

# THESE

Présentée à

M0025/94B

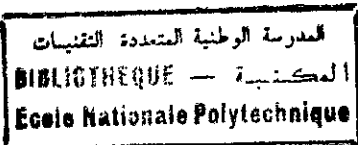
L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

Pour l'Obtention du  
GRADE DE MAGISTER

Spécialité: GENIE CHIMIQUE

Option: CATALYSE

Par



Nadia KERRI

Ingénieur Génie Chimique E.N.P.

## SUJET

CONTRIBUTION A L'ELABORATION DE CATALYSEURS A  
BASE DE BENTONITE ET DE KIESELGUHR APPLIQUES  
AU CRAQUAGE CATALYTIQUE DU GASOIL.

Soutenue le 30 Octobre 1994 devant la Commission d'Examen

M<sup>r</sup> R. KERBACHI .....Professeur E.N.P..... Président  
M<sup>r</sup> A. BELHAOUAS..... Directeur C.R.D..... Examineur  
M<sup>me</sup> D. MESSAD.....Professeur I.N.H..... Examinatrice  
M<sup>me</sup> A. MEFTI..... Chargée de Cours E.N.P.... Examinatrice  
M<sup>r</sup> S.E. CHITOUR.....Professeur E.N.P..... Rapporteur

DEDICACES

A Mes très chers parents,

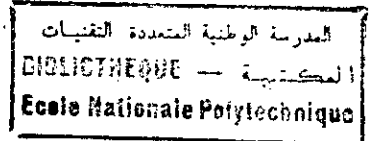
A mes frères et soeurs,

A ma famille,

A tous mes ami(e)s

Nadia

## REMERCIEMENTS



Le travail présenté dans ce mémoire sous la Direction de Monsieur S.E. CHITOUR responsable du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, a été réalisé au C.R.D. de Boumerdès, Centre dirigé par Monsieur A. BELHAOUAS.

J'exprime ma gratitude à Monsieur S.E. CHITOUR, Professeur à l'E.N.P qui m'a guidé dans cette tâche avec une bienveillante attention en ne cessant de me prodiguer de précieux conseils et connaissances, qu'il trouve ici l'expression de ma vive et sincère reconnaissance.

Je remercie le Directeur A. BELHAOUAS pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé au Laboratoire et l'honneur qu'il a bien voulu me faire en acceptant de juger cette thèse.

Je remercie de même Madame A. MEFTI, Chargée de Cours à l'E.N.P., dont l'aide et les conseils m'ont été d'un constant secours.

Je tiens à remercier Monsieur R. KERBACHI, Professeur à l'E.N.P pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Que Madame D.MESSAD, professeur à l'I.N.H trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de participer au jury.

Mes remerciements sont pour Monsieur S. LARIBI, Directeur de la Direction Etude des Gisements au C.R.D. pour ses conseils incessants.

Je ne saurais oublier toutes les personnes qui m'ont apporté une aide technique durant ce travail.

Enfin, comment ne pas remercier tous ceux que j'ai approché durant cette étude, et spécialement les membres de la Direction Etude des Gisements ainsi que les chercheurs des laboratoires de catalyse à l'U.S.T.H.B. et au H.C.R.

S O M M A I R E

Page

INTRODUCTION

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I: GENERALITES SUR LES CATALYSEURS ET LA CATALYSE

I.1- Définitions.....	4
I.2- Catalyse hétérogène.....	7
I.2.1- Mécanisme de la catalyse de contact.....	7
I.2.2- Cinétique apparente des réactions chimiques dans les milieux catalytiques poreux.....	8
I.2.2.1- Influence de la diffusion .....	8
I.2.2.2- Détection de l'étape limitative de l'acte catalytique..	14
I.3- Classification des catalyseurs .....	15
I.4- Propriétés des catalyseurs.....	21

Chapitre II: MASSES CATALYTIQUES

II.1- Introduction.....	24
II.2- Présentation des supports utilisés.....	26
II.2.1- Les argiles.....	27
II.2.1.1- Introduction.....	27
II.2.1.2- Classification des argiles .....	28
II.2.1.3- La bentonite.....	30
II.2.1.4- Le kieselguhr.....	35

Chapitre III: METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS

SUPPORTES

III.1- Introduction.....	38
III.2- Imprégnation du support.....	39

III.2.1- Imprégnation sans interaction.....	40
III.2.2- Imprégnation avec interaction.....	41
III.2.2.1- Echange ionique.....	42
III.2.2.2- Formations de liaisons chimiques entre le support et le précurseur métallique.....	44

#### Chapitre IV: CARACTERISATION DES CATALYSEURS

IV.1- Composition chimique.....	47
IV.2- Analyse structurale par spectroscopie Infra-Rouge.....	49
IV.3- Etude cristallographique par diffraction des Rayons X....	50
IV.4- Mesures d'acidité de surface.....	53
IV.5- Caractérisation de la texture.....	56

#### Chapitre V: CRACKING CATALYTIQUE

V.1- Définition .....	63
V.2- Caractéristiques physico-chimiques du craquage des hydrocarbures.....	63
V.3- Réactions de craquage des différents types d'hydrocarbures	66
V.4- Données thermodynamiques.....	68
V.5- Mécanisme réactionnel du cracking catalytique.....	69
V.6- Procédés industriels de craquage catalytique.....	73
V.7- Variables opératoires.....	76
V.8- Vieillissement des catalyseurs de cracking par cokage.....	83

### ETUDE EXPERIMENTALE

#### Chapitre I: PREPARATION DES CATALYSEURS

Introduction.....	87
I.1- Choix des supports utilisés.....	87

I.2- Elaboration des catalyseurs.....	88
I.2.1- Activation thermique.....	90
I.2.2- Activation acide.....	90
I.2.3- Activation par échange cationique.....	91

## Chapitre II: CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES

### CATALYSEURS

Introduction.....	96
II.1- Analyse chimique.....	96
II.1.1- Composition chimique des supports utilisés.....	96
II.1.2- Composition chimique des catalyseurs.....	98
II.1.3- Analyse quantitative des métaux déposés sur les supports.....	100
II.2- Analyse par spectrophotométrie IR.....	101
II.3- Mesures d'acidité.....	107
II.4- Etude des catalyseurs par diffraction des RX.....	112
II.5- Mesure de la texture des catalyseurs par la méthode B.E.T. ....	119.

## Chapitre III: ETUDE DES PERFORMANCES CATALYTIQUES

III.1- Dispositif expérimental.....	139
III.2- Mise en oeuvre des catalyseurs .....	139
III.2.1- Conditions opératoires .....	139
III.2.2- Etude comparative des différents catalyseurs.....	142
III.3- Evaluation des performances catalytiques .....	143
III.3.1- Etude de la diffusion.....	143
III.3.2- Craquage des molécules sondes .....	145
III.3.2.1- Choix des conditions opératoires .....	147

III.3.2.2- Cracking du n-décane.....	150
III.3.2.3- Cracking du cumène.....	159
III.3.2.4- Cracking de la décaline.....	164
III.3.3- Craquage d'un mélange de molécules sondes.....	173
III.3.3.1- Tests catalytiques .....	173
III.3.3.2- Distillation A.S.T.M. ....	176
III.3.4- Craquage catalytique du gasoil.....	184
III.3.4.1- Caractéristiques de la charge.....	184
III.3.4.2- Tests catalytiques préliminaires.....	185
III.3.4.3- Calcul du nombre d'octane .....	190
III.3.4.4- Influence des différentes variables opératoires....	194
III.3.4.5- Distillation A.S.T.M. du produit de craquage.....	204
CONCLUSION GENERALE .....	209
BIBLIOGRAPHIE .....	210
ANNEXES .....	219

## - INTRODUCTION

Dans les raffineries Algériennes, l'essence d'indice d'octane élevé est obtenue par reforming catalytique des essences lourdes de la distillation atmosphérique du brut.

La fraction gasoil en Algérie, est utilisée comme carburant diésel et très peu comme combustible (domestique ou industriel), vu l'abondance et, la large utilisation des gaz naturels et butane - propane. Le gasoil sert aussi dans le forage comme huile à boue; l'excédent produit est vendu à l'état brut pour d'autres utilisations (en raffinage ou pétrochimie).

L'objectif de cette recherche est de valoriser la fraction gasoil (et d'autres peu utilisées tel que le fuel) pour l'obtention d'essence à haut indice d'octane, dont la demande est croissante, par le biais du cracking catalytique et ceci en élaborant des catalyseurs à partir de matières premières locales qui sont la bentonite et le kieselguhr.

Dans ce travail, la méthodologie utilisée pour l'élaboration des catalyseurs appliqués au craquage catalytique est décrite, aussi une partie de leurs caractéristiques physico-chimiques est étudiée afin de permettre de relier entre elles les propriétés physico-chimiques et les activités des catalyseurs élaborés.

Des tests catalytiques des molécules sondes: le n-décane, le cumène et la décaline sont étudiés afin d'avoir une idée sur la prédominance des différentes réactions mises en jeu et sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs dans le but d'en sélectionner le (ou les) meilleur (s).

De même, des tests catalytiques sur un mélange de molécules sondes



sont réalisés afin de simuler son comportement à une fraction pétrolière et de voir l'activité du catalyseur mis en oeuvre.

Enfin, le cracking d'un gasoil est abordé afin d'approcher les conditions réelles de l'industrie, c'est ainsi que les rendements en essence, en gaz et la teneur en coke sont étudiés.

# Etude Bibliographique

## CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES CATALYSEURS ET LA CATALYSE

### I.1- Définitions

Un catalyseur est une substance qui accélère la vitesse d'une réaction chimique sans être lui même consommé au cours de la réaction.

Cette réaction est dite alors catalysée. Elle se caractérisera généralement par une augmentation de sa vitesse et/ou la diminution de l'énergie d'activation d'une ou de plusieurs des éventuelles étapes qui la composent.

Contrairement à un processus non catalysé, les réactifs en présence du catalyseur empruntent un chemin réactionnel spécifique à la nature de ce catalyseur, comme le montre la figure I.1.

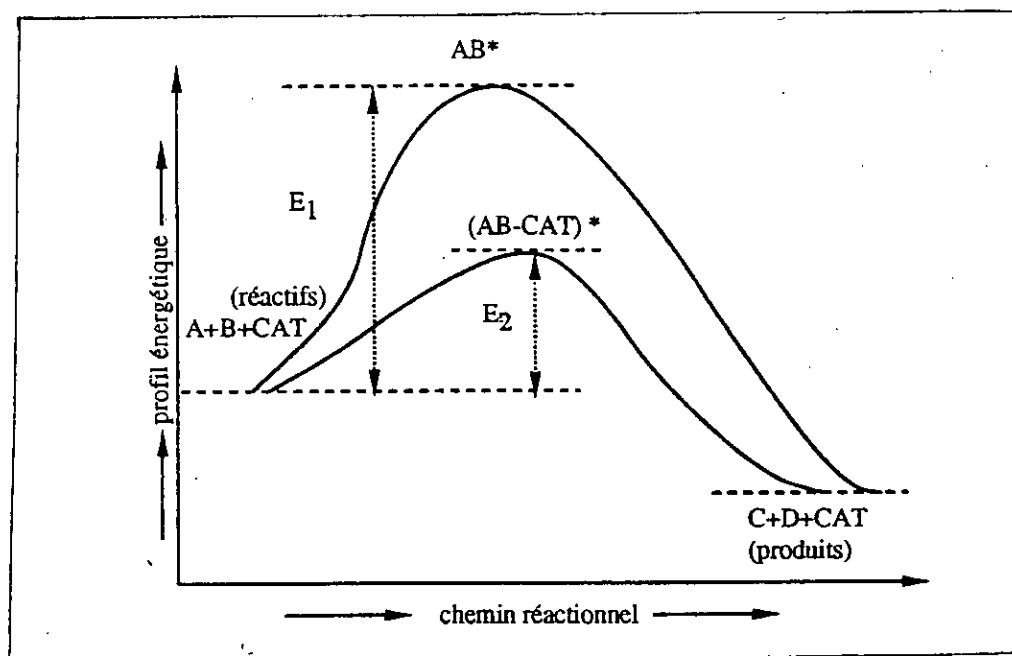


Fig. I.1: Schéma réactionnel du profil énergétique

Au lieu de passer par un complexe activé ayant une énergie d'activation élevée  $E_1$ , les réactifs en présence de catalyseur donneront lieu à la formation d'un autre complexe activé (en se combinant certaines fois au catalyseur) et ayant une énergie d'activation plus basse  $E_2$ .

Il est de même possible que le catalyseur forme successivement avec chaque réactif différents complexes activés conformément à la figure I.2.

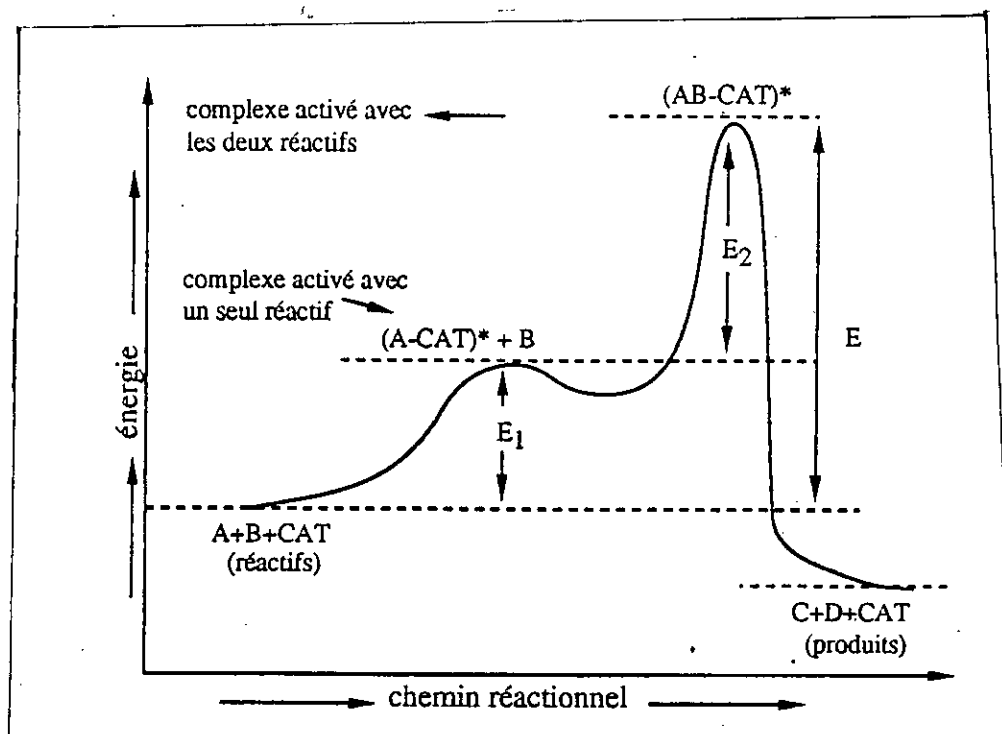


Fig.I.2 : Diagramme énergétique d'une réaction chimique

Un catalyseur influence seulement sur la constante de vitesse en diminuant l'énergie d'activation mais il n'a aucun effet sur la constante d'équilibre d'une réaction. Cela signifie que

l'action d'un catalyseur réside dans la réduction de la barrière énergétique que la réaction doit vaincre pour aboutir aux produits et qui se traduit généralement par une accélération du processus. Dans la relation donnant la forme générale de la vitesse de réaction:

$$r_i = - \frac{d C_i}{d t} = k (E) .f(C_i, C_j) \quad (I.1)$$

Le catalyseur influence seulement sur le facteur  $k(E)$  mais n'affecte généralement pas le facteur  $f(C_i, C_j)$  qui est relatif à la composition du mélange réactionnel, donc à la constante d'équilibre. Selon la théorie de l'état de transition, la variation de l'énergie standard durant une réaction donnée est représentée dans le schéma réactionnel suivant:

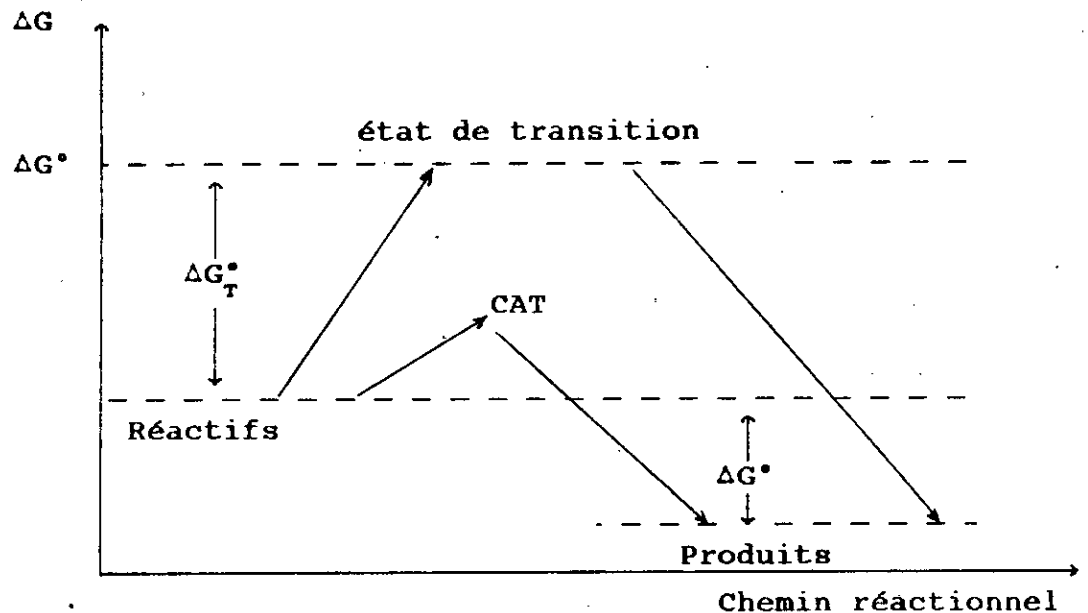


Fig. I.3: Energie libre en fonction du chemin réactionnel

Où:  $\Delta G^{\circ}$ : Energie libre standard de la réaction

$\Delta G_T^{\circ}$ : Energie libre standard d'activation de la réaction

$\Delta H_T^\circ$ : Enthalpie d'activation

$\Delta S_T^\circ$ : Entropie d'activation

avec:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (I.2)$$

$$\Delta G^\circ = - R T \text{Ln } K_T = g (\Delta H_T^\circ) \quad (I.3)$$

Ainsi, il est possible de comprendre comment un catalyseur fait diminuer la chaleur d'activation ( $\Delta G_T^\circ$  ou E) mais n'affecte pas, du tout la chaleur de réaction ( $\Delta H^\circ$  ou  $\Delta G^\circ$ ) qui consiste en une différence de niveaux énergétiques entre l'état d'équilibre initial et final. Ainsi, l'apport catalytique ne saurait déplacer l'équilibre thermodynamique qui, lui, ne dépend aucunement du chemin suivi comme l'indique le premier principe de la thermodynamique. [ 1 ]

## I.2- Catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène, la réaction se produit à la surface de contact entre un catalyseur, généralement un solide divisé (grains fins ou solide poreux), et un fluide qui sert de réservoir à molécules de réactifs et produits. On parle alors dans ce cas de catalyse de contact.

