

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

8/93

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDE



SUJET

CONTRIBUTION A L'ELABORATION  
D'UN CATALYSEUR DE CRACKING  
A BASE DE BENTONITE ET DE KIESELGUHR

Proposé par:

Pr S.E CHITOUR

Mme A.MEFTI

Dirigé par:

Pr S.E CHITOUR

Mme A.Mefti

Etudié par:

S.BENYAHIA

H.YAKOUB

PROMOTION

JUIN 1993

# Errata

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

## Pages

des résumés

Errors  
قد انجزت بعض المحطات  
بعض محطات محطاتنا  
مدرست انتقالنا...

Collections  
قد قيمته بعض المحطات  
لمحطاتنا وانتقلنا

des remerciements

qu'ils ont fournis

qu'ils ont fourni

qui'il

qui'il

"film limite"

"film limite"

résistance que oppose

résistance qu'oppose

suivant, valable

suivant et valable

sublimique

sublimique

. Soit encore

, soit encore

outre ces propriétés

outre ces propriétés

que nous avons utilisée

que nous avons utilisé

fut

fut

pour la finique  
réaction régénérative  
[MOH] (x-1) H<sub>2</sub>O

pour la finique  
avec la réaction régénérative  
[MOH] (x-1) H<sub>2</sub>O

plaque  
distillée

plaque  
distillée

Patm

Patm.

leurs utilisations  
dans

leurs éliminations  
pour.

Arès

Après

et de la diversité  
toute fois

et de la diversité  
toute fois.

59

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTÈRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

SUJET

CONTRIBUTION A L'ELABORATION  
D'UN CATALYSEUR DE CRACKING  
A BASE DE BENTONITE ET DE KIESELGUHR

Proposé par:

Pr S.E CHITOUR

Mme A.MEFTI

Dirigé par:

Pr S.E CHITOUR

Mme A.Mefli

Etudié par:

S.BENYAHIA

H.YAKOUB

PROMOTION

JUIN 1993

الموضوع:

مساهمة في تحضير محفز للتكسير على أساس البنتونيت و الكيسلفور.  
الماخص: لقد أعددنا محفزات على أساس كل من البنتونيت و الكيسلفور. بعض المعالجات بحامض وإشراب بالنيكل والنحاس.  
قد أنجزت لبعض المحفزات بعض مميزات محفزاتنا حددت إنتقالنا بعد ذلك إلى تكسير جزيئات نموذجية التي بعد التحليل مكنتنا من إختيار أحسن المحفز.  
على هذا الأخير قد كسر خليط من الجزيئات النموذجية مظاهر للغازويد مثلما كسر الغازويد الخفيف.

Sujet: contribution à l'élaboration d'un catalyseur de cracking à base de bentonite et de kieselguhr.

Résumé:

Nous avons élaboré des supports catalytiques à base de kieselguhr et du bentonite.  
Les traitements à l'acide et des imprégnations aux Nickel et au cuivre ont été réalisés pour certains supports. Certains caractéristiques de nos catalyseurs ont été déterminées nous avons ensuite procédé au cracking des molécules modeles qui, après analyse, nous ont permis de selectionner le meilleur catalyseur.

Sur ce dernier, un mélange des molécules sondes simulant le gas-oil en proportion a été craqué ainsi que le gas-oil lui meme.

Subject: contribution to the elaboration of a catalys for cracking based on bentonite and kieselguhr

Abstract:

we have elaborated some supports based on kieselguhr and bentonite.  
some acid treatements and some impregnation by Nickel and copper have been realised for some supports

Then we have andertaken the cracking of modeles molecules that, after analyseis make us enable to select the best catalyst.

On the later , a mixture of modele molecules that simulate the gasoil in proportion have been cracked, then the same gasoil.

## RÈMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Le present travail à été effectué au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département de génie chimique de l'ecole nationale polytechnique sous la direction de monsieur CHITOUR, professeur à l'E.N.P et madame MEFTI, chargé de cours dans le même établissement.

Qu'ils trouvent, ici, l'expression de ma profonde gratitude pour leur aide et leur conseils précieux.

Avec monsieur AZZOUZ maître de recherche au C.D.M trouve ici l'expression de notre sincère reconnaissance pour l'honneur qui il nous fait de présider les travaux de notre jury.

Nous tenons à remercier madame DERRICHE, chargée de cours à L'E.N.P et madame HADOUME, assistante dans le même établissement, d'avoir accepté de sieger à ce même jury.

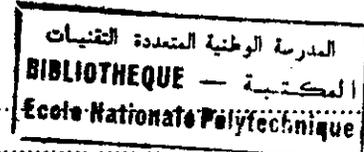
Par ailleur, nous tenons à remercier monsieur ZEMOURI et mademoiselle KIRI du C.R.D ainsi que le personnel du H.C.R qui nous ont permis de faire certains manipulations nécessaire pour completer ce travail.

Que nos amis DOUAR et ZETTILI ainsi que nos camarades du promotion, qui nous ont soutenu tout au long de ce travail, trouvent ici, l'expression de notre s'incère amitiè.

Enfin nous ne pourons laisser passer cette occasion sans remercier infiniment B-DJAMEL et B-MUSTAPHA.

Pour les efforts qu'ils ont fournit. Permettant ainsi à ce travail de voir le jour.

# SOMMAIRE



## A-PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION.....	1
1.La catalyse.....	2
1.1 Généralités.....	2
1.2 Catalyse homogène.....	3
1.3 Catalyse hétérogène.....	3
1.4 Mécanismes de la catalyse de contact.....	4
1.5 Influence des phénomènes de diffusion.....	5
2.Les catalyseurs.....	8
2.1 Définition.....	8
2.2 Les différentes classes de catalyseurs.....	8
2.3 Propriété et caractéristiques des catalyseurs.....	11
2.4 La préparation des catalyseurs.....	12
2.5 Les supports utilisés.....	12
2.5.1 La bentonite.....	13
2.5.2 Le kieselguhr.....	14
3. Le cracking catalytique.....	16
3.1 Généralité sur le cracking.....	16
3.2 Cracking des différentes classes d'hydrocarbures.....	17
3.3 Paramètres influents sur le cracking catalytique.....	19
3.4 Les procédés industriels de cracking catalytique.....	22

## B.PARTIE EXPERIMENTALE

1.Preparation des catalyseurs.....	24
1.1 Composition des supports.....	24
1.2 traitement à l'acide.....	24
1.3 imprégnation du support par les sels de métaux.....	24
2.Caractérisation des catalyseurs préparés.....	26
2.1 mesure d'acidité des catalyseurs.....	26
2.2 Détermination de la teneur en cuivre et Nickel par absorption atomique.....	28
2.3 Mesure des surfaces spécifiques.....	29
2.4 La spectroscopie infra rouge.....	31
3. Description de l'appareillage.....	36
4. Mode opératoire.....	36
5.Cracking des molécules modèles.....	39
5.1 Cracking du décane.....	39
5.2 Cracking du cumène.....	42
5.3 Cracking de la décaline.....	46
5.4 Cracking du mélange.....	50
6.Le cracking du gas-oil.....	51
6.1 Analyse de la charge.....	51
6.2 Analyse par GC/MS des produits de cracking.....	52
6.3 Exploitation des résultats.....	54

Conclusion

Bibliographie

Annexes.

# INTRODUCTION

Au début du XX siècle , plusieurs procédés de transformation moléculaire ont été développés dans le but de satisfaire une demande toujours croissante en essence à haut indice d'octane. Parmi ces procédés le cracking catalytique.

Les silices - alumines naturelles ou synthétiques demeurent les catalyseurs les plus utilisés.

Le présent travail qui s'inscrit dans le cadre des activités du laboratoire de valorisation des énergies fossiles à un double objectif.

- La mise au point de catalyseurs à partir de matières premières locales
- La valorisation des coupes pétrolières dans le but de produire des quantités supplémentaires d'essence.

Pour cela nous avons préparé des catalyseurs à base de bentonite et de kieselgühr avec et sans traitement à l'acide , sans imprégnation et avec imprégnation par les sels précurseurs de nickel et de cuivre .

Des molécules sondes des trois grandes familles d'hydrocarbures ( n . décane , cumène et décaline ) ont d'abord été craquées pour voir l'effet des catalyseurs sur les produits obtenus ainsi que le mode de cracking. Ceci nous a permis de retenir le meilleur catalyseur sur lequel nous avons fait craquer un mélange des trois molécules sondes simulant la fraction pétrolière de gas - oil , qui a ensuite été craqué à son tour.

# 1 - LA CATALYSE

## 1.1 Généralités:

La catalyse est l'augmentation de la vitesse d'une réaction chimique par le biais d'une substance dite catalyseur. Elle permet d'atteindre l'état d'équilibre plus rapidement sans pour autant modifier les possibilités réactionnelles qui sont fixées par la thermodynamique. Si la transformation est exothermique, elle ne sera totale que dans un domaine de températures assez basses, dans lequel la vitesse de réaction homogène sera fréquemment très faible: l'emploi d'un catalyseur s'avère alors indispensable notamment pour améliorer l'activité. Si la transformation est endothermique, elle sera totale dans un domaine de températures élevées, ou la vitesse de réaction homogène pourra être notable; l'emploi d'un catalyseur reste néanmoins souhaitable dans de nombreux cas pour améliorer la sélectivité.

Le tableau (1.1) donne quelques exemples de procédés catalytiques industriels [1].

Tableau 1.1— Procédés catalytiques industriels.

Produit fabriqué	Réaction chimique	Catalyseur	Inventeur
Acide sulfurique	$SO_2 + 0,5 O_2 \rightleftharpoons SO_3$	Pt puis V-O	BASF (1900-1920)
Soufre	$H_2S + 0,5 O_2 \rightarrow S + H_2O$	Fe-O	Chance-Clauss (1885)
Chlore	$2 HCl + 0,5 O_2 \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O$	Cu-Cl	Deacon (1868)
Ammoniaque	$N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$	Fe	Haber-Bosch (1913)
Acide nitrique	$NH_3 + 2,5 O_2 \rightarrow NO + 1,5 H_2O$	Pt-Rh	Ostwald (1903)
Hydrogène	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3 H_2 + CO$	Ni-O	BASF (vers 1913)
Hydrogène	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	Fe-Cr-O	BASF (vers 1900)
Acide cyanhydrique	$CH_4 + NH_3 + 1,5 O_2 \rightarrow HCN + 3 H_2O$	Pt-Rh	Andrussow (1927)
Méthanol	$CO + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$	Zn-Cr-O	Pier (1923)
Formaldéhyde	$CH_3OH + 0,5 O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$	Ag ou Fe-Mo-O	Le Blanc (1911) Aukins (1931)
Hydrocarbures	$n CO + 2n H_2 \rightarrow C_n H_{2n} + n H_2O$	Co ou Fe	Fischer-Tropsch (1932)
Anhydride phtalique	$C_{10}H_8 + 4,5 O_2 \rightarrow C_8H_6O_3 + 2 CO_2 + 2 H_2O$	V-O	Gibbs (1919)
Anhydride maléique	$C_{10}H_8 + 4,5 O_2 \rightarrow C_8H_4O_3 + 2 CO_2 + 2 H_2O$	V-O	Weiss-Downs (1920)
Acroléine	$C_3H_6 + O_2 \rightarrow C_3H_4O + H_2O$	Cu-O ou Bi-Mo-O	Adams (1948); Sohio (1969)
Acrylonitrile	$C_3H_6 + NH_3 + 1,5 O_2 \rightarrow C_3H_3N + 3 H_2O$	Bi-Mo-O ou Sn-Sb-O	Idol (1955); Hadley (1969)
Essence (carburant)	crackage de gasoil	Si-Al-O	Houdry (1930)
	polymérisation d'oléfines légères	P-Si-O	Ipatieff (1935)
	alkylation des paraffines légères	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ipatieff (1935)
	reformage des essences naturelles	Pt-Al-O	Haensel (1950)
Hydrocarbures purifiés	hydrodésulfuration	Co-Mo-O	(vers 1935)
Butadiène	$C_4H_{10} \rightleftharpoons C_4H_6 + 2 H_2$	Cr-Al-O	(vers 1943)
Ethylbenzène	$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{10}$	AlCl <sub>3</sub>	BASF (1932)
Margarine	hydrogénation des huiles naturelles	Ni	Leprince (1901)

## 1.2 .Catalyse homogène:

Dans la catalyse homogène, le catalyseur est en solution dans le système à transformer (gaz ou liquide): ils ne forment qu'une seule phase.

## 1.3.Catalyse hétérogène:

Dans ce cas, la catalyse se produit à la surface de contact entre un catalyseur, généralement, un solide divisé (grains fins ou poreux) de rapport surface / volume élevé, et un fluide qui sert de réservoir à molécules de réactifs et produits.

Elle met en jeu des phénomènes de surface qui sont plus complexes que les processus en phase homogène. En effet, le nombre d'étapes intermédiaires se trouve généralement augmenté, mais les hauteurs de barrière d'énergie de ces étapes individuelles sont toutes inférieures à celles des étapes intermédiaires d'une même réaction non catalysée. ( fig. 1.1).

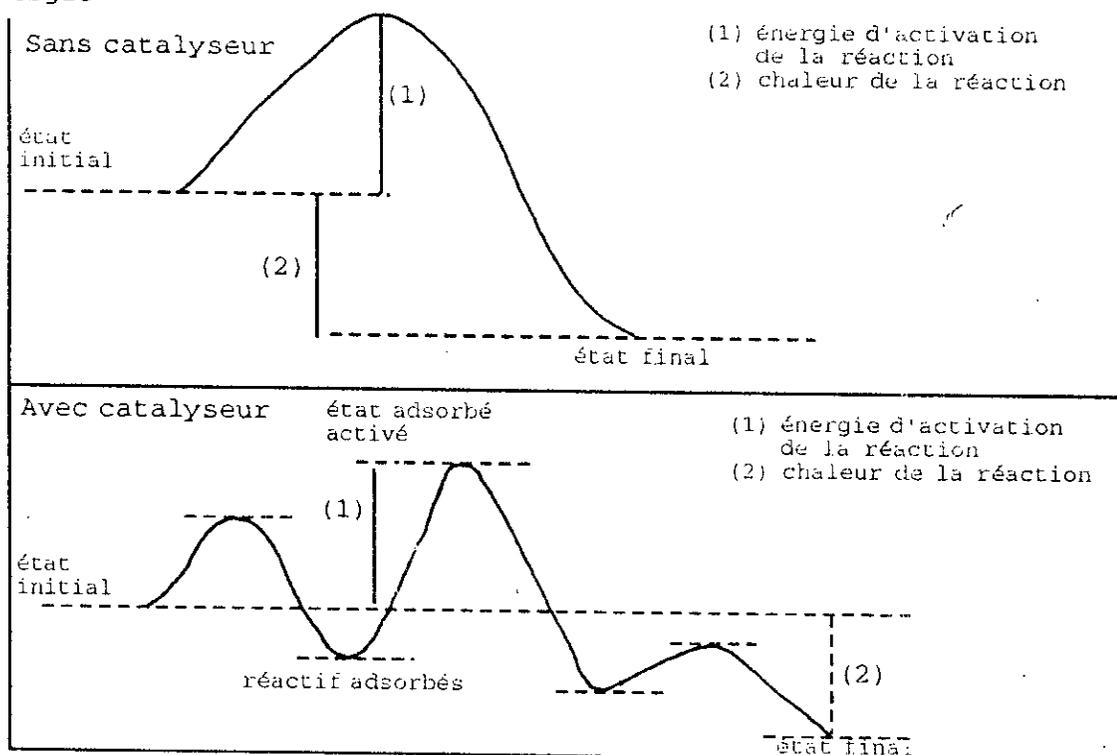


fig. (1.1) évolution de l'énergie d'un système réactionnel avec et sans catalyseur.

## 1.4 Mécanisme de la catalyse de contact:

En catalyse hétérogène, la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur.

Le cycle catalytique comporte cinq (05) étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus au moins importante sur la vitesse globale de la transformation; ces étapes sont les suivantes:

- 1 - Diffusion des réactifs vers le catalyseur.
- 2 - Adsorption des réactifs sur le site actif du catalyseur.
- 3 - Réaction chimique entre les réactifs adsorbés.
- 4 - Désorption des produits du site actif de la surface du catalyseur.
- 5 - Diffusion des produits quittant les sites actifs vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes (1) et (5) correspondent à des processus physiques de diffusion, les étapes (2) et (4) correspondent à des processus d'adsorption chimique ou chimisorption, alors que l'étape (3) représente l'acte chimique proprement dit (fig.1.2) [2].

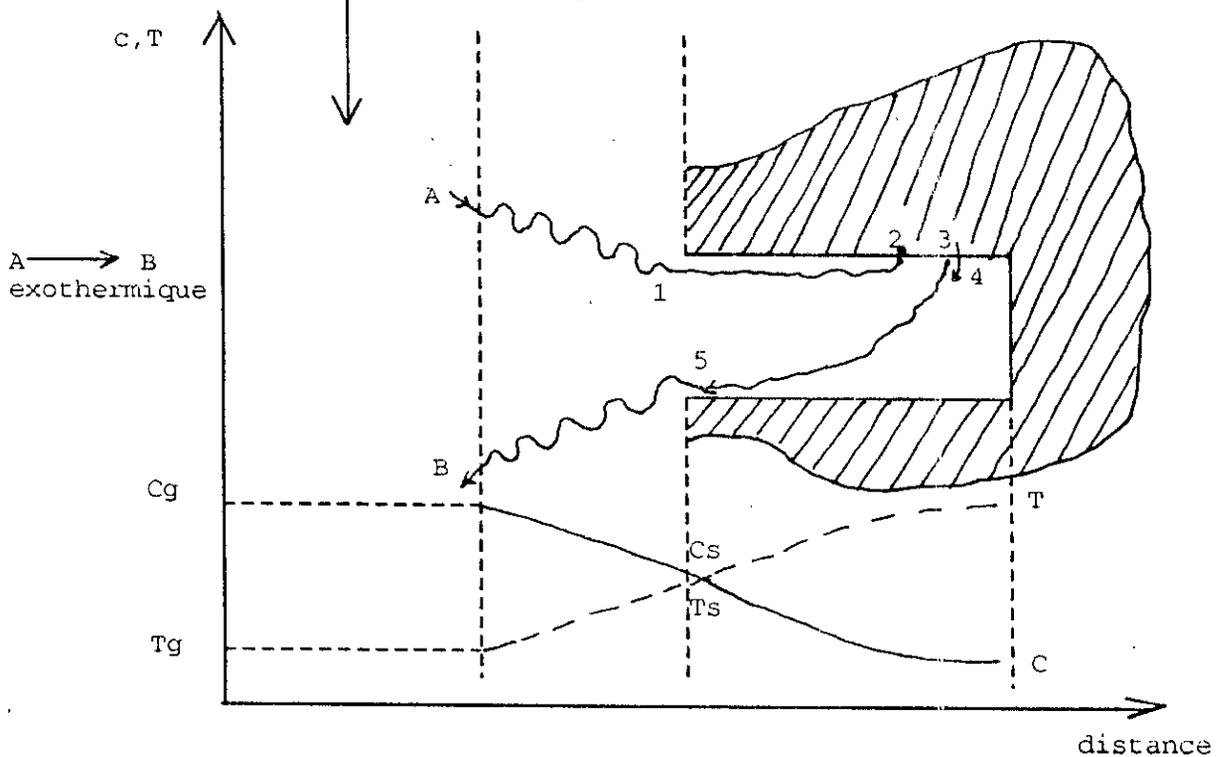


fig.(1.2) réaction catalytique dans un grain poreux.

## 1.5 Influence des phénomènes de diffusions:

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. En pratique les grains de catalyseurs possèdent une porosité interne accessible aux réactifs, et la diffusion des réactifs vers le site actif s'opère en deux étapes:

a) **diffusion externe:** En régime, le grain de catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile "film limit" qui oppose une résistance au passage des molécules et provoque une diminution de concentration qui est la force motrice de la diffusion.

En régime permanent et pour une réaction du premier ordre isotherme et irréversible la vitesse de réaction  $r$  s'écrit de la manière suivante:

$$r = \frac{CR}{\frac{1}{K_s \cdot A_s} + \frac{1}{K_c}}$$

Ou:

CR: concentration dans la phase homogène.

$A_s$ : surface extérieure du catalyseur/unité de volume de lit catalytique.

$K_s$ : coefficient de transfert de matière.

$K_c$ : constante de vitesse.

Si,  $K_s A_s \gg K_c$ , les limitations diffusionnelles extragranulaires sont négligables.

