-basique.

II.3.2 produits utilisés :

- HClO₄ (1N).
- n-butylamine 0.1 N (dans le benzène).
- Butanol.
- Rouge de méthyl.

II.3.3 Mode opératoire :

On met 10g du catalyseur, on y ajoute 5 ml de n-butylamine préparé dans du benzène, le tout est porté à une agitation pendant 24 heures, temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base et ce à température ambiante. Puis on transvase la solution dans un erlenmeyer de 200 ml de Butanol et on titre à l'aide d'une burette par HClO₄(0.1 n) préparé dans du Butanol.

II.3.4 Méthode de calcul :

L'acidité est déterminée par la relation suivante :

$$I_a = \frac{V_1 N_1 - N_2 V_2}{m}$$

ou :

- I_a : indice d'acidité exprimé en méq H⁺/g.(ou milliéquivalent de n-butylamine par gramme de catalyseur).
- N₁V₁ : sont respectivement la normalité et le volume de départ.
- N₂V₂ : sont respectivement la normalité et le volume de HClO₄.
- m : prise de catalyseur en gramme.

II.3.5 Résultats :

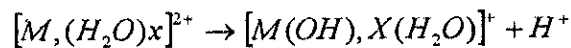
Le dosage d'acidité des catalyseurs préparés a donné les résultats suivants :

Tableau 11 : Les Indices d'acidité des catalyseurs.

| Catalyseurs | KBA | KBACu | KBACo |
|----------------|-----|-------|-------|
| I _a | 1 | 1.3 | 1.6 |

Commentaires :

Le traitement à l'acide ainsi que l'imprégnation par les métaux sont basés sur un phénomène d'échange ionique. L'acidité est différente d'un support à un autre, les plus grandes sont enregistrées pour le KBACo et le KBACu. Ceci est probablement dû au remplacement des ions monovalents (Na^+ et Ca^{2+}), initialement contenus dans le support, par des ions divalents (Cu^{2+} , Co^{2+}). Les ligands ainsi insérés peuvent libérer par la suite des protons H^+ par le biais de la réaction suivante :



CHAPITRE 3 : CRAQUAGE CATALYTIQUE DES MOLECULES SONDES

Dans le but de mieux comprendre le phénomène qui se déroule, nous avons été amené à craquer trois molécules représentatives des trois familles d'hydrocarbures, sachant que les fractions pétrolières contiennent les trois familles.

I DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

I.1 Appareillage :

L'appareil utilisé est : le réacteur jumelé de type OL-105/02, qui existe au niveau du C.R.D / Dar-El-Beida.

Ce type de système sert à l'étude des processus catalytiques, homogène ou hétérogène.

Aussi, industriellement de nombreux procédés font appel à ce type de réacteur dont on peut décrire les plus importants :

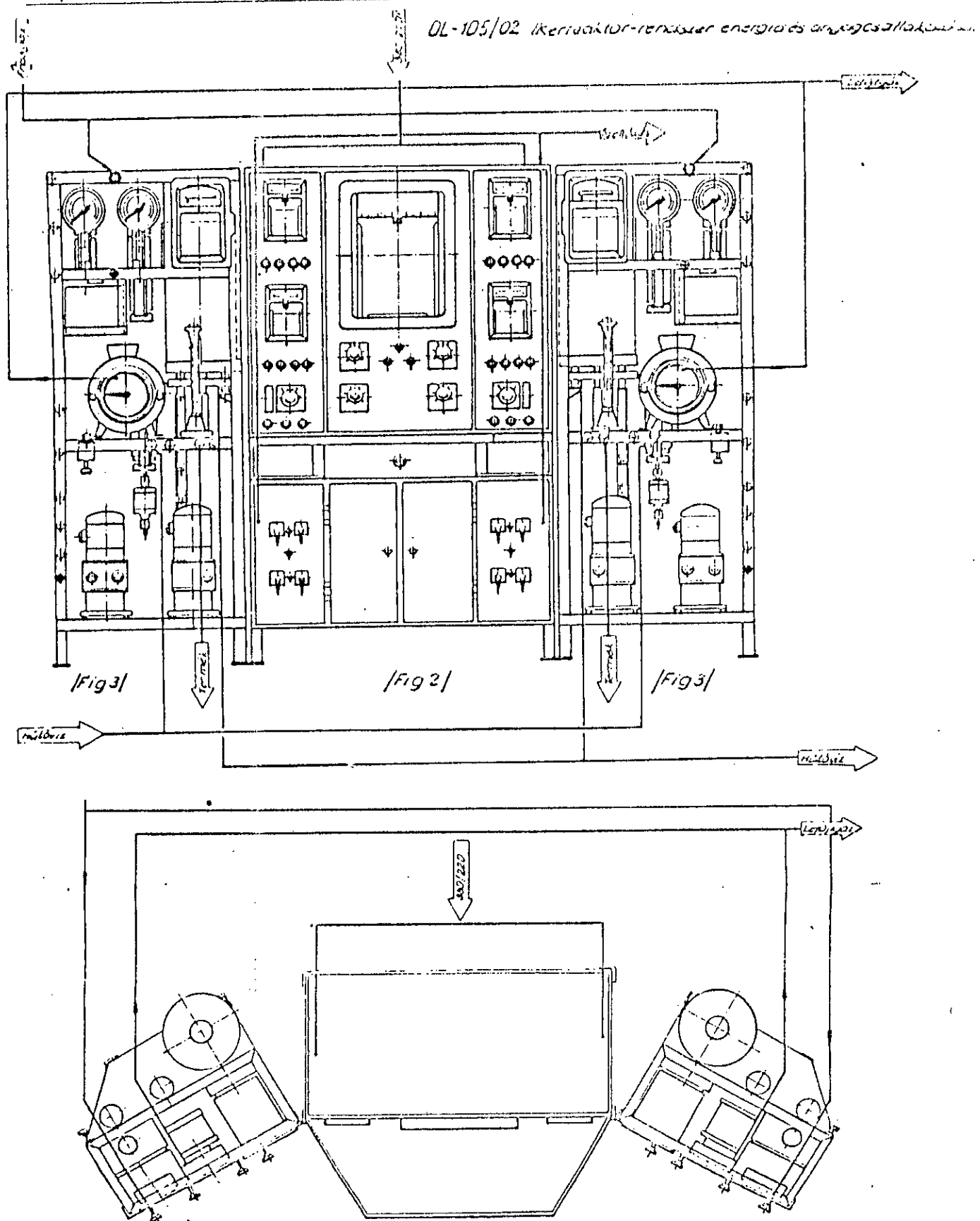
- 1- la désulfuration catalytique de la benzine, du kérosène, des gas-oils.
- 2- L'hydrocraquage catalytique.
- 3- Préparation des différentes synthèses dans l'industrie chimique organique et pharmaceutique.

Le système réacteur jumelé permet l'exécution simultanée du même procédé technologique aux différents paramètres expérimentaux.

Il est constitué d'une armoire de commande qui comprend les instruments de mesure et d'enregistrement de température et de quantité de gaz, et de part et d'autre se place les réacteurs.

Les systèmes réacteurs ajustés symétriquement à droite et à gauche se composent de trois étages :

- 1- sur l'étage supérieur sont placés les manomètres et les enregistreurs de pression, en dos du montant, on trouve le réacteur, relié à sa sortie à un réfrigérant. Le réacteur est de type tubulaire et de volume de 250 cc, son chauffage est assuré par des résistances dont la puissance est de 1 kWat, embobinés aux extrémités inférieures et extérieures de telle façon que la température de la partie du milieu du réacteur soit uniforme. La température intérieure du réacteur est mesurée à l'aide d'un détecteur de température interne placé dans une gaine de protection de bas en haut, soudé dans le couvercle inférieur.
- 2- Sur l'étage du milieu sont placés les récipients d'alimentation de liquide, le rota-mètre, le compteur de gaz et le séparateur.
- 3- Sur l'étage inférieur, on trouve la pompe d'alimentation de liquide et le compresseur.



1.2 Mode Opératoire :

Les différentes opérations dans l'utilisation du réacteur sont les suivantes :

- 1- démonter le réacteur à l'installation, le remplir par le catalyseur et le support inerte, le refermer et le replacer.
- 2- Raccorder le réacteur au réfrigérant par le bas, par le haut au refoulement de la pompe et au gaz inerte.
- 3- Remplir le récipient de la charge d'alimentation.
- 4- Régler la pompe à un débit (pour obtenir une V.V.H bien déterminée).
- 5- Mettre en service les régulateurs de température.
- 6- Une fois la température du craquage est atteinte et stabilisée, on fait passer un gaz inerte à travers le réacteur.
- 7- Mettre la pompe en marche.
- 8- Dès que le temps de la réaction est écoulé, arrêter la pompe et les régulateurs de température.
- 9- Arrêter la réfrigération quelques minutes après.
- 10- Noter le volume du liquide recueilli.
- 11- Attendre que le réacteur refroidisse, le vider et recueillir le catalyseur usé pour le peser afin de déduire la masse du coke déposé.

1.3 Remplissage du Réacteur :

Afin d'assurer un bon transfert de matière et de chaleur, nous avons mélangé le catalyseur avec un support inerte qui est des billes de verre.

L'ensemble est placé au milieu du réacteur (figure 11).

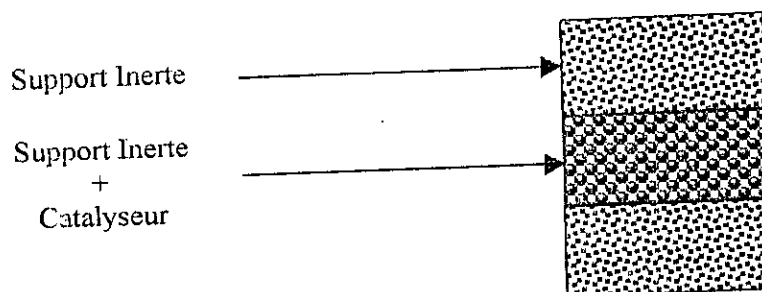


Figure 11: Remplissage du réacteur.

1.4 Conditions Opératoires :

Dans notre étude, nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes :

- Température de réaction 500 °C ;
- Vitesse spatiale V.V.H = 1h⁻¹ ;

- Volume du lit catalytique = 20cc.

Ces conditions ont été inspirées des travaux déjà réalisés dans le Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles concernant le craquage catalytique.

II CRAQUAGE CATALYTIQUE DES MOLECULES SONDES :

Toute fraction pétrolière est composée généralement des trois familles d'hydrocarbures à savoir les paraffines (n- et iso) les naphènes et les aromatiques.

Dans le but de voir l'effet des catalyseurs préparés sur la transformation des hydrocarbures, nous avons opté pour quatre molécules sondes représentatives de ces trois familles :

- 1- le n-heptane et le n-hexadécane (pour faire ensuite une comparaison des analyses de la C.P.G. dans la même famille).
- 2- le cyclohexane.
- 3- Les xylènes (mélange des isomères).

Les propriétés physiques de ces molécules sont donnés dans le tableau III-1

Pour comparer les capacités sorptionnelles des différents catalyseurs, nous avons évalué le taux de conversion pour chaque charge.

La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) donne directement la composition massique des produits n'ayant pas réagi, ainsi le taux de conversion se déduit par la relation :

$$\text{Taux} = C_0 - C_f$$

C_0 : % massique initial de l'hydrocarbure introduit.

C_f : % final du produit n'ayant pas réagi.

Tableau 12 : Propriétés physiques des molécules sondes.

| Hydrocarbures | MM (g) | T eb(°C) | d ₂₀ | n ₂₀ | Pureté % |
|---------------|--------|----------|-----------------|-----------------|----------|
| Heptane | 100.2 | 98.5 | 0.69 | 1.388 | 99 |
| n-Hexadecane | 226.45 | 287.15 | 0.7733 | 1.4345 | 98 |
| Cyclohexane | 81.16 | 80.5 | 0.78 | 1.425 | 99.5 |
| Xylènes | 106.17 | 144.4 | 0.86 | 1.5055 | 98 |

II.1.1 Cracking Catalytique de l'Heptane :

II.1.1.1 Résultats du Craquage :

Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite précédemment aux conditions opératoires déjà définis. Une charge de 20 cc d'heptane, de pureté 99% et de densité 0.6840 est introduite dans le réacteurs. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 13 : Résultats du Craquage de l'Heptane.

| Catalyseur | R _L | R _C | R _G +pertes | d ₂₀ | n ₂₀ | % Final | %Conv. |
|------------|----------------|----------------|------------------------|-----------------|-----------------|---------|--------|
| KBA | 79.33 | 0.53 | 20.14 | 0.7182 | 1.40242 | 7.51 | 92.49 |
| KBACu | 63.12 | 3.12 | 33.76 | 0.7159 | 1.40136 | 8.25 | 91.75 |
| KBACo | 82.72 | 2.33 | 14.95 | 0.7139 | 1.40008 | 7.97 | 92.03 |

R_L : rendement massique en liquide.

R_C : rendement massique en coke.

R_G : rendement en gaz.

d₁ : densité de la recette liquide.

II.1.1.2 Résultats d'Analyse par CPG-MS :

La chromatographie en phase gazeuse a donné les résultats suivants (voir Tableaux 24-25-26 en Annexes)

Tableau 14 : Composition et nature chimique du produit.

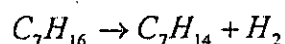
| Catalyseur | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | P | O | N | A |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|------|
| KBA | - | 60.47 | 7.51 | 6.01 | 0.86 | 2.96 | 0.8 | 0.92 | 1.67 | 29.93 | 0.79 | - | 1.20 |
| KBACu | 2.76 | 15.19 | 32.34 | 15.38 | 1.38 | 15.33 | - | 0.93 | - | 25.50 | 61.20 | 1.03 | 5.75 |
| KBACo | 13.93 | 33.87 | 34.07 | 14.61 | - | - | 0.18 | 0.29 | - | 27.2 | 37.26 | 33.87 | 1.02 |

Commentaires :

Du point de vue conversion, on remarque que le taux de conversion est trop élevé pour les trois catalyseurs, mais le KBACu et le KBACo sont plus sélectifs car ils donnent les plus grands pourcentages en oléfines.

D'autre part, on note un meilleur rendement en liquide pour le catalyseurs KBACo, cependant on enregistre pour ce dernier le rendement en gaz le plus faible.

Le craquage de l'heptane donne des C₅, C₆ mais surtout des C₇ pour les meilleurs catalyseurs, ce qui suggère le mécanisme suivant :



II.1.2 Cracking Catalytique du n-Hexadécane :

II.1.2.1 Résultats du Craquage :

Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite précédemment aux conditions opératoires déjà définis. Une charge de 20 cc du n-hexadécane, de pureté 98% et de

densité 0.7733 est introduite dans le réacteur. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 15 : Résultats du Craquage du n-Hexadécane.

| Catalyseur | R _L | R _C | R _G +pertes | d ₂₀ | n ₂₀ | % Final | %Conv. |
|------------|----------------|----------------|------------------------|-----------------|-----------------|---------|--------|
| KBACu | 72.69 | 2.16 | 25.15 | 0.7758 | 1.43686 | 17.83 | 82.53 |
| KBACo | 73.52 | 1.26 | 25.22 | 0.7684 | 1.43265 | 15.47 | 84.53 |

II.1.2.2 Résultats d'Analyse par CPG-MS :

La chromatographie en phase gazeuse a donné les résultats suivants (voir Tableaux 27-28 en Annexes)

Tableau 16 : Composition et nature chimique du produit.

| Catalyseur | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₁₄ | C ₁₅ | C ₁₆ | P | O | N | A |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|---|-------|
| KBACu | 9.45 | 8.7 | 9.24 | 20.84 | 0.87 | 0.85 | 0.49 | 0.71 | 1.05 | 21.11 | 5.78 | 17.83 | 46.68 | 27.57 | - | 23.05 |
| KBACo | 10.07 | 15.81 | 10.27 | 14.04 | 3.16 | 3.33 | 2.14 | 3.29 | 0.67 | 1.8 | 7.0 | 28.09 | 47.82 | 33.72 | - | 15.96 |

Commentaires :

Dans ce cas nous constatons que là aussi, le pourcentage de conversion est élevé mais concernant la nature des produits, on remarque que c'est le pourcentage des paraffines qui domine contrairement au craquage de l'heptane.

Du point de vue rendement liquide, le plus grand est marqué pour le KBACo.

D'autre part, on note que le craquage du n-hexadécane donne des pourcentages élevés en C₈ sous formes de paraffines et aromatiques.

Enfin, on remarque que les produits obtenus sont surtout des paraffines et des oléfines ramifiées, ce qui indique que les catalyseurs sont très sélectifs.

II.1.3 Cracking Catalytique du Cyclohexane :

II.1.3.1 Résultats du Craquage :

On réalise le craquage catalytique dans l'installation décrite précédemment. Une charge de 20 cc du cyclohexane de pureté 99.5% et de densité 0.78 est introduite dans le réacteur.

Les résultats sont reportés sur le tableau suivant :

Tableau 17 : Résultats du Craquage du Cyclohexane.

| Catalyseur | R _L | R _C | R _G +pertes | d ₂₀ | n ₂₀ | % Final | %Conv. |
|------------|----------------|----------------|------------------------|-----------------|-----------------|---------|--------|
| KBA | 77.93 | 0.79 | 21.28 | 0.7783 | 1.42686 | 24.64 | 75.36 |
| KBACu | 81.17 | 1.34 | 17.49 | 0.7811 | 1.42960 | 24.15 | 75.85 |
| KBACo | 83.32 | 1.95 | 14.73 | 0.7817 | 1.43004 | 41.39 | 58.61 |

II.1.3.2 Résultats d'Analyse par CPG-MS :

La chromatographie en phase gazeuse a donné les résultats suivants (voir Tableaux 29-30-31 en Annexes)

Tableau 18 : Composition et nature chimique du produit.

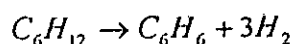
| Catalyseur | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | P | O | N | A |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| KBA | - | 39.82 | 6.79 | 46.14 | 3.35 | 0.31 | - | 0.37 | - | 16.32 | 37.9 | 25.03 | 17.53 |
| KBACu | - | 24.15 | 26.77 | 36.44 | 1.04 | 4.10 | 0.45 | 2.22 | - | 8.54 | 28.62 | 32.62 | 25.92 |
| KBACo | - | 43.23 | 2.26 | 45.00 | 1.98 | - | 2.44 | 0.24 | - | 7.14 | 15.24 | 41.39 | 34.64 |

Commentaires

Le taux de conversion le plus élevé est enregistré pour le catalyseur KBACu suivi du KBA, le meilleur rendement en liquide est noté pour le KBACo.

Le pourcentage en oléfines est élevé pour les trois catalyseurs avec toujours une grande quantité de cyclohexane non craquée.

Le pourcentage en aromatiques est enregistré en grande proportion pour le catalyseur KBACo, d'où le mécanisme suggéré est le suivant :



II.1.4 Cracking Catalytique des Xylènes :

II.1.4.1 Résultats du Craquage :

Une charge de 20 cc des xylènes de pureté 98% et de densité 0.86 est introduite dans le réacteur. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 19 : Résultats du Craquage des Xylènes.

| Catalyseur | R _L | R _C | R _G +pertes | d ₂₀ | n ₂₀ | % Final | %Conv. |
|------------|----------------|----------------|------------------------|-----------------|-----------------|---------|--------|
| KBA | 69.98 | 2.21 | 27.81 | 0.8619 | 1.49522 | 31.89 | 68.11 |
| KBACu | 79.34 | 2.86 | 17.80 | 0.8620 | 1.49550 | 28.75 | 71.25 |
| KBACo | 68.5 | 1.61 | 29.89 | 0.8495 | 1.48776 | 19.45 | 80.55 |

II.1.4.2 Résultats d'Analyse par CPG-MS :

La chromatographie en phase gazeuse a donné les résultats suivants (voir Tableaux 32-33-34 en Annexes)

Tableau 20 : Composition et nature chimique du produit.

| Catalyseur | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | P | O | N | A |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|---|-------|
| KBA | - | - | 11.76 | 58.51 | 11.91 | 0.8 | - | 5.12 | - | 14.37 | 26.62 | - | 47.45 |
| KBACu | - | - | 32.03 | 58.02 | 22.92 | 0.29 | - | 1.17 | - | 15.82 | 37.75 | - | 43.00 |
| KBACo | - | - | 36.51 | 39.71 | 10.4 | 2.72 | 0.29 | 0.45 | - | 5.62 | 58.59 | - | 26.09 |

Commentaires :

Dans ce cas, le taux de conversion le plus élevé est enregistré pour le catalyseur KBACo tandis que le rendement liquide le plus élevé est indiqué pour le catalyseur KBACu avec un rendement en gaz relativement faible.

Les catalyseurs utilisés sont très sélectifs, ceci étant expliqué par le pourcentage en oléfines élevé très marqué.

Les catalyseurs KBA et KBACu donnent des produits majoritaires de nature aromatique malgré l'existence de paraffines de proportion non négligeable.

Consultant le tableau 4 et vu les résultats obtenus, on en déduit que les catalyseurs sont très sélectifs (%O + %A) très élevé.