Dans le cas de la catalyse homogène, le catalyseur est en solution dans le système à transformer (gaz ou liquide): catalyseur, réactifs et produits ne forment qu'une seule phase [ 2 ] .

### I.2.1- 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 étapes consécutives ayant une

influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation, ce sont :

- 1- La diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur.
- 2- L'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur.
- 3- La réaction chimique entre les réactifs adsorbés.
- 4- La désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5- La diffusion des produits quittant les sites actifs vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 sont des processus physiques de transfert de matière vers le grain du catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux. Ces étapes sont gouvernées par la cinétique physique. Les trois autres étapes sont des phénomènes chimiques et sont régies par la cinétique chimique. L'ensemble de ces cinq étapes constitue la transformation chimique catalysée [ 3 ] .

### I.2.2- Cinétique apparente des réactions chimiques dans les milieux catalytiques poreux

Lors d'une réaction en phase fluide catalysée par un solide, il y a couplage des cinétiques chimique et physique. En effet, en catalyse hétérogène, la zone réactionnelle se réduit à l'interface fluide-surface et pour qu'il y ait réaction, il est nécessaire que les espèces réagissantes atteignent l'interface et que les produits s'en éloignent. Donc la réaction est nécessairement accompagnée de transfert de matière et de chaleur [ 4 ] .

#### 1.2.2.1- Influence de la diffusion

La diffusion est un processus physique qui tend à

égaliser la concentration du réactif au sein de la solution à sa concentration sur la surface du catalyseur qui est faible. Il s'établit donc un courant de diffusion vers la surface du catalyseur. Dans un processus catalytique hétérogène, il est admis que l'une des étapes les plus importantes réside dans la diffusion des réactifs vers la surface active. Cette étape peut devenir "déterminante" si la vitesse de réaction est suffisamment rapide. Les molécules de réactifs peuvent trouver des difficultés à accéder aux centres actifs soit au niveau du fluide baignant le grain poreux de catalyseur soit à l'intérieur même des pores de ce grain [1]. Selon le cas, la limitation diffusionnelle peut être soit externe soit interne (voir fig I.4).

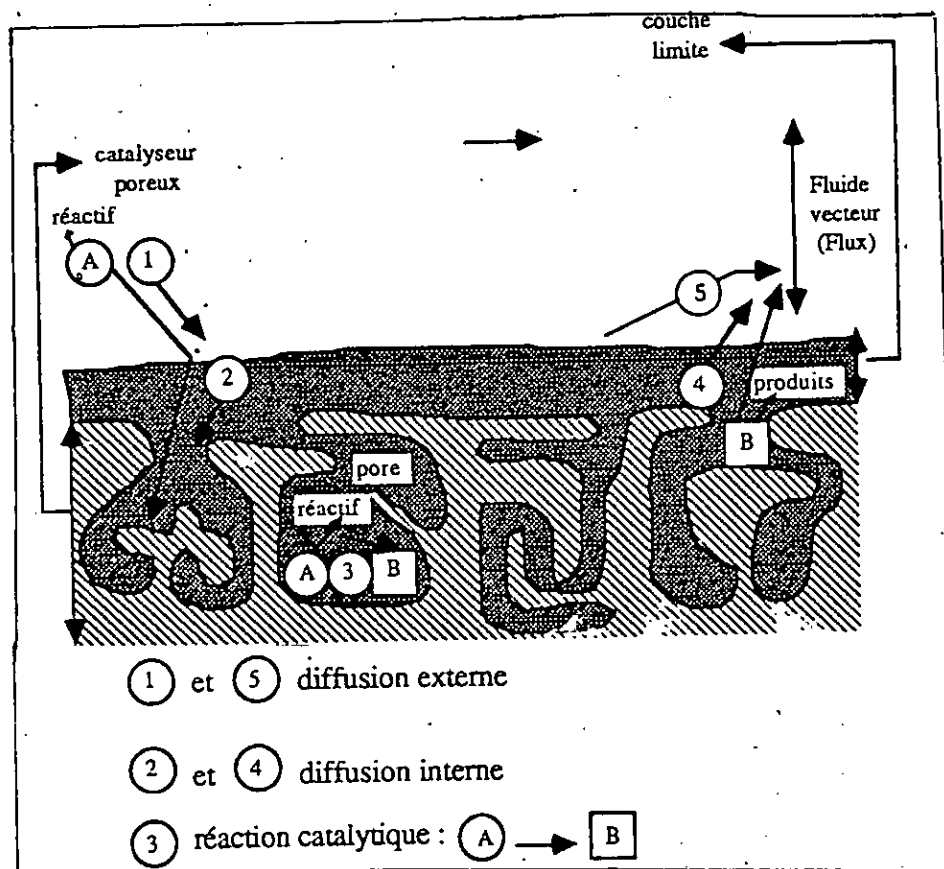


Figure I.4: Processus de Diffusion



### a- Diffusion extragranulaire [ 5]

Les réactifs et les produits de la réaction entourent le grain de catalyseur en formant une couche laminaire ou film-limite qui forme une certaine résistance au mouvement des molécules. Il en résulte une diminution de concentration qui est la force motrice de la diffusion, le profil de concentration du réactif A est représenté par la figure I.5.

Si S représente la surface extérieure du catalyseur par unité de volume de lit catalytique, on peut écrire la vitesse de la réaction de la manière suivante:

$$r = \frac{C_h}{\frac{1}{K_s * A_s} + \frac{1}{K_c}} \quad (I.4)$$

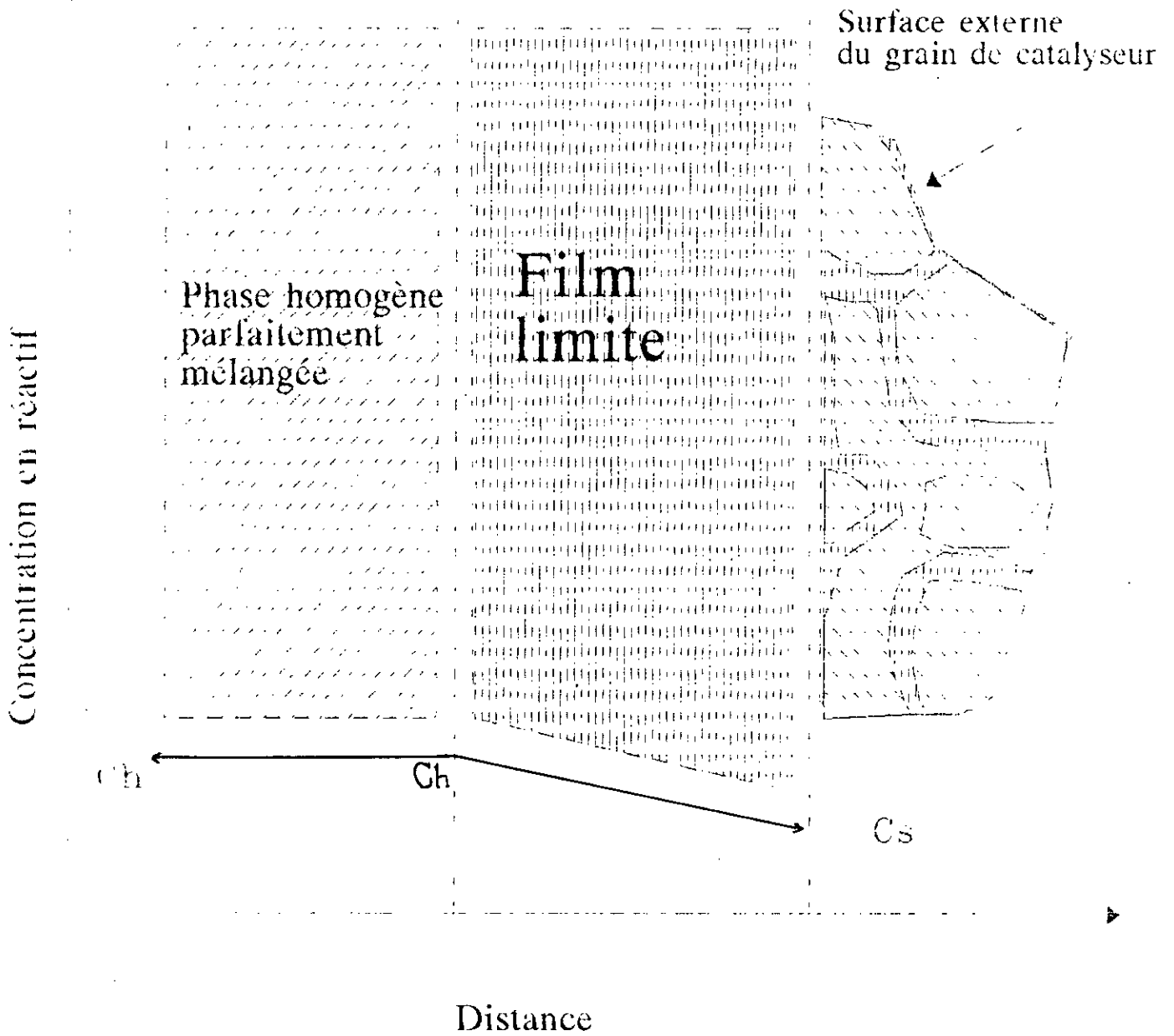
Avec  $C_h$ : Concentration du réactif au sein de la phase homogène  
 $K_s$ : Coefficient de transfert du réactif à travers le film  
 $K_c$ : Constante de vitesse apparente  
 $A_s$ : Surface extérieure du catalyseur

\* Si,  $K_s * A_s \gg K_c$  les limites diffusionnelles extragranulaires sont négligeables, on retrouve pour la vitesse apparente l'expression suivante:

$$r = K_c \quad (\text{par unité de volume de lit catalytique}) \quad (I.5)$$

\* Si,  $K_s * A_s \ll K_c$  ce sont les phénomènes au niveau du film laminaire qui limitent en régime stationnaire la vitesse du processus global, la vitesse apparente de la transformation se traduit par l'expression suivante:

$$r = K_s * A_s * C_h \quad (I.6)$$



*Fig. 1.5: Modèle de transfert extragranulaire de matière.*

### b- Diffusion intragranulaire [ 6]

Cette diffusion a lieu dans les pores du catalyseur, elle permet aux molécules de réactif l'accès à la surface interne (figure I.6).

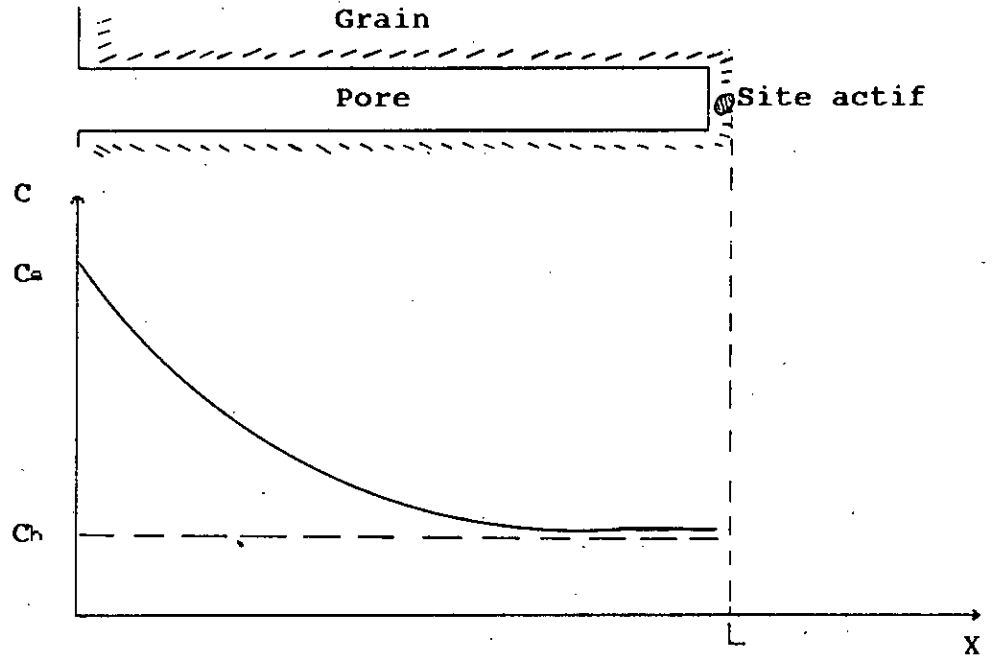


Fig. I.6: Evolution de la concentration du réactif à l'intérieur du grain du catalyseur

Entre la surface du grain ( $C_a$ ) et l'intérieur du pore une différence de concentration ( $C_a - C$ ) due à la résistance qu'oppose le milieu poreux, mais due surtout au fait que le réactif se consomme par réaction chimique sur la surface active des pores au niveau des sites actifs.

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 obtenue en l'absence de limitation diffusionnelle intragranulaire  $r^*$ .

$$\eta = \frac{r}{r^*} \quad (I.7)$$

Par exemple, pour une réaction irréversible, isotherme d'ordre 1 se déroulant en phase gazeuse sur un grain de catalyseur sphérique, le facteur d'efficacité prend la forme suivante:

$$\eta_1 = \frac{3}{\phi_1} \left[ \frac{1}{\tanh \phi_1} - \frac{1}{\phi_1} \right] \quad (I.8)$$

$\phi_1$ : nombre adimensionnel appelé module de THIELE qui a l'expression suivante:

$$\phi_1 = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{K_i \cdot \rho_g \cdot S}{D_e}} \quad (I.9)$$

où  $d_p$ : diamètre du grain

$K_i$ : Constante de vitesse intrinsèque

$\rho_g$ : Masse spécifique du grain

$S$ : Surface spécifique du grain

$D_e$ : Coefficient de diffusion effectif du réactif dans les pores

Le module de THIELE [ 5] est une mesure de grandeur relative de la vitesse de réaction par rapport à la vitesse de diffusion.

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 (figure. I.7).