Si,  $K_s A_s \ll K_c$ , ce sont des phénomènes de transfert au niveau du film laminaire qui limitent le processus global.

b) Diffusion interne: Elle est la plus importante car permet au réactif l'accès à la surface interne du solide. Entre la surface du grain ( $C_s$ ) et l'intérieur du pore se crée une différence de concentration ( $C_s - C$ ) due à la résistance qui oppose le milieu poreux, mais surtout au fait que le réactif se consomme par réaction chimique sur la surface active des pores au site actif. Elle peut se dérouler suivant plusieurs mécanismes selon la dimension des pores du catalyseur: diffusion moléculaire, diffusion de KNUDSEN si le diamètre moyen des pores est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des molécules.

On définit ainsi un facteur d'efficacité  $\eta$  qui est le rapport de la vitesse observée  $r$  à celle en absence de limitation diffusionnelle intragranulaire  $r^*$ , dans le cas d'une réaction d'ordre 1 isotherme irréversible, ce facteur prend la forme:

$$\eta_1 = \frac{r_1}{r_1^*} = \frac{3}{\Phi_1} \left[ \frac{1}{\tanh \Phi_1} - \frac{1}{\Phi_1} \right]$$

$\Phi_1$ : nombre adimensionnel; module de THIELE qui à l'expression suivante:

$$\Phi_1 = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{K_i \cdot \zeta_g \cdot S}{D_e}}$$

Ou:

$d_p$ : diamètre du grain.

$K_i$ : constante de vitesse intrinsèque.

$\zeta_g$ : masse spécifique.

$S$ : surface spécifique.

$D_e$ : coefficient de diffusion effectif du réactif dans les pores.

Les valeurs faibles de  $\Phi_1$  définissent le domaine chimique tandis que les valeurs élevées situent le domaine diffusionnel. Entre ces deux zones se trouve une zone intermédiaire où diffusion de matière et réaction chimique ont des vitesses comparables (fig.1.3).

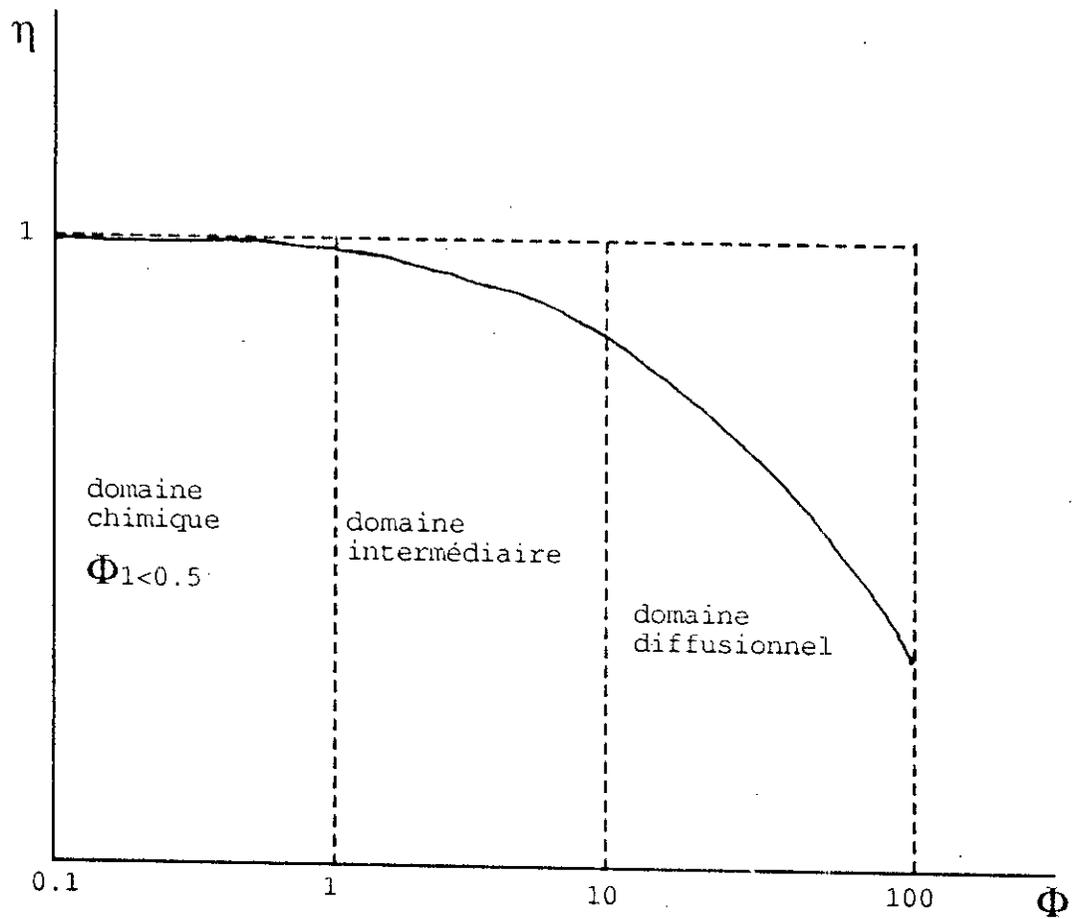


fig 1.3 évolution du facteur d'efficacité  $\eta$  en fonction du module de THIELE  $\Phi$ .

## 2- LES CATALYSEURS

### 2.1 Définition:

On appelle catalyseur toute substance qui accélère la vitesse d'une réaction chimique sans paraître participer à cette réaction: cela veut dire qu'il n'est pas consommé pendant la réaction, et doit donc en principe se trouver intact en fin de réaction.

### 2.2 Les différentes classes de catalyseurs:

L'accumulation des faits expérimentaux a conduit à séparer les catalyseurs connus en trois classes présentant des caractéristiques typiques:

- 1) les métaux (conducteurs);
- 2) les oxydes d'éléments à valence variable (semi-conducteurs);
- 3) Les oxydes d'éléments à valence fixe (isolant);

les solides qui se rattachent par leurs propriétés à plusieurs de ces classes sont des catalyseurs bi ou poly-fonctionnels.

#### 2.2.1 Les métaux:

Les métaux purs catalyseurs sont ceux des 4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup> période de transition et quelques métaux IB limitrophes; les plus utilisés sont les triades du groupes VIII.

Les métaux catalysent les réactions d'hydrogénation et d'oxydation.

exemples:

Hydrogénation de l'éthylène (et oléfines) à 300K:

l'ordre d'activité est le suivant:

$Rh > Ru > Pd > Pt > Ni > Ir > Co > Fe > Cu$

Hydrogénation du benzène vers 373 K:

$Pt > Rh > Ru > Pd > Co > Ni > Fe.$

Décomposition de l'ammoniac à 673 K:

Ru > Fe > Co > Ni > Rh > Re > Pt.

Du point de vue électronique la caractéristique essentielle des métaux de transition est qu'ils ont leurs deux dernières couches d'électrons incomplètes.

Ce caractère est intimement lié aux possibilités de chimisorption donc à la possibilité de comportement de l'élément correspondant comme catalyseur. [3].

### 2.2.2 Oxydes d'éléments à valence variable:

Ce sont les oxydes de métaux de transition ou de certains éléments B lourds, qui présentent plusieurs degrés d'oxydation stables. Leur caractère le plus remarquable est de pouvoir s'écarter entre certaines limites de leur composition théorique par perte ou gain d'oxygène avec réduction ou oxydation du cation; ils deviennent ainsi des semi-conducteurs d'électricité.

Les oxydes sont des catalyseurs d'oxydation et le spectre d'activité suivant, valable pour beaucoup de gaz réducteur

( $H_2, CO, NH_3$ ). est:

$TiO_2 < V_2O_5 < Cr_2O_3 < MnO_2 > Fe_2O_3 < Co_3O_4 > NiO < CuO > ZnO$

Les oxydes peu réductibles ( $CrO, ZnO$ ) adsorbent  $H$  et sont catalyseurs d'hydrogénation.

### 2.2.3 Oxydes d'éléments à valence fixe:

Ce sont les oxydes solides des métaux IA, IIA et des métaux et métalloïdes IIIB, IVB, VB léger.

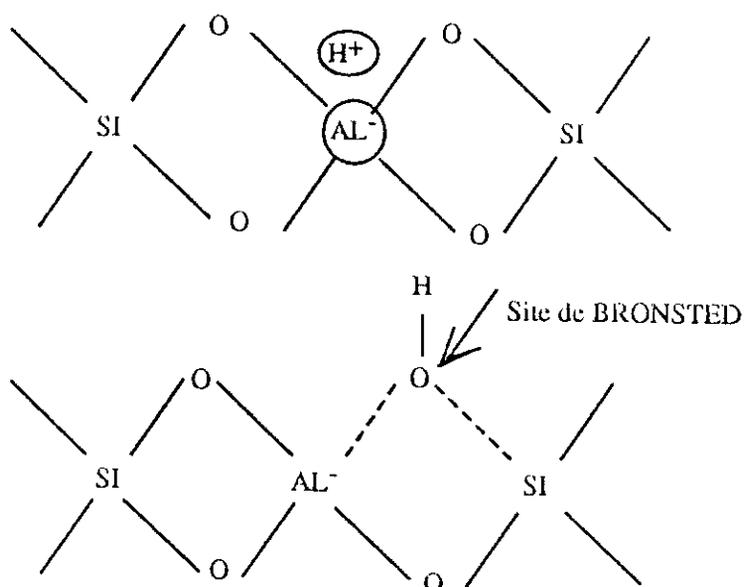
Les oxydes des premiers sont basiques, ceux des seconds acides.

Leurs centres actifs sont des centres acides LEWIS et de BRONSTED (cation ou proton lié à l'anion) ou des centres basiques (anion).

On obtient des catalyseurs acides beaucoup plus actifs en associant l'alumine à la silice dans des oxydes mixtes  $SiO_2-Al_2O_3$  amorphe. Ces oxydes mixtes donnent naissance à des groupes  $AlO_4H$  d'acidité de force comparable à celle d'un acide sulfurique concentré (fig.2.1).

Les argiles naturelles sont des silicates d'alumine complexe comme la montmorillonite:

$aAl_2-xMg_x(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot Kx, nH_2O$ , le traitement par un acide qui extrait les cations alcalins, suivi d'une calcination, donne des catalyseurs comparables aux oxydes mixtes synthétiques  $SiO_2 - Al_2O_3$  [1].



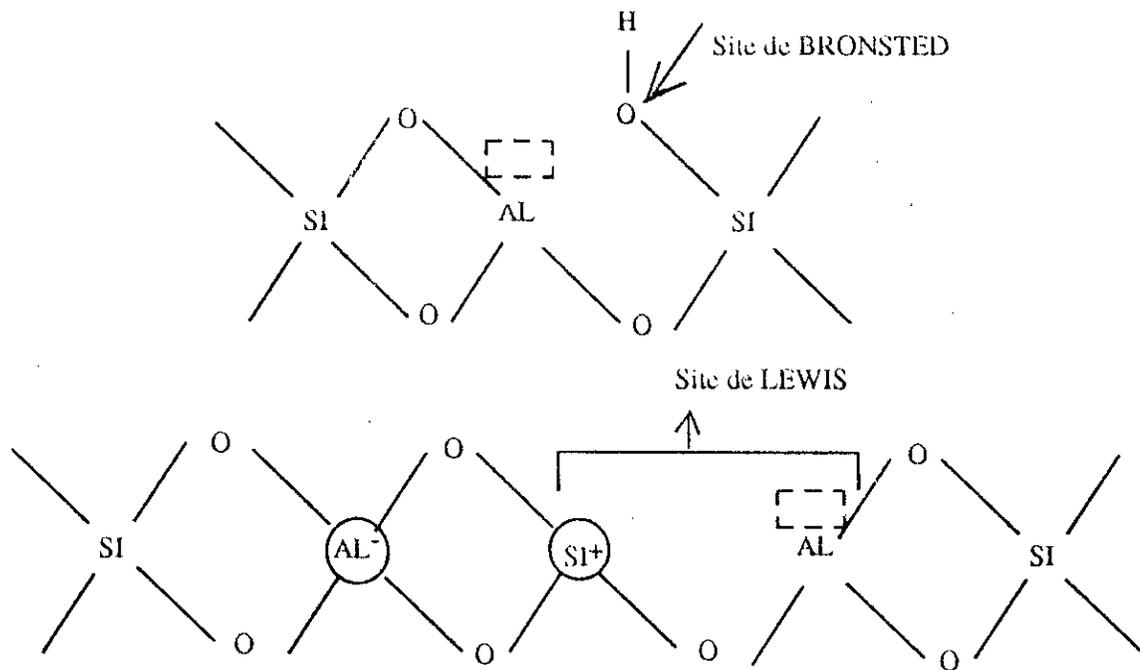


fig (2.1) nature des sites actifs superficiels dans les oxydes mixtes  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.3 Propriétés et caractéristiques des catalyseurs:

Les propriétés fondamentales exigées d'un catalyseur sont une bonne activité, une bonne sélectivité et une bonne stabilité.

l'activité: l'activité du catalyseur mesure son effet accélérateur sur une réaction donnée. Suivant les conditions, on exprime l'activité d'un catalyseur soit en termes d'énergie d'activation soit par la différence de vitesse des réactions catalytiques et non catalytiques, soit encore à l'aide du rendement en produits intéressants de la réaction principale pour des paramètres bien déterminés du régime technologique.

c'est ainsi qu'on obtient l'expression suivante de l'activité A:

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

R: Rendement en produits intéressants.

Q: Quantité de catalyseur utilisée.

**La sélectivité:** La sélectivité exprime la proportion de réactif converti, dans la direction voulue. Une bonne sélectivité permet d'obtenir un bon rendement en produit désiré en réprimant les réactions parasites, concurrentes et consécutives.

**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 oeuvre et de régénération, une perte de l'activité et de la sélectivité est due aux:

- Dépot de coke.
- Attaque des agents actifs, ou du support par les réactifs, produits ou poisons.
- Changement de structure du métal ou support.
- L'adsorption progressive de poisons présents dans la charge ou produits.

Outre ces propriétés fondamentales, le catalyseur industriel doit posséder d'autres caractéristiques comme une bonne résistance mécanique, une bonne conductivité thermique, une durée de vie acceptable et un prix de revient compétitif.

#### **2.4 La préparation des catalyseurs:**

Les catalyseurs industriels sont regroupés en deux grandes catégories caractérisées par la nature des produits obtenus.

**a) Les catalyseurs massiques:** Sont essentiellement constitués de substances actives. Comme exemples citons le chromite de cuivre utilisé en conversion de l'oxyde de carbone, le molybdate de fer, catalyseur d'oxydation de méthanol en formol etc.....

**b) Les catalyseurs imprégnés sur supports préformés:**

Le support confère au catalyseur sa texture, sa résistance mécanique, sa morphologie et éventuellement une certaine activité dans le cas des catalyseurs bifonctionnels. La substance active est déposée sur le support par imprégnation, cette opération est réalisée par le mouillage du

solide par la solution des sels précurseurs.

Il ya deux types d'imprégnations:

-L'imprégnation sans interaction:le précurseur n'interagit pas avec le support,il reste à l'état dissous dans la solution présente dans les pores ,ou peut-être précipité dans la porosité.

-L'imprégnation avec interaction:le précurseur interagit avec le support et se disperse en formant des liaisons plus au moins fortes avec ce dernier.

exemple:L'échange ionique.

Certains supports à base d'argile subissent un prétraitement à l'acide afin d'augmenter leur activité.Le support imprégné subit ensuite dans une première étape une opération de séchage dont les conditions influent rarement sur les qualités du catalyseur.Cette opération est suivie d'une calcination qui vise l'obtention d'une bonne résistance mécanique et d'une bonne stabilité thermique.

## **2.5 Les supports utilisés:**

Dans le but de contribuer à l'étude des différents supports à base de bentonite et de kieselguhr et pour suivre certaines propriétés, nous avons opté pour un mélange à proportion égale qui permettra à partir des recherches déjà entreprises sur la bentonite seule et une composition proche de celle du kieselguhr d'orienter de futures recherches pour la détermination de la composition optimale.

### **2.5.1 La bentonite:**

Les bentonites font partie de la famille des montmorillonites.Ce sont des argiles gonflantes disposées en feuillets d'épaisseur allant de 10 à 19Å avec des systèmes cristallins monocliniques de formule chimique générale  $Si_4(Al_2Mg_3)O_{10},2OH$ . [4].

L'unité structurale de la bentonite est constituée de deux couches de tétraèdres de silicium entre lesquelles est disposée une couche centrale d'octaèdres d'aluminium,les sommets des tétraèdres sont orientés vers la

couche d'octaèdre.

La bentonite que nous avons utilisée provient de la mine de MOSTAGANEM, elle est fournie par L'entreprise Nationale des Produits miniers non-fereux et des substances utiles (E.N.O.F). C'est une bentonite de charge utilisée notamment dans la fabrication des pesticides et dans l'agriculture. La composition chimique fournie par L'E.N.O.F est donnée par le tableau (2.1) suivant.

Si O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ti O <sub>2</sub>	P.A.F
65,2	17,25	2,10	3,10	1,20	2,15	0,60	0,20	8,20

#### 2.5.2 Le kieselguhr:

Le kieselguhr est une roche silicieuse d'origine organique formée par le dépôt d'algues unicellulaire (diatomées) pourvues d'une enveloppe silicieuse. Il peut se présenter sous forme feuilletée ou compacte, on le trouve très fréquemment en liaison avec des cendres volcaniques. L'altération de celles-ci engendrent notamment les bentonites. Les roches à diatomées contiennent très souvent des poissons fossiles (SIG prés D'ORAN)).

Le kieselguhr est utilisé pour la fabrication d'abrasifs pour augmenter la résistance des bétons, comme matière inerte pour stabiliser la dynamite, comme produit filtrant et décolorant (grand pouvoir adsorbant).

Sa composition chimique fournie par L'E.N.O.F. est donnée par le tableau (2.2).

Si O <sub>2</sub>	AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg O	Ca O	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	P.A.F
58,52	2,65	1,12	1,96	12,32	1,85	9,73	12

N.B:

Nous observons que le rapport silice/alumine dans la bentonite est de 3,78 et est égale à 22,08 pour le kieselguhr vue la faible teneur en alumine de ce dernier, cela justifie son appellation de roche silicieuse.

# 3 LE CRACKING CATALITIQUE

## 3.1 Généralités sur le cracking:

Le cracking est un procédé qui vise à transformer des coupes lourdes en composés plus légers et plus valorisables surtout en essence et à un degré moindre en gaz de pétrole liquifié [5].

La réaction fondamentale qui gouverne le cracking des fractions lourdes consiste en la scission des hydrocarbures aliphatiques saturés en paraffines et oléfines: c'est le cracking primaire. Les entités ainsi formées conduisent, par des réactions de cracking secondaire en divers points de leur chaîne hydrocarbonée à des produits légers variés: gaz incondensable à température ordinaire ( $C_1, C_2$ ), gaz liquifié ( $C_3, C_4$ ) et essences riches en oléfines, dont la composition et le rendement dépendent des conditions opératoires retenues [6].

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

### a) Le cracking thermique:

La première application industrielle, du cracking thermique a été mise au point pour la production d'essence à haute performance à partir de coupes lourdes pendant la première guerre mondiale. En 1913, a été commercialisée la première installation de cracking thermique par W. BURTON de standard oil Co. of Indiana [7].

Les réactions mises en jeu sont des scissions moléculaires de type radicalaire comme l'indique la réaction ci-dessous:



Les essences obtenues par ce procédé ont des rendements qui ne dépassent guère 40 ou 45 % en poids par rapport à la charge et avec des indices d'octane compris entre 75 et 80, ce 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 conférant ainsi une mauvaise stabilité thermique et surtout chimique et une susceptibilité au plomb

médiocre, tous ces inconvénients ont fait que le cracking thermique fût progressivement remplacé par le cracking catalytique.

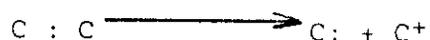
### b) Le cracking catalytique:

La première installation de cracking catalytique fût mise au point têt en 1915 par A.M. MCAFEE de la Gulf refining Co. découvrant que le chlorure d'aluminium (catalyseur de FRIEDEL et CRAFTS) peut craquer catalytiquement des coupes lourdes.

L'invention du cracking catalytique par HOUDREY en 1931 a révolutionné le raffinage du pétrole, le procédé utilise un lit fixe et un catalyseur solide de type acide.

L'opération se déroule en phase vapeur vers 500°C à une pression voisine de la pression atmosphérique.

Le cracking catalytique fait intervenir des sites donneurs de protons. Ce mécanisme permet d'obtenir un ion carbanion par transfert d'un doublet et formation d'ions électro positif comme l'indique la réaction suivante



Ce procédé permet d'obtenir de meilleurs rendements en essences à haut indice d'octane et dans des conditions moins sévères que le précédant.