Remarques :

- 1- En faisant la somme %P + %O + %N + %A on trouve un pourcentage inférieur à 100 et ce car nous étions obligé de supprimer quelques pic à cause de leurs faibles pourcentages massiques (généralement < 0.2%).
- 2- D'après les tableaux des résultats, en partant d'un nombre de carbone compris entre 6 et 8, on retrouve des composés qui ont un nombre de carbone pouvant aller jusqu'à 13, l'explication de ce phénomène est qu'il y a eu une polycondensation, d'ailleurs c'est ce qui explique le fait que la densité de quelques produits est supérieurs à la densité de la charge avant craquage.

III CONCLUSION

Afin de sélectionner les meilleurs catalyseurs nous avons dressé des tableaux récapitulatifs qui vont nous faciliter le choix, ils sont basés sur trois critères :

- 1- Taux de conversion.
- 2- Le taux d'imprégnation.
- 3- L'indice d'acidité.

l'heptane :

| Catalyseur | % conv | Taux d'imprg | I _a | Σ | Classement |
|------------|--------|--------------|----------------|---|------------|
| KBA | 1 | 3 | 3 | 7 | 2 |
| KBACu | 3 | 2 | 2 | 7 | 2 |
| KBACo | 2 | 1 | 1 | 4 | 1 |

Le n-hexadecane:

| Catalyseur | % conv | Taux d'imprg | I _a | Σ | Classement |
|------------|--------|--------------|----------------|---|------------|
| KBACu | 2 | 2 | 2 | 6 | 2 |
| KBACo | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 |

Le cyclohexane :

| Catalyseur | % conv | Taux d'imprg | I _a | Σ | Classement |
|------------|--------|--------------|----------------|---|------------|
| KBA | 2 | 3 | 3 | 8 | 2 |
| KBACu | 1 | 2 | 2 | 5 | 1 |
| KBACo | 3 | 1 | 1 | 5 | 1 |

Les xylènes :

| Catalyseur | % conv | Taux d'imprg | I _a | Σ | Classement |
|------------|--------|--------------|----------------|---|------------|
| KBA | 3 | 3 | 3 | 9 | 3 |
| KBACu | 2 | 2 | 2 | 6 | 2 |
| KBACo | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 |

Ce classement nous permet de déduire que le meilleur catalyseur est KBACo suivi de KBACu et enfin le KBA.

En se basant sur ce classement, nous avons effectué le craquage du mélange bitume-toluène sur les deux meilleurs catalyseurs.

CHAPITRE 4 : CRAQUAGE CATALYTIQUE DU MELANGE BITUME-TOLUENE

Vu que le bitume est une fraction très lourde qu'on ne peut pas craquer, nous avons été amené à le solubiliser, d'où nous avons préparé une charge bitume-toluène dans la proportion d'environ 3% en masse de bitume, c'est la proportion maximale qui permet la solubilisation du bitume (environ 10g de bitume dans 400 ml de toluène).

I DEFINITION :

Les bitumes sont les fractions les plus lourdes du pétrole que l'on obtient soit par distillation sous vide très poussée, soit par désasphaltages au propane d'un résidu sous vide.

II METHODES DE CARACTERISATION DES BITUMES :

Les bitumes sont de couleur noire, solides ou semi-solides à la température ambiante et entièrement solubles dans le sulfure de carbone, on les caractérise par des nombres qui représentent soit :

- 1- les limites de la pénétration à 25°C (100g - 5s), lorsqu'il s'agit des bitumes purs de distillation directe.
- 2- Les limites de viscosité à 25°C, dans le cas de mélanges de bitumes avec du pétrole. Ces mélanges sont appelés bitumes fluxés ou cat backs.
- 3- Le point de ramollissement moyen (R,B) et la pénétration moyenne dans le cas de bitumes oxydés à usage industriel. Le premier nombre R indique le point de ramollissement et le second point B, la pénétration à 25°C (100g, 5s).

Les caractéristiques principales des bitumes sont présentées dans le tableau suivant :

| | | |
|-----------------------------------|---------------------------|--|
| Températures de figeage | $\geq 30^{\circ}\text{C}$ | NF T60-128 ASTM D938-60 IP 76-64 |
| Densité à 70°C | ≥ 0.942 | NF T66-007 |
| Pénétrabilité à l'aiguille à 25°C | < 400 | NF T66-004 ASTM D3 IP 49-56 |

III PREPARATION :

En poussant la distillation sous vide du résidu atmosphérique jusqu'à l'obtention d'un résidu court ayant comme pénétration celle du bitume pur, le plus fluide soit 180-220.

Il sera ensuite facile de préparer les autres bitumes plus durs par addition de brai de désasphaltage, dont le point de ramollissement est de l'ordre de 60°C et la pénétration comprise entre 10 et 20. La proportion de brai ajoutée va limiter la dureté du bitume préparé (plus on augmente la quantité du brai plus le bitume est dur).

IV UTILISATION :

Les bitumes de base servent, soit comme bitumes purs, soit à la fabrication des cat backs (bitumes fluxés, mélange de bitumes 80/100 avec du pétrole lampant).

Les bitumes sont surtout utilisés pour les travaux publics et le bâtiment : revêtement des routes, étanchéité imperméabilisation et isolation.

V PROPRIETES PHYSIQUES DU MELANGE BITUME-TOLUENE :

La charge préparée est un mélange bitume-toluène dans la proportion d'environ 3% en masse de bitume (10g de bitume dans 400 ml de toluène) de façon à obtenir un fluide dans lequel le bitume est complètement dissout.

Les propriétés physiques déterminés du mélange sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 21 : Propriétés physiques du mélange.

| | |
|----------------------|---------|
| Densité | 0.8728 |
| Indice de réfraction | 1.49964 |
| Point d'écoulement | -15°C |

VI CRACKING CATALYTIQUE DU MELANGE BITUME-TOLUENE :

Nous avons choisi les catalyseurs KBACu et KBACo pour effectuer le craquage du mélange car il s'est avéré, d'après les travaux déjà faits, que les catalyseurs imprégnés aux métaux sont plus performants que le catalyseur activé uniquement à l'acide.

Le craquage est réalisé dans l'installation décrite dans chapitre III. Les conditions retenues sont celles données par les études précédentes réalisées au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles.

- Volume de la charge : 20 cc
- V.V.H : 1h-1
- Température du réacteur 500°C

La fraction liquide récupérée a été analysée pour déterminer les différents rendements, ainsi que l'indice de réfraction et la densité, qu'on représente dans le tableau suivant :

Tableau 22 : Résultats du craquage du mélange Bitume-Toluène.

| Catalyseur | R _L | R _C | R _G +pertes | d ₂₀ | n ₂₀ |
|------------|----------------|----------------|------------------------|-----------------|-----------------|
| KBACu | 69.83 | 1.58 | 28.59 | 0.8498 | 1.48502 |
| KBACo | 79.29 | 0.67 | 20.04 | 0.8602 | 1.49268 |

VI.1.1.1 Résultats d'Analyse par CPG-MS :

La chromatographie en phase gazeuse a donné les résultats suivants (voir Tableaux 35-36 en Annexes)

Tableau 23 : Composition et nature chimique du produit.

| Catalyseur | P | O | N | A |
|------------|------|-------|------|-------|
| KBACu | 0.25 | 61.70 | 0.81 | 33.77 |
| KBACo | 5.98 | 45.89 | 6.84 | 37.88 |

Commentaires

Le craquage a été effectué sur les meilleurs catalyseurs.

Les produits de nature oléfiniques sont majoritaires suivi des aromatiques, les paraffines sont présentes en pourcentage très faible ce qui nous amène à dire que les produits obtenus du craquage du mélange bitume-toluène sont issus du bitume car le craquage donne généralement un grand pourcentage en aromatiques (résultat inspiré des travaux déjà fait), donc l'objectif est atteint.

VII CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (C.P.G) :

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physico-chimique de séparation, basée sur la répartition des composants entre deux phase : fixe et mobile, cette dernière traversant en continu la phase stationnaire (phase fixe). Un détecteur analyse en continu la phase mobile à la sortie de la colonne et y révèle la présence de substances différentes du gaz vecteur. De plus, il est relié à un enregistreur qui traduit sous la forme de chromatogramme les informations reçues du détecteur.

Spectrométrie de masse et couplage G.C/ M.S

La spectrométrie de masse a été appliquée la première fois en 1940 à l'analyse des fractions pétrolières à bas point d'ébullition, mais il était difficile de l'utiliser pour identifier les composant de mélange d'une masse moléculaire plus élevée du fait de l'analogie que présentent les spectres de masse de certain hydrocarbures et spécialement ceux des isomères. Le principe de la spectrométrie de masse consiste en une ionisation dissociatives des molécules organiques par choc

électronique, accompagnée de formation d'une série de fragments enregistrables, qui caractérisent les molécules initiales.

De plus en plus on s'oriente vers l'utilisation du couplage chromatographique en phase gazeuse /spectrométrie de masse (C.P.G/M.S). cette méthode donne des résultats autrement plus performants que les méthodes classiques, en effet, l'apport informatique permet de disposer d'une banque de données de plusieurs milliers de spectres de référence, et l'appareil donne par comparaison très rapide les probabilités de ressemblance entre le spectre de référence et celui de l'expérience, et ceci pour chaque pic.

*** Method ***

** GC Parameters **

[Injector]

Temp.(BC) : 260.00

[Oven]

Initial Temp.(BC) : 45.00

Initial Time(min) : 1.00

| Temp. Program | RATE(BC/min) | TEMP(BC) | TIME(min) |
|---------------|--------------|----------|-----------|
| | 0.00 | 70.00 | 4.00 |
| | 15.00 | 260.00 | 15.00 |

Equil. Time(min) : 0.50

[Flow Controller] Split

Carr.Gas Press(kPa) : 14.9

Carr.Gas Press Time(min): 0.00

Press. Program : RATE(kPa/min) PRESS(kPa) TIME(min)

--- No data exists ! ---

Total Flow(ml/min) : 25.00

Split Ratio : 21.00

[Column]

Length(m) : 25.00

Diameter(mm) : 0.25

[Interface]

Temp.(BC) : 260.00

** GC Event Program **

--- No data exists ! ---

** DI Parameters **

--- No data exists ! ---

** Scan Parameters **

[Acquisition]

Detector Volts(kV) : 1.50

Solvent Cut Time(min) : 0.00

Acquisition Time(min) : 0.00 - 36.04

Mass Range : 15.00 - 500.00

Interval(sec) : 0.50

Threshold : 1000

Real Time Monitor

Monitor(TIC and) : Spectrum

TIC Time Scale(min) : 10.00

TIC Intensity Scale : 1000000

MC Intensity Scale : 1000000

Monitoring M/Z*Factor : --- No data exists ! ---

[MS Program]

--- not used ---

** Qualitative Parameters **

[Integration Parameters]

Processing Time : Full

Raw Spectrum : Average

Background Spectrum : No

[Peak Processing Parameters]

Width(sec) : 13.00

Slope(*1000/min) : 10000.00

Drift(*1000/min) : 0.00

T.DBL(min) : 9.00

Smoothing Width(sec) : 0.00

Smoothing Times : 0

Minimum Count : 25000

[Time Program]

--- not used ---

[Multi Ion Chromatogram List]

--- No data exists ! ---

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans le travail que nous avons fait, nous avons pu élaborer des catalyseurs à base de bentonite et kieselguhr de rapport massique (60/40) qui ont permis de convertir une coupes pétrolière lourde de poids moléculaire élevé (bitume-toluène) en fractions légères dont le rendement en essences est appréciables.

Les tests catalytiques effectués avec les molécules sondes nous ont permis de déterminer les meilleurs catalyseurs (KBACo, KBACu). Ces derniers sont utilisés pour le craquage du mélange (bitume-toluène), ce qui a donné un rendement liquide important ainsi qu'un pourcentage élevé d'oléfine.

Une voie de continuation possible, serait d'élaborer d'autres catalyseurs avec le même support (bentonite, kieselguhr) mais avec une composition différente et imprégnés avec d'autres métaux afin d'optimiser la meilleures composition et les meilleurs métaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CLAUDEL B.
la catalyse au laboratoire et dans l'industrie, Edition Masson (1967) Paris.
- [2] Michel BOUDART
cinétique des réactions en catalyse hétérogène, Edition Masson, (1978) Paris.
- [3] J. VILLERMAUX
génie de la réaction chimique et fonctionnement des réacteurs, Edition Lavoisier, (1982), Paris.
- [4] J.E GERMAIN
Catalyse de contact, Technique de l'ingénieur J 1180 et J1182 (1992)
- [5] J.P. WAUKIER
La raffinage du pétrole, Tome 3 : Procédés de transformation. Edition Technip.
- [6] SELMI. E
Etude des catalyseurs à base de bentonite et kieselguhr pour le cracking catalytique de coupes lourdes des pétroles Algériens, thèse de magister (1994)
- [7] D. DECROOCQ
Lcraquage catalytique des coupes lourdes, Edition technip, Paris, (1978).
- [8] A. AZOUZ
cinétique chimique, Edition Berti, Alger, (1991).
- [9] J.E. GERMAIN
Catalyse de contact, Technique de l'ingénieur, J 1180 et J 1182, (1992).
- [10] G. MILLOT
les argiles pour la science, Mens, N° 20 (1979)
- [11] U. HOFFMAN , MENDELL D . WILD
cristal, structure and quellues montmorillonite and holiste, Edition Z. Kris ; 1930
- [12] S. E. HENDRICKS
Lattice structure of clay minerals and some propeties of clays, J. Geol, (1942).
- [13] SIDIBOUMEDIENE , thèse de projet de fin d'études. contribution à l'amélioration des caractérisation d'une bentonite algérienne . (1998).
- [14] H. VAN OLPHEN
An introduction to clay colloïd chemistry, Edition Awilay Interscience, 1977.
- [15] G. SARDAN , G. MILLOT et M.BONIFAS
Sur l'origine des gisements d'argiles bentoniques de Lalla Maghnia (Oran), Bull. serv. Cart. Géol. Algérie, Vol. 5, 213-234 (1954).

- [16] KNICK-OTHMER
Encyclopedia of chemical technology Bentonite, Vol. 3, 2nd Edition(1994).
- [17] C. E. CHITOUR .
Raffinage du pétrole, tome 1, OPU ALGER (1983).
- [18] V. PROSKORIAV A.DRABKINE
La chimie du pétrole et du gaz, Edition Mire Moscou 1983.
- [19] K.E. ROUIBET. Revalorisation des coupes lourdes du pétrole , le craquage catalytique. Thèse de magister, I.N.H.C Boumerdes.
- [20] C. MARCILLY
Evolution au cours de l'évolution du catalyseur industriel de craquage de coupes lourdes,
Revue de l'I.F.P Sep, Oct 1980
- [21] VENUTO (P.B) HABIB (E.T)
Catalysis Rev. Sci . Eng 1978
- [22] EBERLY,Jr, KIMBERLIN et DRUSHEL
Symp A.C.S Atl City 1965
- [23] VOLTZ ,NACE, WEEKMAN
Jr I.E.C , P.R.D 1971.
- [24] C. LACROIX, A.DELUZARCHE , AKIENNEMANN , A. BOYER
Etude de l'alkylation du toluène en éthylbenzène et styrène, Journal de chimie-physique,
1984.
- [25] EDELMAN and FAVEJEC
On the cristal structure of montmorillonite and holisite, Edition Kris, 1930.
- [26] C.E. CHIROUR
Cours de chimie- physique des phénomènes de surface, OPU (1983).
- [27] P. WUITHIER
Raffinage et génie chimique, tome 1, Edition Technip Paris(1972)
- [28] L. OLEVEIRA
Catalytic cracking kinectic models parameter estimation and model evaluation,
Ind. Eng. Chem. VOL. 28 n° 3, 264-271, (1989).
- [28] PERRY and CHILTON
Chemical Engineering Hand Book, Edition Mac GrawHill, New York (1984).
- [29] X. NORMAND
Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole, Edition Technip Paris (1977).
- [30] J. VIDAL
Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimiques , Edition Technip Paris (1974).

[31] N. KERRI

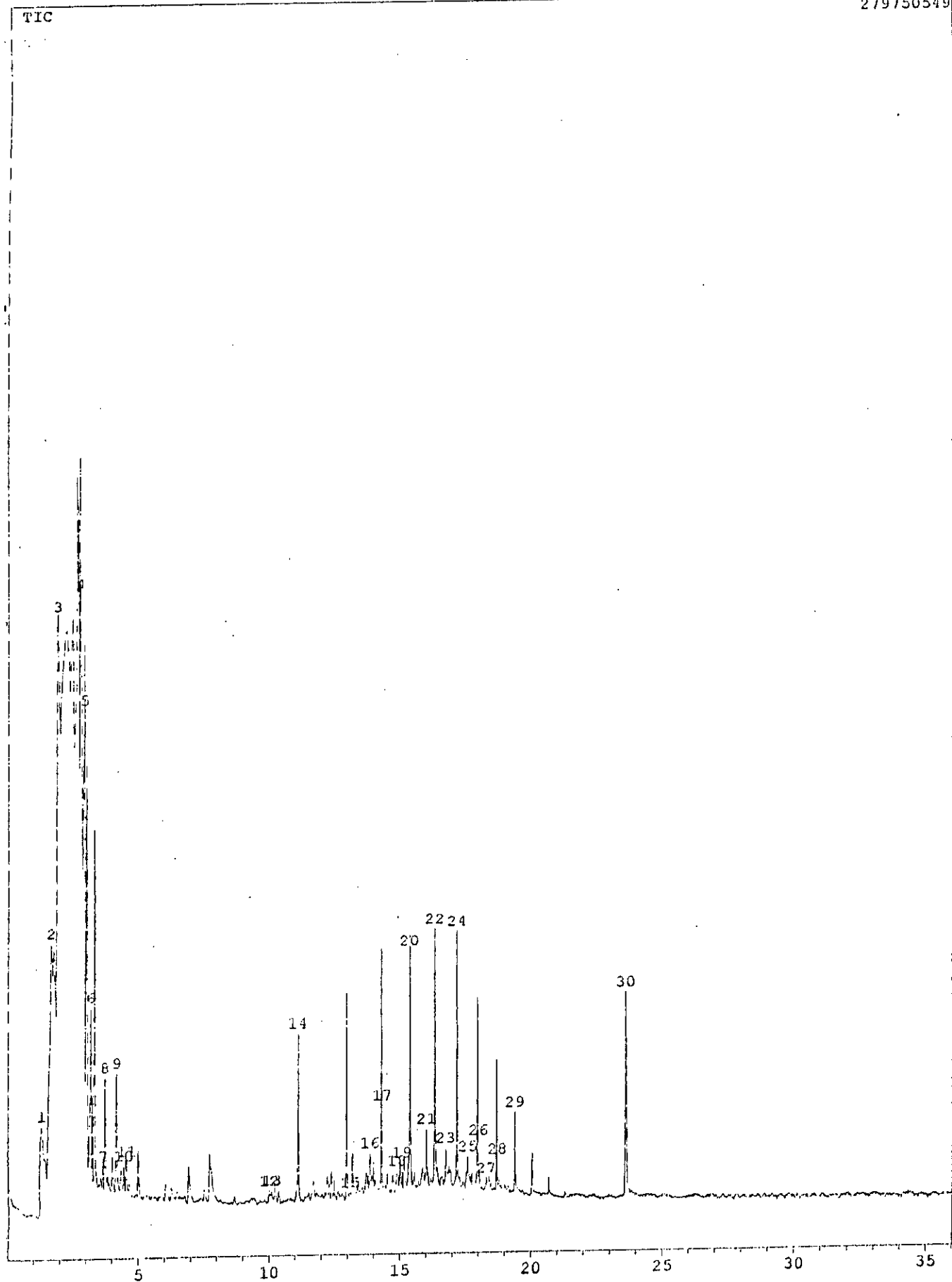
Contribution à l'élaboration de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr appliqués au craquage catalytique du gas-oil, thèse de magister E.N.P (1994).

[32] M. KHELIOUEN

Elaboration de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr. Applications au cracking catalytique des hydrocarbures et du Gas-oil, thèse de projet de fin d'étude E.N.P 1996)

[33] S. LADOUL

Contribution à l'élaboration d'un catalyseur de cracking à base de bentonite et kieselguhr (application au cracking catalytique du gas-oil et du bitume. (1999) .