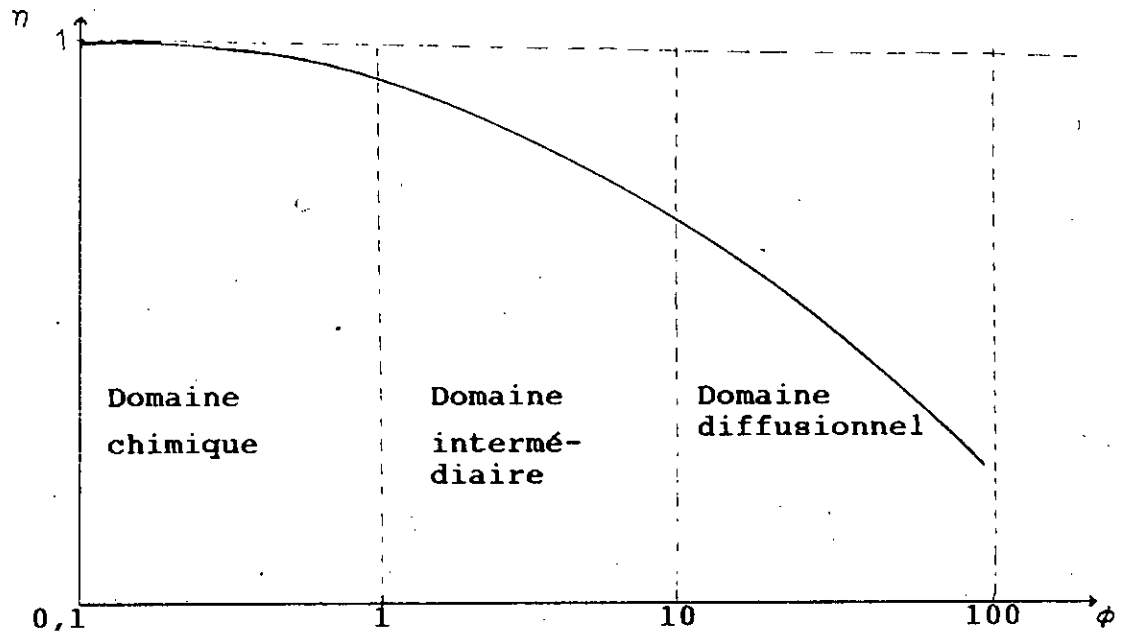


Fig. I.7- Evolution du facteur d'efficacité  $\eta$  en fonction du module de THIELE  $\phi$

#### I.2.2.2- Détection de l'étape limitative de l'acte catalytique

##### a- Transfert extragranulaire

Il a été réalisé une série d'expériences en faisant varier simultanément le volume  $V_c$  du lit catalytique et le débit volumique  $F$  du fluide réactionnel de sorte que le temps de contact:

$$\theta = \frac{V_c}{F} \quad (I.10)$$

ne varie pas pendant ces expériences, si la conversion  $\Delta C_h$  du fluide réactionnel à la sortie du lit catalytique ne varie pas d'une expérience à l'autre, on peut en conclure que la vitesse

apparente n'est pas limitée par les transferts externes (extragranulaires) (voir schématisation figure I.8).

#### b- Transfert intragranulaire

On réalise une série d'expériences à temps de contact constant avec des grains de catalyseur de dimensions décroissantes d'un essai à l'autre. La composition et la température du flux d'alimentation restent inchangées lors de ces expériences [ 5 ] .

Lorsque la conversion ne varie plus d'une expérience à l'autre, la vitesse apparente n'est plus contrôlée par les transferts intragranulaire. On est en régime de cinétique chimique.

Si  $\Delta C_h$  varie et est proportionnelle à la dimension  $n$  des grains : ce test n'est valable que dans la mesure où on s'est assuré que le transfert extragranulaire est négligeable (figure I.9).

### I.3- Classification des catalyseurs

L'intérêt accordé aux propriétés électroniques des phases actives a conduit plus récemment à classer les masses de contact en trois groupes [ 7 ] :

- Les catalyseurs métalliques (conducteurs),
- Les catalyseurs semi conducteurs,
- Les catalyseurs isolants.

#### I.3.1- Catalyseurs métalliques

Les métaux d'usage courant en catalyse sont ceux des 4eme, 5eme et 6eme périodes de transitions et quelques métaux IB limitrophes (tableau I.1) les plus utilisés sont les triades du groupe VIII.

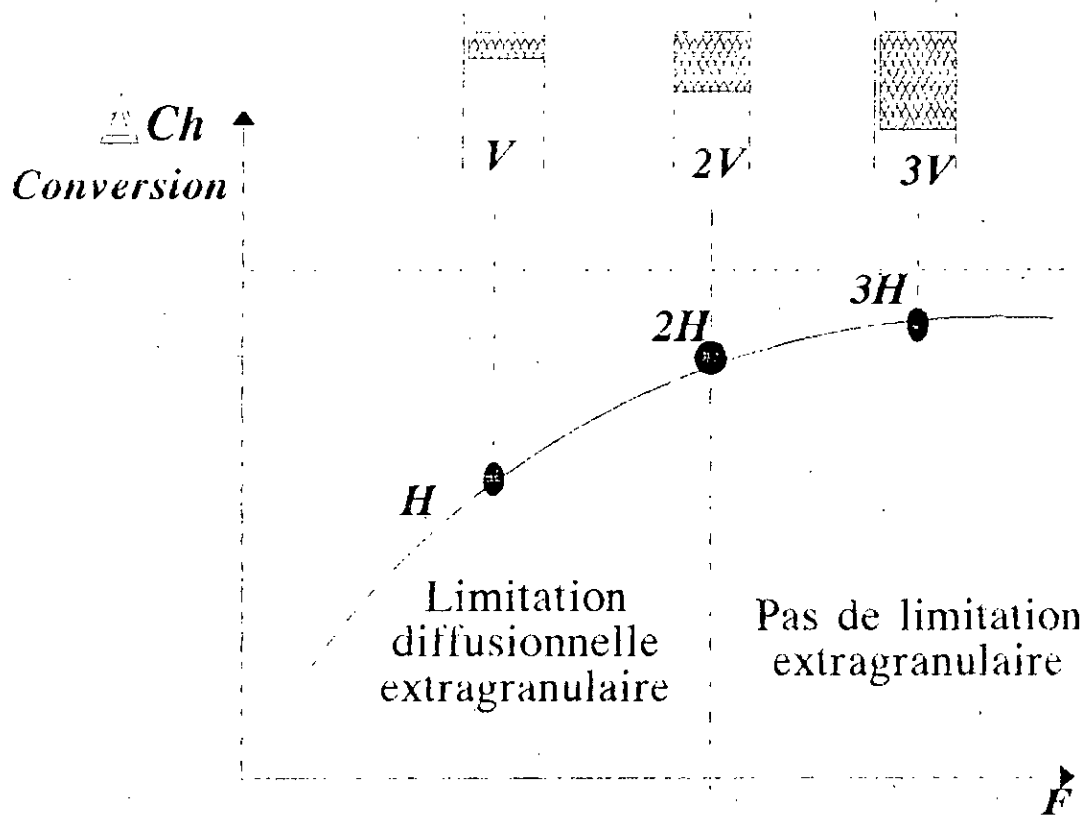


Fig. 1.8: Limitations diffusionnelles externes.

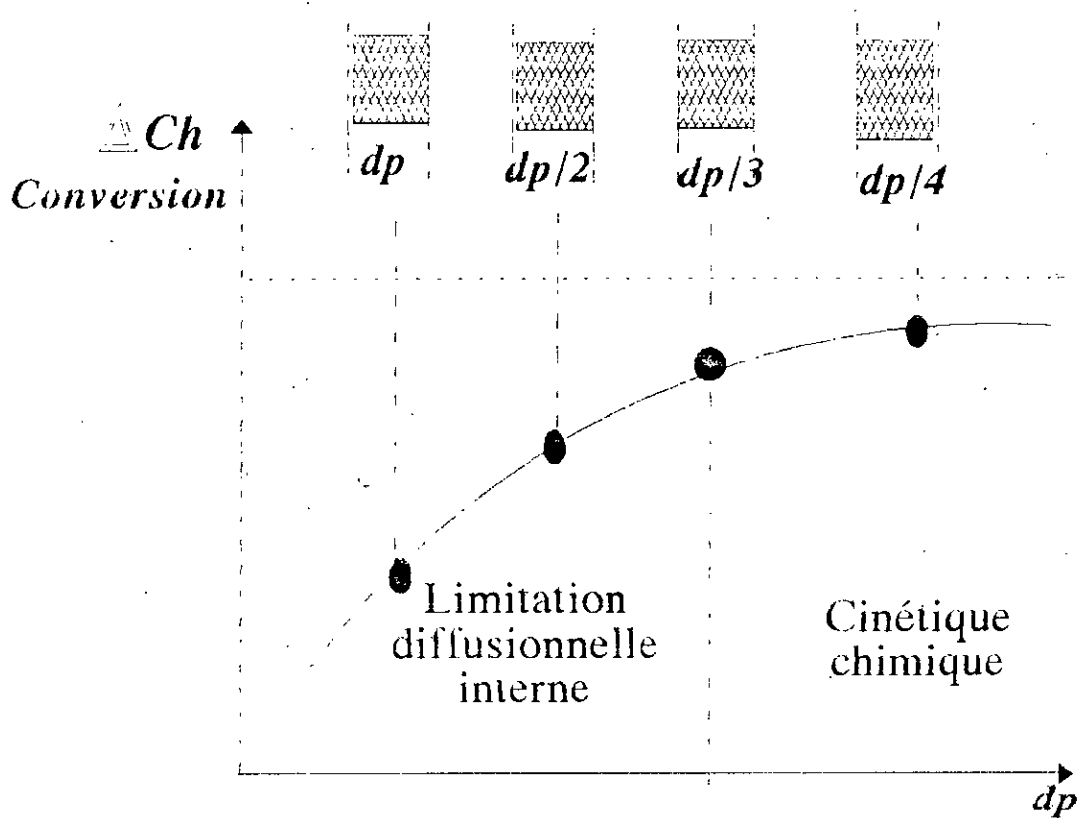


Fig. 1.9: Détection des limites diffusionnelles internes.

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

	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	V B
4eme période	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni	Cu
5eme période	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru Rh Pd	Ag
6eme période	La	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt	Au

Dans la catégorie des catalyseurs métalliques au cours de l'acte catalytique, on estime généralement que l'activité est due à la phase métallique à l'état réduit.

\* En raffinage, [8] on utilise essentiellement des catalyseurs acides (craquage catalytique, alkylation, polymérisation) ou des sulfures mixtes supportés (hydrotraitements). Les catalyseurs à base de métaux sont ceux utilisés en reforming catalytique, platine et surtout bimétalliques à base de platine supporté sur alumine, en isomérisation des paraffines où le catalyseur est assez comparable à celui du réformage, et en deuxième étape de l'hydrocraquage.

\* En chimie, les catalyseurs métalliques interviennent surtout dans les réactions de réduction à l'hydrogène.

\* En pétrochimie, les catalyseurs métalliques interviennent dans:

- La chaîne de production des aromatiques;
- La purification des effluents de vapocraquage; pour amener les oléfines aux spécifications requises pour les polymérisations;
- La production et l'utilisation du gaz de synthèse, soit comme source d'hydrogène, soit pour faire du méthanol, des hydro-



carbures ou encore de l'ammoniac;

- L'accès à certains intermédiaires chimiques ou certains produits par hydrogénation, déshydrogénation ou encore par oxydation;

- La purification de certains effluents avant rejet à l'atmosphère [ 9 ] ;

Les catalyseurs utilisés présentent un certain nombre de caractéristiques, sur le plan préparation et utilisation que nous allons décrire dans le chapitre suivant.

### I.3.2- Catalyseurs semi-conducteurs

La phase active d'un catalyseur maintenant appelé semi-conducteur est généralement un oxyde de métaux de transition (NiO, ZnO, etc), qui présentent plusieurs degrés d'oxydation stables et dont le spectre d'activité (valable pour beaucoup de gaz réducteurs) est le suivant:



Les oxydes de métaux à valence variable présentent en catalyse la même spécificité que les métaux mais ils sont nettement moins actifs d'où l'emploi de hautes températures [ 10 ] .

### I.3.3- Catalyseurs isolants

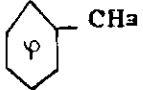
Ce sont les oxydes solides des métaux IA, IIA et des métaux et métalloïde IIB, IVB, VB légers. Les oxydes des premiers sont basiques, ceux des secondes acides et ils catalysent les mêmes réactions que les acides et bases en solution. Cette famille ne

compte en toute certitude qu'un petit nombre de membres: terres activées et gels mixtes de silice et d'alumine ou magnésie. Puisqu'il s'agit d'isolants, les propriétés électriques de la phase active tridimensionnelle ne peuvent plus être invoquées. Activités de surface, chimisorptions et catalyse doivent ici mettre en cause certains atomes ou groupes d'atomes superficiels. Il s'agit toujours de gel poreux à grande surface ayant subi un traitement thermique relativement modéré. L'oxyde simple ou le mélange d'oxydes combinés ou non est incomplètement déshydraté. L'eau restante se trouve presque totalement à la surface du solide sous forme de groupe OH. Certains au moins de ces groupes se comportent, du fait de leur environnement, comme des donneurs de protons de PK élevé. Pour cette raison, les catalyseurs correspondants sont souvent appelés catalyseurs acides vis-à-vis de certains systèmes réactionnels, ils agissent selon les mécanismes de la catalyse homogène acido-basique et conduisent aux mêmes produits de réactions.

Lorsque la déshydratation de ces gels, quoique encore incomplète, est assez poussée, il est possible de mettre en évidence, à côté de l'acidité protonique, un second type d'acidité, une acidité structurale, chimisorption et catalyse peuvent donc, pour ces masses de contact, être dues soit à un mécanisme de BRÖNSTED impliquant un transfert de protons entre catalyseur et catalysé, soit à un mécanisme de LEWIS, c'est-à-dire la mise en commun de deux électrons d'un partenaire pour compléter l'octet de l'autre [ 7 ] .

Les différents types de catalyseurs cités plus haut catalysent les réactions spécifiques, sans que la frontière soit pour autant bien définie, nous présentons dans le tableau I.2, les trois groupes de catalyseurs en fonction de la conductivité électrique [ 5 ] .

Tableau I.2: Types de réactions catalysées

Catalyseur	Type de réaction	Exemple
<p>I. Métaux Fe, Ni, Pt, Cu, Zn, Pd, Ag (Conducteur)</p>	<p>hydrogénation</p> <p>déshydrogénation</p> <p>oxydation</p>	<p>* Synthèse de l'ammoniac (Fe)</p> <p>CO <math>\begin{cases} \rightarrow \text{CH}_4 \\ \rightarrow \text{hydrocarbures} \\ \text{supérieurs} \end{cases}</math> (Synthèse de FISCHER TROPSH)</p> <p>* <math>\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{Pt, Pd}} \text{C}_6\text{H}_6</math></p> <p>* <math>\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{SO}_3</math></p>
<p>II. Oxydes et sulfures de métaux non stochiométriques NiO, ZnO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WS<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (semi- conducteurs)</p>	<p>Oxydation</p> <p>Déshydrogénation Cyclisation</p> <p>Hydratation</p>	<p><math>\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5} \text{SO}_3</math></p> <p><math>\text{C}_7\text{H}_{16} \xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_3} \text{C}_6\text{H}_5</math> </p> <p><math>\text{C}_n\text{H}_{2n} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{C}_n\text{H}_{2n+1}</math></p>
<p>III. Oxydes stochiométriques acides bases (isolants)</p>	<p>Déshydratation</p> <p>isomérisation</p> <p>polymérisation</p> <p>cracking</p>	<p><math>n\text{C}_8\text{H}_{18} \xrightarrow{\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3} \text{C}_8\text{H}_{18}</math></p> <p>Oléfines <math>\xrightarrow{\text{P}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2}</math> Essences</p> <p>Paraffines lourdes <math>\xrightarrow{\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3}</math> Paraffines légères</p>

#### I.4- Propriétés des catalyseurs

Parmi les propriétés que doit posséder un catalyseur, on distingue les propriétés fondamentales dites qualités principales, qui sont: l'activité, la sélectivité et la stabilité, requises pour la réaction chimique proprement dite; et les propriétés dites secondaires telles que la régénérabilité, la reproductivité et les caractéristiques morphologiques, mécaniques et thermiques importantes lors de la mise en oeuvre du catalyseur.

##### I.4.1- L'activité

L'activité d'un catalyseur est proportionnelle à l'augmentation de la constante de vitesse. Cette activité peut être exprimée de différentes manières dont les plus courantes sont en termes de conversion (ou taux de conversion) ou de rendement.

Selon OSTWALD, l'activité catalytique peut s'écrire de la manière suivante:

$$a = \frac{k}{C} \quad (I.11)$$

Où: a: Activité du catalyseur

k: Constante de vitesse

C: Concentration du catalyseur

Il existe aussi une relation thermodynamique qui exprime l'activité d'un catalyseur:

$$a = R.T. \ln \frac{r_0}{r} \quad (I.12)$$

où: a: Activité du catalyseur

$r_0$ : Vitesse de réaction non catalysée

r: Vitesse de la même réaction mais catalysée

T: Température de réaction

R: Constante des gaz parfaits

Une formule analogue à la relation (9) donne l'expression de l'activité catalytique en fonction du rendement:

$$a = \frac{\eta}{m} \cdot 100 \% \quad (\text{I.13})$$

où  $\eta$ : le rendement en produits désirés

m: la masse du catalyseur utilisé

Il existe, encore, toute une gamme de relations exprimant l'activité catalytique en fonction de paramètres divers.

De toute façon, l'expression de l'activité dépend, dans une large mesure de son utilité et de la nature des paramètres (mesurables) disponibles.