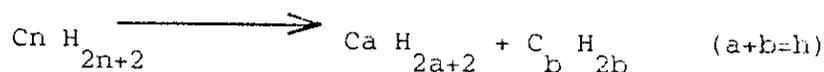
### 3.2 Cracking des différentes classes d'hydrocarbures:

Les hydrocarbures constituant 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:

#### a) Le cracking des paraffines:

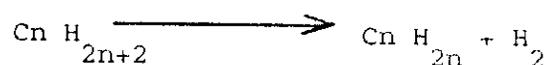
Le cracking des paraffines donne par:

-La scission



une nouvelle paraffine plus légère et une oléfine;

-La déshydrogénation

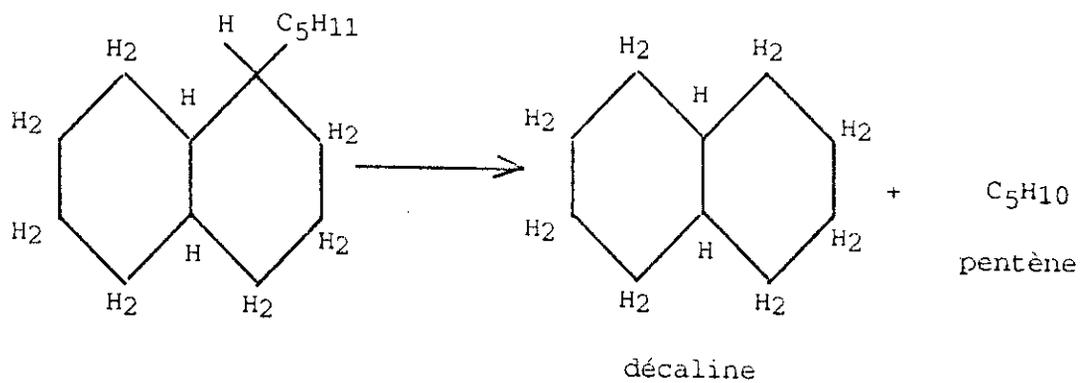


-L'isomérisation des paraffines plus ramifiées: C'est une réaction possible du point de vue thermodynamique, la formation des isoalcanes avec de grandes conversions et toutefois favorisée par des plus basses températures. On peut obtenir une cyclisation des paraffines en aromatiques à température élevée ou en présence de certains catalyseurs [8].

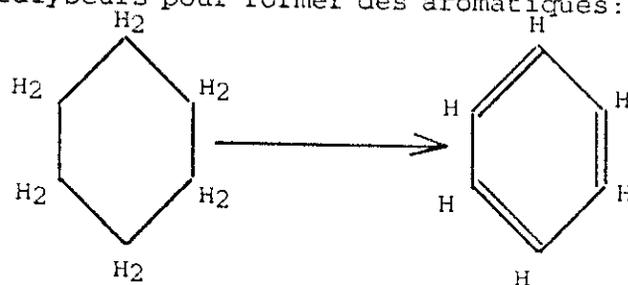
En parallèle avec ces réactions principales ont lieu des réactions secondaires. C'est ainsi que les oléfines produites peuvent se polymériser ou former un alkylate par association avec un hydrocarbure paraffinique, comme on peut avoir une cyclisation des oléfines en aromatique.

**b) Le cracking des naphthènes:**

Les naphthènes, en craquant, commencent par se désalkyler et la chaîne droite ainsi détachée se comporte comme telle en craquant à son tour:



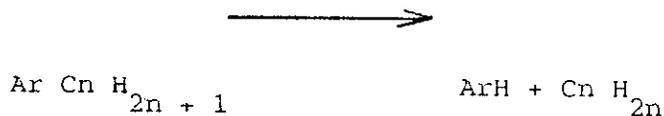
Enfin, les naphthènes se déshydrogènt assez facilement en présence de certains catalyseurs pour former des aromatiques:



Les pétroles bruts contenant des naphènes donnent généralement par cracking de bons rendements en essence.

**c) Le cracking des aromatiques :**

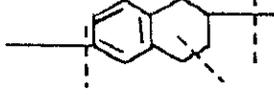
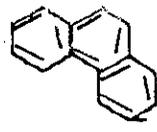
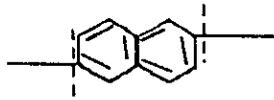
La principale réaction de cracking des aromatiques est une desalkylation :



et éventuellement la condensation en hydrocarbures polycycliques de poids moléculaires plus élevés (coke) [9].

Les principales réactions de cracking sont résumées dans le tableau (3.1).

Principales réactions intervenant 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 désalkylées.	Paraffines et oléfines ramifiées comprenant au moins 3 atomes de carbone; peu de méthane.
Naphtènes		Rupture des cycles et des chaînes latérales.	Paraffines et oléfines; un peu d'aromatiques.
Naphtène aromatique		Ouverture du cycle naphténiq; rupture des chaînes latérales au niveau du cycle aromatique.	Paraffines, oléfines et aromatiques.
Aromatiques sans chaînes latérales		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.

Reference [10]

TABLEAU 3.1

**3.3 Paramètres influents sur le cracking catalytique :**

La quantité et la qualité des produits du cracking catalytique sont fonction des paramètres suivants :

### 3.3.1 La nature de la charge:

Le cracking catalytique des fractions très lourdes est plus aisé et de meilleurs rendements en essence sont obtenus qu'avec les distillats plus légers. Les charges paraffiniques craquent très facilement, les naphténiques craquent un peu moins bien mais donnent de bon rendement en essence et les coupes aromatiques craquent mal mais donnent des essences à nombre d'octane plus élevé [8].

### 3.3.2 La température:

Les réactions de cracking étant des réactions endothermiques elles seront favorisées à haute température. Dans le cas du cracking catalytique les températures se situent entre 450 et 550°C.

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

### 3.3.3 Le temps de contact:

C'est le temps de mise en contact de la charge avec le catalyseur. Pour l'exprimer, on utilise la vitesse spatiale volumique ou V.V.H:

$$V.V.H = \frac{\text{Débit volumique de charge liquide}}{\text{Volume du lit catalytique}}$$

On utilise aussi la vitesse spatiale massique ou P.P.H:

$$P.P.H = \frac{\text{Débit massique de charge liquide}}{\text{Masse du lit catalytique}}$$

L'augmentation de la durée du cracking c'est à dire la diminution de la vitesse spatiale, a pour effet d'augmenter le taux de conversion.

Exemple: pour le air lift T.C.C. socony mobil oil Co. des V.V.H de 1-2.5 sont utilisées [11].

### 3.3.4 La pression:

La pression de marche ne dépasse généralement pas 1 atmosphère dans le cas du cracking catalytique. Bien que l'accroissement de la pression fait augmenter le pourcentage en coke, tout en diminuant l'indice d'octane de l'essence ce qui peut être expliqué par la desorption 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 condensation et décroît la quantité d'hydrocarbures non-saturés qui passe dans l'essence [12].

### 3.3.5 Le catalyseur:

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

1. Les réactions de cracking qui sont des réactions endothermiques.
2. 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 efforts mécaniques auxquels il est soumis.

A l'origine les catalyseurs employés étaient préparés à partir d'argiles bentonites. Ces bentonites étaient sélectionnées et activées chimiquement par l'acide pour leur donner l'efficacité désirée. Dès 1939 des catalyseurs synthétiques à base de silice et d'alumine ont été fabriqués et dont l'activité est sensiblement plus grande de point de vue rendement et indice d'octane. A partir des années 60 des supports sont préparés à partir de Zéolites artificielles qui donnent une structure de tamis moléculaire. Ces catalyseurs résistent mieux aux poisons et à la température élevée. La résistance mécanique des zéolites 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 [13].

### 3.4 Les procédés industriels de cracking catalytique:

Pour accomplir le cycle opératoire réaction régénération, a été développé successivement, en l'espace de 40 ans, plusieurs solutions.

#### 3.4.1 Procédé à lit catalytique fixe:

Dans le lit catalytique fixe, l'alternance des opérations était réalisée dans le réacteur même, sans déplacement de la masse catalytique. La continuité de la production était assurée par l'emploi d'une batterie de réacteurs en parallèle dont certains fonctionnaient en cracking alors que d'autres étaient en régénération (fig.3.1.a.). Le cycle d'un réacteur est d'environ 30 minutes qui se répartissent comme suit:

Passage des vapeurs à catalyser.....	10 minutes
Élimination des vapeurs du réacteur.....	5 minutes
Régénération à l'air du catalyseur.....	10 minutes
Abaissement de la température, purge d'air et de CO du réacteur.....	5 minutes

En raison des difficultés technologiques rencontrées dans l'exploitation de ces unités et de leur coût opératoire élevé, on a cherché ensuite à conduire le cracking et la régénération dans des appareillages séparés. Ceci implique une circulation du catalyseur entre le réacteur et le régénérateur (fig.3.1.b.).

#### 3.4.2 Le procédé à lit mobile:

La première installation utilisant ce procédé fût mise au point par SOCONY VACUUM en 1944. Ce système appelé le T.C.C ou thermofor catalytic cracking qui utilisait encore des granules de catalyseur de quelques millimètres de diamètre, mais cette fois le catalyseur était mobile. Il traversait le réacteur en activant le cracking, des vapeurs de matière première portées à la température convenable et on l'extrayait en continu après usage, au bas du réacteur, pour l'envoyer dans un régéné-

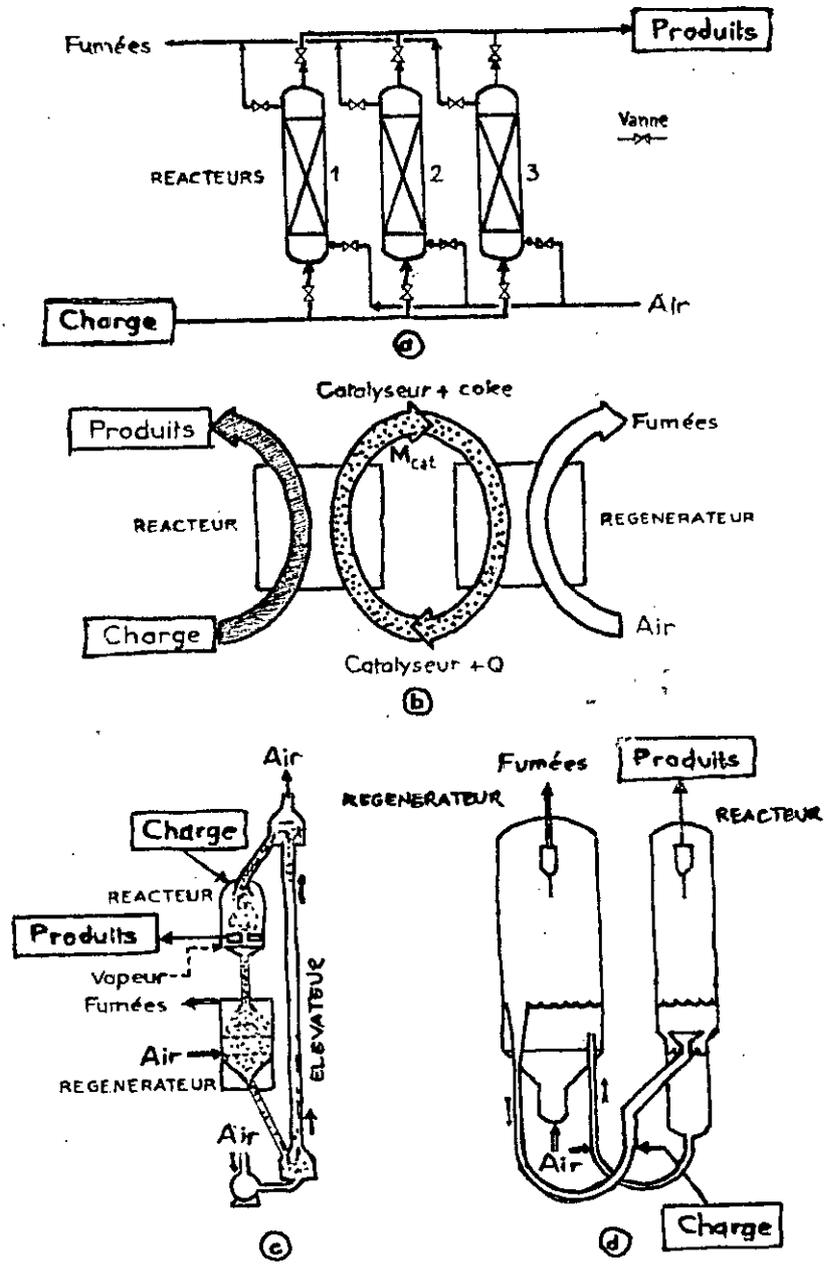


Fig. 3.1. Schémas de principe des procédés de craquage catalytique.

rateur indépendant ou une insufflation d'air mélangé à du gaz inerte brûlait le coke qui l'enrobait et remettait le catalyseur à neuf qui était ramené au sommet du réacteur par entraînement gazeux (fig.3.1.c).

### 3.4.3 Le procédé à lit fluidisé:

La première unité de cracking en lit fluide ou F.C.C. fût mise à feu en mai 1942 à la raffinerie ESSO en louisiana. Depuis, ces procédés n'ont cessé de se développer et sont actuellement les plus réponsus. Le catalyseur est sous forme de particules sphéroïdes de 20 à 150  $\mu$  de diamètre.

En suspension dans un gaz, l'ensemble affecte alors le comportement hydrodynamique d'un fluide d'ou le nom sous lequel est désigne cette technique. La phase gazeuse est constituée dans le réacteur par la charge hydrocarbonée vaporisée et dans le régénérateur par l'air de combustion (fig.3.1.d.).

# *PARTIE EXPERIMENTALE*

# 1-PREPARATION DES CATALYSEURS

## 1.1 Composition des supports:

Compte tenu des travaux déjà réalisés dans le domaine et qui ont porté sur une composition proche de celle du Kieselguhr et sur la bentonite et afin d'orienter de future recherches pour la détermination de la composition optimale, nous avons choisi une composition à proportion égale en bentonite et Kieselguhr.

Le support ainsi obtenu possède la composition chimique calculée en faisant une moyenne pondérée à partir de celles des supports utilisés:

Si O <sub>2</sub>	AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Ca O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ti O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	PAF
61.86	9.95	1.61	2.53	6.76	1.08	0.30	0.10	0.93	4.87	10.10

Le support ainsi préparé a un rapport Si O<sub>2</sub>/AL<sub>2</sub> O<sub>3</sub> de 6.22. Nous constatons que ce support est plus proche du support de la bentonite que celui du Kieselgur.

## 1.2 Traitement à l'acide

Dans le but de voir l'effet d'une activation acide sur les catalyseurs préparés. Nous avons réalisé des catalyseurs avec et sans traitement acide l'activation à l'acide a été réalisée avec de l'acide chlorhydrique à une concentration de 20% ayant été optimisée lors des travaux précédents [14]

## 1.3 Impregnation par les sels de métaux:

L'impregnation des supports a été réalisée au moyen de solutions de sels précurseurs. Nous avons choisi les sels précurseurs suivants:

-Le dinitrate de Nickel hexahydraté Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

MM = 290,79 g/mol. Densité = 2,05.

T° de fusion = 56,7°c. T° d'ébullition = 136,7°c

Solubilité = 238,5g/100cm<sup>3</sup> à 0°c. très soluble dans l'eau chaude. Couleur verte. système cristalin monoclinique.

-Le dinitrate de cuivre trihydraté  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

MM = 241,60. densité = 2,32.

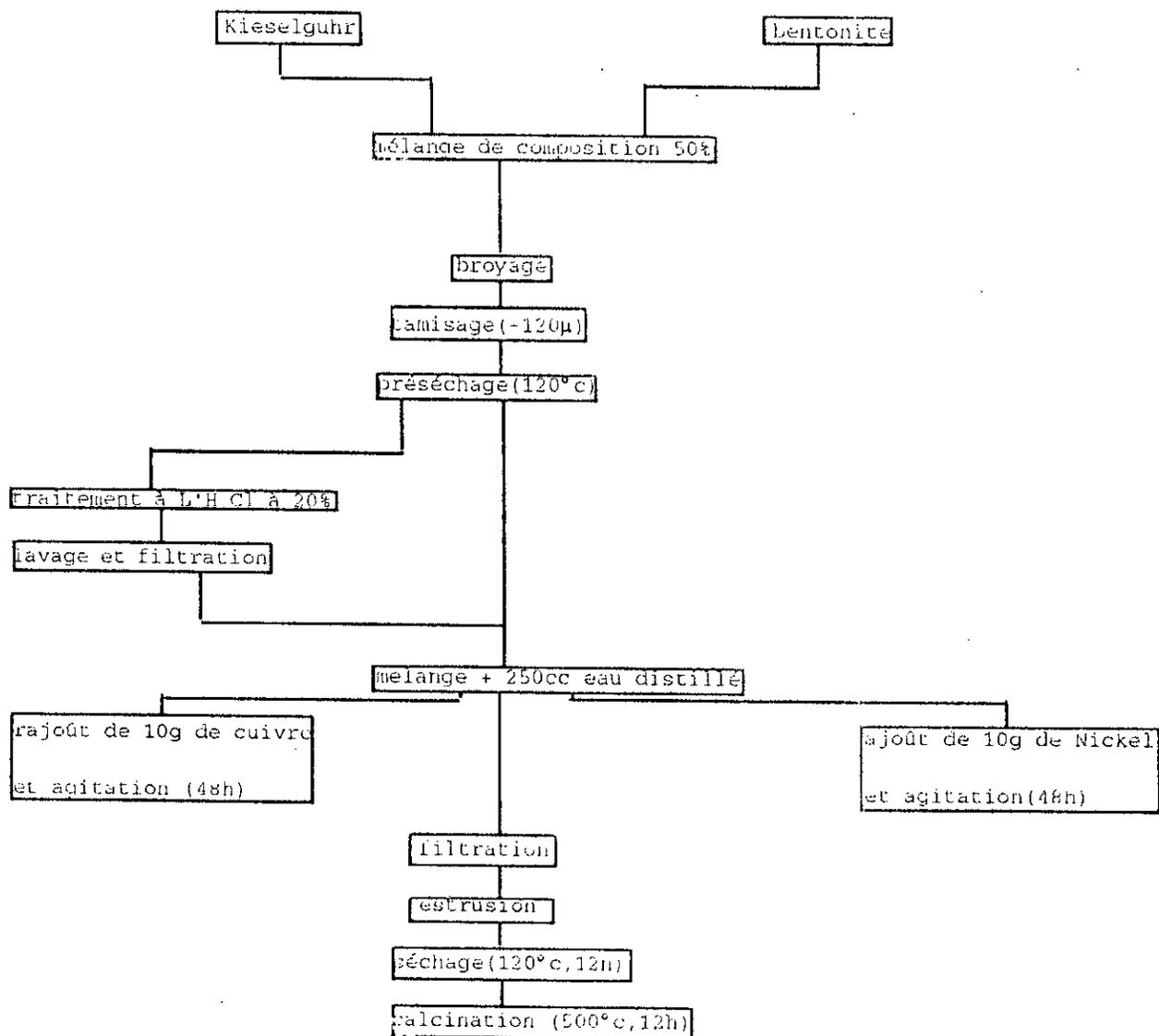
T° fusion = 114,5°c. -HNO<sub>3</sub> à 170°c

solubilité = 137,8g/100cm<sup>3</sup> à 0°c et 1270 à 100°c

couleur: en cristaux bleu[15]

Afin d'obtenir les catalyseurs les plus performants, nous avons maximisé la masse de métal utilisé pour l'inprégnation ainsi que le temps d'agitation. Pour cela, nous pesons 100g de support auquel nous ajoutons une masse de sel contenant 10g de métal. On ajoute au mélange 250cc d'eau distillée (20 µs/cm). On Le soumet a une agitation de 48h.

Le tableau .1.1. résume l'ensemble des etapes de preparations de nos catalyseurs.



TABEAU 1.1 ETAPES DE PREPARATION DES CATALYSEURS

## 2. Caractérisation des catalyseurs préparés

L'interprétation des performances d'un catalyseur nécessite l'étude des caractères physico-chimiques intrinsèques du solide. nous avons donc procédé aux analyses suivantes:

### 2.1 Mesures d'acidité des catalyseurs:

La présente étude a pour objet la description d'une méthode de dosage de l'acidité totale dans les argiles et les zéolites.

#### 2.1.1 Principe:

L'argile et la zéolite ayant un caractère acide réagissent avec la butylamine, l'excès de base est dosé par l'acide (HCl 0.1N) en utilisant la méthode potentiométrique.

#### 2.1.2 Réactifs et appareillage:

- HCl 0.1N
- Butylamine: 0.1N (dans le benzène)
- Rouge de méthyl: 0.1%
- Butanol 98%
- Microburette
- pipette
- Erleimeyer
- Agitateur magnétique
- potentiomètre.