*** CLASS-5000 *** Report No. = 1 Data : NC7 N1.D14 100/00/0 711:34:1
 Sample : nc7 kba
 ID : hex.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : IAP
 Method File Name : ENS.MET
 Vial No. : 1
 Barcode :

**** Peak Report ****

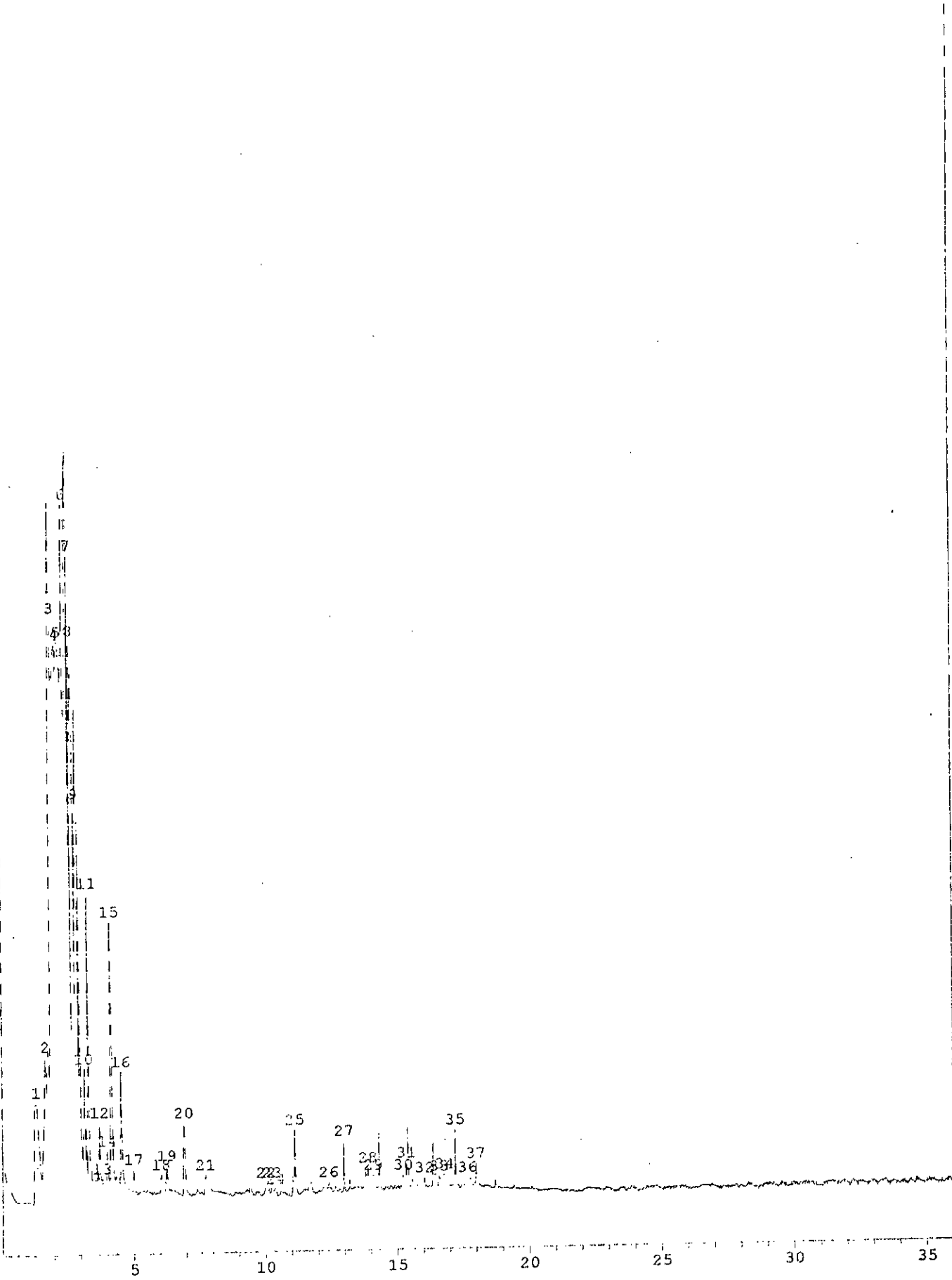
| PKNO | R.Time | I.Time | E.Time | Area | Height | A/H(sec) | MK | %Total | Name |
|------|--------|--------|----------|------------|-----------|----------|----|--------|------|
| 1 | 1.313 | 1.167 | - 1.533 | 261974146 | 19230621 | 13.576 | | 2.17 | |
| 2 | 1.661 | 1.533 | - 1.733 | 546015517 | 59654546 | 9.153 | V | 4.54 | |
| 3 | 1.900 | 1.733 | - 2.767 | 6731141554 | 123694178 | 54.418 | VE | 55.93 | |
| 4 | 2.784 | 2.767 | - 2.867 | 599633362 | 121504946 | 4.935 | VE | 4.98 | |
| 5 | 2.927 | 2.867 | - 3.100 | 904011027 | 96388744 | 9.379 | VE | 7.51 | |
| 6 | 3.177 | 3.100 | - 3.467 | 397774271 | 31511676 | 12.623 | V | 3.30 | |
| 7 | 3.667 | 3.467 | - 3.700 | 72106237 | 8579588 | 8.404 | V | 0.60 | |
| 8 | 3.733 | 3.700 | - 3.933 | 108925523 | 20721928 | 5.257 | V | 0.91 | |
| 9 | 4.167 | 3.933 | - 4.300 | 144910954 | 19647457 | 7.376 | V | 1.20 | |
| 10 | 4.467 | 4.300 | - 4.500 | 50383655 | 6345658 | 7.940 | V | 0.42 | |
| 11 | 4.567 | 4.500 | - 4.867 | 50554575 | 9109208 | 5.550 | V | 0.42 | |
| 12 | 10.000 | 9.933 | - 10.067 | 12792099 | 2230581 | 5.735 | | 0.11 | |
| 13 | 10.100 | 10.067 | - 11.000 | 48648854 | 2726048 | 17.846 | V | 0.40 | |
| 14 | 11.115 | 11.000 | - 11.333 | 103594236 | 31626623 | 3.276 | V | 0.86 | |
| 15 | 13.100 | 12.933 | - 13.833 | 201095457 | 946178 | 212.534 | | 1.67 | |
| 16 | 13.875 | 13.833 | - 14.267 | 95762643 | 7072716 | 13.540 | V | 0.80 | |
| 17 | 14.333 | 14.267 | - 14.400 | 111266986 | 32135185 | 3.462 | V | 0.92 | |
| 18 | 14.900 | 14.400 | - 15.067 | 114550877 | 5429922 | 21.096 | V | 0.95 | |
| 19 | 15.100 | 15.067 | - 15.133 | 18004350 | 6055741 | 2.973 | V | 0.15 | |
| 20 | 15.386 | 15.133 | - 15.500 | 201593696 | 41654890 | 4.840 | V | 1.67 | |
| 21 | 16.016 | 15.500 | - 16.133 | 159168079 | 11938677 | 13.332 | V | 1.32 | |
| 22 | 16.348 | 16.133 | - 16.533 | 204379713 | 45549323 | 4.487 | V | 1.70 | |
| 23 | 16.761 | 16.533 | - 17.067 | 143523346 | 8843912 | 16.228 | V | 1.19 | |
| 24 | 17.200 | 17.067 | - 17.367 | 160057430 | 45839639 | 3.492 | V | 1.33 | |
| 25 | 17.604 | 17.367 | - 17.867 | 100271949 | 6678028 | 15.015 | V | 0.83 | |
| 26 | 18.000 | 17.867 | - 18.200 | 128525796 | 22901711 | 5.612 | V | 1.07 | |
| 27 | 18.318 | 18.200 | - 18.567 | 45804780 | 3508749 | 13.054 | V | 0.38 | |
| 28 | 18.733 | 18.567 | - 18.933 | 87567801 | 15468524 | 5.661 | V | 0.73 | |
| 29 | 19.400 | 18.933 | - 19.800 | 76903054 | 11789360 | 6.523 | V | 0.64 | |
| 30 | 23.618 | 23.400 | - 23.933 | 155526294 | 40654302 | 3.826 | | 1.29 | |

Total 12035568262 100.00

Tableau 24: Principaux produits du craquage catalytique du n-Heptane avec KBA

| N° Pic | Tr (mn) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|----------|--------|------------------------------|----|---------------------------------|-----------------|
| 2 | 1.661 | 4.54 | Hexane | 6 | C ₆ H ₁₄ | P |
| 3 | 1.900 | 55.93 | Pentane, 3-methylene- | 6 | C ₆ H ₁₂ | P |
| 4 | 2.784 | 4.98 | 1,5-heptadien-3-yne | 7 | C ₇ H ₈ | O |
| 5 | 2.927 | 7.51 | Heptane | 7 | C ₇ H ₁₆ | P |
| 6 | 3.177 | 3.30 | 2-octene, (E)- | 8 | C ₈ H ₁₆ | O |
| 7 | 3.667 | 0.60 | 1-heptene, 5-methyl- | 8 | C ₈ H ₁₆ | O |
| 8 | 3.733 | 0.91 | 1-pentene, 3-ethyl-2-methyl- | 8 | C ₈ H ₁₆ | O |
| 9 | 4.167 | 1.20 | Benzene, 1,3-dimethyl- | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 14 | 11.115 | 0.86 | Nonane | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 15 | 13.100 | 1.67 | Decane | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |
| 16 | 13.875 | 0.80 | Decane, 2-methyl- | 11 | C ₁₁ H ₂₄ | P |
| 17 | 14.333 | 0.92 | Dodecane | 12 | C ₁₂ H ₂₆ | P |
| 20 | 15.368 | 1.67 | Tetradecane | 13 | C ₁₃ H ₂₈ | P |
| 22 | 16.348 | 1.70 | Tetradecane | 14 | C ₁₄ H ₃₀ | P |
| 24 | 17.200 | 1.33 | Pentadecane | 15 | C ₁₅ H ₃₂ | P |
| 26 | 18.000 | 1.07 | Hexadecane | 16 | C ₁₆ H ₃₄ | P |
| 29 | 19.400 | 0.64 | Heptadecane | 17 | C ₁₇ H ₃₆ | P |
| 30 | 23.618 | 1.29 | Octane, 3-ethyl- | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |

TIC



*** CLASS-5000 *** Report No. * 1 Data : 00702.D14 100/96/9 6:14:37:1
 Sample : NC7 KBACH
 ID : hca.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : IAP
 Method File Name : EMS.MET
 Vial No. : 1
 Barcode :

**** Peak Report ****

| PKNO | R.Time | T.Time | F.Time | Area | Height | A/H(sec) | MK | Total | Name |
|------|--------|--------|--------|------------|-----------|----------|----|-------|------|
| 1 | 1.307 | 1.217 | 1.517 | 247074372 | 21582200 | 11.485 | | 2.73 | |
| 2 | 1.661 | 1.517 | 1.733 | 251124364 | 30983665 | 8.105 | V | 2.76 | |
| 3 | 1.966 | 1.733 | 2.033 | 1381145134 | 121527669 | 11.365 | VE | 15.19 | |
| 4 | 2.150 | 2.033 | 2.183 | 1047171657 | 119385744 | 8.771 | V | 11.52 | |
| 5 | 2.213 | 2.183 | 2.383 | 1393406912 | 119645047 | 11.646 | V | 15.33 | |
| 6 | 2.433 | 2.383 | 2.483 | 692866022 | 122933813 | 5.636 | VE | 7.62 | |
| 7 | 2.642 | 2.483 | 2.683 | 1199922029 | 115407239 | 10.396 | VE | 13.20 | |
| 8 | 2.780 | 2.683 | 2.817 | 744544490 | 100618877 | 7.400 | V | 8.19 | |
| 9 | 2.829 | 2.817 | 3.050 | 749793719 | 75672622 | 9.908 | V | 8.25 | |
| 10 | 3.144 | 3.050 | 3.267 | 151654249 | 25619134 | 5.920 | V | 1.67 | |
| 11 | 3.300 | 3.267 | 3.467 | 174152450 | 60998772 | 2.855 | V | 1.92 | |
| 12 | 3.708 | 3.467 | 3.767 | 93234650 | 15399944 | 6.054 | V | 1.03 | |
| 13 | 3.800 | 3.767 | 3.933 | 29989715 | 3904974 | 7.680 | V | 0.33 | |
| 14 | 4.001 | 3.933 | 4.100 | 44220175 | 8974528 | 4.927 | V | 0.49 | |
| 15 | 4.157 | 4.100 | 4.417 | 243294179 | 58687149 | 4.146 | V | 2.68 | |
| 16 | 4.537 | 4.417 | 4.850 | 119795571 | 24504896 | 4.889 | V | 1.32 | |
| 17 | 4.998 | 4.850 | 5.167 | 20203824 | 4319662 | 4.696 | V | 0.22 | |
| 18 | 6.046 | 6.000 | 6.200 | 22014749 | 3900790 | 5.644 | | 0.24 | |
| 19 | 6.250 | 6.200 | 6.367 | 18491170 | 5024141 | 3.630 | V | 0.20 | |
| 20 | 6.931 | 6.867 | 7.200 | 66950736 | 15092711 | 4.436 | | 0.74 | |
| 21 | 7.732 | 7.667 | 7.950 | 26423805 | 3720216 | 7.103 | | 0.29 | |
| 22 | 10.021 | 9.950 | 10.183 | 19602042 | 2485773 | 7.886 | | 0.22 | |
| 23 | 10.250 | 10.183 | 10.350 | 15527522 | 2800197 | 5.545 | V | 0.17 | |
| 24 | 10.400 | 10.350 | 10.467 | 6444896 | 1522799 | 4.232 | V | 0.07 | |
| 25 | 11.117 | 10.967 | 11.333 | 57837934 | 12618328 | 4.584 | | 0.64 | |
| 26 | 12.400 | 12.100 | 12.733 | 26671742 | 1922057 | 13.877 | | 0.29 | |
| 27 | 12.983 | 12.733 | 13.067 | 21650157 | 10038656 | 2.157 | V | 0.24 | |
| 28 | 13.889 | 13.783 | 14.000 | 22932651 | 3945914 | 5.812 | | 0.25 | |
| 29 | 14.083 | 14.000 | 14.217 | 13143864 | 2637075 | 4.984 | V | 0.14 | |
| 30 | 15.220 | 15.083 | 15.300 | 18546098 | 2875805 | 6.449 | | 0.20 | |
| 31 | 15.345 | 15.300 | 15.500 | 46830213 | 5395436 | 8.680 | V | 0.52 | |
| 32 | 16.025 | 15.500 | 16.067 | 28797269 | 2107965 | 13.661 | V | 0.32 | |
| 33 | 16.579 | 16.533 | 16.700 | 12991249 | 2172466 | 5.980 | | 0.14 | |
| 34 | 16.783 | 16.700 | 16.900 | 19044670 | 2467687 | 7.718 | V | 0.21 | |
| 35 | 17.195 | 16.900 | 17.350 | 37696959 | 11224310 | 3.359 | V | 0.41 | |
| 36 | 17.644 | 17.550 | 17.833 | 13486143 | 1811510 | 7.445 | | 0.15 | |
| 37 | 17.977 | 17.850 | 18.100 | 12410180 | 4287201 | 2.895 | | 0.14 | |

Total

9091867458

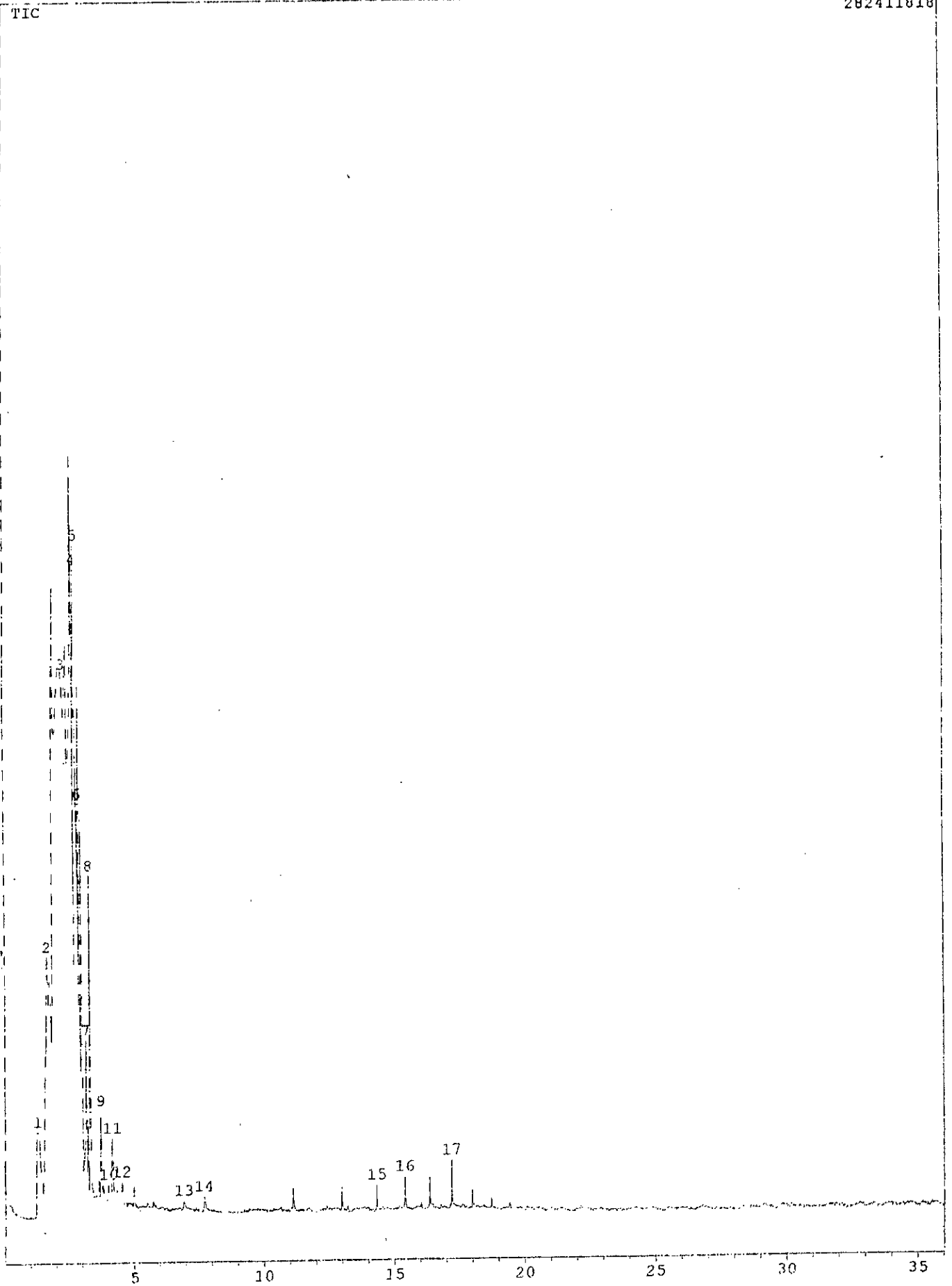
100.00

Tableau 25: Principaux produits du craquage catalytique du n-Heptane avec KBACu

| N° Pic | Tr (mn) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|---------|--------|---------------------------|----|---------------------------------|-----------------|
| 2 | 1.661 | 2.76 | Butane, 2-methyl- | 5 | C ₅ H ₁₂ | P |
| 3 | 1.966 | 15.19 | 3-hexene, (Z)- | 6 | C ₆ H ₁₂ | O |
| 4 | 2.150 | 11.52 | Hexane, 2-methyl | 7 | C ₇ H ₁₆ | P |
| 5 | 2.213 | 15.33 | 2-octene, 4-ethyl-, (E)- | 10 | C ₁₀ H ₂₀ | O |
| 6 | 2.433 | 7.62 | 1-heptene | 7 | C ₇ H ₁₄ | O |
| 7 | 2.642 | 13.20 | 1-hexene, 3-methyl- | 7 | C ₇ H ₁₄ | O |
| 8 | 2.700 | 8.19 | 2-octene | 8 | C ₈ H ₁₆ | O |
| 9 | 2.829 | 8.25 | Heptane | 7 | C ₇ H ₁₆ | P |
| 10 | 3.144 | 1.67 | 4-octene, (E)- | 8 | C ₈ H ₁₆ | O |
| 11 | 3.300 | 1.92 | Hexane, 3-methyl- | 7 | C ₇ H ₁₆ | P |
| 12 | 3.708 | 1.03 | Cyclohexane, ethyl- | 8 | C ₈ H ₁₆ | N |
| 14 | 4.001 | 0.49 | Ethylbenzene | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 15 | 4.157 | 2.68 | m-xylene | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 16 | 4.537 | 1.32 | o-dimethylbenzène | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 20 | 6.931 | 0.74 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 25 | 11.117 | 0.64 | Heptane, 3,4-dimethyl- | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 31 | 15.345 | 0.52 | Naphtalene, 1,7-dimethyl- | 12 | C ₁₂ H ₁₂ | A |
| 35 | 17.195 | 0.41 | Dodecane | 12 | C ₁₂ H ₂₆ | P |

Sample : NC7 KBACo
ID : hex.