L'activité catalytique est étroitement liée à la température de réaction, à la nature de cette réaction et sa cinétique ainsi qu'à la nature du catalyseur utilisé.

#### I.4.2- La sélectivité

L'action d'un catalyseur étant spécifique à un type bien déterminé de réaction, la sélectivité est souvent liée à une notion relative entre les rendements en produits désirés et en produits indésirables. Une bonne sélectivité permet d'obtenir donc de bons rendements en produits désirés en inhibant les réactions parasites. [ 1]

### I.4.3- La stabilité

La stabilité traduit l'évolution du catalyseur dans le temps. La stabilité est parfois liée à la sélectivité puisque le dépôt de coke, par exemple, peut être la conséquence d'une mauvaise orientation des réactions.

#### \* Critères de sélection d'un catalyseur

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

- bonne activité catalytique
- bonne sélectivité pour le produit désiré
- bonne stabilité chimique vis-à-vis du milieu réactionnel
- bonne stabilité thermique
- bonne résistance mécanique (pour les solides: résistance à l'effritement ou à l'écrasement)
- possibilité de régénération (régénérabilité)
- longue durée de vie (nombre élevé de régénérations)
- longue durée de cycle (longue utilisation entre deux régénérations) [ 1 ] .

## CHAPITRE II: MASSES CATALYTIQUES

### II.1- Introduction

Les catalyseurs hétérogènes sont des produits stratégiques, de haute technologie. Leur rôle est fondamental dans la fabrication de nombreux composés chimiques. L'obtention de ces composés, pour une bonne part d'entre eux, résulte, en effet de réactions catalytiques de plus en plus complexes qui mettent en jeu des catalyseurs toujours plus élaborés. La compétitivité des procédés de production dépend largement des qualités que l'on aura pu donner à ces catalyseurs. Il importe donc de contrôler les différentes qualités du catalyseur, ce qui implique une bonne maîtrise de sa fabrication.

Le plus souvent, les catalyseurs solides sont des composés minéraux auxquels des modifications judicieuses ont conféré des propriétés catalytiques. Les travaux scientifiques sur ces substances ne manquent pas, mais peu d'entre eux visent à définir précisément et complètement les étapes d'élaboration des catalyseurs qui en sont issus: leur préparation industrielle semble souvent empirique et paraît plus résulter d'un savoir faire jalousement gardé que d'une science.

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, les catalyseurs de craquage occupent une place importante. Ce type de catalyseur doit posséder des caractéristiques bien spécifiques tant au niveau de l'activité et de la sélectivité qu'au niveau des propriétés physiques (texture poreuse, résistance à l'attrition, stabilité thermique). De telles caractéristiques dépendent d'une part de la composition du catalyseur, d'autre part, de son procédé de

fabrication.

Depuis les premières installations de cracking catalytique en lit fluidisé (FFC), la nature des catalyseurs utilisés en craquage catalytique a connu de nombreuses évolutions [ 11, 12, 13 ] .

Les argiles naturelles, activées par des lavages acides, ont été rapidement remplacées par des catalyseurs constitués d'aluminosilicates amorphes [ 14 ] . La découverte des zéolithes synthétiques, dans les années 50 a également provoqué un changement dans les catalyseurs utilisés [ 15 ] . Les zéolithes qui sont des aluminosilicates cristallisés, possèdent des propriétés craquantes beaucoup plus importantes que les aluminosilicates amorphes, du fait de la nature, de la répartition, et de la densité plus grande de leurs sites acides [ 16, 17 ] .

A l'heure actuelle, une particule de catalyseur comprend une matrice, de l'aluminosilicate et éventuellement des additifs qui ont pour rôle d'éviter l'empoisonnement du catalyseur [ 17 ] .

Une matrice a de multiples rôles [ 18 ] :

- Une de ses fonctions est de lier entre elles, pendant le séchage, les particules de l'aluminosilicate qui sont des microsphères assez dures pour ne pas s'effriter sous l'effet des collisions qui ont lieu entre les particules ou entre elles et les parois du réacteur.

- La matrice sert également de milieu diffusant pour les particules de la charge et les produits de craquage. De ce fait, elle doit présenter une structure poreuse qui permette la diffusion des molécules d'hydrocarbures. En favorisant ou en inhibant la diffusion de certaines grosses molécules, la structure poreuse peut



en effet affecter la sélectivité du catalyseur.

- La matrice permet, par ailleurs, de tamponner l'effet des particules des aluminosilicates, ce qui permet de modérer leur activité et d'éviter ainsi le surcraquage.

- Enfin, la matrice provoque une inertie thermique dans l'unité de FCC. Elle facilite le transfert de chaleur durant le craquage et la régénération et protège ainsi le catalyseur de dommages structuraux.

La plupart des matrices qu'on utilise en craquage catalytique ont la même composition que les catalyseurs qui ont été développés avant l'utilisation de la zéolithe [19]. On notera que certains d'entre eux ont même été développés avant la seconde guerre mondiale. La majorité de ces matrices sont composées d'oxydes ou de mélanges d'oxydes (silice, silico-alumine, silice-magnésie) amorphes auxquels est parfois ajoutée de l'argile (montmorillonite ou kaolinite).

## II.2- Présentation des supports utilisés

Les industries chimiques et pétrochimiques font appel à l'alumine et aux silico-alumines comme catalyseurs ou supports de catalyseurs en raison de leur grande résistance chimique et thermique, de leur porosité et en raison, aussi, de la modicité relative de leur coût.

Aux propriétés visées s'ajoute une autre caractéristique des alumines et silico-alumines: elles offrent des sites d'acidité capables de catalyser certains types de réactions chimiques telles

que celles du cracking. Il est possible de régler cette réactivité au cours de la préparation du catalyseur ou du support de catalyseur. Certains de ces catalyseurs sont utilisés dans les réactions de réforming, d'isomérisation, d'hydrogénation et de déshydrogénation [ 20] .

Le travail que nous présentons est une tentative d'utilisation de la bentonite et du kieselguhr comme catalyseurs de cracking dont l'activité et la sélectivité initiale sont équivalentes à celles des catalyseurs synthétiques.

## II.2.1- Les argiles

### II.2.1.1- Introduction

Les argiles sont l'une des plus importantes matières premières industrielles. Elles sont composées d'une juxtaposition de minéraux (quartz, feldspath, mica,...) extrêmement petits, dont la taille est le plus souvent inférieure à deux microns ( $02 \mu$ ) [ 21] .

Les argiles sont constituées de minéraux argileux qui sont des silicates possédant un réseau cristallin ou une structure cristalline parfaitement organisés. Suivant l'arrangement de certains ions (oxygène, aluminium, fer, magnésium, potassium), les argiles sont classées en groupes de minéraux qui eux sont partagés en espèces minérales. Dans les minéraux argileux, il y'a sept grands groupes et environ cinq espèces. Les six premiers groupes sont constitués de minéraux à feuillets (phyllosilicates). Le septième groupe est formé de minéraux en lattes, ce sont:

- groupe de la kaolinite,

- groupe des micas,
- groupe des illites,
- groupe des montmorillonites,
- groupe des chlorites,
- groupe des vermiculites,
- groupe des sepiollites ou des attapulgites.

#### II.2.1.2- Classification des argiles

Une classification fut adoptée successivement par BRINDLEY [ 22] , CAILLÈRE [ 23] , MILLOT [ 21] , GRIM [ 24] et BELOV [ 25] , en considérant les argiles comme des silicates de structure cristalline bidimensionnelle (phylliteuse ou en feuillets) ou monodimensionnelle (fibreuse).

Les argiles phylliteuses comprennent des argiles des groupes kaoliniques, montmorillonitiques ou illitiques.

##### a- Argiles phylliteuses

Les particules constituant les argiles phylliteuses résultent de la juxtaposition de feuillets complexes dont chacun est formé de deux ou trois feuillets élémentaires.

C'est en se basant sur le nombre de feuillets élémentaires entrant dans la constitution du feuillet complexe caractéristique et sur le mode de liaison entre des feuillets complexes successifs que les auteurs ont classé les argiles feuilletées en trois groupes (Figure II.1).

- Groupe kaolino-hallosytique: feuillets à deux couches.

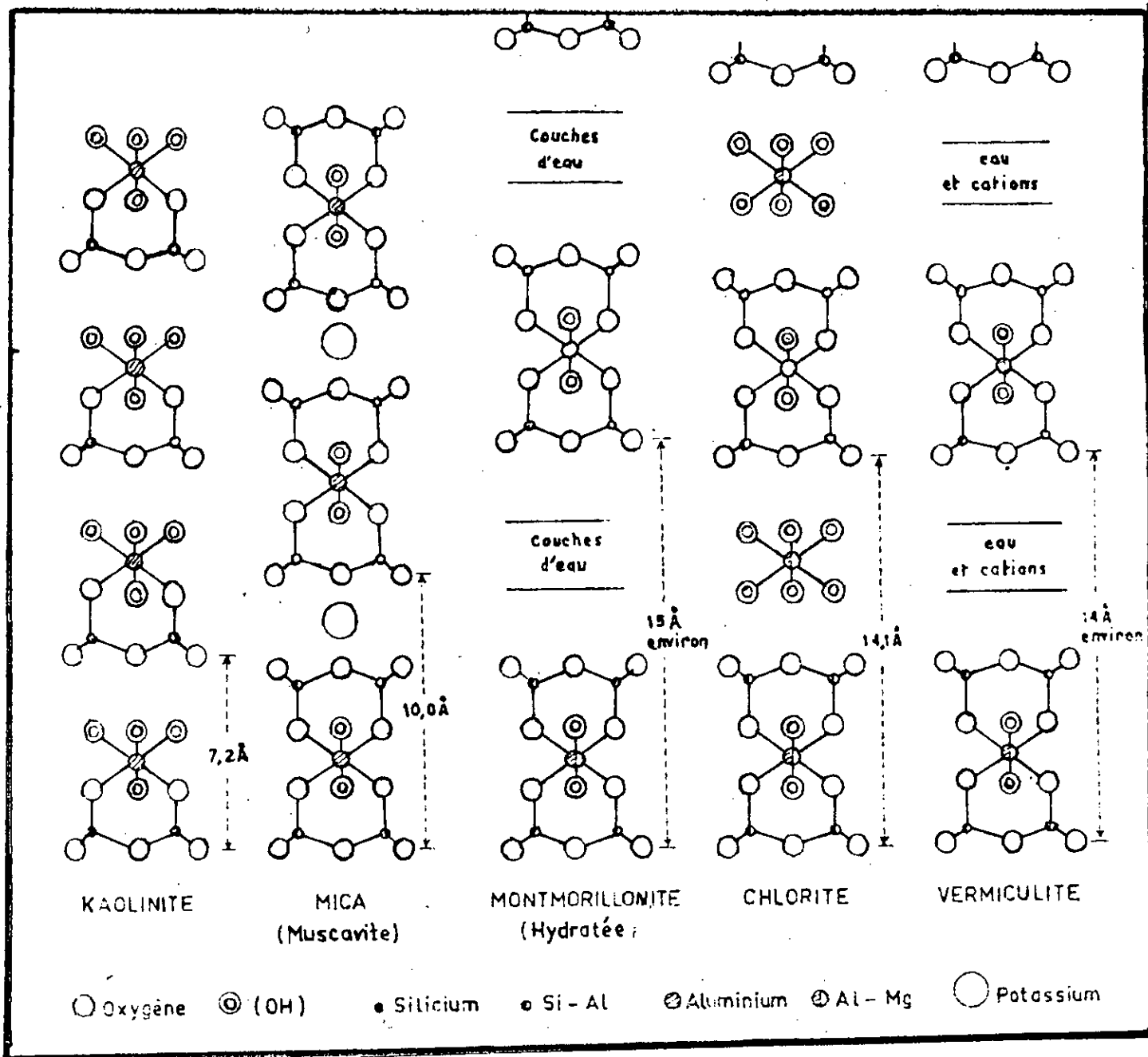


Fig II.1 : Représentation schématique de la structure des principaux minéraux phylliteux (22)

- Groupe illitique: feuillet à trois couches liés par l'intermédiaire d'ions.
- Groupe montmorillonitique: feuillet à trois couches faiblement liés et pouvant être séparés par un nombre variable de couches intercalaires de molécules d'eau orientées.

#### b- Les argiles fibreuses

L'élément fondamental de ces argiles est une fibre élémentaire constituée par deux rubans sepiolitiques disposés symétriquement et réunis entre eux par l'intermédiaire d'ions aluminium ou magnésium dont les valences excédentaires sont saturées par des ions  $\text{OH}^-$  qui se logent dans les vides de la maille ou latéralement.

#### II.2.1.3- La bentonite

Le nom "montmorillonite" a été donné en 1847 par DAMOUR et SELVETAT pour rappeler le nom de la montagne Montmorillon près de Vienne (France) où pour la première fois fût trouvée cette argile, dont la dénomination technique et commerciale est connue sous le nom de bentonite dérivée du nom de FORT BENTON dans le Wyoming (U.S.A) où en 1888 fût découverte une nouvelle variété d'argile [ 26] .

Très importante de par ses propriétés physico-chimiques et de son exploitation peu onéreuse, la bentonite est utilisée comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie civil, comme de boue de forage et en tant que catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et

pétrolière.

Elle est également utilisée dans diverses industries: céramique, fonderie, matériaux de construction, traitements des eaux,...

#### a- Propriétés physiques

La bentonite est une roche tendre, friable, présentant un aspect gras, très onctueuse au toucher, sa teinte est blanche grise ou légèrement teintée de bleu.

\* Elle est douée d'un pouvoir gonflant considérable, de 5 à 30 fois son volume initial, ce qui la distingue des autres types d'argiles.

\* Ses propriétés colloïdales (gels et suspensions) expliquent son application dans l'industrie du pétrole pour préparer des émulsions d'asphalte et en tant que catalyseur.

\* Les gels de bentonite manifestent le phénomène de thixotropie, c'est-à-dire qu'ils épaississent durant un repos prolongé et reprennent leur viscosité par simple agitation. Ce phénomène est attribué aux propriétés électriques des particules colloïdales et correspond à un équilibre des forces d'attraction et de répulsion entre les ions du cristal d'argile et les ions du milieu dispersant.

\* La plasticité est la propriété essentielle des argiles. Les mesures d'analyse granulométriques montrent que l'état argileux est en rapport étroit avec l'extrême finesse des constituants.

\* Les argiles ont la propriété d'adsorber certains cations et anions et de les retenir dans certaines conditions d'échange. [ 27]

## b- Composition et propriétés chimiques

Les bentonites diffèrent fortement les unes des autres par leurs teneurs dissemblables en impuretés formées de fer, calcium, magnésium, titane, potassium, manganèse et silice sous forme de feldspath, gypse, carbonate de calcium, mica, magnétite, quartz, ... Ces impuretés influent quelque fois négativement sur la qualité de l'adsorbant.

En général, le rapport moléculaire des oxydes de silicium et d'aluminium représente un indice caractéristique des montmorillonites, il est voisin de 3 à 4. [ 21]

De plus, il arrive souvent que du calcium, sodium ou potassium donnent lieu à des échanges avec certains ( $H^+$ ).

Parmi les principales propriétés chimiques de la bentonite, on citera:

- Sa capacité d'échange des cations,
- Son affinité adsorptionnelle aux liquides polaires
- Son pouvoir gonflant exceptionnel et sa colloïdabilité.

Son affinité adsorptionnelle est fortement exploitée malgré qu'à l'état brut, les bentonites présentent une faible capacité adsorptionnelle. En effet, pour améliorer cette dernière, il est recommandé de procéder à une activation: une activation thermique ou chimique ou encore, par échange cationique par enrichissement en phase argileuse.

### 1- L'activation thermique

Selon certains auteurs [ 28], l'activation thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant et ce grâce à la libération de sites actifs occupés par l'eau d'adsorption. En

effet, le chauffage d'une argile à une température de 105°C, permet d'éliminer l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure. Une augmentation de cette température jusqu'à 500°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telle que le carbonate de calcium, ce qui transforme les pores et la surface spécifique de l'argile et par conséquent sa capacité sorptionnelle.

## 2- L'activation chimique

On note également une amélioration de la capacité adsorptionnelle lors d'un traitement par les acides qui conduirait à la formation des "bentonites-H" (bentonites acides).

Grâce à la formule structurale proposée par THOMAS et col. [ 29 ] , on a exprimé cette amélioration adsorptionnelle essentiellement par la formation de "bentonite-H" qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale composée de quatre atomes d'aluminium.

Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative qui serait immédiatement compensée par un ion  $H^+$ , de l'acide de traitement, qui confère le caractère acide aux argiles activées et duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption.

D'une façon générale, l'activation par l'acide sulfurique est la plus usuelle. D'autres acides peuvent s'y présenter, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique; en effet, le premier



présente un avantage particulier lié à sa pureté et à la solubilité de ses sels.