#### 2.1.3 Mode opératoire:

Peser environ 0.1g de catalyseur dans un tube à essai, verser 5ml de butylamine 0.1N préparé dans du benzène, fermer hermétiquement et porter à agitation pendant 15h; temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'absorption de la base.

Transvaser les solutions dans un erleimeyer de 200ml, ajouter 5ml de butanol et titrer à l'aide d'une microburette par HCl 0.1N préparé dans du butanol.

#### 2.1.4 Méthode de calcul:

La méthode de calcul de l'acidité est basée sur l'équation suivante:

$$IA = \frac{N1 V1 - N2 V2}{m} \quad [\text{meq} / \text{g}]$$

ou:

IA: L'indice d'acidité exprimé en meq de butylamine par gramme de catalyseur.

N1 V1: sont respct. la normalité et le volume de base.

N2 V2: sont respct. la normalité et le volume d'acide.

m: masse de catalyseur.

#### 2.1.5 Résultat:

TABLEAU 2.1

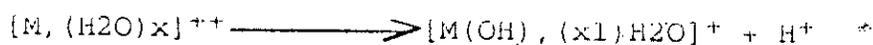
catalyseurs	K A 50	K Ni A	K Cu A	K Ni 50	K Cu 50	K 50
acidité	1.43	1.27	1.17	1.05	0.84	0.77
meq H <sup>+</sup> /g.cat.						

#### 2.1.6 Interprétation:

Le traitement à l'acide ainsi que l'imprégnation par les métaux sont basés sur un phénomène d'échange ionique. Il y a donc concurrence pour l'occupation des sites libérés par les cations Na<sup>+</sup> et Ca<sup>++</sup> initialement contenus dans les argiles. La plus grande acidité est enregistrée pour le catalyseur K A 50 n'ayant subi qu'un traitement à l'acide, vient ensuite le K Ni A dont l'acidité est légèrement supérieure à celle enregistrée pour le K Cu A qui est probablement due au fait que le ligand [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>++</sup> est plus adsorbé que [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>++</sup>.

Nous constatons que parmi les catalyseurs non traités à l'acide c'est ceux imprégnés par des métaux qui donne les plus grandes acidités. Ceci est dû au remplacement des ions monovalents (Na<sup>+</sup>) par des ions divalents (Ni<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>) les ligands ainsi insérés peuvent libérer par la suite des

ions  $H^+$  par le biais de la réaction suivante:



## 2.2 Détermination de la teneur en cuivre et Nickel par absorption atomique:

La teneur des échantillons en éléments Cu et Ni <sup>est</sup> déterminé à l'aide d'un spectro photomètre d'absorption atomique.

### 2.2.1 Principe:

Une source lumineuse émet une radiation caractéristique de l'élément à analyser cette radiation est dirigée à travers la vapeur de la solution à analyser. Certains atomes dispersés dans la vapeur absorbent une partie de la radiation, ce qui entraîne une diminution de la radiation émergente de la vapeur. Un détecteur évalue cette diminution. Un monochromateur intégré au système permet d'isoler l'énergie de la longueur d'onde recherchée des longueurs d'ondes voisines émises par la source lumineuse.

### 2.2.2 Mode opératoire:

#### a) Préparation des échantillons:

Les échantillons subissent l'attaque suivante: Dans un bécher, 2g de catalyseur finement broyés sont attaqués par 5ml de  $H_2SO_4$  concentré et 40ml de HF à 40%. Le bécher est ensuite posé sur une plaque chauffante jusqu'à obtention de fumées blanches denses.

Au résidu refroidi s'ajoute environ 2g d'acide borique en poudre, qui aide l'élimination de HF, et 5ml de  $H_2SO_4$  concentré.

La solution est reprise à nouveau sur plaque chauffante pendant une demi heure et jusqu'à obtention de fumée blanche dense. Après refroidissement, de l'eau distillé est ajoutée dans un bécher de 500ml. Une ébullition est effectuée jusqu'à obtention d'une solution claire. Après filtration, la solution est ramenée à 250ml dans une ficelle jaugée.

#### b) Analyse et commentaire:

Au préalable, nous avons sélectionné la lampe donnant la radiation caractéristique de l'élément à analyser ensuite nous avons analysé

l'échantillon .Nous obtenons ainsi les résultats suivants:

catalyseurs	% Cu	% Ni
K Ni A	-	1.675
K Cu A	2.55	-
K Ni 50	-	3.26
K Cu 50	3.35	-

TABLEAU 2.2

Nous remarquons que les meilleurs taux d'absorption ont été enregistrés pour le cuivre, ce qui était prévisible vu que le ligand  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  est moins volumineux que le ligand  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Nous soulignons aussi qu'un traitement à l'acide diminue la capacité d'échange des supports.

### 2.3 Mesure des surfaces spécifiques:

#### 2.3.1 Principes fondamentaux du procédé:

Ce procédé sert à déterminer la surface spécifique de substances solides selon la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Cette méthode a toutefois été considérablement simplifiée par Haul et Dumbgen[16].

- 1) Grâce à l'emploi d'un dispositif de mesure différentielle, il n'est plus nécessaire de procéder à une correction pour le "volume mort".
- 2) On ne détermine qu'un seul point de mesure de l'isotherme d'adsorption.
- 3) La pression d'équilibre ne fait pas l'objet d'une détermination à part; elle est déterminée en même temps que la mesure de la différence de pression.
- 4) Il est superflu de calculer les grandeurs de surfaces (opération qui demande beaucoup de temps) puisque les valeurs peuvent être déterminées à l'aide d'un monogramme.
- 5) Le dégazage des échantillons s'effectue dans un thermostat externe d'échauffement de sorte qu'il n'est plus nécessaire d'avoir un appareillage à vide poussé d'un prix élevé.

L'équation d'exploitation se présente de la façon suivante:

$$S_g = \frac{A \cdot \Delta H}{m}$$

$S_g$ : Surface spécifique ( $m^2/g$ )

$\Delta H$ : Différence de pression sur le manomètre (mm)

A: Facteur

m: Prise d'essai de l'échantillon (g)

La grandeur du facteur A n'est fonction que de la pression de remplissage et de la différence de pression sur le manomètre différentiel. Toutes les combinaisons possibles de ces grandeurs peuvent être prélevées sur le monogramme.

### 2.3.2 appareillage:

L'appareillage utilisé est du type:

AREA meter II STROHLEIN instruments.

### 2.3.3 Résultats et commentaires:

La mesure des airs spécifiques par la méthode décrite précédemment a fourni les résultats reportés sur le tableau 2.3 suivant:

TABLEAU 2.3

catalyseurs	K 50	K Ni 50	K Cu 50	K A 50	K Ni A	K Cu A
surface spécifique ( $m^2/g$ )	11.88	12.37	13.92	18.78	25.82	27.99

Nous observons ainsi des surfaces spécifiques relativement faibles à celles trouvées lors des travaux précédents. Bien que l'ordre des grandeurs soit plus probable car les mesures faites au H.C.R donnent une surface de 21 à 22  $m^2/g$  pour la bentonite et de 24.88  $m^2/g$  pour le Kieselguhr [17], [18].

Des échanges ioniques avec les sels précurseurs de Nickel et de cuivre feront augmenter la surface du fait que les ligands  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  et  $[Cu(H_2O)_3]^{2+}$  occupent les espaces interfoliaires formant ainsi des piliers, ces derniers seront détruits pour ne garder enfin que les cations métalliques dans le réseau après traitement thermique (calcination) et

élimination de l'eau de constitution [19], [20].

La différence enregistrée entre un échange ionique avec le précurseur du Nickel et celui du cuivre est due au fait que le cuivre s'échange mieux. L'action à l'acide provoque l'élimination de certains composés tel que la calcite et le quartz ce qui fait augmenter la surface spécifique [14].

## **2.4 La spectroscopie infrarouge:**

### **2.4.1 appareillage:**

L'appareillage utilisé est un spectro photomètre à transformée de FOURIER (FT-IR) à double faisceau, de marque philips, de type 9800, informatisé. La source de rayonnement est assurée par un élément au laser à la place du filament de NERNST. L'enregistrement est effectué par un ploter informatisé avec mémoire incorporée.

### **2.4.2 Objectifs:**

La spectroscopie I.R permet d'effectuer les déterminations qualitatives suivantes:

- Identification des groupements fonctionnels
- Test d'identité
- Détermination de la structure.

### **2.4.3 principe:**

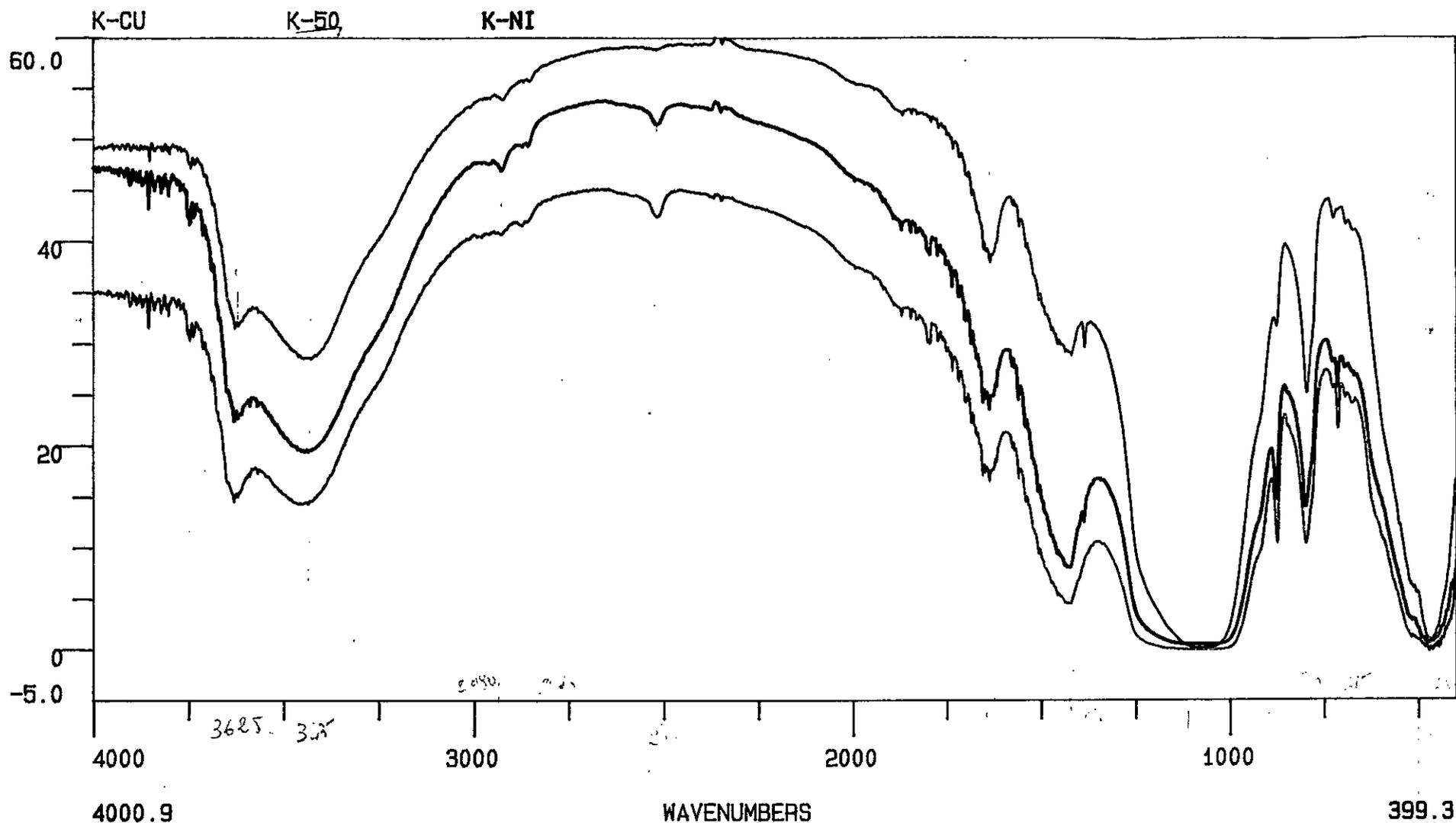
Les atomes sont soumis, en permanence, à des mouvements de vibrations correspondant à des élongations ou à des déformations de leurs liaisons. Si la matière est soumise à une radiation (ici infrarouge), on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes [21].

L'absorption dans le domaine I.R est due à deux types de vibrations:

1°-Vibration de valence: Elle est due au battement de deux atomes l'un par rapport à l'autre suivant la liaison qui les relie.

2°-Vibration de déformation: C'est une vibration angulaire entre deux liaisons de valence. Ces vibrations peuvent être de balancement, de

% TRANSMITTANCE



Name : K-NI  
High : 4000.9  
Low : 399.3

Time : 15:29:08  
Res : 4.0  
Apod : NORMAL

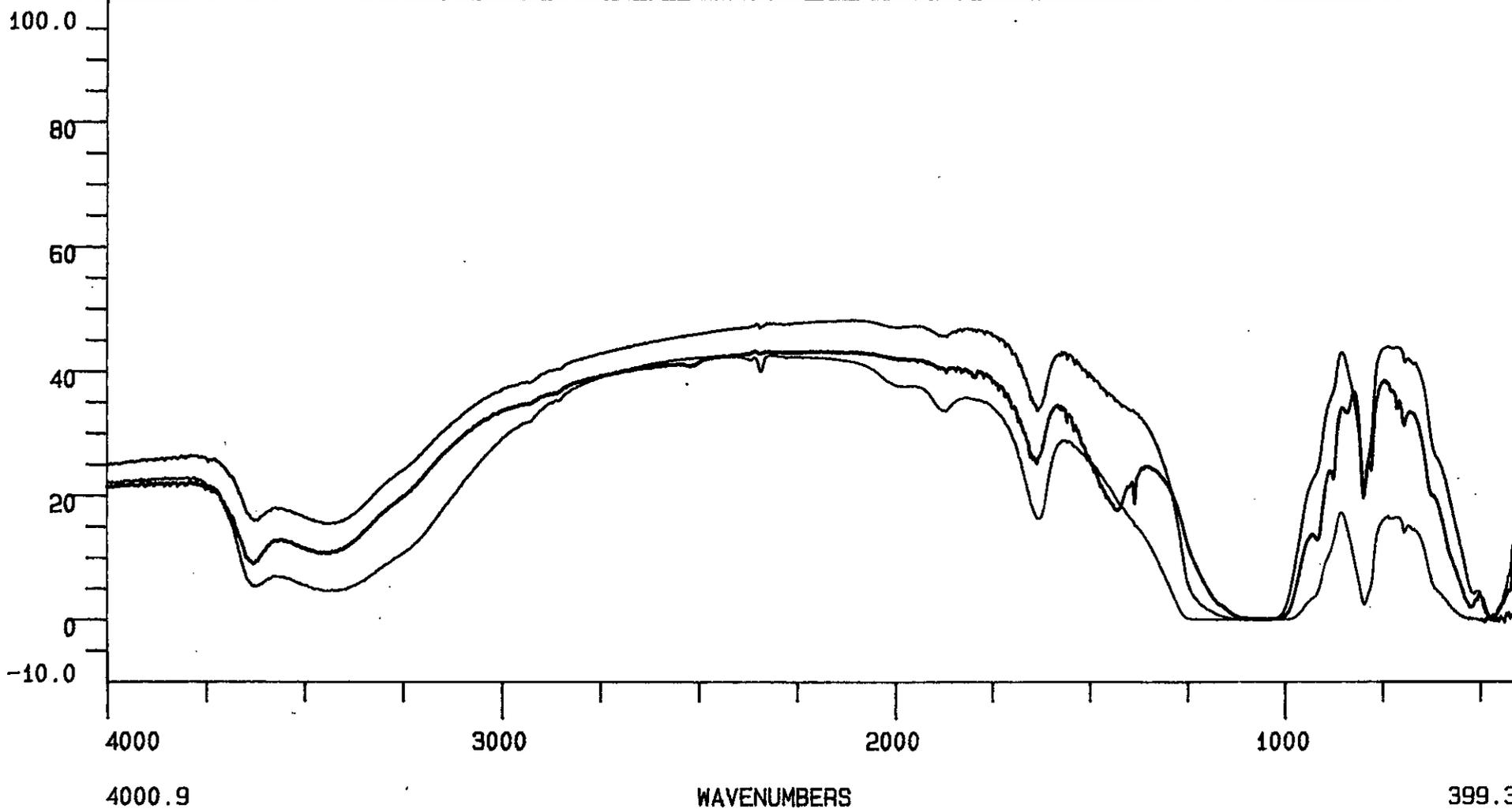
Date : 27:04:1993  
Scans : 4  
Int : 0

K-NI-HCL

K-CU-HCL

K-50-HCL

% TRANSMITTANCE



Name : K-50-HCL  
High : 4000.9  
Low : 399.3

Time : 10: 07: 18  
Res : 4.0  
Apod : NORMAL

Date : 24: 05: 1993  
Scans: 4  
Int : 0

rotation ou de torsion.

#### 2.4.4 Interprétation des différentes bandes d'absorptions:

a) Etude du spectre du catalyseur K 50:

\* Bandes d'absorption caractéristique des impuretés:

-La calcite est caractérisée par des vibrations de valence et de déformation qui se manifestent à 2980 et 2870  $\text{cm}^{-1}$ .

-Le quartz est caractérisé par des bandes d'absorption à 875, 780 et 675  $\text{cm}^{-1}$

\*Bandes d'absorption de la phase argileuse: Nous allons observer les groupements OH entourés de molécules d'eau ainsi que les liaisons Si-O, Si-O-M, M-OH (ou M=AL ou Mg)

-Bande OH: Nous observons deux bandes d'absorption situées entre 3200 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1600 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ , la première bande correspond aux OH de constitution du squelette silicaté et la deuxième bande est due à l'eau absorbée entre les feuillets. Le spectre enregistré fait apparaître un massif avec deux épaulements à 3425 et 3625  $\text{cm}^{-1}$  ce qui est caractéristique des montmorillonites [21].

-Bande Si-O: Le spectre présente une bande d'absorption intense entre 900 et 1250  $\text{cm}^{-1}$  et centrée aux environs de 1025  $\text{cm}^{-1}$ , nous observons également sur le spectre, dans les régions de faibles fréquences, une série de bandes situées à 485 et 675  $\text{cm}^{-1}$ . Toutes caractéristiques des vibrations Si-O.

-bande AL-OH: dans le cas des montmorillonites alumineuses, les vibrations du groupement AL-OH se manifestent par un pic à 920  $\text{cm}^{-1}$  [21].

b) Etude comparative des spectres des échantillons autres que K50: la comparaison des spectres IR des échantillons au spectre de K50 montre particulièrement:

-Une atténuation des pics entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  et celui apparaissant à 1625  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui pourrait être expliquée par la disparition de l'eau constitution et celle absorbée entre les feuillets.

-Les spectres des échantillons traités à l'acide montrent l'atténuation

des pics apparaissant à 2980, 2870  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que ceux apparaissant à 870 et 675  $\text{cm}^{-1}$  ce qui montre une diminution considérable de la concentration en calcite et quartz.

Le tableau 2.4 résume les différentes bandes d'absorption IR pour les différents échantillons :

TABLEAU 2.4

bandes d'absorption	K 50	K Cu 50	K Ni 50	K Ni A	K Cu A	K A 50	attribution des groupes
3625	T.F	F	F	f	f	f	OH libre
3435	T.F	F	F	f	f	Tf	interaction OH libre -H
2180	f	Tf	Tf	Tf	-	-	calcite
2870	f	Tf	Tf	-	-	-	calcite
1625	T.F	F	T.F	F	F	F	H <sub>2</sub> O entre feuillets
1025	T.F	F	T.F	T.F	T.F	T.F	Si - O
875	F	f	F	-	T.f	-	Quartz
780	F	F	F	F	F	F	Quartz
675	F	f	F	T.f	f	T.f	quartz
485	F	F	F	T.f	f	f	Si-O-Mg

F: fort

f: faible

T: très

### 3. Description de l'appareillage:

L'installation que nous avons utilisé pour la mise en oeuvre des réactions catalytiques au laboratoire (fig.3.1) comporte trois sections:

1- La section d'alimentation: le liquide y est injecté à l'aide d'une pompe doseuse. un étalonnage de celui-ci a été effectué pour chaque charge

2- La section réactionnelle: comporte un réacteur tubulaire de volume 93 cc et de diamètre 0.9cm, en acier inoxydable. le chauffage étant assuré par un four tubulaire relié à un régulateur de température et à thermocouple intégré.

3- La section récupération: prévue pour la récupération et séparation des effluents liquides et gazeux. Les produits de la réaction sont refroidis dans un condenseur à eau, ce qui permet de condenser la fraction liquide et de récupérer la phase gazeuse par le biais d'un système de vases communicants.