282411010



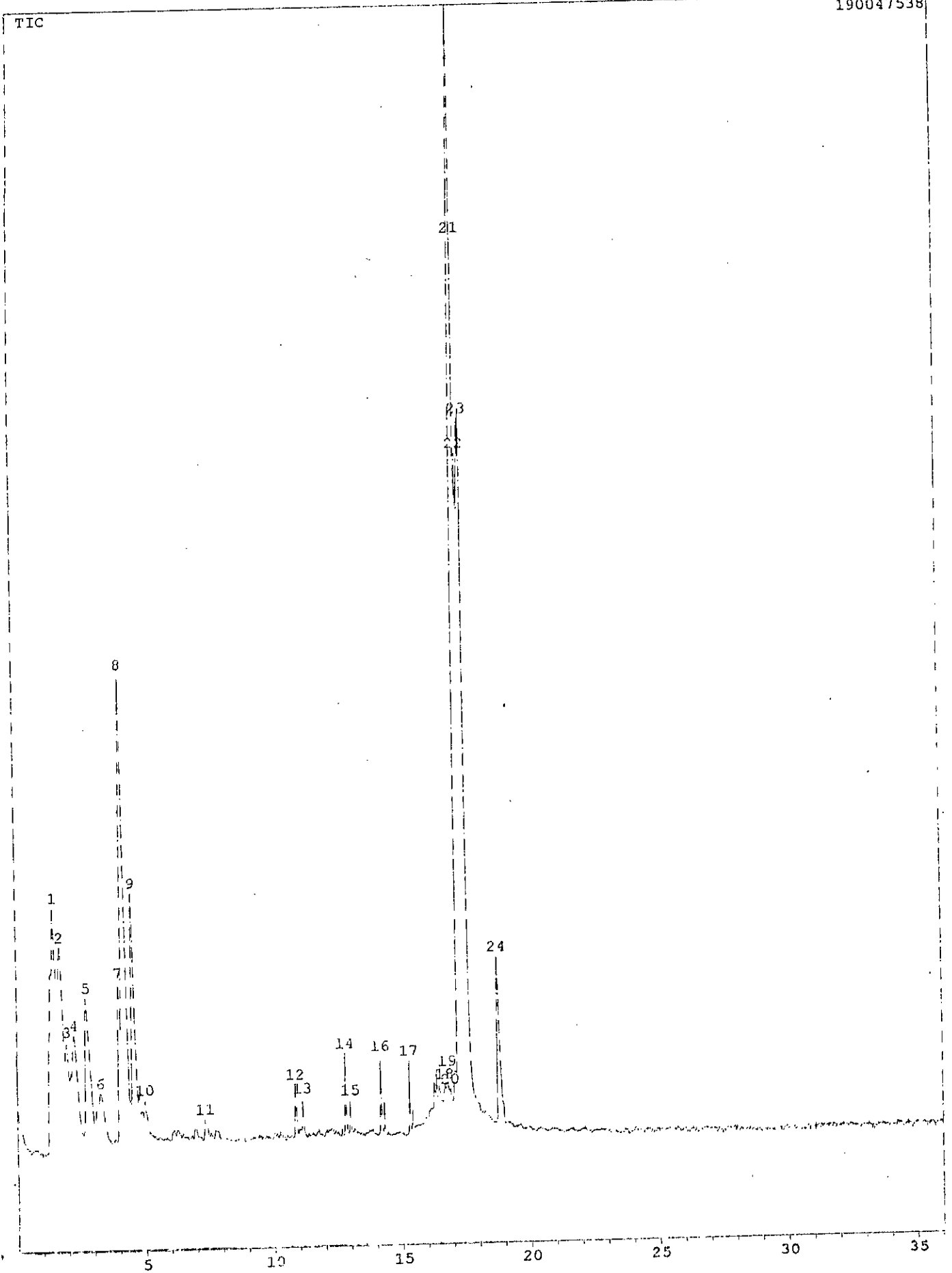
*** CLASS 5000 *** Report No. 1 Data : NC703.D11 100/06/0 089:12:2
 Sample : NC7 KEACO
 ID : hex.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : TAP
 Method File Name : EMS.MET
 Vial No. : 1
 Barcode :

**** Peak Report ****

| PKNO | R.Time | I.Time | E.Time | Area | Height | A/H(sec) | MK | %Total | Name |
|-------|--------|--------|--------|------------|-----------|----------|----|--------|------|
| 1 | 1.264 | 1.167 | 1.500 | 216252600 | 19064122 | 11.343 | | 2.40 | |
| 2 | 1.647 | 1.500 | 1.917 | 1257064078 | 58302667 | 21.561 | VE | 13.93 | |
| 3 | 2.262 | 1.917 | 2.350 | 3056608748 | 121706847 | 25.115 | VE | 33.87 | |
| 4 | 2.674 | 2.350 | 2.717 | 2254944457 | 112569213 | 20.920 | VE | 26.10 | |
| 5 | 2.731 | 2.717 | 2.850 | 762242770 | 121829192 | 6.257 | VE | 8.45 | |
| 6 | 2.856 | 2.850 | 3.067 | 719336187 | 80377685 | 8.949 | V | 7.97 | |
| 7 | 3.155 | 3.067 | 3.200 | 123237037 | 33728558 | 3.654 | V | 1.37 | |
| 8 | 3.298 | 3.200 | 3.500 | 219422973 | 62974897 | 3.484 | V | 2.43 | |
| 9 | 3.709 | 3.500 | 3.950 | 120618471 | 20574254 | 5.834 | V | 1.34 | |
| 10 | 4.017 | 3.950 | 4.100 | 23066719 | 4285915 | 5.382 | V | 0.26 | |
| 11 | 4.150 | 4.100 | 4.283 | 56677445 | 13929823 | 4.069 | V | 0.63 | |
| 12 | 4.533 | 4.283 | 4.617 | 35369405 | 4621009 | 7.654 | V | 0.39 | |
| 13 | 6.921 | 6.817 | 7.083 | 9156222 | 1846400 | 4.959 | | 0.10 | |
| 14 | 7.707 | 7.583 | 7.867 | 13918262 | 3338943 | 4.168 | | 0.15 | |
| 15 | 14.308 | 14.233 | 14.417 | 13716276 | 5786464 | 2.370 | | 0.15 | |
| 16 | 15.394 | 15.317 | 15.500 | 16525084 | 6445788 | 2.564 | | 0.18 | |
| 17 | 17.191 | 17.083 | 17.367 | 26310645 | 8934740 | 2.648 | | 0.29 | |
| Total | | | | 9024467376 | | | | 100.00 | |

Tableau 26: Principaux produits du craquage catalytique du n-Heptane avec KBACo

| N° Pic | Tr (mn) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|---------|--------|-------------------------|----|------------------|-----------------|
| 1 | 1.264 | 2.40 | ethane | 2 | C_2H_6 | P |
| 2 | 1.647 | 13.93 | Butane, 2-methyl- | 5 | C_5H_{12} | P |
| 3 | 2.262 | 33.87 | cyclohexane | 6 | C_6H_{12} | N |
| 4 | 2.674 | 26.10 | 1-heptene | 7 | C_7H_{14} | O |
| 5 | 2.731 | 8.45 | 1-octene | 8 | C_8H_{16} | O |
| 6 | 2.856 | 7.97 | heptane | 7 | C_7H_{16} | P |
| 7 | 3.155 | 1.37 | 2-octene, (Z)- | 8 | C_8H_{16} | O |
| 8 | 3.298 | 2.43 | Hexane, 2,4-dimethyl- | 8 | C_8H_{16} | P |
| 9 | 3.708 | 1.34 | 2-hexene, 2,3-dimethyl- | 8 | C_8H_{16} | O |
| 11 | 4.150 | 0.63 | Benzene, 1,2-dimethyl- | 8 | C_8H_{10} | A |
| 12 | 4.533 | 0.39 | p-xylene | 8 | C_8H_{10} | A |
| 16 | 15.394 | 0.18 | Undecane | 11 | $C_{11}H_{24}$ | P |
| 17 | 17.191 | 0.29 | Dodecane | 12 | $C_{12}H_{26}$ | P |



*** CLASS-5000 *** Report No. = 1 DATA : MRFDC.D08 100/06/0 712:12:1
 Sample : n hexadecane
 ID : hex.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : IAP
 Method File Name : ENS.MET
 Vial No. : 1
 Barcode :

**** Peak Report ****

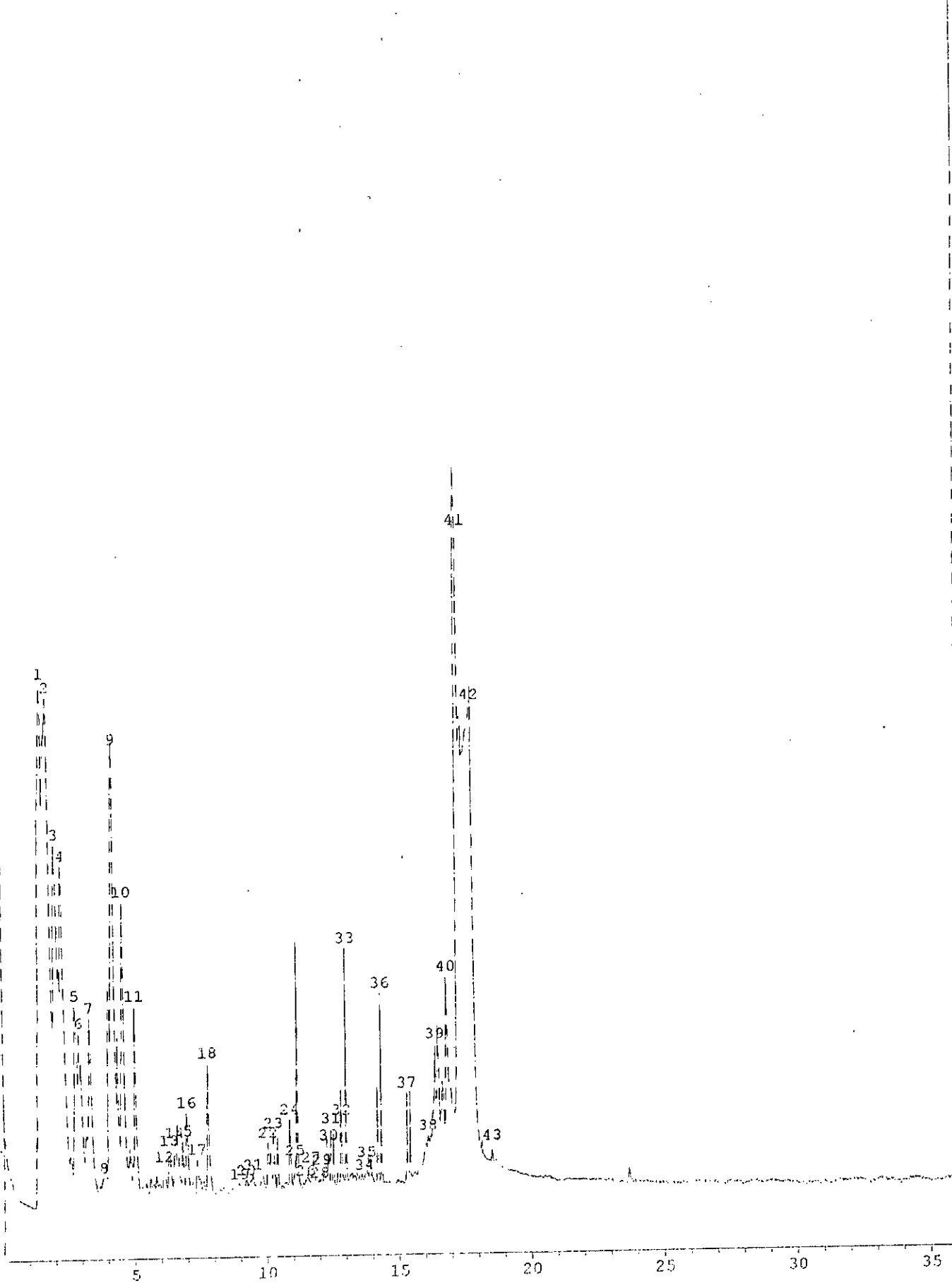
| PKNO | R.Time | T.Time | F.Time | Area | Height | A/H(sec) | MK | %Total | Name |
|------|--------|--------|--------|------------|-----------|----------|----|--------|------|
| 1 | 1.473 | 1.200 | 1.617 | 615407860 | 38012055 | 16.190 | | 2.45 | |
| 2 | 1.720 | 1.617 | 1.900 | 411217315 | 31790449 | 12.939 | V | 6.32 | |
| 3 | 1.959 | 1.900 | 2.083 | 155195980 | 16787440 | 9.245 | V | 2.38 | |
| 4 | 2.247 | 2.083 | 2.583 | 303105612 | 17660529 | 17.163 | V | 4.65 | |
| 5 | 2.724 | 2.583 | 3.033 | 298902318 | 22970290 | 13.013 | V | 4.59 | |
| 6 | 3.254 | 3.033 | 3.683 | 155215055 | 7927877 | 19.578 | V | 2.39 | |
| 7 | 4.000 | 3.683 | 4.083 | 154710796 | 23764192 | 6.510 | | 2.38 | |
| 8 | 4.162 | 4.083 | 4.417 | 706853946 | 68140071 | 10.374 | V | 10.85 | |
| 9 | 4.544 | 4.417 | 4.833 | 340701162 | 37824061 | 9.009 | V | 5.23 | |
| 10 | 5.000 | 4.833 | 5.183 | 50481968 | 5108540 | 11.056 | V | 0.87 | |
| 11 | 7.324 | 7.250 | 7.517 | 23448229 | 3169073 | 7.399 | | 0.36 | |
| 12 | 10.850 | 10.800 | 10.967 | 32215819 | 7702332 | 4.183 | | 0.49 | |
| 13 | 11.123 | 10.967 | 11.300 | 31225759 | 5711522 | 5.590 | V | 0.49 | |
| 14 | 12.735 | 12.733 | 12.933 | 32722929 | 11816786 | 2.769 | | 0.50 | |
| 15 | 12.983 | 12.933 | 13.100 | 13504833 | 4869035 | 2.774 | | 0.21 | |
| 16 | 14.129 | 14.080 | 14.417 | 42829980 | 11330489 | 3.780 | | 0.66 | |
| 17 | 15.202 | 15.217 | 15.367 | 24843046 | 11013287 | 2.256 | | 0.38 | |
| 18 | 16.683 | 16.617 | 16.717 | 11195074 | 2723129 | 4.008 | | 0.17 | |
| 19 | 16.780 | 16.717 | 16.850 | 25574069 | 5007071 | 5.108 | V | 0.39 | |
| 20 | 16.883 | 16.850 | 16.983 | 12751606 | 2070946 | 6.157 | V | 0.20 | |
| 21 | 17.323 | 16.983 | 17.383 | 1362144050 | 113220826 | 12.031 | VF | 29.91 | |
| 22 | 17.405 | 17.383 | 17.450 | 375619118 | 97202222 | 3.975 | V | 5.78 | |
| 23 | 17.523 | 17.450 | 18.133 | 1161469937 | 102505074 | 11.331 | V | 17.83 | |
| 24 | 18.772 | 18.657 | 18.850 | 163769102 | 24621166 | 6.566 | | 2.51 | |

Total 6512945070 100.00

Tableau 27: Principaux produits du craquage catalytique du n-Hexadecane avec KBACu

| N° Pic | Tr (mm) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|---------|--------|---------------------------------|----|---------------------------------|-----------------|
| 1 | 1.473 | 9.45 | 2-pentene, (Z)- | 5 | C ₅ H ₁₀ | O |
| 2 | 1.720 | 6.32 | 3-hexene, (Z)- | 6 | C ₆ H ₁₂ | O |
| 3 | 1.956 | 2.38 | 2-pentene, 3-methyl-, (E)- | 6 | C ₆ H ₁₂ | O |
| 4 | 2.247 | 4.65 | 3-heptene | 7 | C ₇ H ₁₄ | O |
| 5 | 2.724 | 4.59 | Toluene | 7 | C ₇ H ₈ | A |
| 6 | 3.254 | 2.38 | 4-octene, (E)- | 8 | C ₈ H ₁₆ | O |
| 7 | 4.000 | 2.38 | Ethylbenzene | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 8 | 4.162 | 10.85 | Benzene, 1,2- dimethyl- | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 9 | 4.544 | 5.23 | o-xylene | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 10 | 5.000 | 0.87 | Nonane | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 11 | 7.324 | 0.36 | 1-decene | 10 | C ₁₀ H ₂₀ | O |
| 12 | 10.850 | 0.49 | 1-undecene | 11 | C ₁₁ H ₂₂ | O |
| 13 | 11.123 | 0.49 | Octane, 3,5- dimethyl- | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |
| 14 | 12.795 | 0.50 | 2-dodecene, (E)- | 12 | C ₁₂ H ₂₄ | O |
| 15 | 12.983 | 0.21 | Dodecane | 12 | C ₁₂ H ₂₆ | P |
| 16 | 14.183 | 0.66 | 1-tridecene | 13 | C ₁₃ H ₂₆ | O |
| 17 | 15.292 | 0.38 | 3-tetradecene, (Z)- | 14 | C ₁₄ H ₂₈ | O |
| 19 | 16.780 | 0.39 | Dodecane, 3-methyl- | 13 | C ₁₃ H ₂₈ | P |
| 20 | 16.883 | 0.20 | Tetradecane | 14 | C ₁₄ H ₃₀ | P |
| 21 | 17.333 | 20.91 | Tridecane, 2-methyl- | 14 | C ₁₄ H ₃₀ | P |
| 22 | 17.406 | 5.78 | Dodecane, 2,6,11- trimethyl- | 15 | C ₁₅ H ₃₂ | P |
| 23 | 17.533 | 17.83 | Hexadecane | 16 | C ₁₆ H ₃₄ | P |

TIC



Sample : n hexadecane KBACQ
 ID : hex.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : IAP
 Method File Name : ENS.MET
 Vial No. : 1
 Barcode :

**** Peak Report ****

| PKNO | R.Time | I.Time | F.Time | Area | Height | A/H(sec) | MK | %Total | Name |
|------|--------|--------|--------|------------|-----------|----------|----|--------|------|
| 1 | 1.545 | 1.225 | 1.625 | 1472859987 | 106590815 | 13.818 | | 10.07 | |
| 2 | 1.763 | 1.625 | 1.950 | 1533599434 | 103349165 | 14.839 | V | 10.48 | |
| 3 | 2.048 | 1.950 | 2.175 | 780299732 | 71585684 | 10.900 | V | 5.33 | |
| 4 | 2.288 | 2.175 | 2.650 | 853615908 | 69045176 | 12.363 | V | 5.83 | |
| 5 | 2.771 | 2.650 | 2.875 | 341028120 | 39662299 | 8.598 | V | 2.33 | |
| 6 | 2.909 | 2.875 | 3.100 | 308434852 | 34274800 | 8.999 | V | 2.11 | |
| 7 | 3.328 | 3.100 | 3.575 | 401134483 | 35643574 | 11.254 | V | 2.74 | |
| 8 | 3.825 | 3.575 | 3.950 | 83235615 | 4153783 | 20.039 | V | 0.57 | |
| 9 | 4.235 | 3.950 | 4.475 | 1184806774 | 91535751 | 12.944 | V | 8.10 | |
| 10 | 4.599 | 4.475 | 4.875 | 464079802 | 56305672 | 8.242 | V | 3.17 | |
| 11 | 5.041 | 4.875 | 5.200 | 196458255 | 36006460 | 5.456 | V | 1.34 | |
| 12 | 6.096 | 6.025 | 6.225 | 34035033 | 5236298 | 6.500 | | 0.23 | |
| 13 | 6.305 | 6.225 | 6.425 | 57405316 | 8449314 | 6.794 | V | 0.39 | |
| 14 | 6.534 | 6.425 | 6.750 | 121089029 | 10142546 | 11.939 | V | 0.83 | |
| 15 | 6.825 | 6.750 | 6.900 | 51041791 | 10662645 | 4.787 | V | 0.35 | |
| 16 | 6.978 | 6.900 | 7.275 | 92253911 | 15527405 | 5.941 | V | 0.63 | |
| 17 | 7.359 | 7.275 | 7.550 | 47058886 | 6823320 | 6.897 | | 0.32 | |
| 18 | 7.780 | 7.550 | 8.050 | 156730816 | 26053255 | 6.016 | V | 1.07 | |
| 19 | 8.950 | 8.825 | 9.100 | 14077018 | 1895135 | 7.428 | | 0.10 | |
| 20 | 9.200 | 9.100 | 9.350 | 24851164 | 2389634 | 10.400 | V | 0.17 | |
| 21 | 9.461 | 9.350 | 9.625 | 30983324 | 3620137 | 8.559 | V | 0.21 | |
| 22 | 10.038 | 9.625 | 10.100 | 83364985 | 10143667 | 8.218 | V | 0.57 | |
| 23 | 10.250 | 10.100 | 10.500 | 122103967 | 11992399 | 10.182 | V | 0.83 | |
| 24 | 10.863 | 10.625 | 10.975 | 56886559 | 13405739 | 4.243 | | 0.39 | |
| 25 | 11.061 | 10.975 | 11.350 | 162576294 | 5325172 | 30.530 | V | 1.11 | |
| 26 | 11.450 | 11.350 | 11.625 | 22206197 | 1148383 | 19.337 | | 0.15 | |
| 27 | 11.661 | 11.625 | 11.950 | 50507871 | 3781622 | 13.356 | V | 0.35 | |
| 28 | 12.000 | 11.950 | 12.025 | 4457981 | 875145 | 5.094 | V | 0.03 | |
| 29 | 12.061 | 12.025 | 12.125 | 11471544 | 3317242 | 3.458 | V | 0.08 | |
| 30 | 12.327 | 12.125 | 12.375 | 58671261 | 5705235 | 10.284 | V | 0.40 | |
| 31 | 12.410 | 12.375 | 12.600 | 49294678 | 9844809 | 5.007 | V | 0.34 | |
| 32 | 12.825 | 12.600 | 12.950 | 60168411 | 13542925 | 4.443 | | 0.41 | |
| 33 | 13.000 | 12.950 | 13.075 | 98748516 | 41499418 | 2.380 | V | 0.67 | |
| 34 | 13.675 | 13.650 | 13.700 | 2262846 | 912175 | 2.481 | | 0.02 | |
| 35 | 13.750 | 13.700 | 13.850 | 22817133 | 3950651 | 5.776 | V | 0.16 | |
| 36 | 14.314 | 13.850 | 14.500 | 133396046 | 33408869 | 3.993 | V | 0.91 | |
| 37 | 15.300 | 15.175 | 15.800 | 129717384 | 16553250 | 7.836 | | 0.89 | |
| 38 | 16.100 | 15.800 | 16.250 | 180666019 | 9105264 | 19.842 | V | 1.23 | |
| 39 | 16.365 | 16.250 | 16.600 | 394425656 | 26209389 | 15.049 | V | 2.70 | |
| 40 | 16.797 | 16.600 | 17.100 | 593829004 | 40552210 | 14.644 | V | 4.06 | |
| 41 | 17.300 | 17.100 | 17.475 | 1846084759 | 118071605 | 15.635 | VE | 12.62 | |
| 42 | 17.783 | 17.475 | 18.400 | 2264357741 | 95931722 | 23.604 | V | 15.47 | |
| 43 | 18.500 | 18.400 | 18.825 | 35429433 | 4368136 | 8.111 | V | 0.24 | |