### 3- L'activation par échange de cations

La bentonite a la capacité d'adsorber certains cations et de les retenir dans les conditions d'échange. Cette capacité d'adsorption est généralement exprimée en milli-équivalent-gramme pour 100 grammes d'argile [ 30] . Pour la montmorillonite, elle varie entre 80 et 150.

Trois facteurs principaux permettent l'échange cationique:

- Les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et au coin des structures d'alumino-silicates sont rompues ce qui provoque une augmentation de charges libres,

- La possibilité d'échanger des cations de haute valence par des cations de plus faible valence en laissant des charges libres. Ces remplacements mènent à une structure non équilibrée et donnent lieu aux échanges.

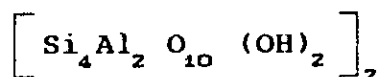
- L'existence de groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets peuvent être parfaitement remplacés par d'autres cations: la possibilité d'échange à la surface est plus grande qu'entre les feuillets; la faible distance entre les feuillets ne permet pas la pénétration de cations de trop grande taille.

#### c- Structure de la montmorillonite

La montmorillonite, constituant principal de la bentonite,

[ 21] est un minéral argileux caractérisé par des feuillets complexes à trois couches séparées par des molécules d'eau (figures II.2, II.3).

Selon STEVENS [ 31] qui classe les argiles phylliteuses en se basant sur les notions de dioctaèdre et de trioctaèdre, la montmorillonite est un minéral argileux dioctaédrique et deux de ses sites sur trois sont occupés par des ions  $Al^{3+}$  ou autre métal trivalent. Selon l'hypothèse classique de HOFFMAN, ENDELL et WILM [ 32], la formule brute de la maille de montmorillonite est:



Le cristal est constitué par une couche médiane d'octaèdres située entre deux couches externes de tétraèdres (figure II.2 et II.3).

Les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordinance.

Les tétraèdres ont leur sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence.

#### II.2.1.4- Le kieselguhr

Le kieselguhr est une roche siliceuse d'origine organique formée par les dépôts d'algues unicellulaires (diatomées) pourvues d'une enveloppe siliceuse. Il peut se présenter sous forme feuilletée ou compacte de couleur blanchâtre, légère, on le trouve fréquemment en liaison avec des cendres volcaniques.

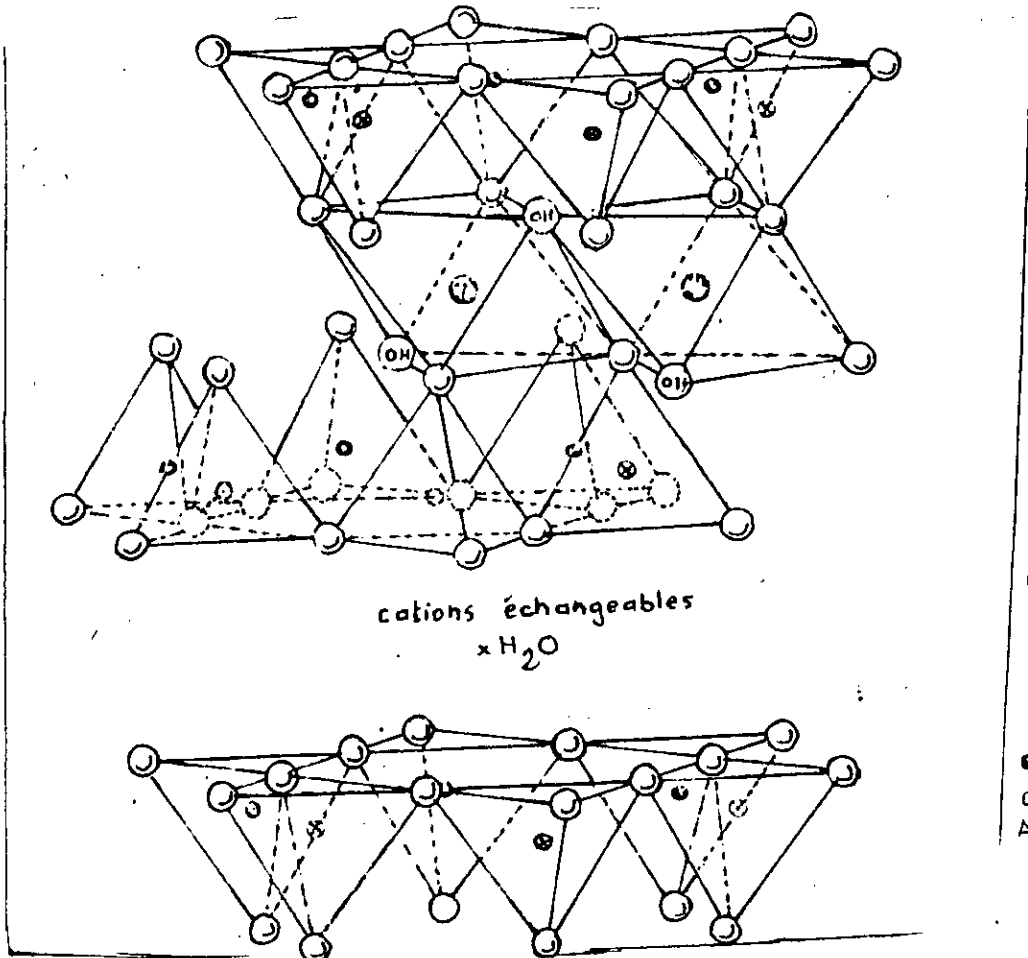


Fig.II.2: Représentation schématique de la structure de la montmorillonite d'après [ 28]

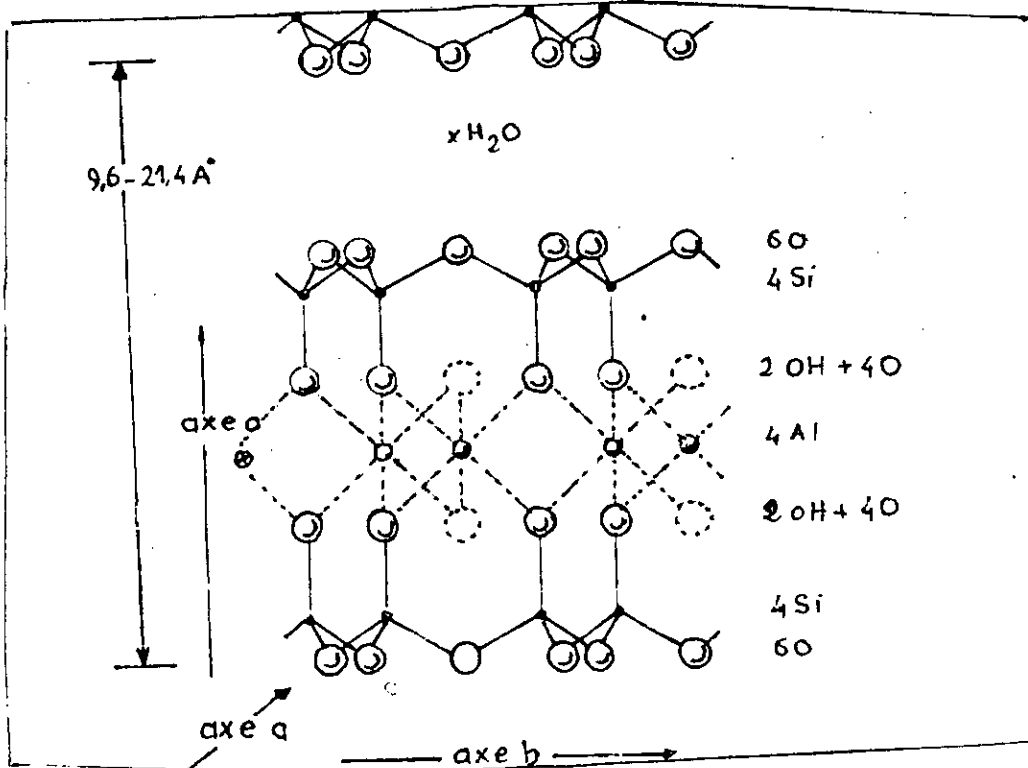


Fig.II.3: Diagramme schématique de la montmorillonite d'après [ 28]

L'altération de celle-ci engendre notamment les bentonites. Les roches à diatomées contiennent très souvent des poissons fossiles (Sig près d'Oran). [ 33]

Le kieselguhr est utilisé comme presse à polir, comme matière inerte pour stabiliser la dynamite. Il est aussi utilisé comme support de catalyseur, le kieselguhr améliore la résistance mécanique. [ 34]

## CHAPITRE III: METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS SUPPORTES

### III.1- Introduction

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

- . permettre d'obtenir au moindre coût un catalyseur aussi actif, sélectif, et stable que possible;
- . Etre correctement reproductible [ 35] .

La majorité des catalyseurs industriels du raffinage, de la pétrochimie ainsi que la plupart de ceux étudiés dans des domaines aussi variés que la purification du gaz d'échappement automobile, la chimie du ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) ou la chimie fine, sont constitués d'éléments métalliques divers sous forme de métal, d'oxydes ou de sulfures, disposés sur un support de grande surface.

Le but visé en déposant ces éléments métalliques sur un support est d'atteindre la surface active la plus grande possible, c'est-à-dire d'atteindre une dispersion maximale des espèces actives, la dispersion représentant la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs. Cependant, la dispersion n'est pas la seule caractéristique importante du dépôt d'agents actifs. La répartition de la phase métallique est aussi un paramètre important. Il existe deux possibilités pour répartir un métal sur un support:

- En catalyse bifonctionnelle où le support joue un rôle actif, on cherche à atteindre le degré d'intimité optimal entre le métal et la surface du support de manière à favoriser les transferts d'intermédiaires réactionnels d'une fraction catalytique à l'autre. La répartition du métal sur le support doit donc

être homogène tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique.

- En catalyse monofonctionnelle où le support est catalytiquement "inerte", si une dispersion élevée est en général l'objectif à atteindre, en revanche, une répartition homogène n'est plus obligatoirement un facteur favorable.

Le choix des étapes unitaires de la préparation d'un catalyseur supporté est fonction de la nature de ce dernier et des qualités recherchées, c'est-à-dire:

- de la nature de l'agent actif et du support;
- de la dispersion et de la répartition recherchées.

La préparation des catalyseurs supportés comporte en général au moins trois étapes essentielles:

- . L'imprégnation du support par un précurseur métallique;
- . Le séchage du support imprégné;
- . La calcination finale. [ 36]

### III.2- Imprégnation du support

Il existe deux grands types d'imprégnation pour déposer le précurseur métallique sur le support. Le premier type, l'imprégnation sans interaction dans laquelle le précurseur interagit peu ou pas avec le support. Le deuxième, avec interaction dans laquelle le support sert "d'ancrage" au précurseur métallique par l'établissement de liaisons chimiques entre ceux-ci.

### III.2.1- Imprégnation sans interaction

Cette méthode est généralement utilisée lorsque l'interaction entre le précurseur métallique et le support est nulle ou très faible. L'imprégnation se fait par contact d'une solution d'un sel métallique de volume au moins égal au volume poreux total du support, et ce pour une durée plus ou moins longue. On peut distinguer deux types d'imprégnation [ 37] :

- Le volume poreux est rempli au départ par de l'air, c'est ce qu'on appelle l'imprégnation capillaire; le support "aspire" la solution dans sa porosité.

- Le volume poreux est préalablement mis en contact avec le solvant de la solution, puis avec la solution d'imprégnation; l'imprégnation est dite diffusionnelle. La migration du précurseur métallique vers le centre du grain est limitée par le gradient de concentration entre la solution extragranulaire et le front d'avancement du soluté. Le temps de migration qui dépend des caractéristiques du grain (rayon moyen des grains, tortuosité du système poreux et fraction poreuse) est beaucoup plus long que pour l'imprégnation capillaire.

Parmi les avantages de cette méthode, on notera sa simplicité technique, son faible coût ainsi que la reproductibilité dans la quantité de métal déposé.

Il n'y a pas d'opération de lavage après l'imprégnation, ce qui conduirait dans le cas contraire à l'élimination partielle ou totale du précurseur présent.

Le séchage c'est-à-dire l'évaporation du solvant du volume poreux, détermine en quelque sorte la distribution de la phase active sur

le support.

Pour des élévations rapides de la température, un gradient de température s'établit entre la surface et l'extérieur du système poreux. L'évaporation commence à l'extérieur et le front liquide-gaz se déplace vers l'intérieur. La phase liquide s'enrichit graduellement en précurseur métallique qui se dépose progressivement sur les parois des pores. Les particules métalliques de faible taille auront une distribution plus homogène en dimension, une plus grande dispersion ainsi qu'une répartition macroscopique homogène au niveau du grain mais hétérogène au niveau microscopique. Par contre, si le séchage s'effectue lentement, le précurseur demeurera plutôt dans la phase liquide et à cause de cette faible sursaturation, le métal sera moins bien divisé que pour un séchage plus rapide.

La calcination conduit à la formation de l'oxyde du précurseur par la décomposition de celui-ci, et possiblement à l'établissement de lien chimique entre cet oxyde et le support [ 38 ] .

La réduction consiste à former des particules métalliques à la surface du support sous courant d'hydrogène à haute température tout en limitant le frittage de la phase métallique [ 39 ] .

### III.2.2- Imprégnation avec interaction

Le précurseur du métal en solution se fixe sur la surface du support jusqu'à un taux d'occupation des sites disponibles qui est fonction de la nature des deux partenaires et des conditions choisies pour l'imprégnation (pH, concentration, température, etc...). Plusieurs types d'interaction support-précurseur



peuvent être rencontrées:

- L'échange ionique: sans ou avec déplacement de ligands de la sphère de complexation de l'ion métallique;

- La formation de liaisons chimiques entre le support et le précurseur métallique avec intervention ou déplacement de ligands:

- . Le précurseur est un cation hydraté plus ou moins hydrolysé;
- . Le précurseur est un ion métallique complexe;
- . Le précurseur est un complexe organo-métallique neutre.

#### III.2.2.1- Echange ionique

L'échange ionique est une opération qui consiste à remplacer un ion superficiel d'un support par une autre espèce ionique (ion métallique simple ou complexe, ion d'un acide ou d'une base organique, proton ou groupe  $\text{OH}^-$ ). D'un point de vue pratique, le support contenant l'ion A est plongé dans un volume excédentaire (par rapport au volume poreux) d'une solution contenant l'ion à introduire B. L'ion B pénètre progressivement dans la porosité du support, et prend la place de l'ion A qui passe dans la solution, jusqu'à ce que s'établisse un équilibre correspondant à une certaine répartition des deux ions entre le solide et la solution.

Cette technique permet comparativement à l'imprégnation sans interaction un plus grand contrôle de la dispersion et de la distribution du métal dans le catalyseur.

La quantité de métal fixé est limitée par la concentration en sites d'adsorption sur le support. Le recours aux imprégnations succes-

sives (répétition des étapes d'imprégnation, de séchage, etc.) est envisageable pour augmenter la teneur en métal [ 36] .

Dans le but d'obtenir une distribution uniforme du métal dans le grain, on peut agir de plusieurs façons:

- Utilisation d'une plus grande quantité de précurseur, afin de saturer l'ensemble des sites d'échanges;

- Allongement de la durée du temps de contact solution-support;

- Addition d'un agent compétitif dans la solution [ 40] .

#### \* Possibilités offertes par l'échange compétitif

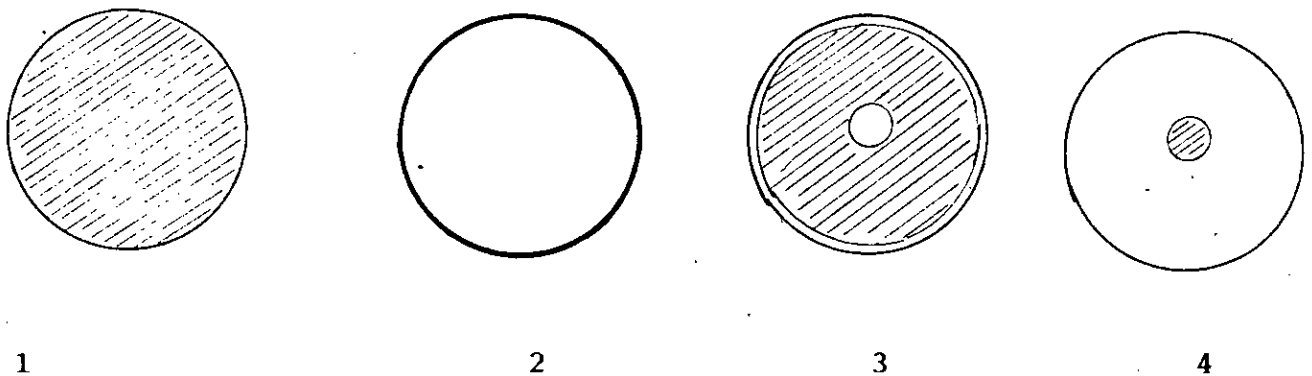
Les divers cas qui viennent d'être évoqués, montrent qu'il est possible de préparer des catalyseurs supportés avec des répartitions des métaux liés différentes. Quatre types extrêmes de distribution du métal peuvent ainsi être obtenus (figure III.1) en jouant sur les affinités relatives de l'ion métallique  $M^{n+}$  et du compétitif CP pour le support.