### 4. Mode opératoire:

Les différentes opérations ci-dessous sont décrites sur le schéma

(fig.3.1)

1-Prendre des volumes de 30cc de catalyseur et de support inerte.

2-Remplir le réacteur (3) de catalyseur et de support inerte, le fermer et le placer ensuite dans le four (4).

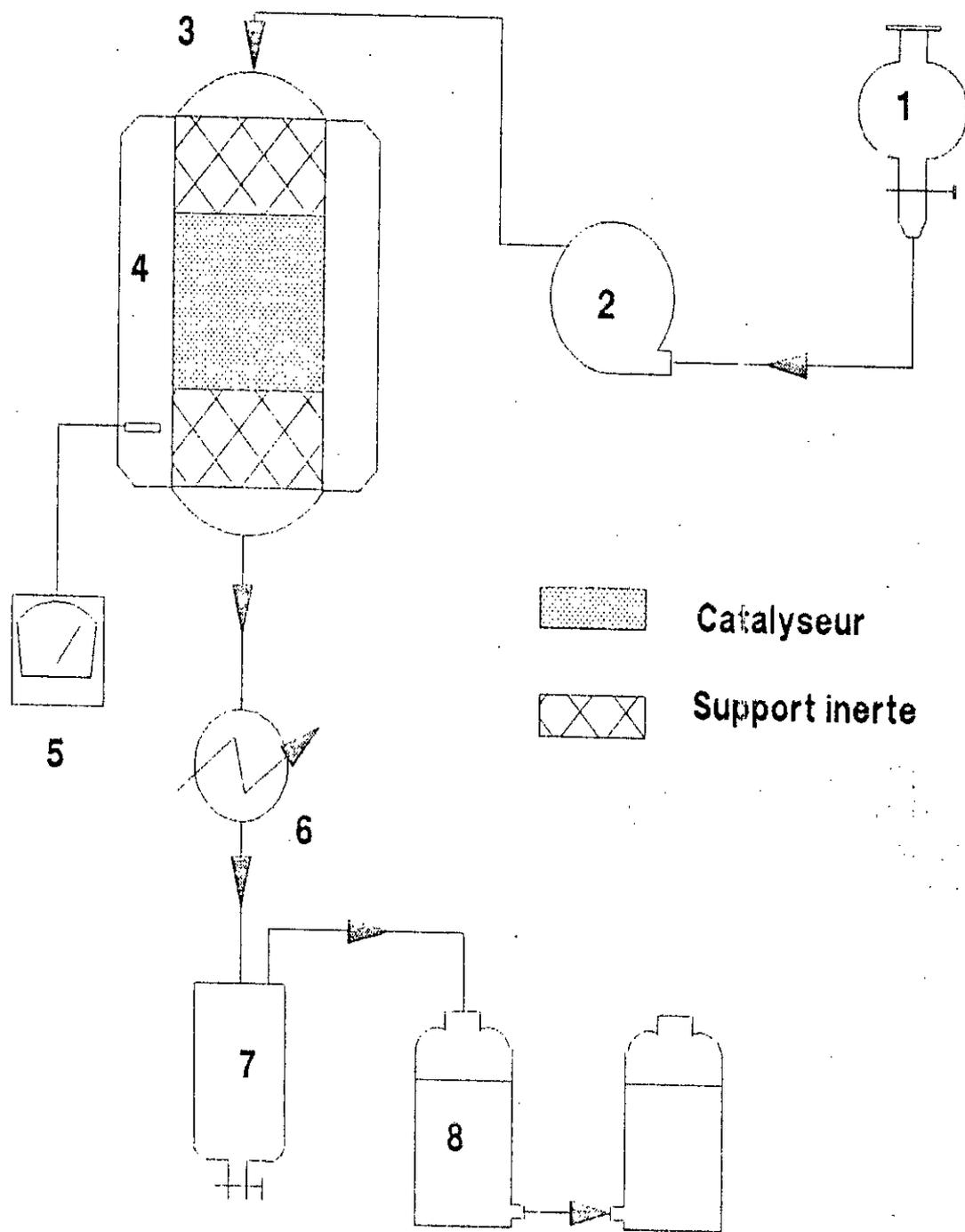
3-Raccorder le réacteur au réfrigérant (6) par le bas, et par le haut au refoulement de la pompe (2).

4-Raccorder ensuite le flacon de récupération des produits liquides (7) au réfrigérant (6).

5-Mettre le four (4) en marche et régler la température désirée, puis mettre le réfrigérant en marche.

6-Régler la pompe pour l'obtention du débit désiré.

7-Dés que la température désirée est atteinte et stabilisée, relier le système de vases communicants (8) au flacon de récupération (7).



- |                            |                                 |
|----------------------------|---------------------------------|
| 1 Récipient d'alimentation | 5 Affichage de température      |
| 2 Pompe doseuse            | 6 Réfrigérant                   |
| 3 Réacteur                 | 7 Recette des produits liquides |
| 4 Four tubulaire           | 8 Recette des produits gazeux   |

**FIG 3.1 SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

- 8-Mettre la pompe (2) en marche.
- 9-Au cours de l'expérience, régler le niveau d'eau dans les vases(8) pour travailler à .p.atn.
- 10-Dés que le temps de réaction est écoulé ,arrêter la pompe.
- 11-Débrancher le four.
- 12-Arreter le réfrigirant quelques minutes après.
- 13-Noter le volume de liquide et de gaz.
- 14-Attendre que le réacteur se refroidit pour le démonter et le vider

#### Notation

Dans ce qui suit, nous allons utilisé la notation suivante pour l'appellation de différents catalyseurs utilisés:

- K A Ni: catalyseur traité à l'acide et imprégné au nickel.
- K A Cu: catalyseur traité à l'acide et impregné au cuivre.
- K A 50: catalyseur traité uniquement à l'acide.
- K Ni 50: catalyseur imprégné au nickel.
- K Cu 50: catalyseur imprégné au cuivre.
- K 50: catalyseur n'ayant subi aucun traitement.

## 5. Cracking des molécules sondes:

Toute fraction pétrolière est composée de trois familles d'hydrocarbures à savoir les paraffines, les aromatiques et les naphthènes.

Dans le but de voir l'effet de nos catalyseurs sur la transformation d'hydrocarbure, nous avons opté pour trois molécules sondes représentatives de ces trois familles: le n. décane, le cumène et la décaline.

La conversion sera calculée en considérant la différence entre le % massique initial auquel on retranche le % massique final de l'hydrocarbure et le % massique en coke.

Les pourcentages massiques seront déterminés par C.P.G (voir annexe 2).

Nous procéderons à  $V.V.H=1h^{-1}$  et à  $500^{\circ}C$ . Le volume du lit catalytique étant fixé à 30cc et la dimension des grains de catalyseur à 1 cm : ces conditions opératoires ont été trouvés lors des travaux précédents et ceci en vue de minimiser les effets de la diffusion (extra et intra-granulaire) [22].

### 5.1 Cracking du décane:

Le volume de la charge est de 20cc et sa densité est de 0,73.

Les résultats du cracking sont reportées sur le tableau 5.1

TABLEAU 5.1

Catalyseurs	Vl (ml)	Ml (g)	Vg (l)	Mg (g)	Mc (g)	%final	%conversion
K Cu A	4.3	3.21	8.0	10.76	0.63	-	95.7
K Ni A	6.6	4.98	6.8	9.15	0.47	-	96.8
K A 50	5.1	3.72	6.9	9.28	1.53	13.70	85.6
K Ni 50	3.8	3.03	7.9	10.62	0.94	-	93.5
K Cu 50	7.9	5.69	6.0	8.33	0.57	37.60	81.4
K 50	6.8	4.89	6.4	8.61	1.10	32.04	81.7

Commentaires:

Nous observons que du point de vue conversion, les catalyseurs K Ni A K Cu A et K Ni 50 sont les plus actifs et ont transformé tout le décane présent initialement. Nous relevons aussi le faible taux de conversion (relativement aux précédents) pour les catalyseurs K Cu 50 et K 50. Notons enfin la production élevée de gaz ce qui était prévisible pour le cracking des normales paraffines à courte et moyenne chaîne de carbone.

Le tableau 5.2 donne la composition en nombre de carbone ainsi que le caractère chimique en fonction du % massique relatif du produit (o:oléfine, p:paraffine, N:naphtène et A:aromatique).

TABLEAU 5.2

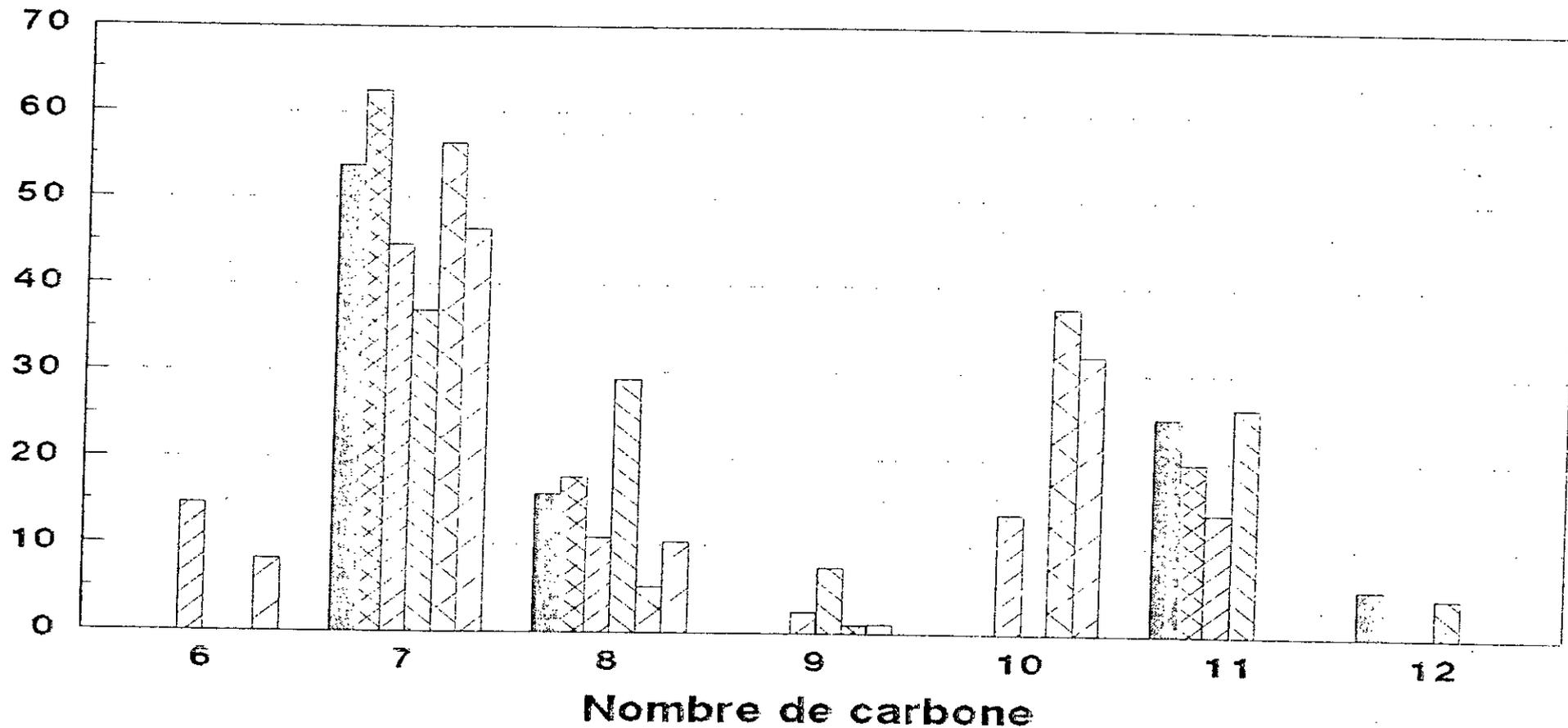
Catalyseurs	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	O	P
K Cu A	-	53.79	15.86	-	-	24.94	5.40	18.81	81.19
K Ni A	-	62.39	17.74	-	-	19.77	-	51.79	48.21
K A 50	14.62	44.58	10.83	2.34	13.70	13.92	-	49.01	50.99
K Ni 50	-	36.94	29.05	7.44	-	26.18	4.47	31.45	68.55
K Cu 50	-	56.34	5.19	0.88	37.60	-	-	35.86	64.14
K 50	8.22	46.4	10.34	0.99	32.04	-	-	40.08	59.92

ces valeurs sont représentées sur l'histogramme 1.

Commentaires:

Nous remarquons la tendance générale de tous les catalyseurs à l'isomérisation, nous relevons aussi la capacité à la déshydrogénation des

## Rendement par nombre de carbone

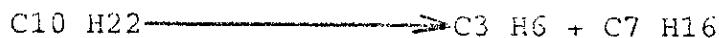


■ KACu    ▩ KANI    ▨ KA50    ▧ KNI50    ▤ KCu50    ▥ K50

**Histogramme 1 - Rendement en fonction du nombre de carbone (Décaldine)**

X

catalyseurs K Ni A et K A 50. Nous soulignons au passage la forte proportion en C7, ce qui peut expliquer en partie la forte proportion en gaz. ce qui peut laisser suggérer la réaction suivante:



Nous observons que certains catalyseurs produisent des C11 et C12, ce qui laisse supposer l'existence de réactions secondaires. C'est le cas des catalyseurs K Cu A et K Ni 50.

### 5.2 cracking du cumène:

Le volume de la charge est de 20 ml de densité 0.862 les résultats du cracking sont reportés dans le tableau 5.3

TABLEAU 5.3

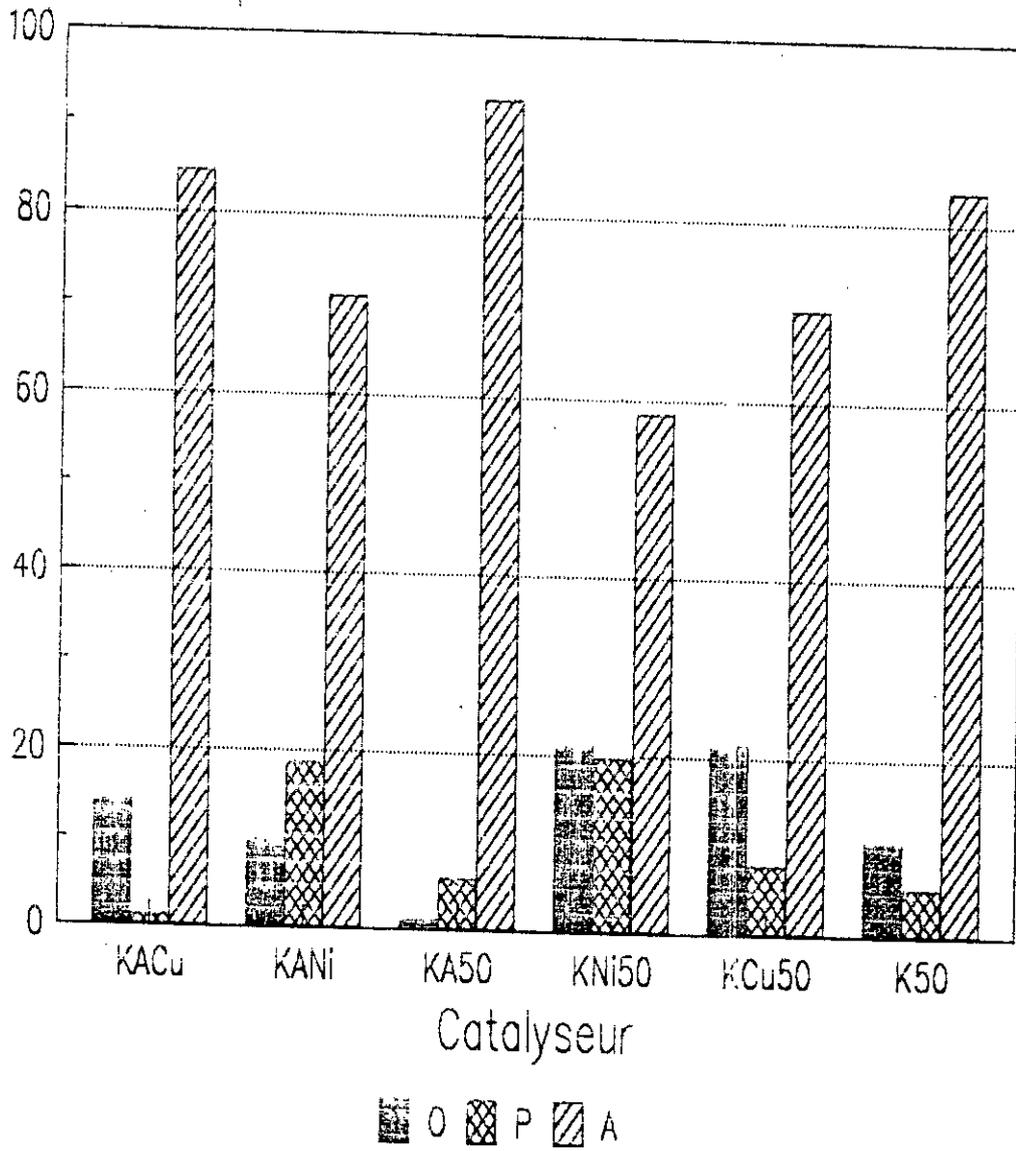
Catalyseurs	Vl(ml)	Ml(g)	Vg(l)	Mg(g)	Mc(g)	% final	% conversion
K Cu A	5.8	4.97	4.2	5.65	6.62	1.492	61.2
K Ni A	7.4	6.41	6.65	8.94	2.19	0.98	88.7
K A 50	3.3	3.08	7.7	10.33	3.83	1.02	77.6
K Ni 50	6.75	5.75	7.65	10.28	1.21	0.912	92.7
K Cu 50	6.9	5.77	7.3	9.81	1.66	1.096	90.0
K 50	7.5	6.27	6.8	9.15	1.82	4.898	87.7

Commentaires:

Nous remarquons une transformation presque totale de la quantité initiale en cumène. Les plus faibles taux de conversion en fractions gazeuses et liquides ont été enregistrés pour les catalyseurs K Cu A et K A 50. Nous signalons aussi la production importante en coke pour le catalyseur K Cu A.

Le tableau 5.4 ou l'histogramme 2 donne un aperçu sur le rendement par familles d'hydrocarbures après cracking du cumène:

# Rendement par famille



Histogramme 2 - Rendement par famille d'hydrocarbures (cumène).

TABLEAU 5.4

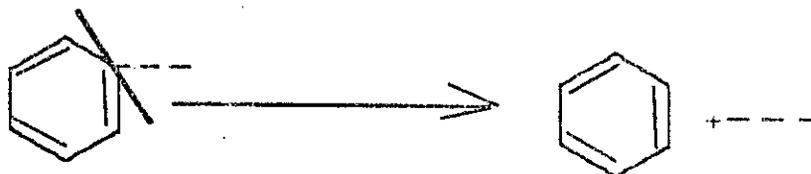


Catalyseurs	K Cu A	K Ni A	K A 50	K Ni 50	K Cu 50	K 50
O	14.16	10.21	1.09	21.56	21.66	10.75
P	1.20	18.78	5.97	19.88	8.00	5.60
A	84.64	71.01	92.94	58.56	70.34	83.65

Commentaires:

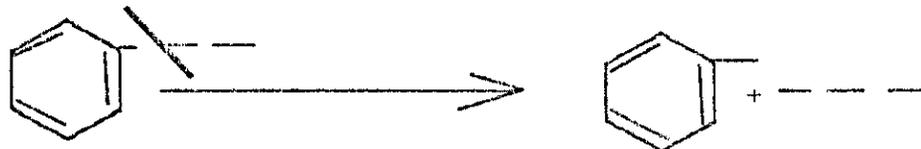
Nous pouvons constater qu'un traitement à l'acide augmente le pourcentage en aromatiques tout en diminuant le rendement en oléfines.

L'histogramme 3 donne le rendement en benzène (annexe 2) pour chaque type de catalyseurs. De fortes proportions en benzène sont observées pour les catalyseurs traités à l'acide et surtout pour le catalyseur K A 50 ce qui laisse supposer la réaction de desalkylation suivante déjà prévue par la théorie:



L'histogramme 4 donne le rendement en toluène (annexe 2) pour chaque types de catalyseurs. Tous les catalyseurs donnent des quantités assez importantes de toluène. Nous proposons deux réactions pouvant decrire la provenance de ce dernier.

1- la desalkylation partielle:



2- l'alkylation du noyau benzénique:



### 5.3 cracking de la décaline:



Le volume de la charge est de 20ml de densité 0,885 les résultats du cracking sont reportés sur le tableau 5.5.