Total 14632523532 100.00

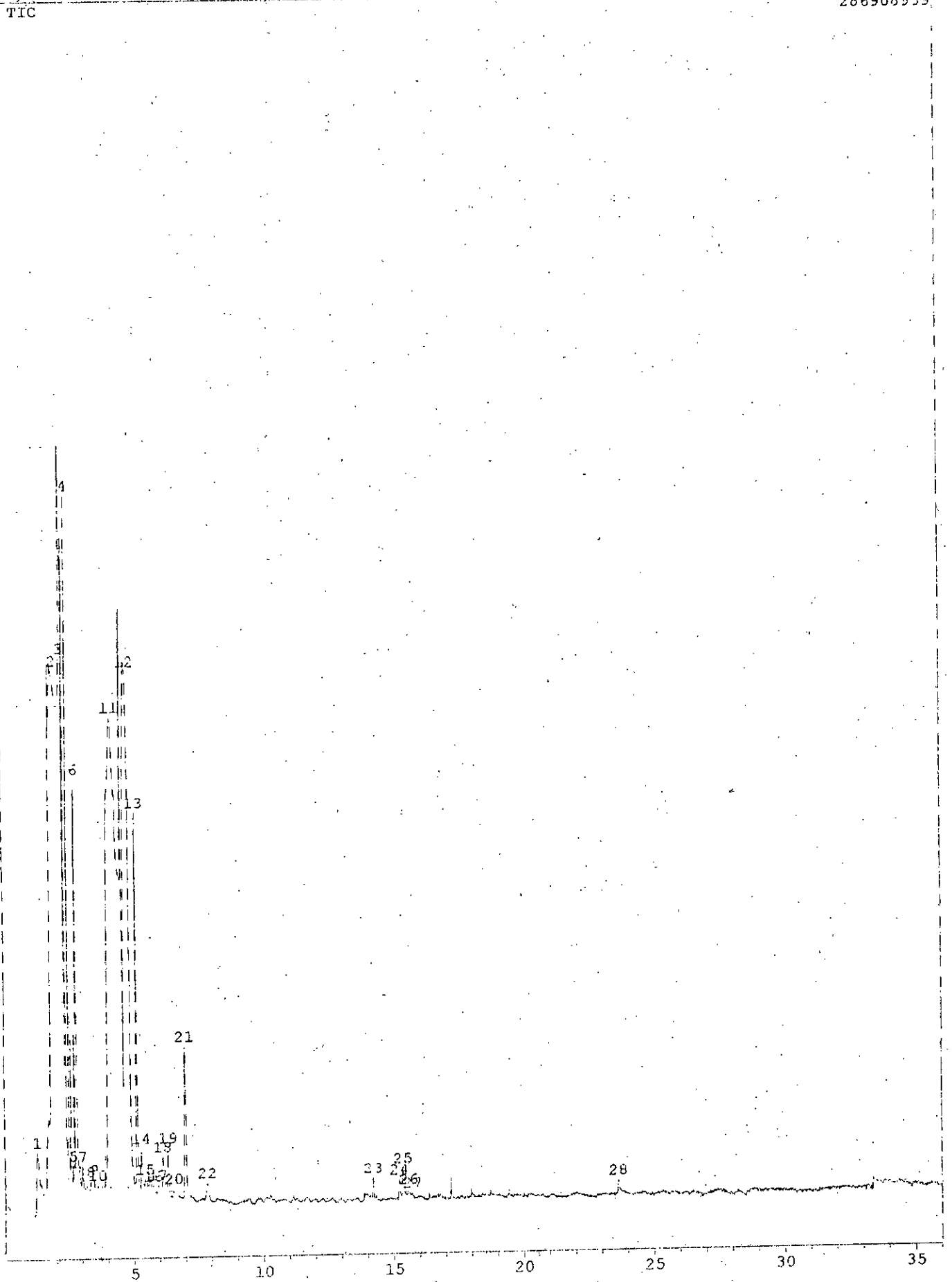
Tableau 28: Principaux produits du craquage catalytique du n-Hexadecane avec KBACo

| N° Pic | Tr (mn) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|----------|--------|------------------------------------|----|---------------------------------|-----------------|
| 1 | 1.545 | 10.07 | 1-Butene, 2-methyl- | 5 | C ₅ H ₁₀ | O |
| 2 | 1.763 | 10.48 | 1-Hexene- | 6 | C ₆ H ₁₂ | O |
| 3 | 2.048 | 5.33 | 1-pentene, 2-methyl- | 6 | C ₆ H ₁₂ | O |
| 4 | 2.288 | 5.83 | 3-heptene, (E) | 7 | C ₇ H ₁₄ | O |
| 5 | 2.771 | 2.33 | Toluene | 7 | C ₇ H ₈ | A |
| 6 | 2.909 | 2.11 | Heptane | 7 | C ₇ H ₁₆ | P |
| 7 | 3.328 | 2.74 | Octane | 8 | C ₈ H ₁₈ | P |
| 8 | 3.825 | 0.57 | Octane, 2-methyl- | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 9 | 4.235 | 8.10 | p-xylene | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 10 | 4.599 | 3.17 | Cyclopentene, 1-ethyl-3-methylene- | 8 | C ₈ H ₁₀ | N |
| 11 | 5.041 | 1.34 | Nonane | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 12 | 6.096 | 0.23 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 13 | 6.305 | 0.39 | Benzene, 1,2,4-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 14 | 6.534 | 0.83 | Nonane, 2-methyl- | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |
| 15 | 6.825 | 0.35 | Decane,3-methyl- | 11 | C ₁₁ H ₂₄ | P |
| 16 | 6.978 | 0.63 | Benzene, (1-methylethyl)- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 17 | 7.359 | 0.32 | 1-decene | 10 | C ₁₀ H ₂₀ | O |
| 18 | 7.780 | 1.07 | Decane | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |
| 22 | 10.038 | 0.57 | Decane, 5-methyl- | 11 | C ₁₁ H ₂₄ | P |
| 23 | 10.250 | 0.83 | Decane, 2-methyl- | 11 | C ₁₁ H ₂₄ | P |
| 24 | 10.863 | 0.39 | 1-undecene | 11 | C ₁₁ H ₂₂ | N |
| 25 | 11.061 | 1.11 | Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl- | 10 | C ₁₀ H ₁₄ | A |
| 30 | 12.367 | 0.40 | Undecane, 4-methyl- | 12 | C ₁₂ H ₂₆ | P |
| 31 | 12.410 | 0.34 | Dodecane | 12 | C ₁₂ H ₂₆ | P |
| 32 | 12.825 | 0.41 | 3-dodecene, (Z)- | 12 | C ₁₂ H ₂₄ | N |
| 33 | 13.000 | 0.67 | Tridecane | 13 | C ₁₃ H ₂₆ | P |
| 36 | 14.314 | 0.91 | Tetradecane | 14 | C ₁₄ H ₃₀ | P |
| 37 | 15.300 | 0.89 | 3-tetradecene, (Z)- | 14 | C ₁₄ H ₂₈ | N |
| 39 | 16.365 | 2.70 | Pentadecane | 15 | C ₁₅ H ₃₂ | P |
| 40 | 16.797 | 4.06 | Dodecane, 2,7,10,-trimethyl- | 15 | C ₁₅ H ₃₂ | P |
| 41 | 17.300 | 12.62 | Tetradecane, 6,9-dimethyl- | 16 | C ₁₆ H ₃₄ | P |
| 42 | 17.783 | 15.47 | Hexadecane | 16 | C ₁₆ H ₃₄ | P |
| 43 | 18.500 | 0.24 | Tridecane, 4,8-dimethyl- | 15 | C ₁₅ H ₃₂ | P |

*** CLARK-0000 *** Report No. = 1 Data : CYCLOH.D15 100/06/0 713:56:2
Sample : cyclohexane Eba
ID : hex.

286908939

TIC



*** CLASS-5000 *** Report No. 1 Data : CYCLOH.D15 100/06/0 113:56:2
 Sample : Cyclohexane Eba
 ID : hex.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : IAP
 Method File Name : ENS.MET
 Vial No. : 1
 Barcode :

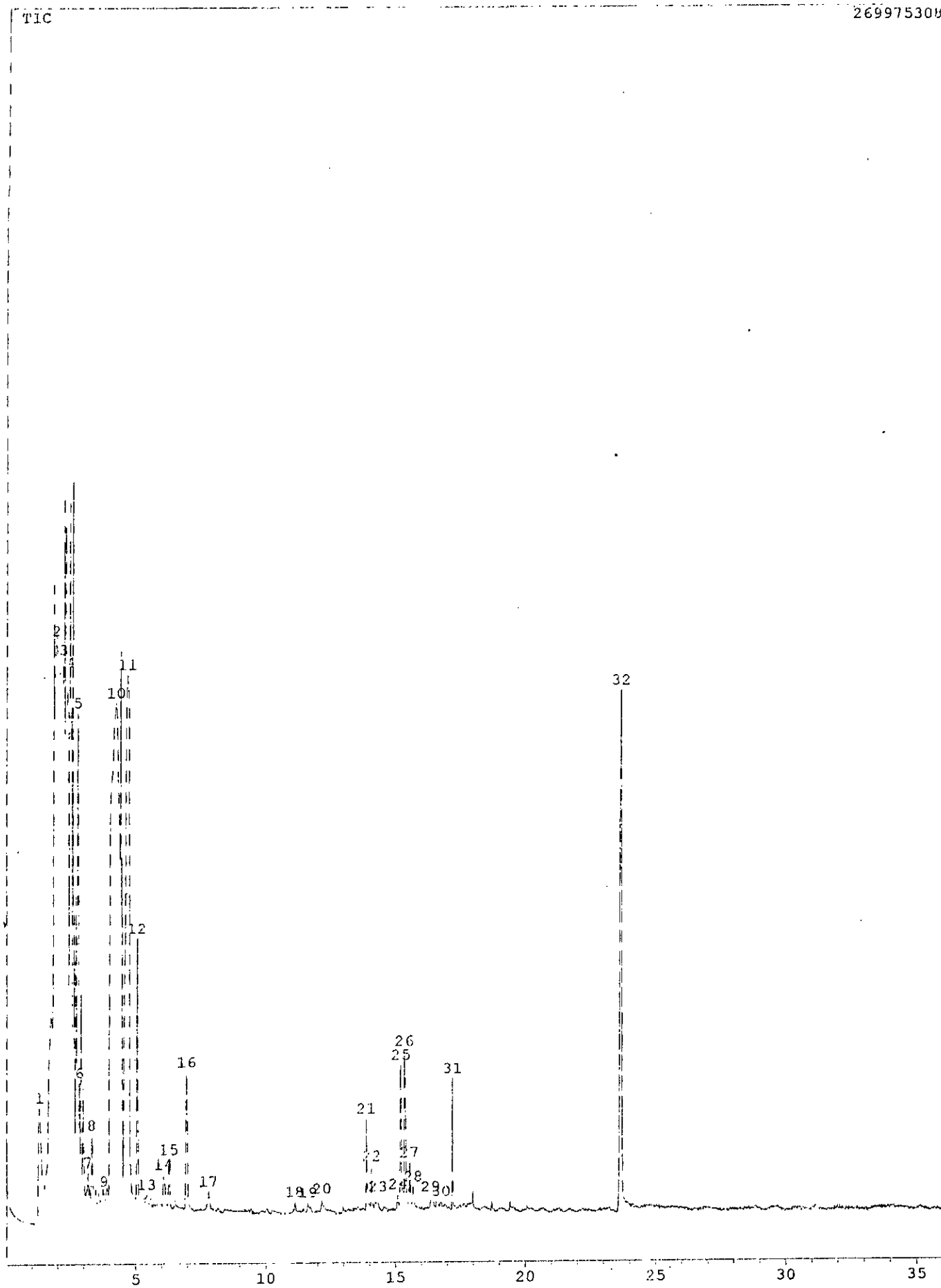
**** Peak Report ****

| PKNO | R.Time | T.Time | F.Time | Area | Height | A/H(sec) | MK | %Total | Name |
|------|--------|--------|----------|------------|-----------|----------|-----|--------|------|
| 1 | 1.278 | 1.133 | - 1.483 | 139154333 | 14581471 | 9.543 | | 1.21 | |
| 2 | 1.983 | 1.483 | - 2.167 | 2826820089 | 124163135 | 22.767 | VE | 24.64 | |
| 3 | 2.267 | 2.167 | - 2.450 | 1509077043 | 123956802 | 12.174 | VE | 13.16 | |
| 4 | 2.500 | 2.450 | - 2.683 | 381425922 | 122294893 | 3.119 | SVE | 3.33 | |
| 5 | 2.643 | 2.633 | - 2.683 | 3891755 | 3009267 | 1.293 | T | 0.03 | |
| 6 | 2.782 | 2.683 | - 2.967 | 396719315 | 92137676 | 4.306 | V | 3.46 | |
| 7 | 3.017 | 2.967 | - 3.093 | 47380033 | 9600398 | 4.935 | V | 0.41 | |
| 8 | 3.333 | 3.083 | - 3.433 | 95478409 | 5223235 | 15.342 | V | 0.83 | |
| 9 | 3.467 | 3.433 | - 3.533 | 26671839 | 6203484 | 4.299 | V | 0.23 | |
| 10 | 3.600 | 3.533 | - 3.717 | 39643945 | 4980446 | 7.960 | V | 0.35 | |
| 11 | 4.208 | 3.717 | - 4.623 | 3521307035 | 112771961 | 31.225 | VE | 30.70 | |
| 12 | 4.800 | 4.633 | - 5.033 | 1675375982 | 121641572 | 13.773 | VE | 14.61 | |
| 13 | 5.126 | 5.033 | - 5.250 | 231369405 | 82324233 | 2.810 | V | 2.02 | |
| 14 | 5.289 | 5.250 | - 5.417 | 56829172 | 11498653 | 4.942 | V | 0.50 | |
| 15 | 5.433 | 5.417 | - 5.550 | 35450899 | 4886803 | 7.254 | V | 0.31 | |
| 16 | 5.750 | 5.550 | - 5.800 | 45090885 | 3190035 | 14.198 | V | 0.39 | |
| 17 | 5.933 | 5.800 | - 6.067 | 29319285 | 3067196 | 9.559 | V | 0.26 | |
| 18 | 6.117 | 6.067 | - 6.267 | 53718830 | 9393567 | 5.719 | V | 0.47 | |
| 19 | 6.317 | 6.267 | - 6.483 | 37060539 | 11040949 | 3.357 | V | 0.32 | |
| 20 | 6.550 | 6.483 | - 6.617 | 5805628 | 1736586 | 3.343 | | 0.05 | |
| 21 | 6.994 | 6.917 | - 7.417 | 144468305 | 34285468 | 4.214 | | 1.26 | |
| 22 | 7.832 | 7.700 | - 7.983 | 24828087 | 4044270 | 6.139 | | 0.22 | |
| 23 | 14.206 | 13.767 | - 14.400 | 44518602 | 5060245 | 8.799 | | 0.39 | |
| 24 | 15.208 | 15.167 | - 15.300 | 19594042 | 4853882 | 4.037 | | 0.17 | |
| 25 | 15.350 | 15.300 | - 15.500 | 41999584 | 7159275 | 5.866 | V | 0.37 | |
| 26 | 15.567 | 15.500 | - 15.650 | 14974936 | 2331493 | 6.423 | V | 0.13 | |
| 27 | 15.717 | 15.650 | - 15.817 | 7702030 | 1308498 | 5.892 | V | 0.07 | |
| 28 | 23.636 | 23.517 | - 23.750 | 15000062 | 2997011 | 5.005 | | 0.13 | |

 Total 11470892988 100.00

Tableau 29: Principaux produits du craquage catalytique du Cyclohexane avec KBA

| N° Pic | Tr (min) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|-----------|--------|--------------------------------|----|---------------------------------|-----------------|
| 2 | 1.983 | 24.64 | cyclohexane | 6 | C ₆ H ₁₂ | N |
| 3 | 2.267 | 13.16 | Butane, 2,2-dimethyl- | 6 | C ₆ H ₁₄ | P |
| 4 | 2.500 | 3.33 | 2-heptene, (E)- | 7 | C ₇ H ₁₄ | O |
| 6 | 2.782 | 3.46 | 1,5-heptadien-3-yne | 7 | C ₇ H ₈ | O |
| 7 | 3.017 | 0.41 | 1-nonyne | 9 | C ₉ H ₁₆ | O |
| 8 | 3.333 | 0.83 | Hexane, 2,4-dimethyl- | 8 | C ₈ H ₁₈ | P |
| 11 | 4.208 | 30.70 | 1,7-octadiyne | 8 | C ₈ H ₁₀ | O |
| 12 | 4.800 | 14.61 | Benzene, 1,3-dimethyl- | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 13 | 5.126 | 2.02 | hexane | 6 | C ₆ H ₁₄ | P |
| 14 | 5.289 | 0.50 | Benzene, (1-methylethyl)- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 15 | 5.433 | 0.31 | Heptane, 3-ethyl-2-methyl- | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |
| 18 | 6.117 | 0.47 | 1,2,4-trimethylbenzene | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 19 | 6.317 | 0.32 | Benzene, 1,2,4-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 21 | 6.994 | 1.26 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 23 | 14.206 | 0.39 | Cyclohexane, (1-methylcethyl)- | 9 | C ₉ H ₁₈ | N |
| 25 | 15.350 | 0.37 | Naphtalene, 1,5-dimethyl- | 12 | C ₁₂ H ₁₂ | A |



*** CLASS-5000 *** Report No. 4 I Data : CYCLOHEX5.D14 100/0670 710:24:0
 Sample : cyclohexane khacu
 ID : hex.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : IAP
 Method File Name : EWS.MBT
 Vial No. : 1
 Barcode :