- Distribution uniforme (affinité comparable de  $M^{n+}$  et CP).

- Distribution en coquille d'oeuf ou dépôt en croûte (absence de compétition, forte affinité de  $M^{n+}$  pour le support);

- Distribution en blanc d'oeuf (faible quantité d'un CP très fortement adsorbé);

- Distribution en jaune d'oeuf (forte quantité d'un CP très fortement adsorbé).



- 1- Distribution uniforme
- 2- en coquille d'oeuf
- 3- en blanc d'oeuf
- 4- en jaune d'oeuf

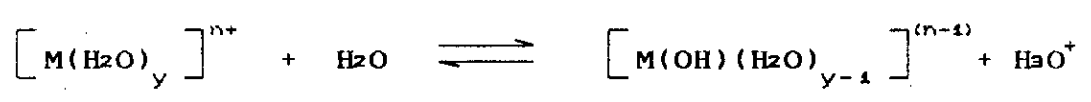
Fig. III.1- 4 types extrêmes de distribution du métal sur le support [ 41]

III.2.2.2- Formation de liaisons chimiques entre le support et le précurseur métallique

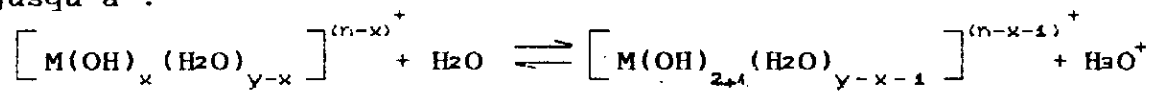
a- Le précurseur est un cation hydraté plus ou moins hydrolysé: adsorption hydrolytique

On qualifie une interaction ion-support à la précipitation de cations métalliques à la surface d'un solide [ 42] .

Si on considère un cation  $[M(H_2O)_y]^{n+}$  susceptible d'être hydrolysé selon le schéma:



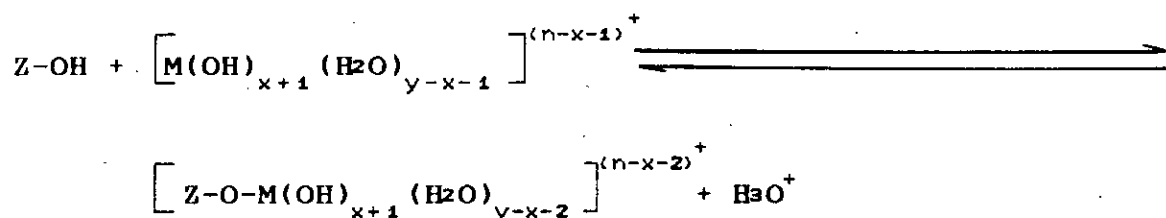
jusqu'à :



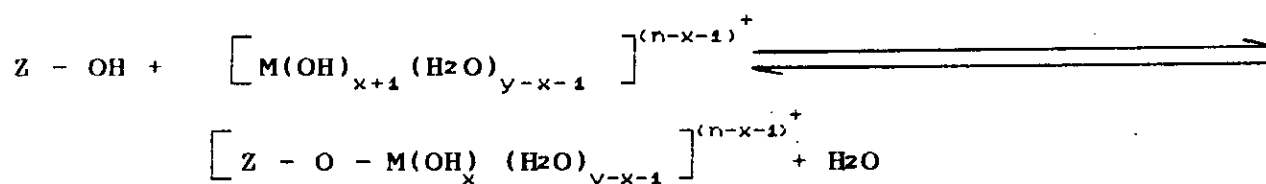
Il est observé expérimentalement que les espèces hydrolysées se fixent plus facilement sur le solide que celles non hydrolysées [ 43] . Les deux mécanismes suivants peuvent être proposés:

. Les cations hydrolysés sont fixés plus fortement car leur charge étant plus faible, leur énergie de solvation est réduite. La fixation sur la surface par une élimination d'une molécule d'eau de la sphère de complexation est facilitée [ 43] .

Elle se produirait selon le schéma:



. Une réaction de condensation avec élimination d'une molécule d'eau, du même type que celle qui survient lors de la formation des précipités d'hydroxydes, se produit à la surface. Le cation hydrolysé se condense avec un groupe Z - OH de surface pour former un précipité mixte superficiel dispersé, selon la réaction:



#### b- Le précurseur est un ion métallique complexe

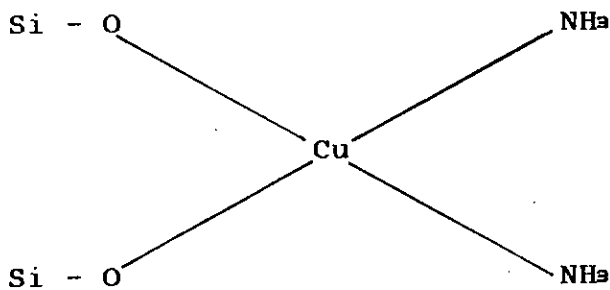
Il existe dans la littérature un certain nombre d'exemples selon lesquels des ions métalliques complexes se fixeraient sur un support en perdant un ou plusieurs ligands de leur sphère de coordination. La première observation d'adsorption d'ions par

échange de ligands semble remonter à 1932, date à laquelle BERTON [ 44 ] note que les ions complexes  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  se fixent sur la silice avec le départ de deux molécules d'ammoniac. Cet effet a été confirmé depuis par divers auteurs :

- SMITH et JACOBSON [ 45 ] avec des cations complexes de l'ammoniac, de l'éthylène triamine des ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  sur silice;

- BURWELL et Coll. [ 46 ] avec le complexe  $\text{Co}(\text{éthylène diamine})_2\text{Cl}_2^+$  qui se fixerait sur la silice après substitution d'un ion  $\text{Cl}^-$  par un groupement  $\text{Si} - \text{O}^-$ ;

- KOSAWA [ 47 ] propose que la silice forme des liaisons avec l'ion complexe et joue plus précisément le rôle d'un ligand avec le cation  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  pour former l'espèce pour former l'espèce :



- BENNEVIOT [ 48 ] obtient un résultat comparable en fixant l'ion nickel hexamine sur une silice en milieu ammoniacal. Il note cependant une perte de deux molécules d'ammoniac par atome de Ni après séchage à l'air à  $25^\circ\text{C}$ , puis progressivement le remplacement de l'ammoniac de la sphère de complexation par de l'eau.

## CHAPITRE IV: CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Il est indispensable d'avoir une caractérisation précise et complète des catalyseurs avant leur utilisation. La caractérisation a pour but d'établir la stoechiométrie, la stéréochimie et les propriétés physiques et chimiques des catalyseurs considérés, afin de pouvoir sélectionner les catalyseurs en fonction de leurs utilisations ultérieures et de prévoir leurs comportements dans ces applications.

### IV.1- Composition chimique

L'analyse chimique élémentaire d'un catalyseur ou support de catalyseur donne la quantité (en pourcentage poids) des divers éléments présents dans le matériaux. Selon le type de réaction auquel est destiné le catalyseur ou le support de catalyseur, certains éléments doivent ou ne doivent en aucun cas être présents dans ce catalyseur [ 49] .

La détermination de la composition chimique élémentaire des catalyseurs peut s'effectuer par absorption atomique. Nous décrivons l'appareil d'absorption atomique PERKIN-ELMER 2380 B que nous avons utilisé pour nos expériences. Le principe qui est donné par la figure IV.1, comprend un générateur de radiation S; le faisceau de radiations qu'il émet donne naissance à deux faisceaux: le premier traverse un miroir semi-argenté  $M_1$  et passe à travers une flamme pour être ensuite dirigé sur un monochromateur MR après réflexion sur le miroir  $M_2$  et le miroir MST; le second faisceau est réfléchi par le miroir semi-argenté puis par le miroir  $M_2$  pour être finalement reçu par le monochromateur MR. Le miroir MST est un

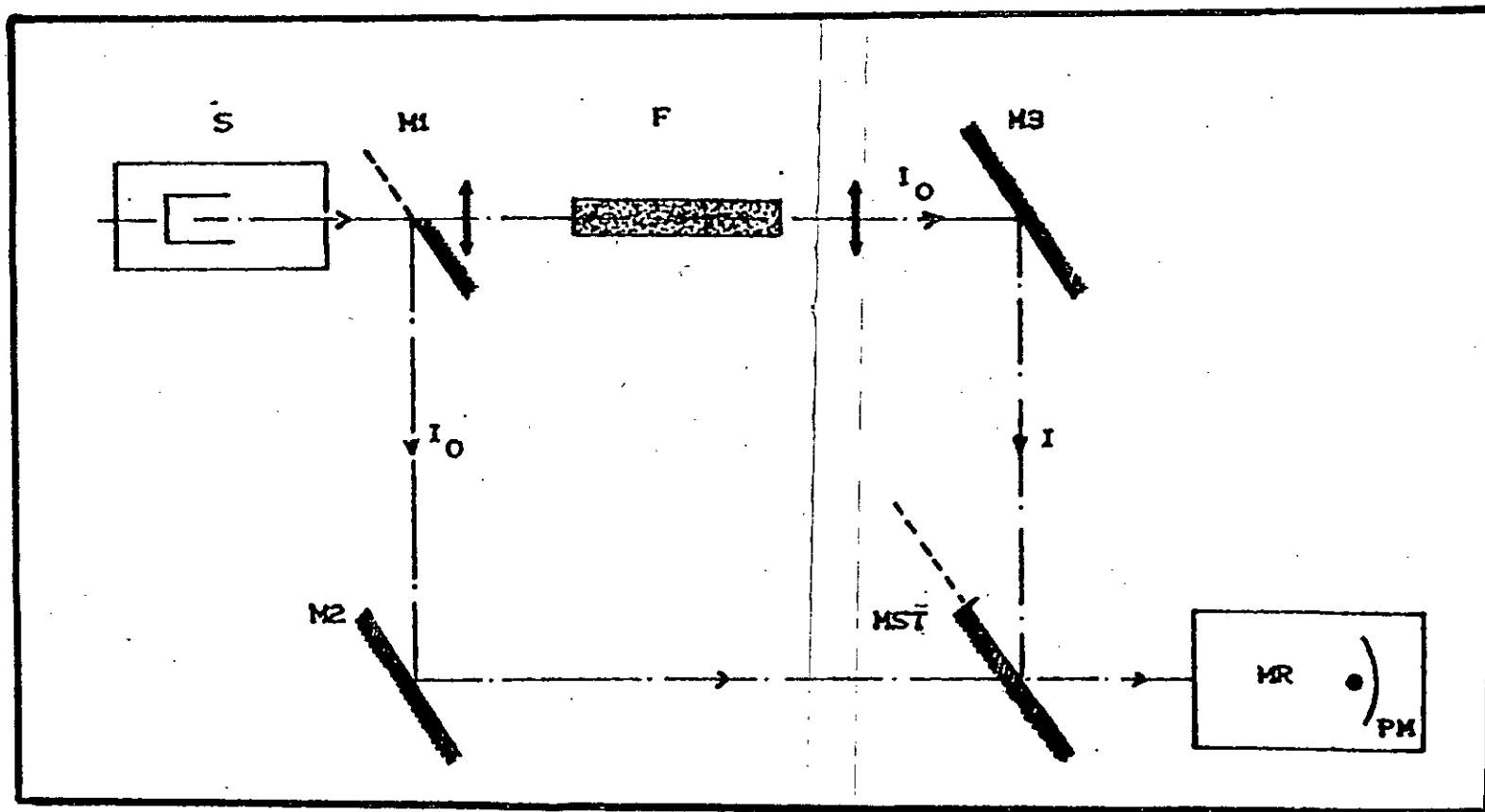


Fig IV.1 : Schéma optique d'un spectromètre d'absorption atomique double faisceaux.

disque tournant qui est réfléchissant sur la moitié de sa surface de manière à réfléchir le premier faisceau et à transmettre le second sur le monochromateur. Les deux faisceaux transportant la radiation d'analyse parviennent alternativement au photomultiplicateur PM [ 50] .

#### IV.2- Analyse structurale des catalyseurs par spectroscopie.

##### Infra-Rouge

En raison de la facilité de sa mise en oeuvre, de la richesse des informations qu'elle fournit, la spectroscopie Infra-Rouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse. En effet, elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un solide catalytique, de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger.

Nos catalyseurs étant sous forme de poudre, une préparation antérieure s'avère nécessaire.

Pour notre analyse nous avons opté pour le pastillage dans du bromure de potassium. Nous noterons que celui-ci n'absorbe pas dans le domaine Infra-Rouge.

L'absorption dans le domaine infra-rouge 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 la relie.

##### 2°/ Vibration de déformation

C'est une vibration angulaire entre deux liaisons de valence.



Ces vibrations peuvent être de balancement, de rotation ou de torsion [ 51] .

L'analyse de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de FOURIER (FT/IR) de marque "PHILLIPS" type PU9800 dont le domaine de fréquence s'étend de 4000 à 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Le rayonnement émis par la source, est fractionné en deux faisceaux, l'un traversant l'échantillon, l'autre constituant la référence. Le détecteur compare en permanence leurs intensités lumineuses. L'acquisition des interférogrammes et leurs transformations en spectres est assurée par un micro-ordinateur incorporé au spectrophotomètre [ 52] .

#### IV.3- Etude cristallographique des catalyseurs par diffraction des Rayons X

Les Rayons X constituent une méthode de choix pour analyser la structure matérielle des composés chimiques, pour identifier et doser des structures connues ou parfois nouvelles.

Ceci est d'une grande importance car très souvent, les éléments actifs n'agissent pas en tant que tels mais sous forme de composés définis, amorphes ou cristallisés, qu'ils importe de caractériser [ 53] .

Par cette méthode, les analyses quantitatives sont difficilement réalisables parce qu'il n'y a pas de catalyseurs dits (standards absolu 100 %) : les intensités des pics peuvent être seulement comparées à d'autres (arbitrairement à définir comme standard). Les intensités des pics varient avec les degrés d'hydratation

des échantillons [ 54] .

En outre, les comparaisons d'intensités de pics pourront être effectuées pour les échantillons ayant le même type de cation. Les intensités des pics peuvent être changées par la substitution de différents cations. Généralement, les cations dont les numéros atomiques sont élevés auront des pics de faible intensité. A titre d'exemple, pour le groupe IA des alcalins, les intensités de pics diminuent de Na vers Cs. La position et l'intensité de chaque pic sont des composants essentiels de l'empreinte du matériau analysé. [ 55]

L'étude radiocristallographique de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de poudres types PHILLIPS PW 1710. Le rayonnement utilisé est du type  $\text{Cu K}_\alpha$ . La figure IV.2 montre la configuration typique d'un ensemble de diffractomètres de Rayons X. Un tel ensemble est divisé en trois parties essentielles:

- \* Un générateur de Rayons X, qui se compose d'un tube à Rayons X et d'un transformateur de haute tension, et qui alimente le tube radiogène;

- \* Un goniomètre, avec le détecteur à Rayons X. Il permet de mesurer avec précision les angles des rayons diffractés;

- \* Une baie de mesure électronique qui traite le signal obtenu au niveau du détecteur. Le diffractogramme de l'échantillon analysé est enregistré par l'enregistreur.

Cette méthode nous donne une liste des valeurs de  $d_{hkl}$  avec leurs intensités et à l'aide du fichier A.S.T.M, nous pouvons identifier les phases cristallines présentes dans le solide catalytique [ 56] .