TABLEAU 5.5

Catalyseurs	Vl (ml)	Ml (g)	Vg (l)	Mg (g)	Mc (g)	%final		%conversion
						cis	trans	
K Cu A	9.9	8.68	5.3	7.13	1.89	15.06	18.27	72.7
K Ni A	10.5	9.27	5.8	7.80	0.63	12.46	15.23	81.9
K A 50	12.1	10.55	4.2	5.65	1.5	28.55	38.08	51.9
K Ni 50	6.5	5.83	6.8	9.15	2.72	10.6	14.7	76.3
K Cu 50	10.3	9.11	5.1	6.86	1.73	29.40	38.40	55.3
K 50	9.7	8.55	4.2	5.65	3.5	12.73	17.18	65.8

Commentaires:

Nous soulignons la plus grande capacité des catalyseurs à base de Nickel à transformer la décaline, la cis décaline réagit plus que la trans décaline cela est dû vraisemblablement à une adsorption plus aisée de la cis décaline. (effet d'encombrement stérique).

Nous notons aussi la tendance des catalyseurs traités à l'acide à produire moins de coke.

Le tableau 5.6 ainsi que l'histogramme 5 donne le rendement par familles d'hydrocarbures après cracking de la décaline .

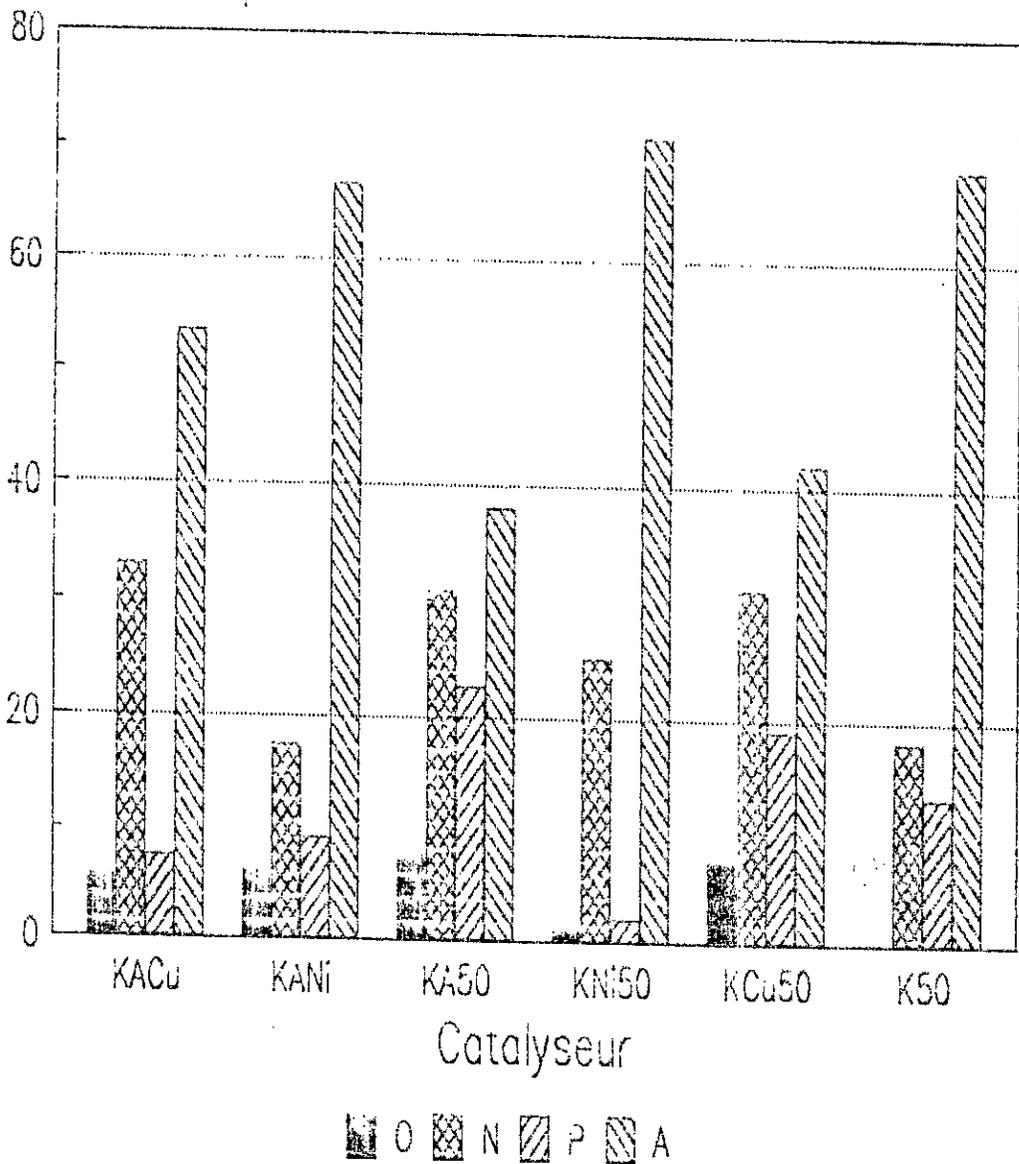
TABLEAU 5.6

Catalyseurs	K Cu A	K Ni A	K A 50	K Ni 50	K Cu 50	K 50
O	5.83	6.36	8.11	1.57	7.41	-
N	33.07	17.51	30.97	25.3	31.40	18.23
P	7.56	9.37	22.76	2.15	19.08	13.4
A	53.54	66.76	38.16	70.98	42.11	68.37

Commentaires:

Nous observons que pour les catalyseurs à base de Nickel déjà retenus pour leurs taux de conversion importants; produisent des aromatiques en grandes proportions.

# Rendement par famille

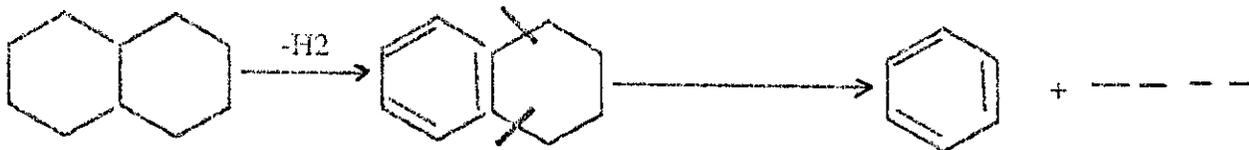


Histogramme 5 - Rendement par famille d'hydrocarbures (décaline).

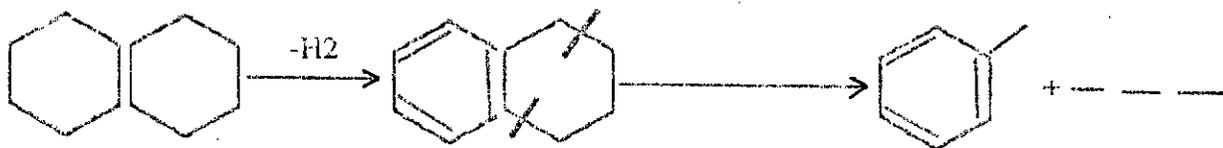
En second lieu vient la production de paraffines, et enfin les oléfines en dernière position.

L'histogramme 6 représente le rendement en benzène en fonction du catalyseur utilisé.

L'obtention de benzène laisse supposer la réaction suivante:

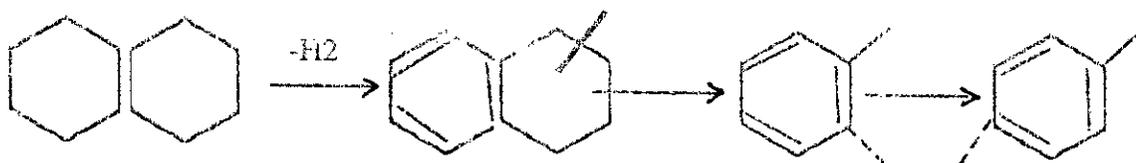


Les rendements en toluène(annexe2) sont repris par l'histogramme 7 sur lequel nous pouvons remarquer que c'est toujours les mêmes catalyseurs qui donnent les meilleurs rendements en toluène.L'obtention du toluène à partir de la décaline peut être décrit par la réaction suivante:

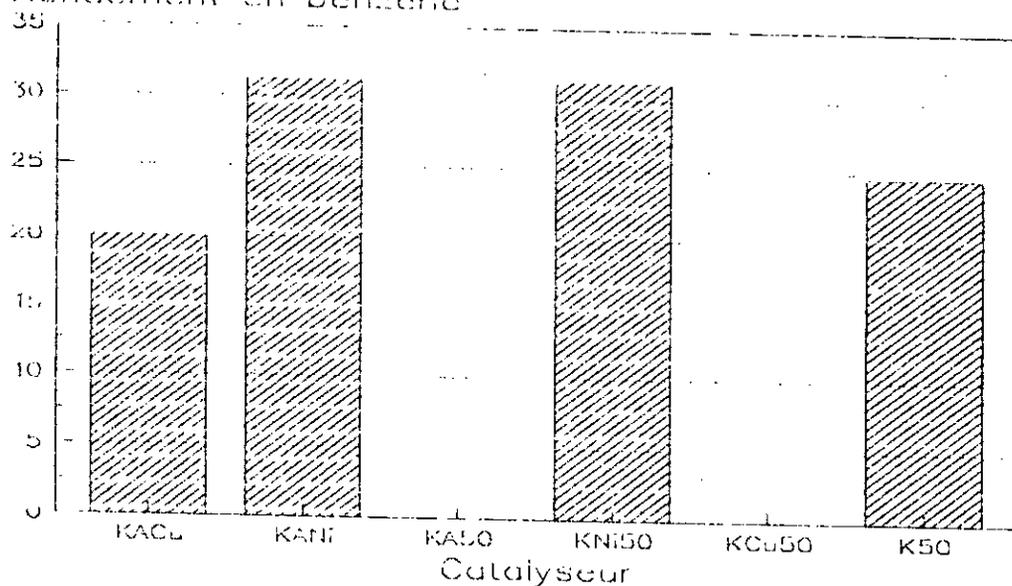


Les rendements en méthyl 1 n. propyl 4 benzène(annex2) sont repris par l'histogramme 8 sur lequel nous constatons que les catalyseurs K A 50 et K Cu 50 n'ayant pas produit initialement de benzène ni de toluène ont donnés les rendements les plus importants en méthyl 1 n. propyl 4 benzène.

La réaction suivante peut decrire l'obtention de ce produit:

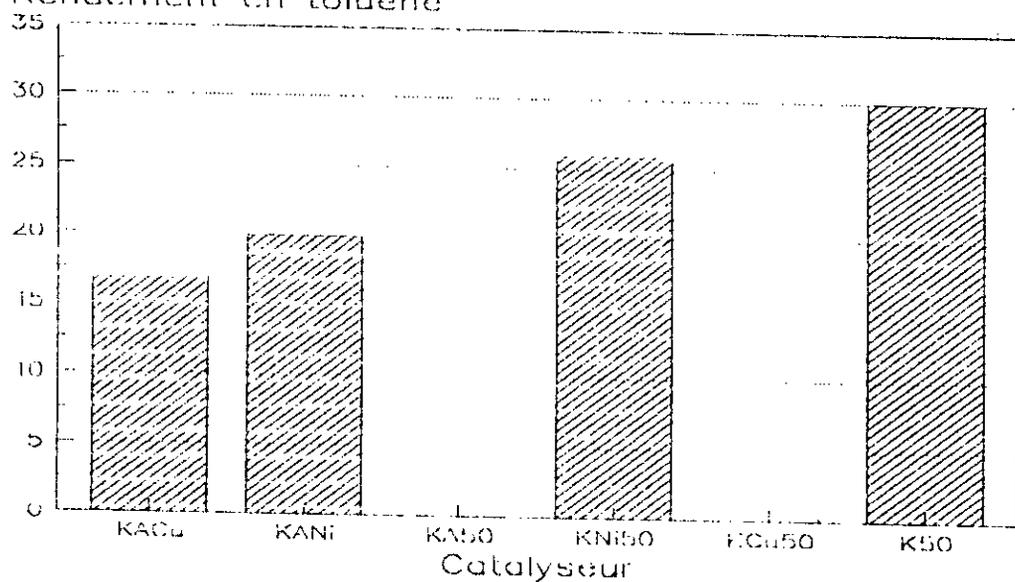


Rendement en benzène



Histogramme 6 - Rendement en benzène en fonction des catalyseurs utilisés (décaline).

Rendement en toluène



Histogramme 7 - Rendement en toluène en fonction des catalyseurs utilisés (décaline).

## Conclusion:

Comme la charge de gas-oil est constituée de près de 65% de parafines, nous commencerons par exploiter les résultats fournis par le cracking du décane afin de choisir un catalyseur pour l'étude du cracking du gas-oil. Les catalyseurs K Cu 50 et K 50 sont écartés pour leurs faibles taux de conversion. La tendance des catalyseurs K Cu A et K Ni 50 à produire des lourds ne nous permet pas de les retenir. Le meilleur rendement ainsi que le plus faible taux de coke est obtenu pour le catalyseur K Ni A.

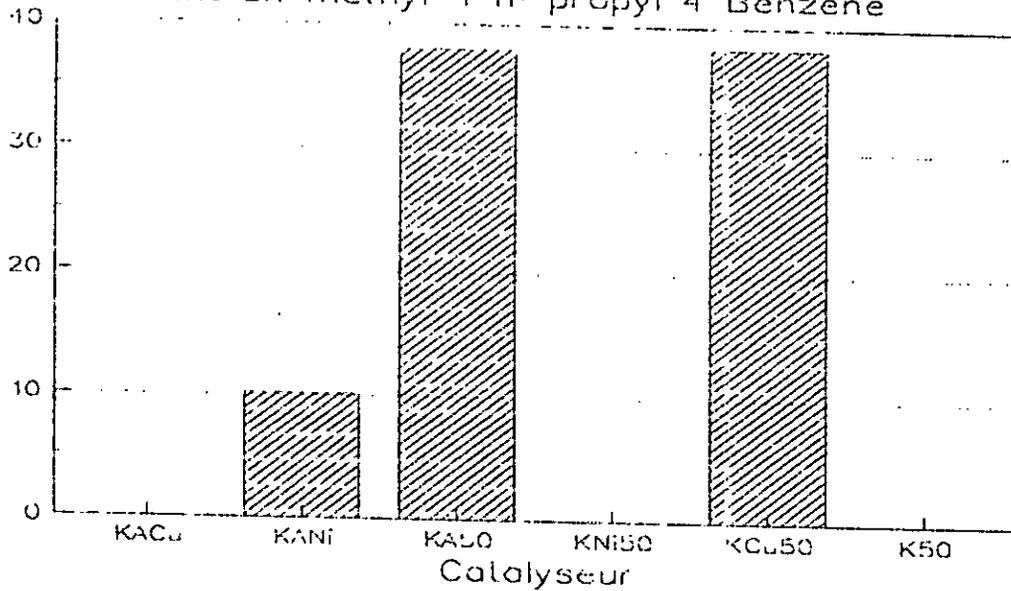
Les aromatiques constituent près de 25% de la charge. Nous remarquons que le cracking du cumène (molécule sonde des aromatiques) donne une production importante en coke ainsi qu'un faible taux de conversion par les catalyseurs K Cu A et K A 50, ce qui permet de justifier leur non utilisation dans la suite de nos expériences.

La troisième famille d'hydrocarbure "les naphthéniques" est représentée par la décaline. Le meilleur rendement ainsi que le plus faible % en coke sont enregistrés pour le catalyseur K Ni A.

Au vu de ces observations, nous retiendrons le catalyseur K Ni A comme le plus performant parmi les six catalyseurs.

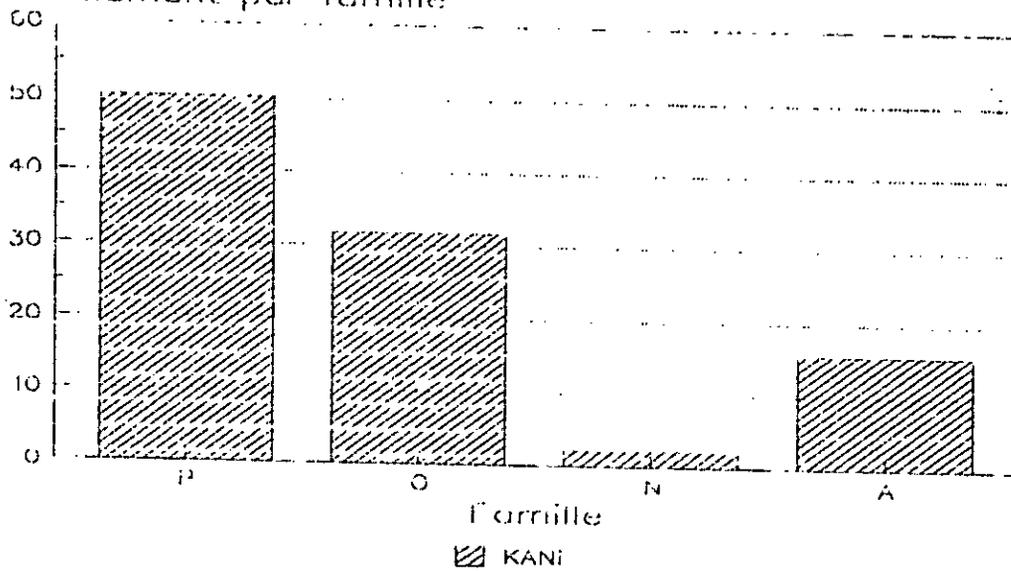
C'est sur le catalyseur retenu (K Ni A) que nous envisageons de craquer le mélange des 3 molécules modèles simulant la fraction pétrolière (gas-oil) et le gas-oil lui même.

Rendement en methyl 1 n-propyl 4 Benzene



Histogramme 8 - Rendement en methyl 1 n-propyl 4 benzène en fonction des cataluseurs utilisés (décaline).

Rendement par famille



Histogramme 9 - Rendement par famille d'hydrocarbures pour le catalyseur KANI (mélange).

## 5.4 Cracking du mélange de molécules sondes:

Nous avons craqué le mélange de molécules modèles dans les proportions des trois grandes familles d'hydrocarbures présentes dans le gas-oil.

Le volume de la charge est de 20cc et sa densité est de 0,772.

Le cracking de cette charge à donné les résultats consignés dans le tableau 6.1 suivant

TABLEAU 6.1

Vl (ml)	Ml (g)	Vg (l)	Mg (g)	Mc (g)	%final			%convesion
					décane	cumene	décaline	
8.0	6.15	6.5	8.74	0.55	12.27	-	2.21	90.67

Commentaires:

Nous constatons que tout le cumène s'est transformé, ce qui était prévisible vu les résultats obtenus lors du cracking de cette molécule sonde, de même pour le résultat trouvé pour la décaline.

Par contre le décane en mélange craque moins bien relativement aux résultats enregistrés pour le cracking de cette molécule sonde. Donc en mélange, nous pouvons supposer l'existence de mécanismes préférentiels.

Le tableau 6.2 ou l'histogramme 9 donne le rendement par familles d'hydrocarbures pour le cracking du mélange:

TABLEAU 6.2

P	O	N	A
50.29	31.74	2.24	15.73

Nous soulignons la tendance du catalyseur choisi K Ni A pour l'isomérisation et la déshydratation, ce qui est révélé par le pourcentage important en paraffines branchées et oléfines.

Les résultats trouvés à ce niveau seront comparés à ceux obtenus après cracking du gas-oil pour confirmation des tendances enregistrées.

## 6. Le craking du gas-oil:

### 6.1 Analyse de la charge [22]

Arés avoir effectué le cracking des molécules sondes et du mélange de celles-ci, nous avons travaillé avec une charge de gas-oil léger issue du brut de HASSI MESSAOUD.

Les caractéristiques du gas-oil sont les suivants:

point d'éclair = 73 °c	densité = 0.8354
point de trouble = -6 °c	indice de réfraction = 1.4664
point découlement = -15 °c	Point d'aniline = 80

L'analyse du gas-oil par GC/M.S a donné des résultats: concernant la composition chimique globale en trois familles d'hydrocarbures aromatiques, naphtènes et paraffines.

% CA = 26.3

% Cp = 64.6

% CN = 9.2

La distillation A.S.T.M de la charge de gas-oil a donné les résultats suivants: repartie dans le tableau 7.1

TABLEAU 7.1

V(cc)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
T(°c)	180	210	230	242	250	256	262	268	274	278	286	290
	60	65	70	75	80	85	90	93	95			
	298	302	310	316	326	338	353	360	363			

## 6.2 Analyse par GC/MS des produits de cracking:

Conditions d'analyse par GC/MS:

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

chromatographe: HP 5890 série 2.

détecteur de masse: HP 5371 AMSD

colonne:HP5 50V73)

5% diphyenyl et 95% dimethyl - polysiloxane

25m de longueur, 0.2 mm de diamètre intérieur et 0.33 mm de film.

gaz vecteur:hélium (0.5 ml / mn)

T détecteur:350 °c

T injecteur:300 °c

T colonne: de 45 à 200°c 3°c/mm.