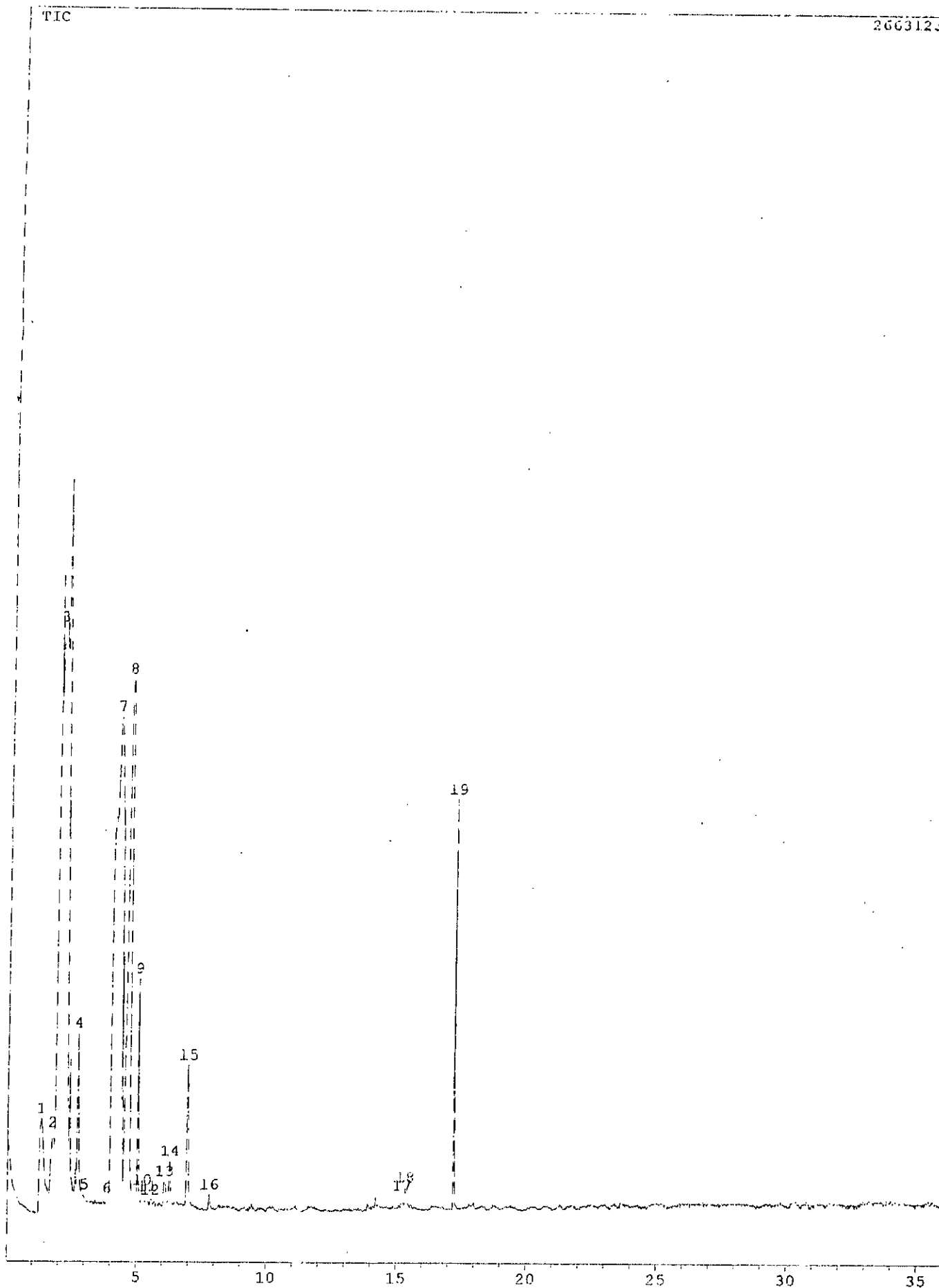
**** Peak Report ****

| PKNO | R.Time | I.Time | F.Time | Area | Height | A/H(sec) | MW | Total | Name |
|------|--------|--------|--------|------------|-----------|----------|----|-------|------|
| 1 | 1.283 | 1.167 | 1.500 | 228494078 | 24170794 | 9.453 | | 1.85 | |
| 2 | 1.927 | 1.500 | 2.167 | 2979482737 | 124216445 | 23.986 | VE | 24.15 | |
| 3 | 2.200 | 2.167 | 2.317 | 1044440590 | 119693650 | 9.726 | VE | 8.47 | |
| 4 | 2.499 | 2.317 | 2.667 | 1820742384 | 111870410 | 16.275 | VE | 14.70 | |
| 5 | 2.772 | 2.683 | 2.817 | 436516233 | 108533295 | 4.022 | V | 3.54 | |
| 6 | 2.835 | 2.817 | 3.067 | 279404277 | 24950878 | 11.198 | V | 2.27 | |
| 7 | 3.160 | 3.067 | 3.283 | 64569713 | 8676990 | 7.441 | V | 0.52 | |
| 8 | 3.311 | 3.283 | 3.532 | 78971920 | 16171086 | 4.884 | V | 0.64 | |
| 9 | 3.767 | 3.533 | 3.850 | 60355039 | 4517947 | 13.359 | V | 0.49 | |
| 10 | 4.257 | 3.850 | 4.517 | 2727954827 | 109465040 | 24.921 | V | 22.11 | |
| 11 | 4.700 | 4.517 | 4.950 | 1200534271 | 114798445 | 10.527 | V | 9.90 | |
| 12 | 5.061 | 4.950 | 5.167 | 135994474 | 54708024 | 2.486 | V | 1.10 | |
| 13 | 5.428 | 5.167 | 5.533 | 24157015 | 2228047 | 10.842 | V | 0.20 | |
| 14 | 6.074 | 6.033 | 6.217 | 31356828 | 6507946 | 4.818 | | 0.25 | |
| 15 | 6.277 | 6.233 | 6.417 | 29307994 | 9776757 | 2.999 | | 0.24 | |
| 16 | 6.963 | 6.850 | 7.150 | 107024551 | 28074871 | 3.812 | | 0.87 | |
| 17 | 7.806 | 7.633 | 7.950 | 20416201 | 3801874 | 5.370 | | 0.17 | |
| 18 | 11.114 | 10.983 | 11.250 | 9764194 | 2209722 | 4.419 | | 0.08 | |
| 19 | 11.617 | 11.550 | 12.050 | 13990639 | 1990196 | 7.370 | | 0.11 | |
| 20 | 12.150 | 12.050 | 12.383 | 16978850 | 3814140 | 6.033 | | 0.14 | |
| 21 | 13.873 | 13.833 | 13.983 | 58200224 | 18350600 | 3.009 | | 0.45 | |
| 22 | 14.067 | 13.983 | 14.167 | 32585130 | 9328951 | 3.493 | V | 0.26 | |
| 23 | 14.317 | 14.167 | 14.467 | 23436716 | 2735085 | 8.569 | V | 0.19 | |
| 24 | 15.083 | 14.967 | 15.150 | 14695312 | 3501827 | 4.196 | | 0.12 | |
| 25 | 15.202 | 15.150 | 15.300 | 102952087 | 29580245 | 3.480 | V | 0.83 | |
| 26 | 15.346 | 15.300 | 15.483 | 145010013 | 33702661 | 4.303 | V | 1.18 | |
| 27 | 15.541 | 15.483 | 15.650 | 38774649 | 10073382 | 3.849 | V | 0.31 | |
| 28 | 15.683 | 15.650 | 15.800 | 15751801 | 4704219 | 3.348 | V | 0.13 | |
| 29 | 16.343 | 16.283 | 16.517 | 16772073 | 2526545 | 6.638 | | 0.14 | |
| 30 | 16.750 | 16.517 | 16.833 | 13656238 | 1354748 | 10.080 | V | 0.11 | |
| 31 | 17.189 | 17.133 | 17.350 | 52461601 | 25014310 | 2.097 | | 0.43 | |
| 32 | 23.608 | 23.533 | 23.850 | 505945947 | 109516794 | 4.620 | | 4.10 | |

Total 12335690673 100.00

Tableau 30: Principaux produits du craquage catalytique du Cyclohexane avec KBACu

| N° Pic | Tr (mn) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|----------|--------|----------------------------|----|---------------------------------|-----------------|
| 2 | 1.927 | 24.15 | cyclohexane | 6 | C ₆ H ₁₂ | N |
| 3 | 2.200 | 8.47 | Cyclopropane, butyl- | 7 | C ₇ H ₁₄ | N |
| 4 | 2.499 | 14.76 | 2-pentene, 3,4-dimethyl- | 7 | C ₇ H ₁₄ | O |
| 5 | 2.772 | 3.54 | 1,5heptadien-3-yne | 7 | C ₇ H ₈ | O |
| 6 | 2.835 | 2.27 | Pentane, 3-ethyl-2-methyl- | 8 | C ₈ H ₁₈ | P |
| 7 | 3.160 | 0.52 | 2-octene, (Z)- | 8 | C ₈ H ₁₆ | O |
| 8 | 3.311 | 0.64 | octane | 8 | C ₈ H ₁₈ | P |
| 10 | 4.257 | 22.11 | Benzene, 1,2-dimethyl- | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 11 | 4.700 | 9.80 | 1,7-octadiyne | 8 | C ₈ H ₁₀ | O |
| 12 | 5.061 | 1.10 | Hexane, 2,4-dimethyl- | 8 | C ₈ H ₁₈ | P |
| 16 | 6.963 | 0.87 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 17 | 7.806 | 0.17 | Benzene, 1,2,4-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 21 | 13.873 | 0.45 | Naphtalene, 1-methyl- | 11 | C ₁₁ H ₁₀ | A |
| 25 | 15.202 | 0.83 | Naphtalene, 1,3-dimethyl- | 12 | C ₁₂ H ₁₂ | A |
| 26 | 15.346 | 1.18 | Naphtalene, 1,8-dimethyl- | 12 | C ₁₂ H ₁₂ | A |
| 27 | 15.541 | 0.31 | Naphtalene, 1,5-dimethyl- | 12 | C ₁₂ H ₁₂ | A |
| 31 | 17.189 | 0.43 | dodecane | 12 | C ₁₂ H ₂₆ | P |
| 32 | 23.668 | 4.10 | Octane, 3-ethyl- | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |



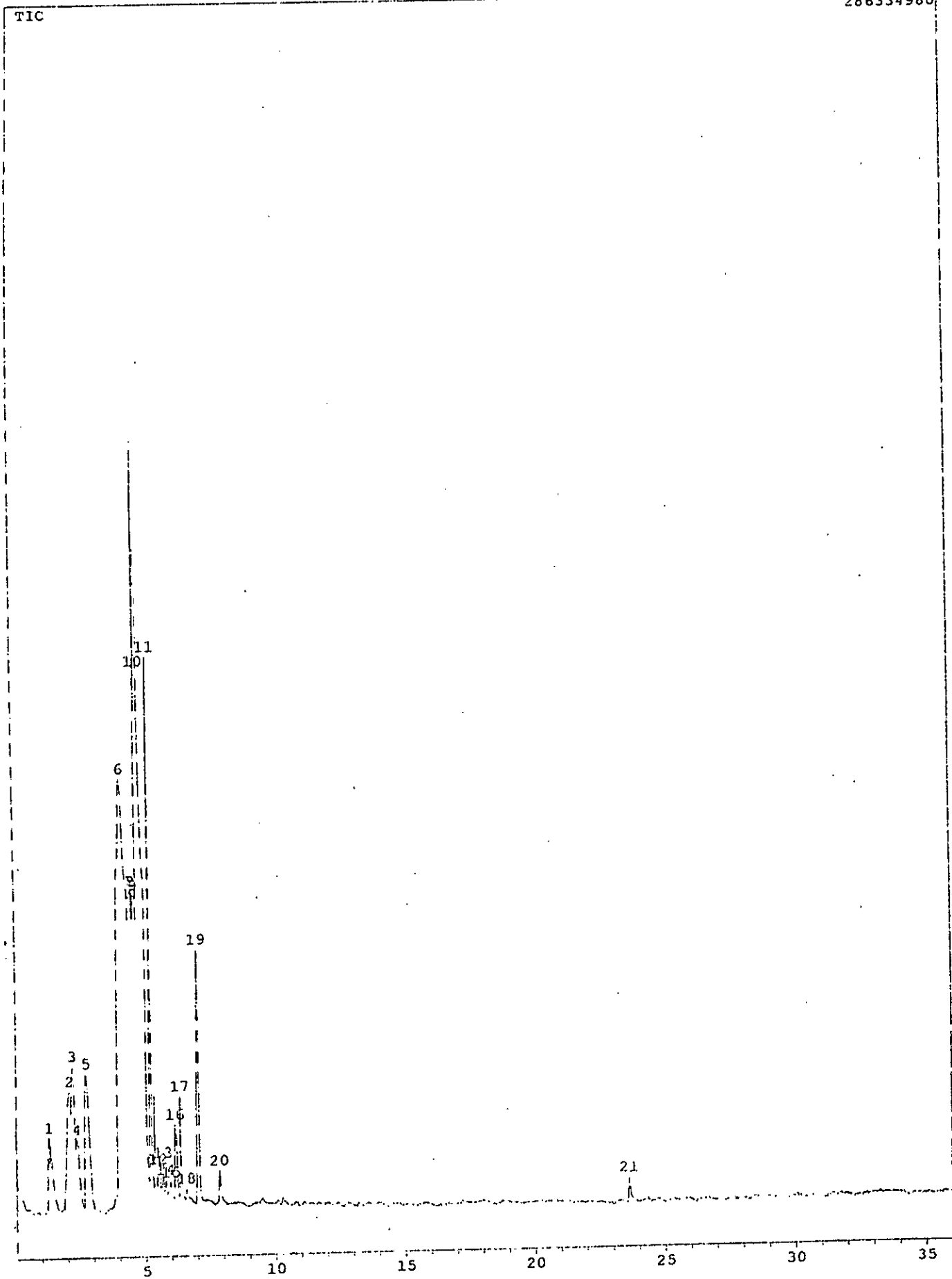
Sample : CYCLOHEXANE BRAC
 ID : hex.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : IAP
 Method File Name : ENS.MET
 Vial No. : 1
 Barcode :

**** Peak Report ****

| PKNO | R.Time | I.Time | E.Time | Area | Height | A/H(sec) | MK | %Total | Name |
|-------|--------|--------|--------|------------|-----------|----------|----|--------|------|
| 1 | 1.310 | 1.167 | 1.617 | 346746631 | 19654251 | 12.554 | | 3.26 | |
| 2 | 1.750 | 1.617 | 1.817 | 139124938 | 16238760 | 8.567 | V | 1.84 | |
| 3 | 1.950 | 1.817 | 2.600 | 3127882950 | 123181665 | 25.392 | VE | 41.39 | |
| 4 | 2.717 | 2.600 | 2.950 | 170495648 | 34435912 | 4.951 | V | 2.26 | |
| 5 | 2.967 | 2.950 | 3.117 | 6782319 | 1820866 | 3.708 | V | 0.09 | |
| 6 | 3.850 | 3.767 | 3.933 | 8849949 | 1258718 | 7.030 | | 0.12 | |
| 7 | 4.226 | 3.933 | 4.467 | 2279549714 | 103698295 | 21.983 | V | 30.16 | |
| 8 | 4.670 | 4.467 | 4.950 | 1012850062 | 111424670 | 9.090 | V | 13.40 | |
| 9 | 5.029 | 4.950 | 5.150 | 108616674 | 43193917 | 2.515 | V | 1.44 | |
| 10 | 5.217 | 5.150 | 5.233 | 17246450 | 3217397 | 5.360 | V | 0.23 | |
| 11 | 5.406 | 5.333 | 5.483 | 9978083 | 2051624 | 4.864 | V | 0.13 | |
| 12 | 5.533 | 5.483 | 6.000 | 17107441 | 1215843 | 14.070 | V | 0.23 | |
| 13 | 6.063 | 6.000 | 6.217 | 32739507 | 5205088 | 6.290 | | 0.43 | |
| 14 | 6.267 | 6.217 | 6.400 | 33886894 | 8256727 | 3.661 | V | 0.45 | |
| 15 | 6.948 | 6.833 | 7.167 | 117098492 | 28431966 | 4.119 | | 1.55 | |
| 16 | 7.799 | 7.717 | 7.917 | 14635208 | 2941174 | 4.976 | | 0.19 | |
| 17 | 15.221 | 15.167 | 15.317 | 11046833 | 2517366 | 4.388 | | 0.15 | |
| 18 | 15.350 | 15.317 | 15.517 | 18276554 | 3776706 | 4.839 | V | 0.24 | |
| 19 | 17.205 | 17.133 | 17.367 | 184489752 | 82910607 | 2.225 | | 2.44 | |
| Total | | | | 7557372108 | | | | 100.00 | |

Tableau 31: Principaux produits du craquage catalytique du Cyclohexane avec KBACo

| N° Pic | Tr (mn) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|---------|--------|----------------------------|----|---------------------------------|-----------------|
| 1 | 1.310 | 3.26 | Ethane | 2 | C ₂ H ₆ | P |
| 2 | 1.750 | 1.84 | 1,3-hexadiene, c et t | 6 | C ₆ H ₁₀ | O |
| 3 | 1.950 | 41.39 | Cyclohexane | 6 | C ₆ H ₁₂ | N |
| 4 | 2.717 | 2.26 | Toluene | 7 | C ₇ H ₈ | A |
| 7 | 4.226 | 30.16 | Benzene, 1,2-dimethyl- | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 8 | 4.670 | 13.40 | 1,7-octadiyne | 8 | C ₈ H ₁₀ | O |
| 9 | 5.029 | 1.44 | Hexane, 2,4-dimethyl- | 8 | C ₈ H ₁₈ | P |
| 13 | 6.063 | 0.43 | Benzene, 1-ethyl-2-methyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 15 | 6.948 | 1.55 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 18 | 15.350 | 0.24 | Naphtalene, 1,8-dimethyl- | 12 | C ₁₂ H ₁₂ | A |
| 19 | 17.205 | 2.44 | Decane, 2-methyl- | 11 | C ₁₁ H ₂₄ | P |



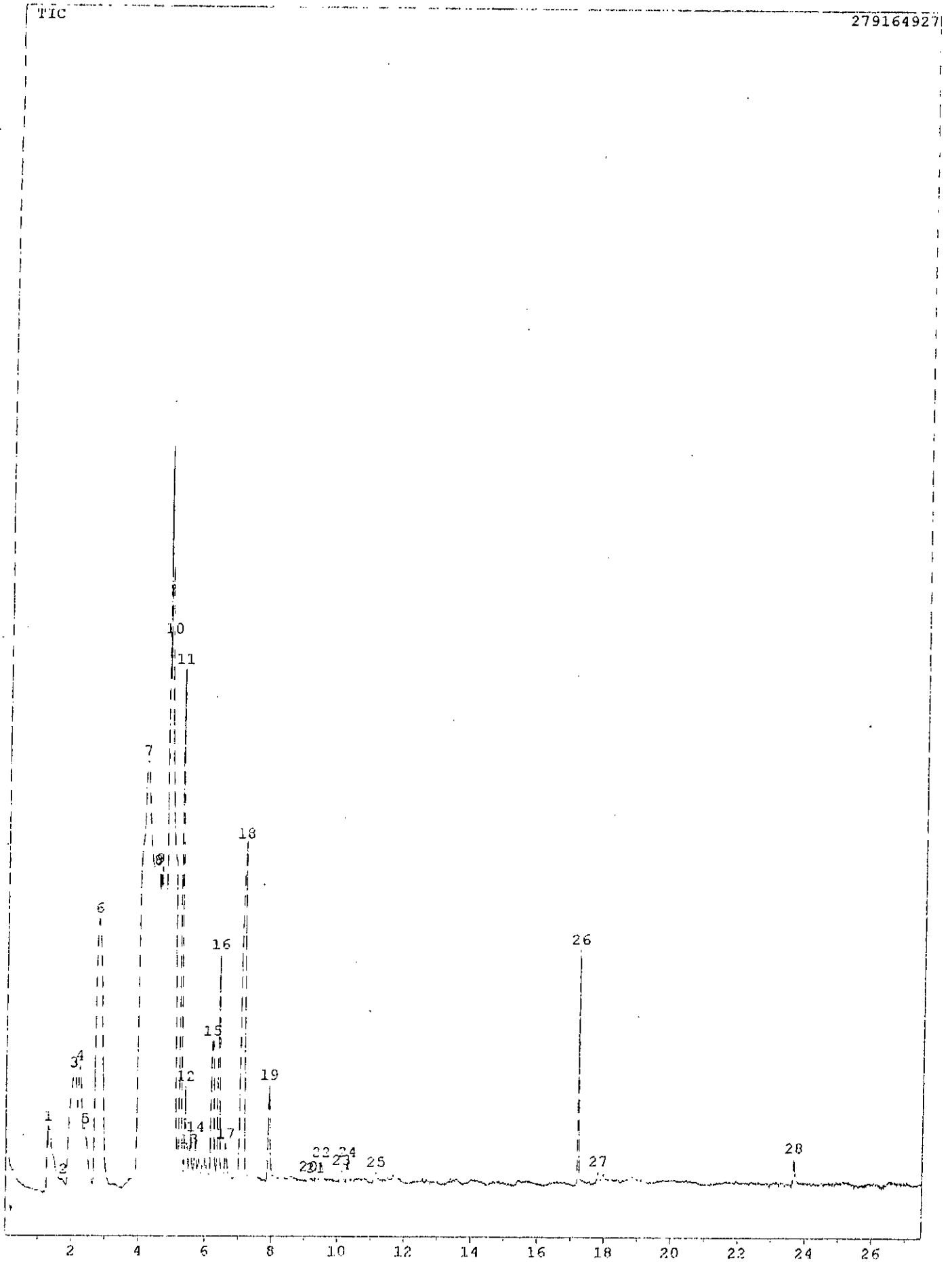
*** CLASS-5000 *** Report No. - 1 Data : XYLENE07.D14 100/06/0 713-07:1
 Sample : xylene Eba
 ID : hex.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : IAP
 Method File Name : ENS.MET
 Vial No. : 1
 Barcode :