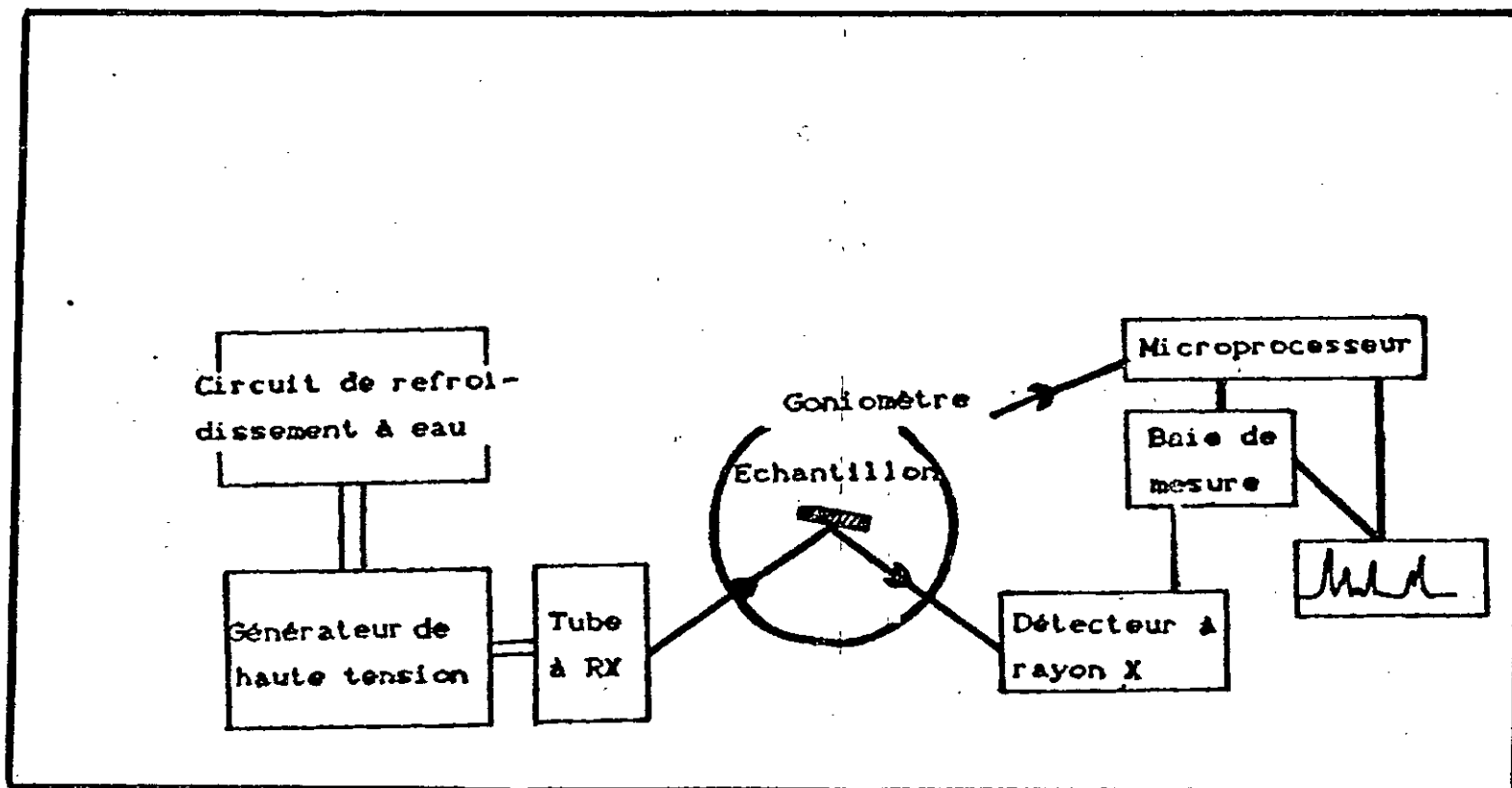


Fig 1 V. 2 : Ensemble automatique de diffraction de poudres par rayons X.

#### IV.4- Mesures d'acidité de surface

L'ensemble des travaux effectués sur les catalyseurs de craquage ont permis de relier leurs activités à leurs propriétés acides notées pour la première fois par GAYER [ 57] dès 1933. C'est ainsi que certains indicateurs appropriés, solubles en phase hydrocarbonée, donnent lieu, lorsqu'ils sont adsorbés sur des aluminosilicates naturels ou synthétiques en suspension, à un virage de leur coloration. Ce constat a été mis à profit pour chiffrer l'acidité des catalyseurs de craquage catalytique par dosage acide-base, le virage de l'indicateur en phase adsorbée permettant de repérer le point de neutralisation.

Actuellement, on fait plutôt appel pour la détermination de l'acidité des catalyseurs de craquage à l'affinité prononcée qu'ils présentent envers certaines bases azotées comme l'ammoniac ou la pyridine engagées en phase gazeuse [ 58] .

On sait qu'un composé acide peut échanger avec un substrat basique soit des protons  $H^+$  (acide de Brönsted) soit des électrons (acide de LEWIS). Or les aluminosilicates actifs dans les réactions de craquage renferment notamment des protons qui compensent les charges négatives conférées au réseau tridimensionnel par les aluminium tétravalents (figure IV.3a). En réalité, des travaux spectroscopiques récents ont permis de montrer que le motif structural élémentaire, responsable de l'acidité de Brönsted manifestée par les aluminosilicates, implique plus vraisemblablement des formes cryptoniques, mésomères de la précédente, dans lesquelles l'aluminium et le silicium (figure IV.3b) ou le silicium seul (figure IV.3c), apparaissent liés à des groupements hydroxyles

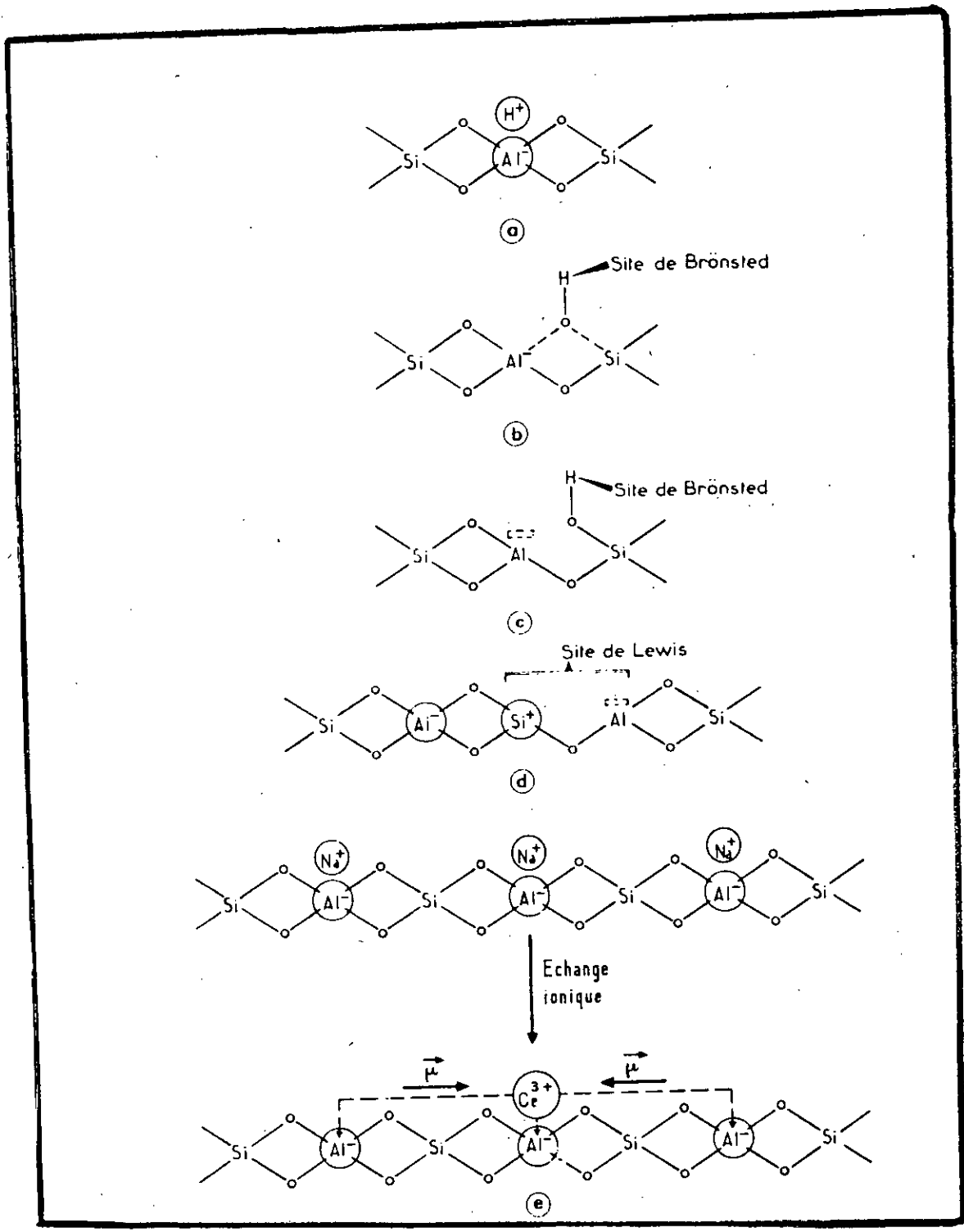


Fig IV. 3 : Nature des sites acides superficiels dans les catalyseurs de craquage.

acides, c'est-à-dire susceptibles de se comporter comme des donateurs d'hydrogène. Dans ce dernier cas (figure IV.3c), l'aluminium trivalent présente alors un défaut électronique qui est caractéristique des acides de LEWIS. Cette même acidité peut apparaître aussi sous forme d'irrégularités dans l'enchaînement structural des tétraèdres élémentaires conduisant à l'existence d'atomes métalliques trivalents vicinaux. La conjonction des effets électrocapteurs de la charge positive portée alors par l'atome de silicium et de la lacune électronique de l'atome d'aluminium (figure IV.3d) confère au site ainsi défini une acidité intense qui se traduit par une affinité prononcée pour les substances basiques. Parmi ces dernières figure l'eau qui demeure dans les catalyseurs industriels à des teneurs résiduelles variables avec les conditions opératoires de la fabrication et de l'activation [ 57 ] .

La fixation d'eau contribue alors à en acidifier les hydrogènes et à transformer certains sites de LEWIS en sites de Brönsted (voir figure IV.4).

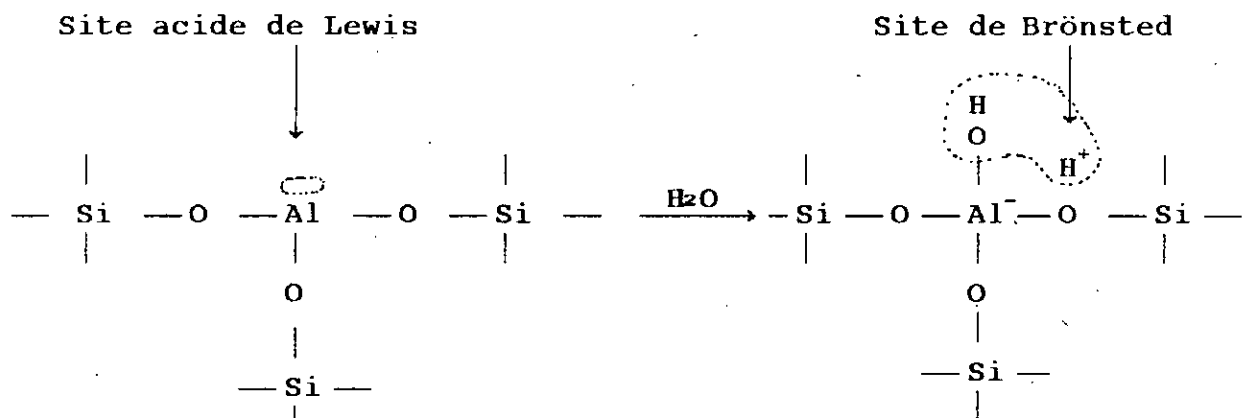


Fig. IV.4- Conversion d'un site de Lewis en site de Brönsted

#### IV.5- Caractérisation de la texture

La texture d'un solide précise la morphologie interne des particules qui le composent, c'est à dire l'existence de pores ou cavités.

On définit la texture d'un solide par:

- La surface spécifique: c'est la surface accessible par unité de masse de catalyseur (unité:  $m^2/g$ ),

- Le volume poreux: C'est le volume des pores accessibles par unité de masse de catalyseur (unité:  $cm^3/g$ ),

- La forme des pores: Ils peuvent être cylindriques, sphériques, en fente, en forme de bouteilles,....,

- La répartition poreuse: c'est à dire la répartition en fonction du diamètre des pores, des surfaces spécifiques et volume poreux.

Parmi les méthodes qui permettent d'accéder aux paramètres précités, nous citerons:

- La thermoporométrie
- Picnométrie à l'hélium
- Porosimétrie au mercure
- Adsorption - désorption d'azote ou sorptiométrie

Nous nous limiterons à la seule méthode utilisée: la sorptiométrie.

#### \* Théorie de "BRUNAUER-EMMETT-TELLER" (B.E.T)

La surface spécifique d'un adsorbat est sa caractéristique la plus importante: c'est la surface offerte par les pores d'un gramme de solide. On la détermine à l'aide de la théorie B.E.T,

d'après l'isotherme d'adsorption d'un corps déterminé. On résume cette théorie de la manière suivante: lorsqu'un gaz est mis en contact avec un solide une partie des molécules se fixent à la surface du solide en s'y adsorbant. L'interaction relativement faible entre un solide et un gaz, appelée adsorption physique est réalisée aux basses températures. La quantité de gaz adsorbé physiquement à une pression donnée augmente avec la température décroissante. La méthode est basée sur le recouvrement de la couche monomoléculaire, bimoléculaire, ... [ 59]

D'un point de vue pratique, on fait adsorber sur une masse de catalyseur donné et sous vide, une quantité d'azote à 77 K sous une pression variant de zéro à la pression de saturation. [ 60]

La théorie "B.E.T." conduit à une équation donnant le volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P telle que:

$$\frac{P}{V_{ads} (P_s - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \times \frac{P}{P_s} \quad (IV.1)$$

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

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

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

$P_s$  est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience.



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

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

$$S (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = \sigma \cdot N \cdot \frac{V_m}{V_M} \quad (\text{IV.2})$$

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

$N$  est le nombre d'Avogadro

$V_M$  est le volume molaire (= 22400  $\text{cm}^3$  à T.P.N)

On opère généralement avec un adsorbat tel que l'azote à sa température normale d'ébullition soit 77 K ( $\sigma = 16,2 \text{ Å}^2$  à 77 K).

Le domaine de validité de la transformée linéaire B.E.T. est limité aux valeurs de  $P/P_s$  allant de 0,05 à 0,35 et une définition acceptable de celle-ci nécessite au moins trois points.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil microméritics Accusorb 2100 E (figure IV.5).

#### \* Détermination des rayons des pores à partir des isothermes

Lors de l'adsorption d'un gaz sur une solide poreux, on assiste à une condensation du gaz dans les pores du solide (pore de rayon  $r$ ) pour une pression  $P$  inférieure à la pression de vapeur saturante  $P_s$ .

Pour l'opération inverse, la désorption, le condensat ne commence à s'évaporer que si la pression devient égale à  $P$ . KELVIN a établi

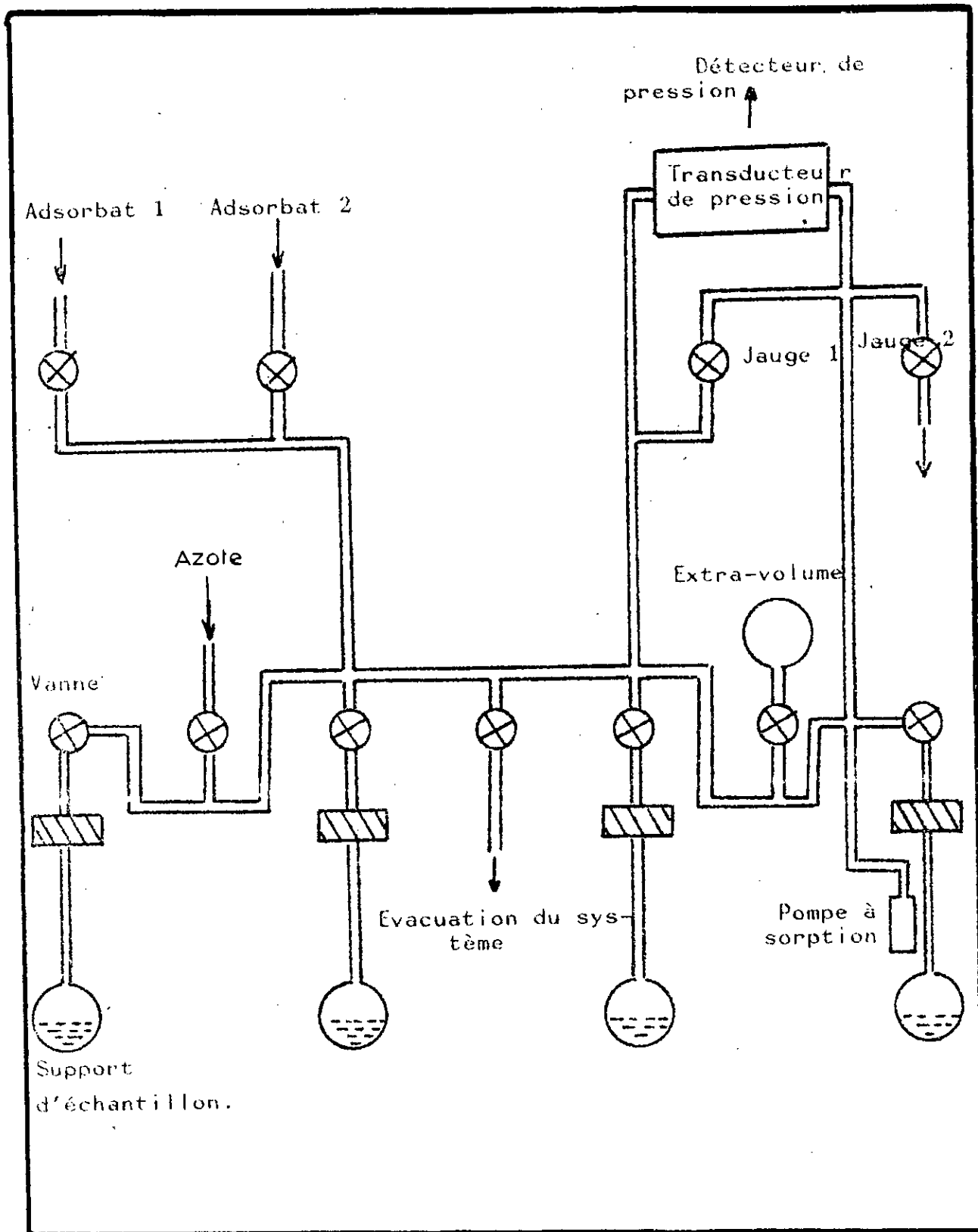


Fig IV,5 : Schéma de l'appareil d'adsorption

une relation entre la pression P et la pression de vapeur saturante  $P_s$  régnant au dessus du liquide dans un pore de forme cylindrique telle que:

$$\text{Ln} \frac{P}{P_s} = - \frac{2 \gamma V_m}{r_k R T} \quad (\text{IV.3})$$

Où .  $V_m$  est le volume molaire de l'adsorbat à l'état liquide [ $\text{cm}^3$ ]

.  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide à la température de travail [ $\text{dyne/cm}$ ]

. R est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,32 \cdot 10^7$  erg/k)

.  $r_k$  est le rayon moyen du pore dit "rayon de KELVIN"

Rappelons toutefois que la condensation capillaire est précédée par la "garniture" des parois du pore d'une couche adsorbée d'épaisseur t.