Volume injecté :0.1µl.

L'analyse des produits de cracking éluant avant le nc 12 avec les noms des constituants les plus probables figure dans le tableau 7.2

TABLEAU 7.2

N	constituants	%massique	n:C	nature
1	C4 oléfine	0.595	4	O
2	pentène 2	0.294	5	O
3	méthyl 2 butène 2	0.548	5	O
4	cyclopentadiène 1,3	0.403	5	O
5	cyclopentane	0.182	5	N
6	hexène 1	0.459	6	O
7	hexène 3	0.574	6	O
8	hexène 2	0.433	6	O
9	cyclopropane diméthyl 1,1 méthylène 2	0.134	6	N
10	méthyl 5 cyclopentadiène 1,3	0.727	6	O
11	méthyl 4 cyclopentadiène 1,3	0.597	6	O
12	cyclopentène	0.567	6	C
13	benzène	3.418	6	A
14	méthyl cyclopentadiène	0.155	6	O
15	cyclohexadiène 1,3	0.101	6	C
16	cyclohexène	0.236	6	O
17	heptène 2	0.959	7	O
18	heptène 3	0.250	7	O
19	diméthyl 4,4 cyclopentène	0.420	7	O
20	méthyl cyclohexane	0.195	7	N
21	méthyl 4 cyclohexène	0.164	7	O
22	Méthyl 3 hexatriène 1,3,5	0.669	7	C
23	diméthyl 1,5 cyclopentène	0.197	7	O
24	heptatriène 1,3,5	0.389	7	O
25	toluène	9.947	7	A
26	méthyl cyclohexène	0.709	7	O
27	butyl 1 méthyl 2 cis cyclopropane	0.356	8	P
28	butyl 1 méthyl 2 trans cyclopropane	0.402	8	P
29	octène	0.673	8	O
30	diméthyl 1,2 cyclohexène	0.120	8	O
31	triméthyl cyclopentadiène 1,3	0.141	8	O
32	éthyl benzène	1.899	8	A
33	octatriène 2,4,6	0.169	8	O
34	xylène o,m,p	8.61	8	A
35	nonane	0.517	9	P
36	diméthyl benzène	0.451	9	A
37	propyl benzène	0.385	9	A
38	triméthyl benzène	7.594	9	A
39	décane	1.760	10	P
40	éthyl méthyl benzène	1.709	9	A
41	éthanyl 1 propanédy 1,3 benzène	0.461	11	A
42	éthanyl 1 méthyl 4 benzène	1.327	9	A
43	tétraméthyl benzène	0.884	10	A
44	éthyl méthyl benzène	0.418	9	A
45	éthyl diméthyl benzène	4.877	10	A
46	undécane	0.564	11	P
47	tétraméthyl benzène	2.892	10	A
48	méthyl 2 cyclopropène 2 yl 1 benzène	3.867	10	A
49	naphtalène	2.821	10	A
50	dodécène	0.517	12	O
51	éthyl triméthyl 1,2,4 benzène	0.483	11	A
52	dodécane	0.639	12	P

### 6.3 Exploitation des résultats:

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

La conversion peut-être calculée comme suit:

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

Le rendement en essence est lui aussi calculé:

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

Le rendement en essence/produit est calculé en sommant les airs relatifs aux corps sortant avant le C12.

Le volume de la charge étant toujours fixé à 20cc, les résultats du cracking sont reportés sur le tableau 7.3 suivant:

TABLEAU 7.3

Vl (ml)	ml (g)	%liq	V(l)	Mg (g)	%gaz	mc	%coke	rd.ess/CH	conversion
8.1	6.74	40.33	6.2	8.34	49.92	1.63	9.75	25.46	75.37

Après avoir identifié par GC/MS les constituants les plus probables pour les produits de cracking, le tableau 7.4 donne la composition de ces produits:

TABLEAU 7.4

	produits
% aromatique	74.75
% paraffines	6.7
% naphtènes	0.8
% oléfines	17.5

La charge de gas-oil qui est de nature paraffinique a donné par cracking un pourcentage en aromatiques très élevé ce qui n'était pas le cas avec un mélange de corps purs. ceci est dû probablement à la complexité du mélange qui constitue le gas-oil ainsi qu'aux grandes possibilités réactionnelles qu'offre ce dernier.

Calcul du nombre d'octane (No):

Le No est l'une des caractéristiques les plus importantes d'une essence. Son calcul est fait pour le produit de crackage du gas-oil en considérant l'additivité des indices individuels et ceci pour le constituant éluant avant le n C12.

Nous pouvons donc écrire:

$$No = \frac{\sum Vi \text{ Noi}}{\sum Vi}$$

ou:

Vi: pourcentage en volume du constituant =  $\frac{xi}{di}$

Xi: pourcentage en masse

di : la densité du constituant:

les résultats sont représentés dans le tableau 7.5

TABLEAU 7.5

N	di	Xi	Vi	Noi	Vi Noi
1	0.600	0.595	0.992	85.5	84.788
2,3,4	0.6557	1.245	1.899	90.0	170.886
5	0.6312	0.182	0.288	62.0	17.877
6,7,8	0.691	1.466	2.122	98	207.91
9,10,11 12,14,15, 16	0.678	2.517	3.712	93	345.25
13	0.8846	3.418	3.864	110	425.03
17,18,19 21,22,23 24,26	0.6915	3.757	5.433	75	407.5
20	0.678	0.195	0.2876	47	13.52
25	0.8719	9.947	11.408	120	1369.01
27,28,30 31,33	0.7101	1.188	1.673	100	167.3
32	0.8717	1.899	2.179	107	233.1
34,36	0.8719	9.061	10.392	117	1215.9
29	0.699	0.673	0.963	106	102.06
35	0.7217	0.517	0.716	70	50.15
37+	0.89	31.198	35.054	90	3154.85

Le No trouvé est de 98.36

Le travail que nous avons réalisé à été mené dans les mêmes conditions que celles du P.F.E précédent [22], c'est pourquoi nous envisageons de comparer nos résultats aux leurs. les résultats à comparer sont

présentés dans le tableau 7.6 suivant

TABLEAU 7.6

catalyseurs	%liq	%gaz	%coke	rd.ess./ch.	conversion	No
K Ni A	40.33	49.92	9.79	25.4	75.37	98.36
Ni	68.43	13.89	6.38	54.71	68.6	96.98

Le catalyseur (Ni) utilisé par le binôme précédent est meilleur que le notre, vu le rendement en essence important et ceci malgré la faible différence en No. Le catalyseur K Ni A donne un meilleur taux de conversion avec une production de gaz beaucoup plus importante.

## Conclusion



Dans le présent travail, nous nous sommes fixés comme but l'élaboration de masses catalytiques à base de Kieselguhr et de bentonite.

Nous avons fait subir à certains supports des traitements visant à améliorer les propriétés des catalyseurs. C'est ainsi qu'un traitement à l'acide chlorhydrique à 20% et une imprégnation par des sels de Nickel et de cuivre furent entrepris.

Certaines caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs élaborés ont été déterminées ce qui nous a permis de voir l'effet des traitements sur les caractéristiques intrinsèques des catalyseurs et par la même nous initier à certaines techniques d'analyse physico-chimiques.

Des tests de cracking ont été réalisés d'abord sur des molécules sondes représentant les trois familles d'hydrocarbures: n décane (paraffine), cumène (aromatique) et décaline (naphtène). A partir des résultats obtenus, nous avons pu retenir le meilleur catalyseur K Ni A et proposer certains schémas réactionnels. Nous avons aussi remarqué que selon le catalyseur utilisé c'est soit le n décane soit le cumène qui donne les meilleurs résultats de cracking (pour le catalyseur retenu c'est le n décane) vient ensuite la décaline, plus difficile à craquer.

Le cracking du mélange simulant le gas-oil a permis de révéler les tendances préférentielles en mélange.

Nous avons pour terminer réalisé le cracking d'une fraction pétrolière (gas-oil). Les résultats obtenus étaient différents de ceux du mélange de molécules sondes témoignant ainsi de la complexité du mélange réel (coupe pétrolière) et diversité des réactions mises en jeu.

Le produit du cracking était très riche en aromatiques. L'essence obtenu est d'un rendement moyen mais toute fois avec un indice d'octane

élevé. Nous suggérons pour continuer ce travail d'essayer de trouver une

méthode pour la mise en forme du kieselguhr puisque la présence de ce

dernier en grande proportion dans les masses catalytiques donne de bon

rendement en essence.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.E GERMAIN CATALYSE DE CONTACT  
technique de l'ingénieur J 1180
- [2] J.F. LEPAGE CATALYSE DE CONTACT:recherche et temoignage..  
technip (1978) PARIS
- [3] S.E CHITOUR CHIMIE DES SURFACES.introduction à la catalyse  
O.P.U(1981) .ALGER
- [4] G.LUCAS LES ROCHES S2DIMENTAIRES DOIN (1976), PARIS .
- [5] S.E CHITOUR RAFFINAGE DU PETROLE  
O.P.U (1983) ALGER
- [6] D.DECROOCCQ LE CRAQUAGE CATALYTIQUE DES COUPES LOURDES  
technip, (1978), PARIS.
- [7] OIL AND GAS JOURNAL (JAN 8, 1990).
- [8] X. NORMAND Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage  
du pétrole T1. technip(1977) .PARIS
- [9] J.E GERMAIN CATALYTIC CONVERSION OF HYDROCARBONS,  
Academic press (1969) LONDON.
- [10] H.H.VOGE CATALYTIC CRACKING CATALYSIS VOL VI P407  
editions reinhold N.Y (1958)
- [11] P.WUITHIER RAFFINAGE ET GENIE CHIMIQUE T2  
technip (1972) PARIS.
- [12] S.RASEEV RAFFINAGE MODER DU PETROLE  
UNESCO (1969) BUCAREST
- [13] V.PROSKOURIAV ET A.DRABKINE LA CHIMIE DU PETROLE ET DU GAZ  
édition MIR (1983) MOSCOU
- [14] M.MANA MAGISTER E.N.P (1991)
- [15] TECHNIQUE DE L'INGENIEUR K160
- [16] R.HAUL et G.DUMBGEN chem.-Ing.-Techn.35 (1963)

- [17] A.MELLAH APPLIED CLAY SCIENCE 7(1993) 431-445
- [18] A.MELLAH PRETRAITEMENT DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE  
industriel pour des terres filtrantes algeriennes  
H.C.R janvier 1993
- [19] E.KIKUCHI CATALYSIS TODAY 2 (1986) 297 - 307
- [20] M.L OCCELLI CATALYSIS TODAY 2 (1988) 309 - 319
- [21] S.CAILLERE MINERALOGIE DES ARGILES  
édition masson (1982) PARIS
- [22] R. DOUAR ET R.ZETTILI P.F.E E.N.P (1992)
- [23] W.YAICI P.F.E E.N.P (1980)
- [24] R.ISAADI MAGISTER E.N.P (1990)
- [25] B.DENINE MAGISTER E.N.P (1991)
- [26] M.DAOUDI ET B.HOUARI P.F.E E.N.P (1991)
- [27] S.MESSEKDJI P.F.E E.N.P (1990)
- [28] N.DJELLALI ET M.LABID P.F.E E.N.P (1988)
- [29] B.ARIFI ET B. DENINE P.F.E E.N.P (1987)

X

ANNEXE 1

a) conditions opératoires C.P.G:

chromatographe: PYE UNICAM 304

détecteur: à ionisation de flamme (F.I.D)

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

gaz vecteur: azote

T° détecteur: 350°c

T° injecteur: 300°c

T° colonne: de 45 à 150°c (2°c/mm)

volume injecté: 0.1 ml

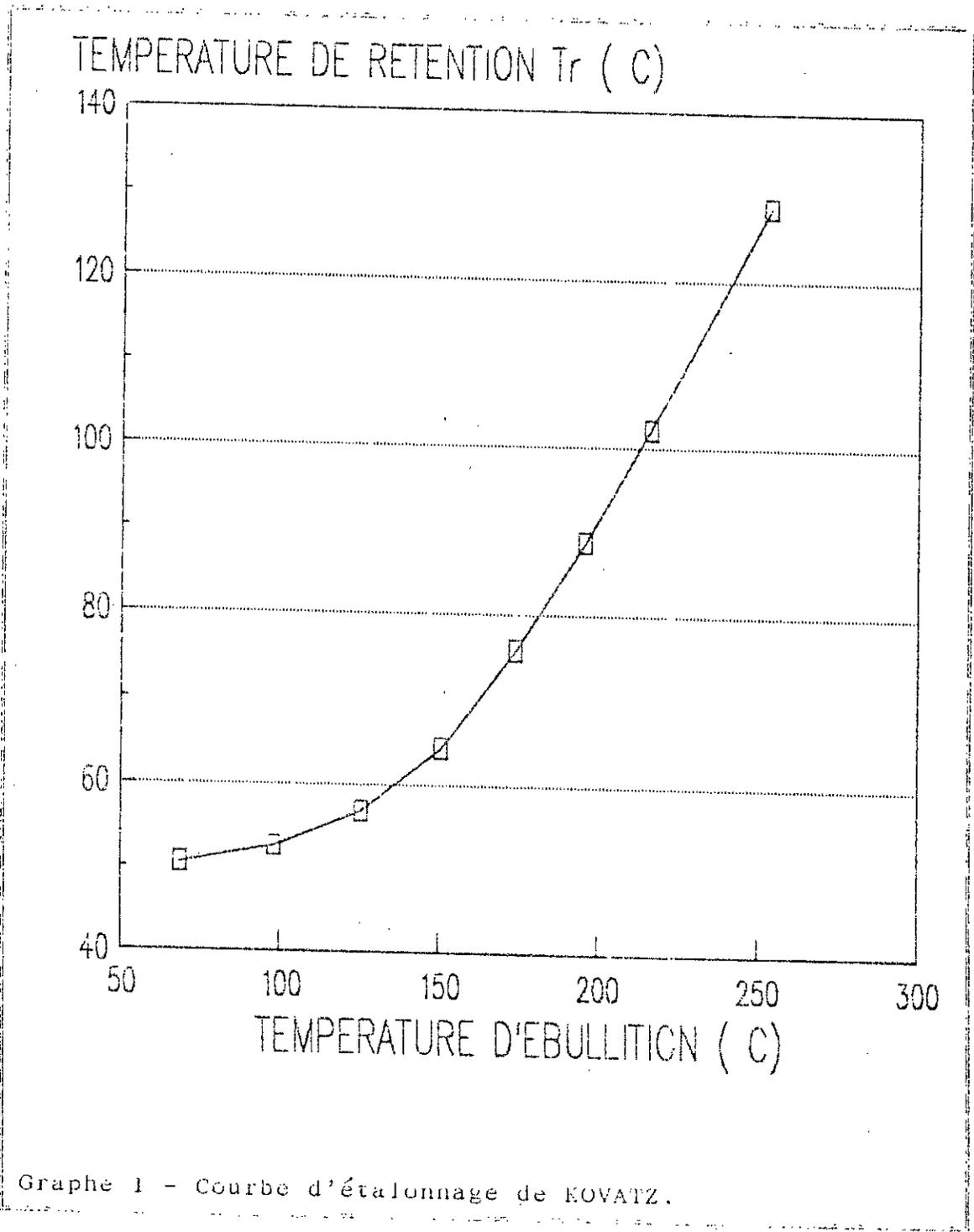
b) étalonnage par la méthode de KOVATZ:

pour identifier les pic donnés par l'intégrateur nous avons utilisé la méthode de KOVATZ dont les valeurs de l'étalonnage sont données dans le tableau 1.1 suivant:

TABLEAU 1.1

n.paraffines	tr (mn)	T° retention Tr(°c)	T° ébullition(°c)
n.héxane	2.78	50.56	68.7
n.héptane	3.82	52.64	98.4
n.octane	5.94	56.88	125.7
n.nonane	9.67	64.34	150.8
n.décane	15.38	75.76	174.1
n.undécane	21.78	88.56	195.9
n.dodécane	28.58	102.16	216.3
n.tétradécane	41.89	128.78	253.5

X



## ANNEXE 2

L'identification des constituants issus du cracking du décanne, du cumène et de la décaline est donnée dans les tableaux suivants:

TABLEAU 1: identification des produits de cracking du décanne

TABLEAU 2: identification des produits de cracking du cumène

TABLEAU 3: identification des produits de cracking de la décaline.

TABLEAU 4: identification des produits de cracking du mélange.

TABLEAU N° 1

N° Fig	tr (mm)	tr (°C)	% mass K Cu A	% mass K Ni A	% mass K A 50	% mass K Ni 50	% mass K Cu 50	% mass K 50	Teb(°C) KOVATEZ	constituant possibles	Teb(°C)	nbre C	nature
1	2.22	49.44	-	-	14.62	-	-	8.22	54	méthyl 4-pentane 1 * méthyl 3-pentane 1	53.37 51.174	6 6	O O
2	2.35	49.7	10.42	5.09	6.17	-	23.13	3.64	57	diméthyl 2,3-butane	57.938	7	P
3	2.77	50.54	14.14	17.70	16.95	0,91	19.23	13.35	65	éthyl 2-butane	64.66	7	O
4	3.22	51.44	15.6	23.26	9.37	34.54	2.54	5.15	80.5	diméthyl pentane	60.5	7	P
5	3.89	52.38	13.63	-	-	-	-	9.93	93	éthyl 3-pentane	93.47	7	P
6	3.79	52.58	-	16.35	12.09	1.49	11.44	4.32	96	méthyl 2-hexane 2	95.41	7	O
7	4.01	53.02	-	-	-	-	-	1.16	92.5	triméthyl 2,2,4-pentane	99.238	8	P
8	4.71	54.42	11.19	-	5.43	-	-	-	109	diméthyl 2,2-hexane diméthyl 2,5-hexane *	109.84 109.1	8 8	P P
9	4.59	54.6	-	14.50	-	29.05	1.06	2.97	111	méthyl 3-heptane 1 * diméthyl 2,4-hexane 1	111 111.2	8 8	O O
10	5.60	56.2	-	-	-	-	1.12	3.58	121.5	octane 1	121.28	8	O
11	5.80	56.6	4.67	3.24	5.35	-	3.01	2.63	124	trans 3 octane	123.3	8	O
12	7.40	59.8	-	-	0.54	3.05	-	-	135.5	diméthyl 2,5-heptane * diméthyl 3,5-heptane	135.21 135	9 9	P P
13	8.50	62.2	-	-	1.05	4.44	-	-	143	éthyl 3-heptane * éthyl 2-octane	143 143.26	9 9	P P
14	15.10	75.1	24.94	19.77	9.81	24.92	-	-	173.0	triméthyl 2,2,7 octane triméthyl 3,5,5 octane	173 173	11 11	P P
15	15.25	75.5	-	-	4.11	-	-	-	173.5	pentaméthyl 2,2,3,3,5 hexane	173.5	11	P
16	15.45	75.9	-	-	13.70	-	37.60	22.01	174	n-décane	174.52	10	P
17	18.1	81.2	-	1.26	-	-	-	-	183.0	diméthyl 2,7 nonane diméthyl 2,4 nonane	183.0 183.0	11 11	P P
18	24.93	94.86	5.40	4.47	-	-	-	-	205.25	diméthyl 3,4 décane	205.0	12	P