**** Peak Report ****

| PKNO | R.Time | I.Time | F.Time | Area | Height | A/H(sec) | MK | %Total | Name |
|-------|--------|--------|--------|------------|-----------|----------|----|--------|------|
| 1 | 1.274 | 1.167 | 1.667 | 197398708 | 17795858 | 11.092 | | 2.44 | |
| 2 | 2.083 | 1.667 | 2.150 | 326099388 | 27867552 | 11.702 | V | 4.02 | |
| 3 | 2.208 | 2.150 | 2.317 | 260390618 | 32971055 | 7.890 | V | 3.21 | |
| 4 | 2.361 | 2.317 | 2.633 | 162413843 | 16990392 | 9.559 | V | 2.00 | |
| 5 | 2.731 | 2.633 | 3.117 | 366787008 | 31568591 | 11.619 | V | 4.53 | |
| 6 | 4.160 | 3.667 | 4.467 | 2584592986 | 98336858 | 26.283 | | 31.89 | |
| 7 | 4.550 | 4.467 | 4.567 | 420744657 | 72779628 | 5.781 | V | 5.19 | |
| 8 | 4.583 | 4.567 | 4.600 | 135223919 | 69433401 | 1.948 | V | 1.67 | |
| 9 | 4.644 | 4.600 | 4.733 | 543397273 | 71641077 | 7.585 | V | 6.71 | |
| 10 | 4.784 | 4.733 | 5.150 | 1995206419 | 122510132 | 16.286 | VE | 24.62 | |
| 11 | 5.222 | 5.150 | 5.483 | 442400627 | 122006891 | 3.626 | VE | 5.46 | |
| 12 | 5.500 | 5.483 | 5.617 | 49321100 | 8129577 | 6.067 | V | 0.61 | |
| 13 | 5.683 | 5.617 | 5.733 | 37328367 | 8736384 | 4.273 | V | 0.46 | |
| 14 | 5.783 | 5.733 | 5.833 | 22025095 | 5357003 | 4.111 | V | 0.27 | |
| 15 | 5.983 | 5.833 | 6.117 | 44566730 | 4824776 | 9.237 | V | 0.55 | |
| 16 | 6.157 | 6.117 | 6.300 | 98074896 | 17115612 | 5.730 | V | 1.21 | |
| 17 | 6.355 | 6.300 | 6.533 | 83256398 | 23792211 | 3.499 | V | 1.03 | |
| 18 | 6.583 | 6.533 | 6.717 | 18019758 | 3119522 | 5.776 | V | 0.22 | |
| 19 | 7.052 | 6.717 | 7.250 | 247159191 | 56086804 | 4.407 | V | 3.05 | |
| 20 | 7.859 | 7.717 | 8.133 | 41965108 | 7839029 | 5.353 | | 0.52 | |
| 21 | 23.612 | 23.533 | 23.833 | 27615577 | 5781339 | 4.777 | | 0.34 | |
| Total | | | | 8103987656 | | | | 100.00 | |

Tableau 32: Principaux produits du craquage catalytique des Xylènes avec KBA

| N° Pic | Tr (mn) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|----------|--------|------------------------------------|----|---------------------------------|-----------------|
| 2 | 2.083 | 4.02 | heptane | 7 | C ₇ H ₁₆ | P |
| 3 | 2.208 | 3.21 | Hexane, 3-methyl- | 7 | C ₇ H ₁₆ | P |
| 4 | 2.361 | 2.00 | 1-octene | 8 | C ₈ H ₁₆ | O |
| 5 | 2.731 | 4.53 | toluene | 7 | C ₇ H ₈ | A |
| 6 | 4.160 | 31.89 | p-xylenc | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 7 | 4.550 | 5.19 | Benzene, (1,3-dimethyl-3-butenyl)- | 12 | C ₁₂ H ₁₆ | A |
| 10 | 4.784 | 24.62 | 1-octene | 8 | C ₈ H ₁₆ | O |
| 11 | 5.222 | 5.46 | nonane | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 12 | 5.500 | 0.61 | Heptane, 2,5-dimethyl- | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 13 | 5.683 | 0.46 | Octane, 2,5-dimethyl- | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |
| 14 | 5.783 | 0.27 | dodecane | 12 | C ₁₂ H ₂₆ | P |
| 15 | 5.983 | 0.55 | Benzene, propyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 16 | 6.157 | 1.21 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 17 | 6.355 | 1.03 | Benzene, 1,2,4-trimethyl | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 19 | 7.052 | 3.05 | Benzene, 1,3,5-trimethyl | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 21 | 23.612 | 0.34 | Octane, 3-ethyl- | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |



*** CLASS 5000 *** Report No. 1 Data : XYLENE9.D13 100/00/0 515:39:0
 Sample : XYLENE KBACU
 ID : hex.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : TAP
 Method File Name : ENS.MET
 Vial No. : 1
 Barcode :

**** Peak Report ****

| PKNO | R.Time | I.Time | F.Time | Area | Height | A/H(sec) | MK | %Total | Name |
|------|--------|--------|--------|------------|-----------|----------|----|--------|------|
| 1 | 1.278 | 1.217 | 1.717 | 219906903 | 15081289 | 14.587 | | 2.39 | |
| 2 | 1.750 | 1.717 | 1.850 | 15018197 | 2707127 | 5.548 | V | 0.16 | |
| 3 | 2.029 | 1.950 | 2.167 | 395587131 | 26763433 | 14.781 | V | 4.30 | |
| 4 | 2.220 | 2.167 | 2.333 | 221305498 | 28022764 | 7.897 | V | 2.41 | |
| 5 | 2.383 | 2.333 | 2.617 | 130364280 | 13850426 | 9.412 | V | 1.42 | |
| 6 | 2.745 | 2.617 | 3.150 | 826057632 | 61054084 | 13.530 | V | 8.98 | |
| 7 | 4.172 | 3.717 | 4.483 | 2514405232 | 95401839 | 26.356 | | 27.35 | |
| 8 | 4.500 | 4.483 | 4.533 | 208895212 | 70840581 | 2.949 | V | 2.27 | |
| 9 | 4.550 | 4.533 | 4.583 | 207628670 | 70938070 | 2.927 | V | 2.26 | |
| 10 | 4.899 | 4.583 | 5.183 | 2643275361 | 117899887 | 22.420 | VE | 28.75 | |
| 11 | 5.259 | 5.183 | 5.367 | 353293807 | 110590455 | 3.195 | V | 3.84 | |
| 12 | 5.405 | 5.367 | 5.500 | 72300935 | 19154195 | 3.775 | V | 0.79 | |
| 13 | 5.529 | 5.500 | 5.650 | 49829421 | 6922089 | 7.199 | V | 0.54 | |
| 14 | 5.718 | 5.650 | 6.133 | 92440806 | 8899239 | 10.387 | V | 1.01 | |
| 15 | 6.199 | 6.133 | 6.350 | 190291417 | 30625499 | 6.213 | V | 2.07 | |
| 16 | 6.416 | 6.350 | 6.567 | 180136605 | 47206164 | 3.808 | V | 1.96 | |
| 17 | 6.622 | 6.567 | 6.850 | 37701250 | 8093246 | 4.658 | V | 0.41 | |
| 18 | 7.156 | 6.850 | 7.317 | 531203068 | 75563667 | 7.030 | | 5.78 | |
| 19 | 7.922 | 7.833 | 8.133 | 88818582 | 21838274 | 4.067 | | 0.97 | |
| 20 | 9.117 | 9.067 | 9.283 | 6866911 | 1043628 | 6.580 | | 0.07 | |
| 21 | 9.333 | 9.283 | 9.433 | 5445244 | 733056 | 7.428 | V | 0.06 | |
| 22 | 9.508 | 9.433 | 9.617 | 18798560 | 4228446 | 4.446 | V | 0.20 | |
| 23 | 10.115 | 10.017 | 10.233 | 14010770 | 2456782 | 5.703 | | 0.15 | |
| 24 | 10.294 | 10.233 | 10.393 | 16220947 | 4554117 | 3.562 | | 0.18 | |
| 25 | 11.155 | 11.050 | 11.267 | 13408052 | 2319687 | 5.780 | | 0.15 | |
| 26 | 17.207 | 17.067 | 17.433 | 107199358 | 51048591 | 2.100 | | 1.17 | |
| 27 | 17.817 | 17.683 | 17.900 | 7316441 | 2339023 | 3.128 | | 0.08 | |
| 28 | 23.656 | 23.550 | 23.817 | 26593974 | 6220906 | 4.275 | | 0.29 | |

Total

9194410061

100.00

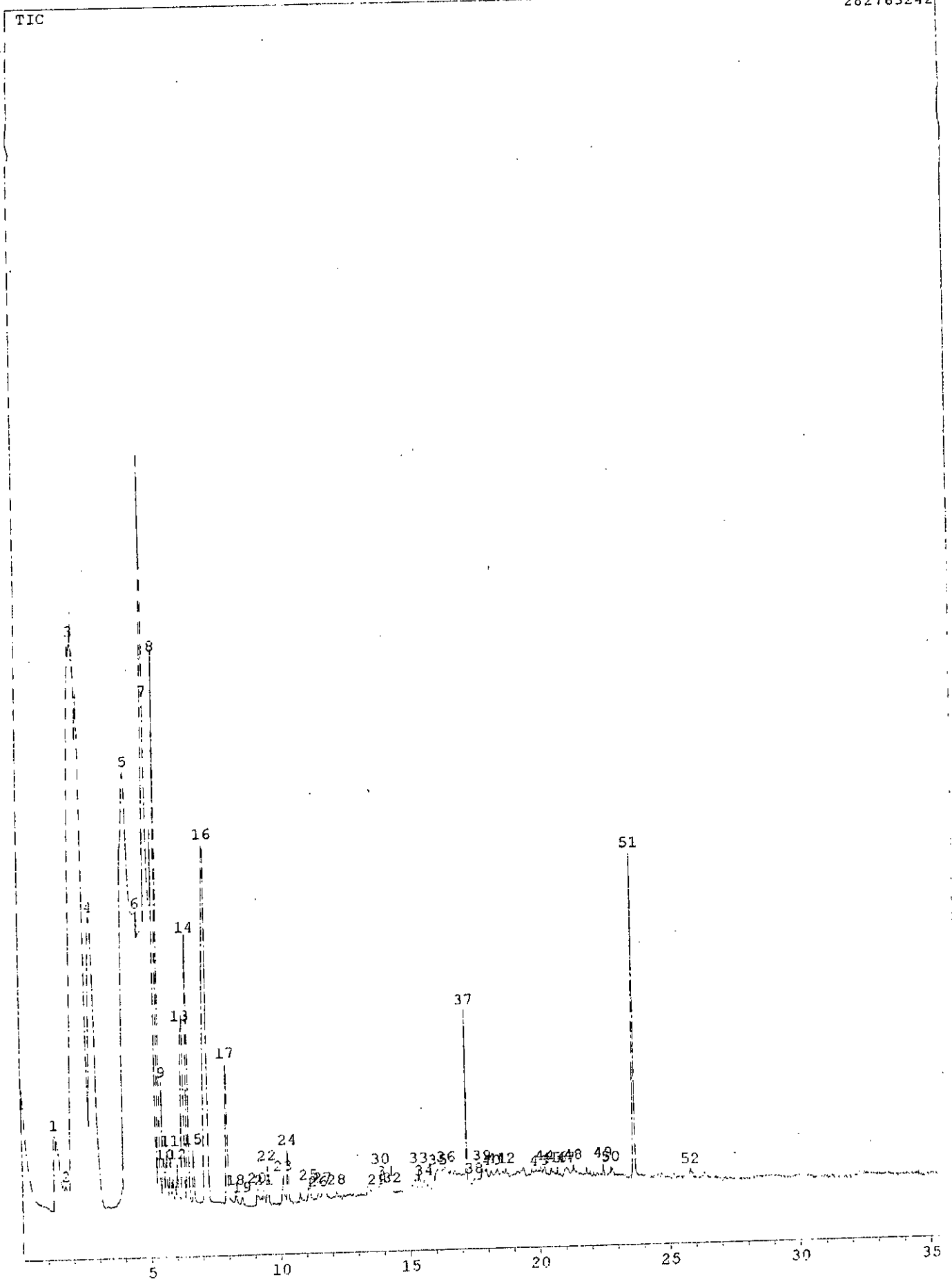
Tableau 33: Principaux produits du craquage catalytique des Xylènes avec KBACu

| N° Pic | Tr (mn) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|---------|--------|---------------------------|----|---------------------------------|-----------------|
| 3 | 2.029 | 4.30 | Heptane, 2,3-dimethyl- | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 4 | 2.220 | 2.41 | Hexane, 3-methyl- | 7 | C ₇ H ₁₆ | P |
| 5 | 2.383 | 1.42 | 1-octene | 8 | C ₈ H ₁₆ | O |
| 6 | 2.745 | 8.98 | 1,5-heptadien-3-yne | 7 | C ₇ H ₈ | O |
| 7 | 4.172 | 27.35 | 1,7-octadiyne | 8 | C ₈ H ₁₀ | O |
| 8 | 4.500 | 2.27 | toluene | 7 | C ₇ H ₈ | A |
| 9 | 4.550 | 2.26 | Octane, 4-methyl- | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 10 | 4.899 | 28.75 | p-xylene | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 11 | 5.259 | 3.84 | Heptane, 3,4-dimethyl- | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 12 | 5.405 | 0.79 | Benzene, (1-methylethyl)- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 13 | 5.529 | 0.54 | Heptane, 2,5-dimethyl- | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 14 | 5.718 | 1.01 | Octane, 3,5-dimethyl- | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |
| 15 | 6.199 | 2.07 | 1,2,4-trimethylbenzene | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 16 | 6.416 | 1.96 | Benzene 1,2,4-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 17 | 6.622 | 0.41 | Benzene, (1-methylethyl)- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 18 | 7.156 | 5.78 | Benzene 1,2,3-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 19 | 7.922 | 0.97 | Benzene 1,3,5-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 26 | 17.207 | 1.17 | dodecane | 12 | C ₁₂ H ₂₆ | P |
| 28 | 23.656 | 0.29 | Octane, 3-ethyl- | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |

*** CLASS 1000 *** Report H.
Sample : XYLENE KBACO
ID : hex.

1 Data : XYLENEB.D13 100/05/79 00:10:4

282763242



Sample : XYLENE KWACO
 ID : hex.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : JAP
 Method File Name : ENS.MET
 Vial No. : 1
 Barcode :

**** Peak Report ****

| PKNO | R.Time | T.Time | F.Time | Area | Height | A/H(sec) | MK | Total | Name |
|------|--------|--------|--------|------------|-----------|----------|----|-------|------|
| 1 | 1.279 | 1.217 | 1.650 | 274595171 | 17374250 | 15.805 | | 1.93 | |
| 2 | 1.717 | 1.650 | 1.850 | 55043665 | 5611749 | 9.809 | V | 0.39 | |
| 3 | 2.142 | 1.850 | 2.650 | 4163517667 | 102989370 | 33.853 | VE | 29.29 | |
| 4 | 2.755 | 2.650 | 3.217 | 1026989974 | 66291227 | 15.492 | V | 7.32 | |
| 5 | 4.163 | 3.633 | 4.450 | 2488210607 | 98993975 | 25.135 | | 17.50 | |
| 6 | 4.567 | 4.450 | 4.600 | 590971489 | 66682472 | 8.862 | V | 4.16 | |
| 7 | 4.983 | 4.600 | 5.250 | 2765059330 | 111650275 | 24.765 | VE | 19.45 | |
| 8 | 5.327 | 5.250 | 5.433 | 392622443 | 118557467 | 3.312 | VE | 2.76 | |
| 9 | 5.461 | 5.433 | 5.567 | 84927355 | 26101356 | 3.254 | V | 0.60 | |
| 10 | 5.583 | 5.567 | 5.700 | 55989458 | 8718506 | 6.422 | V | 0.39 | |
| 11 | 5.767 | 5.700 | 5.917 | 60940954 | 12311346 | 4.942 | V | 0.43 | |
| 12 | 6.033 | 5.917 | 6.167 | 47475142 | 8987318 | 5.382 | V | 0.33 | |
| 13 | 6.239 | 6.167 | 6.367 | 243897295 | 40003530 | 6.097 | V | 1.72 | |
| 14 | 6.454 | 6.367 | 6.583 | 219509241 | 61079384 | 3.594 | V | 1.54 | |
| 15 | 6.647 | 6.583 | 6.817 | 40541724 | 11826011 | 3.428 | V | 0.29 | |
| 16 | 7.200 | 6.817 | 7.333 | 650474648 | 80231601 | 8.107 | V | 4.58 | |
| 17 | 7.952 | 7.817 | 8.167 | 135502263 | 31396683 | 4.316 | | 0.95 | |
| 18 | 8.271 | 8.167 | 8.433 | 15785003 | 3118478 | 5.062 | V | 0.11 | |
| 19 | 8.509 | 8.433 | 8.733 | 10952280 | 1801347 | 6.025 | | 0.09 | |
| 20 | 8.106 | 8.967 | 9.217 | 24034904 | 4143454 | 5.801 | | 0.17 | |
| 21 | 9.367 | 9.217 | 9.433 | 22278613 | 3171083 | 7.026 | V | 0.16 | |
| 22 | 9.504 | 9.433 | 9.650 | 35236208 | 8737980 | 4.033 | V | 0.25 | |
| 23 | 10.107 | 9.967 | 10.217 | 35614738 | 6372299 | 5.584 | | 0.25 | |
| 24 | 10.295 | 10.217 | 10.367 | 36711459 | 11316076 | 3.244 | V | 0.26 | |
| 25 | 11.083 | 10.983 | 11.400 | 29134792 | 3422742 | 8.512 | | 0.20 | |
| 26 | 11.450 | 11.400 | 11.550 | 9009970 | 1689478 | 4.741 | V | 0.06 | |
| 27 | 11.631 | 11.550 | 11.917 | 28778532 | 2611712 | 11.019 | V | 0.20 | |
| 28 | 12.167 | 11.917 | 12.233 | 7413850 | 1885816 | 3.931 | | 0.05 | |
| 29 | 13.733 | 13.700 | 13.833 | 5343238 | 550076 | 9.714 | | 0.04 | |
| 30 | 13.879 | 13.833 | 14.033 | 20481745 | 5046325 | 4.059 | V | 0.14 | |
| 31 | 14.083 | 14.033 | 14.183 | 10181826 | 2517203 | 4.045 | V | 0.07 | |
| 32 | 14.317 | 14.183 | 14.367 | 3529040 | 984397 | 3.646 | V | 0.03 | |
| 33 | 15.340 | 15.283 | 15.500 | 18474437 | 4352685 | 4.244 | | 0.13 | |
| 34 | 15.550 | 15.500 | 15.633 | 6044295 | 1943110 | 3.111 | V | 0.04 | |
| 35 | 16.083 | 15.850 | 16.317 | 63932260 | 3191660 | 20.000 | | 0.45 | |
| 36 | 16.393 | 16.317 | 16.550 | 20434774 | 2371271 | 8.618 | V | 0.14 | |
| 37 | 17.195 | 17.133 | 17.250 | 66487398 | 33814639 | 1.966 | | 0.47 | |
| 38 | 17.483 | 17.367 | 17.717 | 10090459 | 1038627 | 9.715 | | 0.07 | |
| 39 | 17.791 | 17.717 | 18.093 | 41887350 | 3738888 | 11.203 | V | 0.29 | |
| 40 | 18.167 | 18.083 | 18.233 | 13893149 | 2068701 | 6.716 | V | 0.10 | |
| 41 | 18.371 | 18.233 | 18.500 | 21281459 | 2472832 | 8.606 | V | 0.15 | |
| 42 | 18.717 | 18.500 | 18.817 | 20985345 | 2008919 | 10.446 | V | 0.15 | |
| 43 | 20.000 | 19.967 | 20.117 | 4641805 | 193537 | 23.984 | | 0.03 | |
| 44 | 20.295 | 20.117 | 20.333 | 9382612 | 1887509 | 4.471 | | 0.06 | |
| 45 | 20.467 | 20.367 | 20.667 | 1591772 | 1920193 | 8.290 | | 0.11 | |
| 46 | 20.700 | 20.667 | 20.883 | 8148744 | 1963103 | 4.151 | V | 0.06 | |
| 47 | 21.025 | 20.983 | 21.217 | 17819772 | 1740310 | 10.239 | | 0.13 | |
| 48 | 21.317 | 21.217 | 21.400 | 5743253 | 1460159 | 3.933 | V | 0.04 | |
| 49 | 22.454 | 22.400 | 22.517 | 8855545 | 2952170 | 3.000 | | 0.06 | |
| 50 | 22.742 | 22.717 | 22.900 | 8253935 | 1801123 | 4.583 | | 0.06 | |
| 51 | 23.638 | 23.517 | 23.750 | 253463588 | 73558723 | 3.446 | | 1.78 | |
| 52 | 25.786 | 25.733 | 25.917 | 11954082 | 2052708 | 5.824 | | 0.08 | |

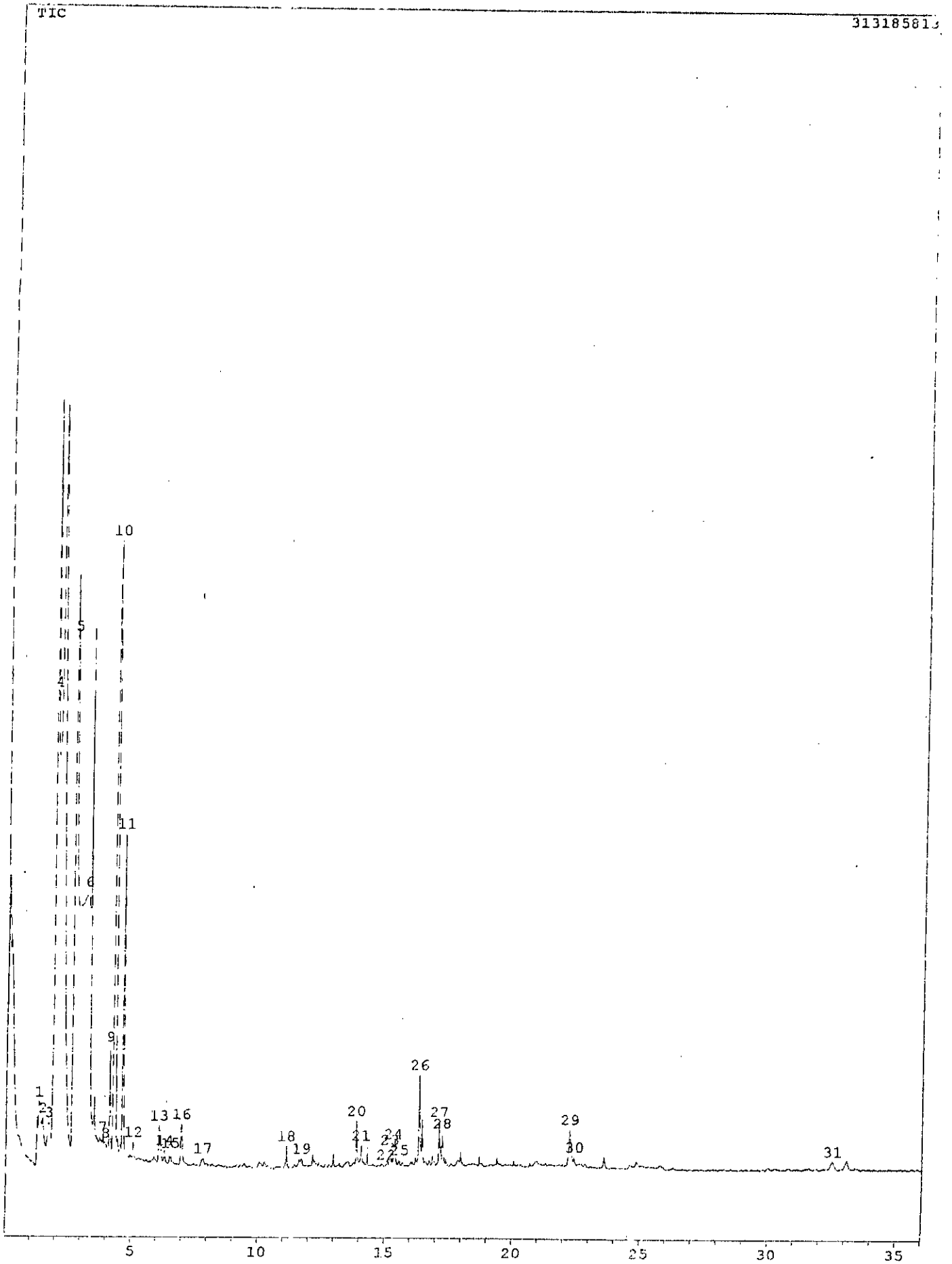
Total

14216186664

100.00

Tableau 34: Principaux produits du craquage catalytique des Xylènes avec KBACo

| N° Pic | Tr (mn) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|---------|--------|------------------------------------|----|---------------------------------|-----------------|
| 3 | 2.142 | 29.29 | 1-heptene | 7 | C ₇ H ₁₄ | O |
| 4 | 2.755 | 7.22 | 1,5 heptadien-3-yne | 7 | C ₇ H ₈ | O |
| 5 | 4.163 | 17.50 | 1,7-octadiyne | 8 | C ₈ H ₁₀ | O |
| 7 | 4.983 | 19.45 | p-xylene | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 8 | 5.327 | 2.76 | hexane, 2,4-dimethyl- | 8 | C ₈ H ₁₈ | P |
| 9 | 5.461 | 0.60 | Benzene, (1-methylethyl)- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 10 | 5.583 | 0.39 | Heptane, 2,5-dimethyl- | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 11 | 5.767 | 0.43 | Nonane, 4-methyl- | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |
| 12 | 6.033 | 0.33 | Benzene, propyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 13 | 6.239 | 1.72 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 14 | 6.454 | 1.54 | Benzene, 1,3,5-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 15 | 6.647 | 0.29 | Benzene, 1-ethyl-2-methyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 16 | 7.200 | 4.58 | 2,3-heptadien-5-yne, 2,4-dimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | O |
| 17 | 7.952 | 0.95 | Benzene, 1,2,4-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 22 | 9.504 | 0.25 | Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl- | 10 | C ₁₀ H ₁₄ | A |
| 23 | 10.107 | 0.25 | Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl- | 10 | C ₁₀ H ₁₄ | A |
| 24 | 10.285 | 0.26 | Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl- | 10 | C ₁₀ H ₁₄ | A |
| 31 | 16.083 | 0.45 | Naphtalene, 2,6-dimethyl- | 12 | C ₁₂ H ₁₂ | A |
| 35 | 17.791 | 0.29 | undecane | 11 | C ₁₁ H ₂₄ | P |
| 45 | 23.638 | 1.78 | Octane, 3-ethyl- | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |



Sample : bitume n10 K34A (..
 ID : hex.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : JAP
 Method File Name : ENS.MET
 Vial No. : 1
 Barcode :

**** Peak Report ****

| PKNO | R.Time | I.Time | F.Time | Area | Height | A/H(sec) | MK | %Total | Name | |
|-------|--------|--------|--------|------------|-----------|----------|------------|--------|--------|--|
| 1 | 1.318 | 1.183 | 1.417 | 135371446 | 16435880 | 8.236 | | 1.58 | | |
| 2 | 1.467 | 1.417 | 1.633 | 102902390 | 12147649 | 8.471 | V | 1.20 | | |
| 3 | 1.712 | 1.633 | 1.900 | 367547749 | 10788316 | 34.069 | VE | 4.30 | | |
| 4 | 1.933 | 1.900 | 2.667 | 3107322592 | 116362377 | 26.704 | VE | 36.32 | | |
| 5 | 2.700 | 2.667 | 2.850 | 912816688 | 116050137 | 7.866 | VE | 10.67 | | |
| 6 | 3.219 | 2.850 | 3.700 | 2166718927 | 70369292 | 30.791 | VE | 25.33 | | |
| 7 | 3.867 | 3.700 | 3.917 | 69378027 | 6193215 | 11.202 | V | 0.81 | | |
| 8 | 3.983 | 3.917 | 4.083 | 40195782 | 4617548 | 8.705 | V | 0.47 | | |
| 9 | 4.133 | 4.083 | 4.233 | 88828366 | 27147019 | 3.272 | V | 1.04 | | |
| 10 | 4.350 | 4.233 | 4.517 | 732245531 | 115378142 | 6.346 | VE | 8.56 | | |
| 11 | 4.655 | 4.517 | 4.917 | 251624587 | 83874656 | 3.000 | V | 2.94 | | |
| 12 | 5.083 | 4.917 | 5.200 | 19451474 | 4418406 | 4.402 | V | 0.23 | | |
| 13 | 6.106 | 6.050 | 6.267 | 48665878 | 8901095 | 5.467 | | 0.57 | | |
| 14 | 6.217 | 6.267 | 6.450 | 11393632 | 3159577 | 3.606 | V | 0.13 | | |
| 15 | 6.542 | 6.483 | 6.750 | 11886896 | 2639302 | 4.504 | | 0.14 | | |
| 16 | 6.983 | 6.750 | 7.250 | 45106659 | 9810678 | 4.598 | V | 0.53 | | |
| 17 | 7.841 | 7.667 | 7.933 | 12578794 | 1782178 | 7.058 | | 0.15 | | |
| 18 | 11.123 | 10.967 | 11.267 | 21125436 | 5529544 | 3.820 | | 0.25 | | |
| 19 | 11.718 | 11.517 | 11.833 | 19932121 | 2028777 | 9.825 | | 0.23 | | |
| 20 | 13.875 | 13.717 | 13.983 | 37717368 | 10936833 | 3.449 | | 0.44 | | |
| 21 | 14.063 | 13.983 | 14.267 | 22652600 | 4939547 | 4.586 | V | 0.26 | | |
| 22 | 15.033 | 14.967 | 15.150 | 7087781 | 549649 | 12.895 | | 0.08 | | |
| 23 | 15.202 | 15.150 | 15.300 | 19852522 | 4101130 | 4.841 | V | 0.23 | | |
| 24 | 15.337 | 15.300 | 15.483 | 35467116 | 5394000 | 6.575 | V | 0.41 | | |
| 25 | 15.567 | 15.483 | 15.650 | 6092731 | 1361880 | 4.474 | V | 0.07 | | |
| 26 | 16.334 | 16.267 | 16.550 | 113014441 | 20752002 | 5.446 | | 1.32 | | |
| 27 | 17.122 | 17.017 | 17.167 | 29514781 | 10411586 | 2.835 | | 0.34 | | |
| 28 | 17.247 | 17.167 | 17.350 | 34123245 | 7039187 | 4.848 | V | 0.40 | | |
| 29 | 22.241 | 22.050 | 22.383 | 55644715 | 9185926 | 6.058 | | 0.65 | | |
| 30 | 22.433 | 22.383 | 22.550 | 7515978 | 1830365 | 4.106 | V | 0.09 | | |
| 31 | 32.540 | 32.367 | 32.767 | 21389306 | 2025161 | 10.562 | | 0.25 | | |
| ----- | | | | | | | | | | |
| Total | | | | | | | 8555165556 | | 100.00 | |

Tableau 35: Principaux produits du craquage catalytique du Bitume-Toluène avec KBACu

| N° Pic | Tr (mn) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|---------|--------|---|----|---------------------------------|-----------------|
| 2 | 1.467 | 1.20 | 1-butene,3-methyl- | 5 | C ₅ H ₁₀ | O |
| 3 | 1.712 | 4.30 | 1-octyne | 8 | C ₈ H ₁₄ | O |
| 4 | 1.933 | 36.32 | 1-pentene, 2-methyl- | 6 | C ₆ H ₁₂ | O |
| 5 | 2.700 | 10.67 | 1,5-heptadien-3-yne | 7 | C ₇ H ₈ | O |
| 6 | 3.219 | 25.33 | toluene | 7 | C ₇ H ₈ | A |
| 7 | 3.867 | 0.81 | Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl, cis- | 8 | C ₈ H ₁₆ | P |
| 9 | 4.133 | 1.04 | ethylbenzene | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 10 | 4.350 | 8.56 | 1,7-octadiyne | 8 | C ₈ H ₁₀ | O |
| 11 | 4.655 | 2.94 | Benzene, 1,2-dimethyl- | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 13 | 6.106 | 0.57 | Benzene, 1-ethyl-2-methyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 14 | 6.317 | 0.13 | Benzene 1,2,3-trimethyl- | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 16 | 6.983 | 0.53 | 1,2,3-trimethylbenzene | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 18 | 11.123 | 0.25 | Octane, 3,5-dimethyl- | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |
| 19 | 11.718 | 0.23 | Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)- | 10 | C ₁₀ H ₁₄ | A |
| 20 | 13.875 | 0.44 | Naphtalene, 1-methyl- | 11 | C ₁₁ H ₁₀ | A |
| 21 | 14.063 | 0.26 | Naphtalene, 2-methyl- | 11 | C ₁₁ H ₁₀ | A |
| 23 | 15.202 | 0.23 | Naphtalene, 1,7-dimethyl- | 12 | C ₁₂ H ₁₂ | A |
| 24 | 15.337 | 0.41 | Naphtalene, 1,8-dimethyl- | 12 | C ₁₂ H ₁₂ | A |
| 25 | 16.334 | 1.32 | Benzene, 1-methyl-4-(phenylmethyl)- | 14 | C ₁₄ H ₁₄ | A |
| 26 | 17.122 | 0.34 | Benzene, 1-methyl-2-(4methylphenyl)methyl | 15 | C ₁₅ H ₁₆ | A |
| 28 | 22.241 | 0.65 | 1-hexadecene | 16 | C ₁₆ H ₃₂ | O |



*** CLASS-5000 *** Report No. - 1 Data : RETURN1.D17 100/06/1 212:07:3

Sample : bitume nll
 ID : h z.
 Sample Amount : 100
 Dilution Factor : 1
 Type : Unknown
 Operator : TAP
 Method File Name : ENS.MET
 Vial No. : 1
 Barcode :

**** Peak Report ****

| PKNO | R.Time | I.Time | F.Time | Area | Height | A/H(sec) | MK | %Total | Name |
|-------|--------|--------|----------|-------------|-----------|----------|----|--------|------|
| 1 | 1.455 | 1.175 | - 1.625 | 607864619 | 37722772 | 16.114 | | 4.94 | |
| 2 | 2.200 | 1.625 | - 2.650 | 4665952704 | 117287535 | 39.782 | VE | 37.96 | |
| 3 | 2.675 | 2.650 | - 2.825 | 840265631 | 116957333 | 7.184 | VE | 6.84 | |
| 4 | 3.380 | 2.825 | - 4.025 | 3022884903 | 73615378 | 41.063 | V | 24.59 | |
| 5 | 4.200 | 4.025 | - 4.400 | 688148370 | 41257320 | 16.679 | VE | 5.60 | |
| 6 | 4.446 | 4.400 | - 4.575 | 299620126 | 52073492 | 5.754 | VE | 2.44 | |
| 7 | 4.718 | 4.575 | - 5.075 | 367119737 | 88159569 | 4.164 | V | 2.99 | |
| 8 | 5.125 | 5.075 | - 5.375 | 21556814 | 4242624 | 5.081 | V | 0.18 | |
| 9 | 6.582 | 6.500 | - 6.800 | 26280214 | 4815659 | 5.457 | | 0.21 | |
| 10 | 7.023 | 6.800 | - 7.325 | 73477934 | 13536783 | 5.428 | | 0.60 | |
| 11 | 7.807 | 7.750 | - 7.975 | 22298596 | 3490657 | 6.388 | | 0.18 | |
| 12 | 9.477 | 9.050 | - 9.650 | 36474277 | 2240808 | 16.277 | | 0.30 | |
| 13 | 10.052 | 9.650 | - 10.225 | 14179979 | 1742313 | 8.139 | | 0.12 | |
| 14 | 11.066 | 11.025 | - 11.350 | 74247365 | 2948220 | 25.184 | | 0.60 | |
| 15 | 11.475 | 11.350 | - 11.525 | 11014810 | 2140057 | 5.147 | V | 0.09 | |
| 16 | 11.650 | 11.525 | - 12.125 | 74887546 | 3906275 | 19.171 | V | 0.61 | |
| 17 | 12.166 | 12.125 | - 12.300 | 33379000 | 4081098 | 8.179 | V | 0.27 | |
| 18 | 12.325 | 12.300 | - 12.375 | 8817137 | 2983948 | 3.057 | V | 0.07 | |
| 19 | 12.407 | 12.375 | - 12.600 | 27157064 | 4212054 | 6.447 | V | 0.22 | |
| 20 | 12.825 | 12.600 | - 12.925 | 27805950 | 2907934 | 9.562 | V | 0.23 | |
| 21 | 13.225 | 12.925 | - 13.375 | 80928986 | 5546819 | 14.590 | | 0.66 | |
| 22 | 13.438 | 13.375 | - 13.650 | 25323881 | 2971574 | 8.522 | V | 0.21 | |
| 23 | 13.887 | 13.650 | - 14.000 | 87080606 | 16724481 | 5.207 | V | 0.71 | |
| 24 | 14.025 | 14.000 | - 14.250 | 53240245 | 5417664 | 9.827 | V | 0.43 | |
| 25 | 14.325 | 14.250 | - 14.425 | 57093553 | 25215779 | 2.264 | V | 0.46 | |
| 26 | 15.050 | 14.825 | - 15.075 | 31402988 | 4078508 | 7.700 | | 0.26 | |
| 27 | 15.200 | 15.075 | - 15.275 | 65123667 | 9526658 | 6.836 | V | 0.53 | |
| 28 | 15.348 | 15.275 | - 15.500 | 139204235 | 12718332 | 10.945 | V | 1.13 | |
| 29 | 15.575 | 15.500 | - 15.650 | 25429756 | 4699031 | 5.412 | V | 0.21 | |
| 30 | 16.021 | 15.650 | - 16.175 | 79512566 | 7211095 | 11.026 | V | 0.65 | |
| 31 | 16.354 | 16.175 | - 16.700 | 231873869 | 34436436 | 6.733 | V | 1.89 | |
| 32 | 16.766 | 16.700 | - 16.825 | 33685567 | 6940268 | 4.854 | V | 0.27 | |
| 33 | 16.875 | 16.825 | - 17.000 | 36350753 | 4463932 | 8.143 | V | 0.30 | |
| 34 | 17.134 | 17.000 | - 17.375 | 155007778 | 11917899 | 13.006 | V | 1.20 | |
| 35 | 17.425 | 17.375 | - 17.550 | 14676707 | 2474619 | 5.931 | V | 0.12 | |
| 36 | 17.625 | 17.550 | - 17.825 | 44614911 | 7388064 | 6.039 | V | 0.36 | |
| 37 | 17.900 | 17.825 | - 17.950 | 19832533 | 3177027 | 6.242 | V | 0.16 | |
| 38 | 17.980 | 17.950 | - 18.225 | 76748209 | 18756467 | 4.092 | V | 0.62 | |
| 39 | 18.418 | 18.225 | - 18.650 | 38009333 | 3015816 | 12.603 | V | 0.31 | |
| 40 | 18.712 | 18.650 | - 18.950 | 54751877 | 18546883 | 2.952 | V | 0.45 | |
| Total | | | | 12293324794 | | | | 100.00 | |

Tableau 36: Principaux produits du craquage catalytique du Bitume-Toluène avec KBACo

| N° Pic | Tr (mn) | %Mass. | Identification | nC | Formule chimique | Nature Chimique |
|--------|---------|--------|--|----|---------------------------------|-----------------|
| 1 | 1.455 | 4.94 | 1-butene, 2-methyl | 5 | C ₅ H ₁₀ | O |
| 2 | 2.200 | 37.96 | 1-hexene | 6 | C ₆ H ₁₂ | O |
| 3 | 2.675 | 6.84 | Cyclohexane, methyl | 6 | C ₆ H ₁₂ | N |
| 4 | 3.380 | 24.59 | Toluene | 7 | C ₇ H ₈ | A |
| 5 | 4.200 | 5.60 | Benzene, 1,2-dimethyl- | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 6 | 4.446 | 2.44 | Ethyl-benzene | 8 | C ₈ H ₁₀ | A |
| 7 | 4.718 | 2.99 | Cyclopentene, 1-ethenyl-3-methylene- | 8 | C ₈ H ₁₀ | O |
| 8 | 5.125 | 0.18 | Nonane | 9 | C ₉ H ₂₀ | P |
| 9 | 6.582 | 0.21 | Trimethylbenzene | 9 | C ₉ H ₁₂ | A |
| 10 | 7.023 | 0.60 | m-ethylmethylbenzene | 9 | C ₉ H ₁₀ | A |
| 11 | 7.807 | 0.18 | Decane | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | P |
| 14 | 11.066 | 0.60 | Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl | 11 | C ₁₁ H ₁₀ | A |
| 20 | 12.825 | 0.23 | undecane | 11 | C ₁₁ H ₂₄ | P |
| 23 | 13.887 | 0.71 | Naphtalene, 1-methyl- | 11 | C ₁₁ H ₁₀ | A |
| 24 | 14.025 | 0.43 | Octane, 2,3,6-trimethyl- | 11 | C ₁₁ H ₁₁ | P |
| 25 | 14.325 | 0.46 | dodecane | 12 | C ₁₂ H ₂₆ | P |
| 27 | 15.200 | 0.53 | Naphtalene, 1,8-dimethyl- | 12 | C ₁₂ H ₁₂ | A |
| 28 | 15.348 | 1.13 | Naphtalene, 2,3-dimethyl- | 12 | C ₁₂ H ₁₂ | A |
| 29 | 15.575 | 0.21 | Naphtalene, 2-ethyl | 12 | C ₁₂ H ₁₂ | A |
| 30 | 16.021 | 0.65 | tridecane | 13 | C ₁₃ H ₂₈ | P |
| 31 | 16.354 | 1.89 | Tridecane, 2-methyl- | 14 | C ₁₄ H ₃₀ | P |
| 32 | 16.766 | 0.27 | Tridecane, 4,8-dimethyl- | 15 | C ₁₅ H ₃₂ | P |
| 33 | 16.875 | 0.30 | Dodecane, 2,6,11-trimethyl- | 15 | C ₁₅ H ₃₂ | P |
| 34 | 17.134 | 1.26 | Benzene, 1-methyl-2-(3-methylphenyl)methyl | 15 | C ₁₅ H ₁₆ | A |
| 38 | 17.980 | 0.62 | hexadecane | 16 | C ₁₆ H ₃₄ | P |
| 39 | 18.418 | 0.31 | heptadecane | 17 | C ₁₇ H ₃₆ | P |
| 40 | 18.712 | 0.45 | eicosane | 20 | C ₂₀ H ₄₂ | P |