TABLÉAU N° 2

N° pic	Cr	Cr	Smass K Cl A	Smass K Ni A	Smass K Ni A	Smass K A 50	Smass K Cu 50	Smass K 50	Tempo Kovics	composés possibles	Temp.°C	nature
1	2.34	49.68	-	15.54	5.10	13.93	-	-	57.0	diméthyl 2,3butane	57.999	P
2	2.79	50.59	-	-	0.54	3.29	-	-	69.0	méthyl 3 Cis 2 pentane trans 2 hexane *	67.702 67.394	O O
3	2.38	50.74	-	-	0.55	-	-	7.32	19.0	Cis 2 hexane	68.691	O
4	2.94	50.98	-	-	-	-	14.07	-	70.0	méthyl 3 trans 2 pentane	70.438	O
5	3.18	51.36	31.32	30.05	33.13	23.11	-	-	73.5	Benzène	90.1	A
6	3.72	52.44	4.34	4.28	-	3.24	-	-	92.0	méthyl 2 hexane	92.0	O
7	4.78	51.53	30.44	19.33	16.81	19.45	20.73	17.31	111.0	méthyl benzène	111.435	A
8	5.84	56.52	4.90	3.21	-	4.24	-	-	135.0	trans 2 octane Cis 2 octane	125.0 125.64	O O
9	6.83	59.66	1.02	3.65	-	0.73	-	-	131.5	n-propylcyclohexane éthyl 3 cyclohexane*	131.2 131.6	O O
10	7.13	59.32	-	-	-	-	7.59	3.23	133.0	éthyl 4 cyclohexane	133	O
11	7.5	69	2.65	-	3.10	1.75	17.19	9.49	136.0	éthylbenzène	136.136	A
12	7.78	60.56	6.65	5.82	6.35	3.34	-	4.16	133.5	diméthyl 1,4 benzène	133.251	A
13	8.46	61.92	-	2.53	0.87	-	9.00	5.50	142.5	méthyl 4 octane éthyl 3 héptane	142.42 142	P P
14	8.65	62.3	3.30	-	2.25	2.08	-	-	141.0	diméthyl 1,2 benzène	144.4	A
15	9.60	64.2	1.20	3.71	-	0.34	-	-	150.0	triméthyl 2,2,5 héptane	150.9	P
16	11.9	63.38	1.49	7.38	1.031	0.92	-	1.90	150.0	n. propyl benzène (cumène)	153.2	A
17	12.21	69.42	-	-	0.40	-	-	3.76	161.0	méthyl 1 éthylbenzène 3* méthyl 1 éthylbenzène 4	161.308 161.989	A A
18	12.73	70.42	-	3.13	-	-	-	4.28	161.0	triméthyl 1,3,5 benzène	164.71	A
19	13.66	72.32	1.37	1.25	1.71	1.33	11.11	10.43	167.0	phényl 2 méthyl 2 propane méthyl 1 éthyl 2 benzène	167.119 165.153	A A
20	15.0	75	-	3.72	0.16	0.51	-	3.25	170.5	phényl 1 méthyl 2 propane	172.753	A
21	17.7	80.4	0.94	0.60	-	1.23	-	3.94	181.5	méthyl 1 n-propyl 3 benzène diéthyl 1,3 benzène	181.98 181.101	A A
22	20.4	83.98	-	0.40	-	0.96	-	-	191.5	phényl 3 pentane	191.0	A
23	21.53	83.12	1.20	3.69	-	0.75	9.31	10.47	195.0	diméthyl 1,3 isopropyl benzène	194.5	A
24	23.4	91.85	1.71	1.37	-	1.32	-	3.59	201.0	méthyl 1 tert-butyl 4 benzène	200.45	A
25	25.10	95.2	2.79	1.16	2.07	1.13	-	5.51	205.5	n-pentylbenzène* méthyl 1 n-butyl benzène	205.4 205	A A
26	23.35	101.5	-	1.95	-	-	-	5.89	215.5	triméthyl 1,2,3 éthyl 5benzène	215.8	A

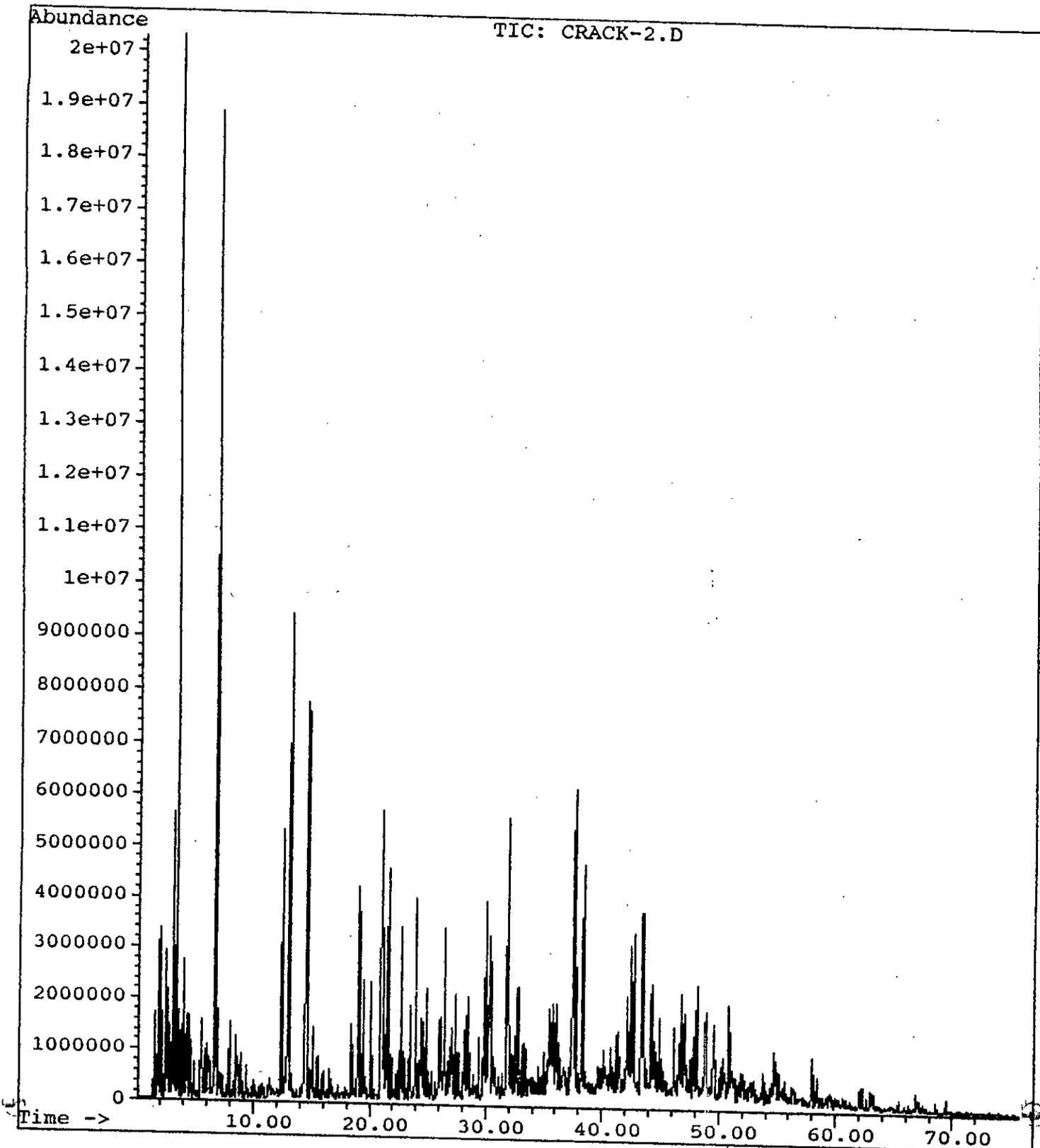
TABLEAU 3

N° pic	Cr	Cr	m <sub>mass</sub>		m <sub>mass</sub>		m <sub>mass</sub>		Teb(°C) Kovatz	conclusions possibles	Teb(°C)	nature
			K Cu A	K Ni A	K A 50	K Ni 50	K Cu 50	K 50				
1	2.1	49.2	2.33	-	-	-	-	-	50	cyclopentène	49.25	N
2	2.22	49.44	1.31	3.69	-	1.57	-	-	54	méthyl 4 pentène 1 méthyl 3 pentène 1	53.87 54.175	O O
3	2.37	49.74	5.39	8.23	-	3.73	-	-	57.5	diméthyl 2,3 butane	57.953	P
4	2.39	50.73	-	-	4.12	-	3.67	-	57.5	n. hexane * trans 3 hexène	67.74 67.02	P O
5	1.21	51.42	20.00	31.23	-	31.72	-	21.57	10	benzène	50.1	A
6	3.30	52	1.53	0.66	3.11	-	-	-	37.5	diméthyl 1,1 cyclopentane méthyl 4 trans 2 hexène *	87.35 87.56	N O
7	4.33	53.76	1.94	1.63	-	-	7.41	-	105.25	triméthyl 1,1,2 cyclopentane triméthyl 3,3,4 pentène 1 *	104.51 105	N O
8	1.3	54.6	15.73	13.95	-	26.04	-	30.05	111.0	méthyl benzène	110.525	A
9	5.00	55	1.05	0.41	-	-	-	-	113.5	méthyl 4 cis 2 héptène méthyl 4 trans 2 héptène diméthyl 2,3 cis 3 hexène diméthyl 2,3 trans 3 hexène	114 114 114 114	O O O O
10	5.67	56.33	-	-	-	-	-	0.67	124.0	triméthyl 2,2,5 hexane	124.024	P
11	6.32	58.54	-	-	-	-	-	1.05	131.5	éthyl 3 cyclohexène	131.6	N
12	7.16	59.32	-	-	2.53	-	2.26	-	133.5	éthyl 4 cyclohexène	133	N
13	7.41	59.82	1.90	1.76	-	2.75	-	4.73	135.5	éthyl benzène	136.135	A
14	7.35	60.7	0.75	-	-	1.07	-	-	139.5	diméthyl 1,4 benzène	134.351	A
15	11.25	74.7	-	-	-	-	3.42	-	172	phényl 1 méthyl 2 propane	172.759	A
16	17.35	80.7	-	10.20	33.00	-	33.34	-	132.0	méthyl 1 n-propyl 4 benzène	182.33	A
17	13.01	81.02	13.01	5.05	-	14.7	-	17.13	183	trans décaline	133.33	N
18	20.60	86.2	15.06	12.46	28.44	10.60	29.40	-	195.5	cis décaline	195.7	N
19	23.90	92.3	1.67	1.14	4.74	1.42	4.16	12.73	202.0	diméthyl éthyl 7 nonane	202	P
20	25	95	-	1.75	-	-	-	-	205.5	tétraméthyl 1,2,3,4 benzène n-butyl benzène *	205.04 205.46	A A
21	25.15	95.3	-	-	13.90	-	11.25	-	206.0	diméthyl 2,3 décane	206	P
22	25.27	95.54	6.41	-	-	9.79	-	4.10	206.5	diméthyl 1,3 n-propyl 4 benzène méthyl 1 diethyl 2,3 benzène	206.6 206.6	A A

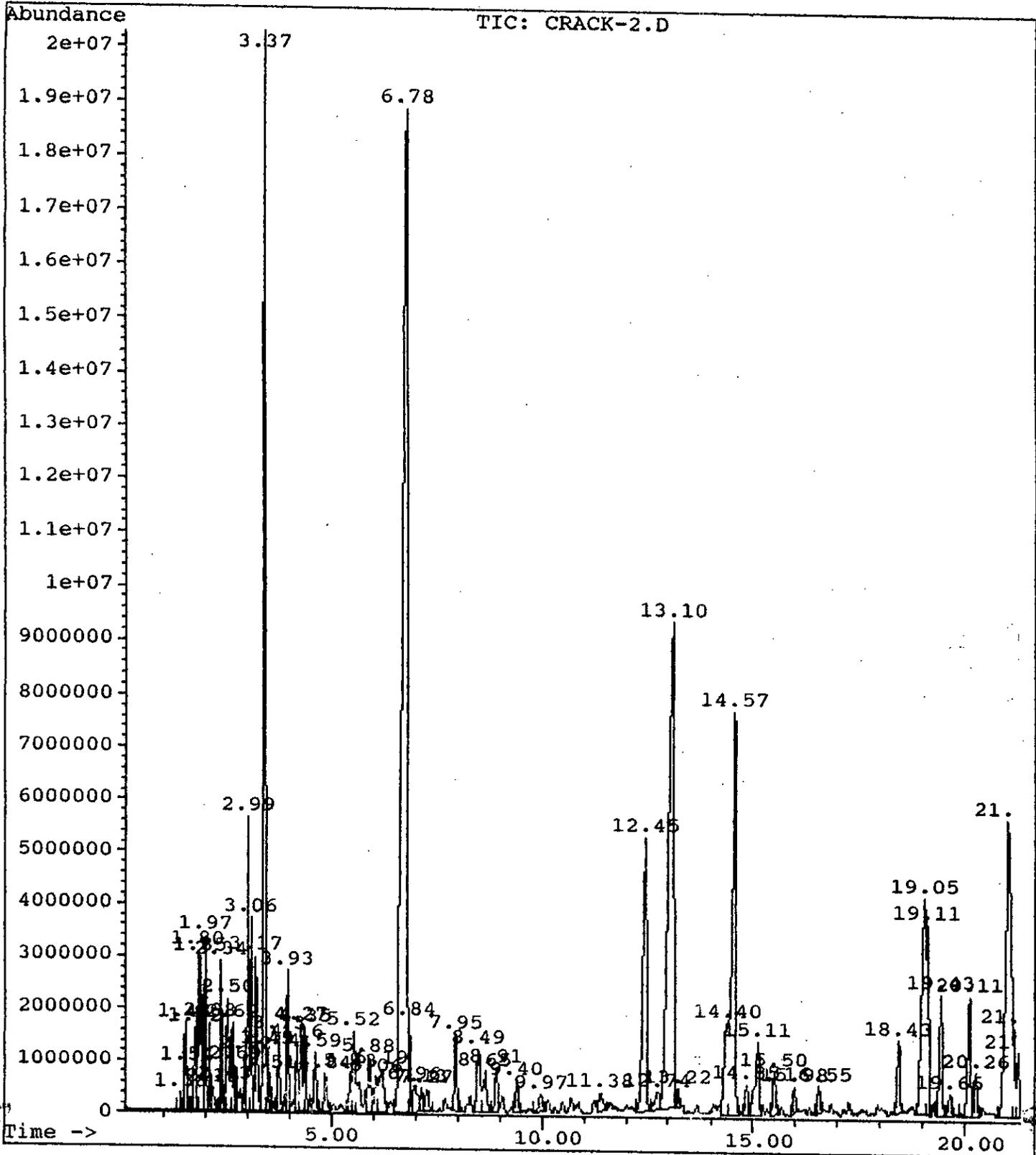
TABLEAU N° 4

N° pic	tr	tr (°c)	mass K Ni A	Teb (°c) Kovatz	constituants possibles	Teb (°c)	Nbre carbone	provenance possible	nature
1	2.29	49.58	27.78	57.0	diméthyl 2,3 butane	57.989	6	1,2,3	P
2	2.35	50.7	11.57	69.0	Cis 2 hexène	63.991	6	2	O
3	2.31	50.32	4.54	70.0	méthyl 3 trans 2 pentène	70.433	6	2	O
4	3.21	51.42	7.72	80.0	benzène	80.1	6	2,3	A
5	3.3	51.6	4.84	80.5	diméthyl pentène *	80.5	7	1	P
					triméthyl 2,2,3 butane	80.982	7	1	P
6	3.78	52.56	4.25	96.0	Méthyl 2- hexène 2	95.41	7	1	O
7	3.38	52.76	4.64	99.0	triméthyl 2,2,4 pentane	99.238	8	1	P
8	4.9	54.8	10.47	112.0	diméthyl 2,4 hexène 1	111.2	8	1	O
9	5.69	56.38	0.76	124.0	triméthyl 2,2,5 hexane	124.034	9	3	P
10	5.87	56.74	0.91	125.5	Cis 2 octène *	125.64	8	2	O
					trans 2 octène	125.0	8	2	O
11	7.55	60.1	1.19	136.5	éthyl-benzène *	136.136	8	2,3	A
					diméthyl 3,5 héptane	136	9	1	P
12	7.87	60.74	1.22	138.5	diméthyl 1,4 benzène	138.351	8	2,3	A
13	8.75	62.5	1.40	144.5	diméthyl 1,2 benzène	144.4	8	2	A
14	15.40	75.8	12.27	174.0	n.decane	174.52	10	1	P
					TRiméthyl 2,4,6 octane *	174.0	11	1	P
15	17.95	80.9	1.45	183.0	trans décaline	183.98	10	3	N
16	20.66	86.32	0.79	195.5	Cis décaline	195.7	10	3	N
17	25.3	95.6	1.21	206.5	diméthyl 1,3 propyl 4 benzène	206.6	11	3	A
					méthyl 1 diethyl 2,3 benzène	206.6	11	3	A

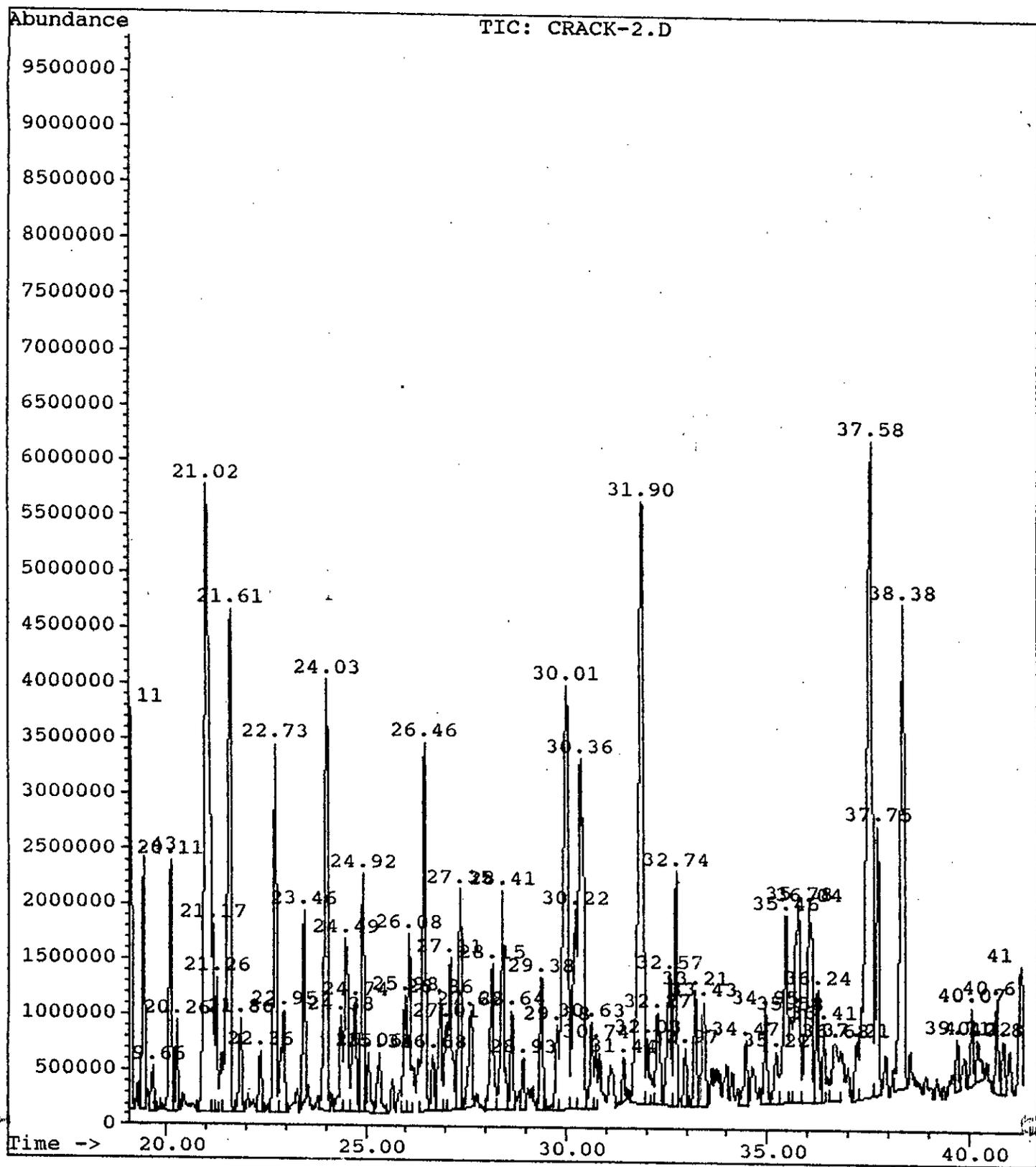
File: D:\CHEMPC\DATA\CRACK-2.D  
Operator:  
Date Acquired: 15 Jun 93 1:44 pm  
Method File Name: DEFAULT.M  
Sample Name: cracking du gasoil KniA  
Misc Info:  
Bottle Number: 1



File: D:\CHEMPC\DATA\CRACK-2.D  
 Operator:  
 Date Acquired: 15 Jun 93 1:44 pm  
 Method File Name: DEFAULT.M  
 Sample Name: cracking du gasoil KniA  
 Misc Info:  
 Bottle Number: 1



File: D:\CHEMPC\DATA\CRACK-2.D  
 Operator:  
 Date Acquired: 15 Jun 93 1:44 pm  
 Method File Name: DEFAULT.M  
 Sample Name: cracking du gasoil KniA  
 Misc Info:  
 Bottle Number: 1



File: D:\CHEMPC\DATA\CRACK-2.D  
 Operator:  
 Date Acquired: 15 Jun 93 1:44 pm  
 Method File Name: DEFAULT.M  
 Sample Name: cracking du gasoil Kni f  
 Misc Info:  
 Bottle Number: 1