Cette épaisseur est mesurée à partir de l'adsorption sur des solides non poreux au moyen de l'équation proposée par HALSEY [ 61]

$$t = 3,5 \left[ \frac{-5}{\log p/p_s} \right]^{1/3} \quad (\text{IV.4})$$

Au cours de l'opération d'évaporation, cette couche d'épaisseur t est toujours présente, de sorte que la condensation capillaire apparaît donc pour un rayon de pore apparent  $r_k$  tel que:

$$r_k = r_p - t \quad (\text{IV.5})$$

Pour calculer la distribution de pores dans le cas de l'azote, PIERCE [ 62] propose de traiter la désorption de proche, en proche, en calculant le volume désorbé après chaque diminution de pression

pour un rayon de pore donné.

Connaissant le volume de vapeur désorbé à chaque pression définie par l'isotherme, il est possible d'obtenir une relation entre le volume et le rayon du pore telle que:

$$V = f(r_p)$$

Cette relation donne le volume de gaz, nécessaire pour remplir, après condensation, tous les pores dont le rayon est plus petit ou égal à  $r_p$ ; la dérivée de la fonction  $V = f(r_p)$  fournit la répartition du volume poreux en fonction du rayon du pore.

Par sommation des différentes variations de volume  $V$  correspondant à chaque rayon, on obtient un volume poreux cumulé. De même, on déduit la surface spécifique totale du solide par sommation des différentes surfaces des parois des pores relatives à chaque diminution du volume,  $\Delta V$ , par la relation:

$$S = 2 \frac{\Delta V}{r_p}$$

#### \* Calcul du volume microporeux

Pour compléter les informations apportées par l'isotherme, l'isotherme, LIPPENS et DEBOER [ 63] ont mis au point une méthode permettant d'avoir accès au volume microporeux: la méthode "t". Elle repose sur une transformation de l'isotherme d'adsorption dans laquelle la pression relative est remplacée par  $t$ , épaisseur de la couche adsorbée, à la même pression relative sur un composé non poreux en l'absence de condensation capillaire.

Cette méthode consiste à porter le volume de gaz adsorbé en fonction de l'épaisseur  $t$ . Les valeurs de  $t$  sont déduites de

$P/P_0$  grâce à l'équation de HALSEY [ 61] . On obtient ainsi deux régions linéaires qu'on peut le voir sur la figure IV.6.

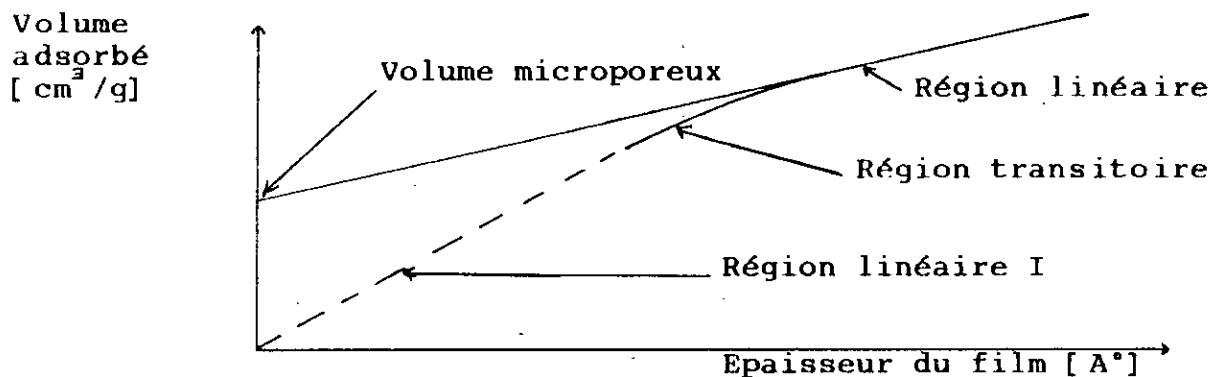


Fig IV.6- Diagramme de la méthode "t"

L'interprétation, selon SING [ 64] , donnée à la figure IV.6 est la suivante:

1/ La région linéaire I représente le remplissage des micropores et le recouvrement de la surface interne des pores les plus larges.

2/ La région linéaire II donne lieu à l'adsorption couche à couche dans les méso et macropores.

3/ La condensation capillaire a lieu au niveau de la zone transitoire.

Selon SING [ 65] , le volume microporeux est déduit en extrapolant la droite de la région linéaire II sur l'axe des ordonnées. Le volume extrapolé multiplié par le rapport des densités de l'adsorbat gazeux et liquide donne le volume microporeux (pour l'azote, ce rapport vaut 0,00156).

## CHAPITRE V: LE CRACKING CATALYTIQUE

### V.1- Définition

Le cracking ou craquage catalytique est un traitement qui consiste à accroître la proportion relative d'hydrocarbures légers ou plus volatils par modification de la structure chimique des constituants du mélange ou de la coupe d'hydrocarbure initiale. Suivant que le cracking se fera sous l'effet unique de la température en présence de catalyseur, on parlera respectivement de cracking thermique et de cracking catalytique.

Le catalyseur modifie profondément le mécanisme de rupture des liaisons entre atomes de carbone et augmente la vitesse de transformation. L'opération se déroule en phase vapeur vers 500°C à une pression atmosphérique.

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



Ce procédé permet d'obtenir de meilleurs rendements en essence à haut indice d'octane et dans des conditions moins sévères que le cracking thermique [ 66] .

### V.2- Caractéristiques physico-chimiques du craquage des hydrocarbures

Les unités de craquage catalytique constituent un outil

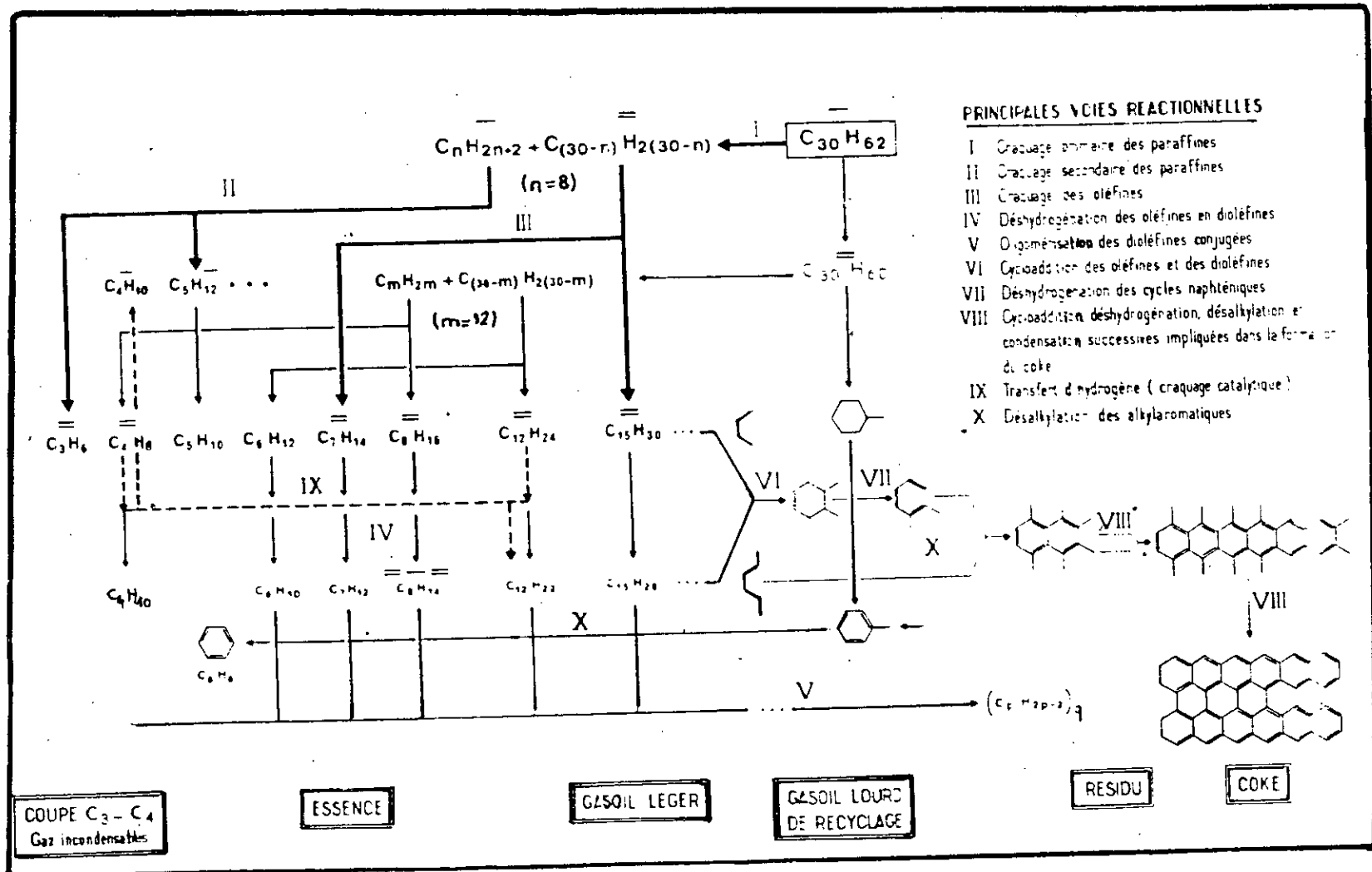
précieux pour valoriser des coupes lourdes qui, sans traitement complémentaire, ne pourraient être utilisées qu'en tant que combustibles. Les charges fraîches qui y convergent proviennent donc d'unités diverses de la raffinerie: distillats atmosphériques et sous vide contenant principalement des hydrocarbures saturés, gasoils de crackage thermique obtenus dans la réduction de viscosité des fuels ou la cokéfaction, qui sont riches en composés insaturés et aromatiques qui constituent des sous produits de la chaîne de fabrication des huiles, etc.

En raison de cette grande diversité des charges, il est donc indispensable, pour mieux appréhender les caractéristiques réactionnelles de charges complexes d'envisager en premier lieu le comportement des grandes familles d'hydrocarbures.

La réaction fondamentale qui gouverne le craquage des fractions lourdes consiste en la scission d'un hydrocarbure aliphatique saturé en une paraffine et une oléfine (Tableau V.1, réaction I). C'est le craquage primaire. Les entités ainsi formées conduisent, par des réactions de craquage secondaire (réactions II et III) en divers points de leur chaîne hydrocarbonnée, à des produits légers variés: gaz incondensables, gaz liquifiés et essences riches en oléfines, dont la composition et le rendement dépendent des conditions opératoires retenues. La transformation chimique des paraffines s'avère beaucoup plus complexe par le fait que de nombreux autres processus interfèrent avec les craquages primaires et secondaires.

Parmi ceux-ci (tableau V.1), les réactions réalisant la déshydrogénation plus poussée des oléfines directement issues du

Tableau V.1 : Schéma réactionnel du craquage d'un alcane.





craquage sont les plus gênantes, car elles fournissent des composés fortement insaturés comme les dioléfines (réaction IV) qui possèdent, notamment lorsque les doubles liaisons qu'elles renferment sont en position conjuguée dans la molécule, une réactivité chimique prononcée. Or ces dernières réagissent dans une direction opposée au craquage puis qu'elles donnent naissance à des produits lourds soit par oligomérisation (réaction V), soit par cycloaddition, c'est-à-dire attaque d'une oléfine par une dioléfine conjuguée avec formation d'une structure cyclique comprenant 06 atomes de carbone (réaction VI). Les composés cycliques insaturés ainsi formés sont alors susceptibles de fournir par une déshydrogénation ultérieure poussée (réaction VII) des hydrocarbures aromatiques variés porteurs de chaînes latérales diverses. La transformation d'une coupe paraffinique en hydrocarbures de masse moléculaire moindre, peut donc provoquer une aromatisation marquée de la fraction lourde des effluents de réaction. Ces derniers constituent de plus les précurseurs naturels de substances polyaromatiques condensées (asphaltènes et coke), vers lesquelles ils évoluent inéluctablement par une succession appropriée de réactions de cycloaddition, de déshydrogénation, d'élimination des chaînes aliphatiques latérales, désalkylation et de condensation (réaction VIII) [ 57] .

### V.3- Réactions de craquage des principaux types d'hydrocarbures

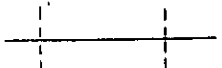
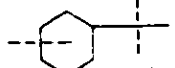
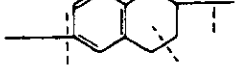
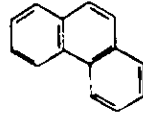
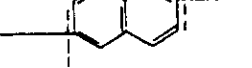
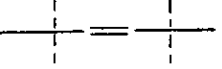
Les réactions catalytiques de scission sont d'autant plus faciles que le poids moléculaire est élevé. L'ensemble des réactions peut se diviser en deux groupes:

- Les réactions primaires de scission de la molécule,

- Les réactions secondaires de polymérisation mettant en jeu les produits de la réaction primaire.

A l'intérieur de chaque type les hydrocarbures se comportent d'une façon assez semblable. Les principales réactions intervenant dans le craking catalytique des diverses familles d'hydrocarbures sont résumées dans le tableau V.2 [ 57]

Tableau V.2 : 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 défavorisées.	Paraffines et oléfines ramifiées comprenant au moins 3 atomes de carbone ; peu de méthane.
Naphtènes		Rupture des cycles et des chaînes latérales.	Paraffines et oléfines ; un peu d'aromatiques.
Naphtènes aromatiques		Ouverture du cycle naph-ténique ; rupture des chaînes latérales au niveau du cycle aromatique.	Paraffines, oléfines et aromatiques.
Aromatiques sans chaîne latérale		Craquage négligeable.	Coke
Aromatiques avec chaînes latérales		Rupture des chaînes latérales au niveau des cycles aromatiques.	Oléfines et aromatiques.
Oléfines		Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points.	Oléfines ramifiées ; un peu de paraffines.

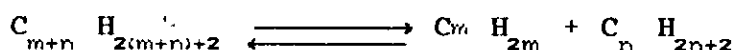
#### V.4- Données thermodynamiques

La figure V.1 donne, pour un certain nombre d'hydrocarbures, la variation de l'énergie libre de formation  $\Delta G$ , rapportée à un atome de carbone en fonction de la température.

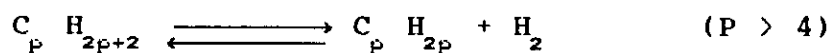
L'examen de ces causes révèle que les hydrocarbures sont à haute température instables par rapport au carbone et à l'hydrogène, mais que la stabilité relative des oléfines par rapport aux paraffines et aux naphtènes croît lorsque la température s'élève.

De même les aromatiques sont thermodynamiquement favorisés à haute température.

Les réactions recherchées sont la scission:



Pour laquelle  $\Delta G = 18000 - 34 T$  (V.1) cal/mol et la déshydrogénéation:



Pour laquelle  $\Delta G = 30\,000 - 34 T$  (V.2) cal/mol

Il s'agit donc de réactions très endothermiques. Le cracking est ainsi plus facile que la déshydrogénéation au point de vue thermodynamique.

A ces réactions peuvent s'ajouter des réactions secondaires de transformation des oléfines formées, comme par exemple la polymérisation pour laquelle  $\Delta G = -19\,000 + 34 T$  (V.3) qui est dé-

favorisée par la température et, évidemment, favorisée par la pression. [ 67]

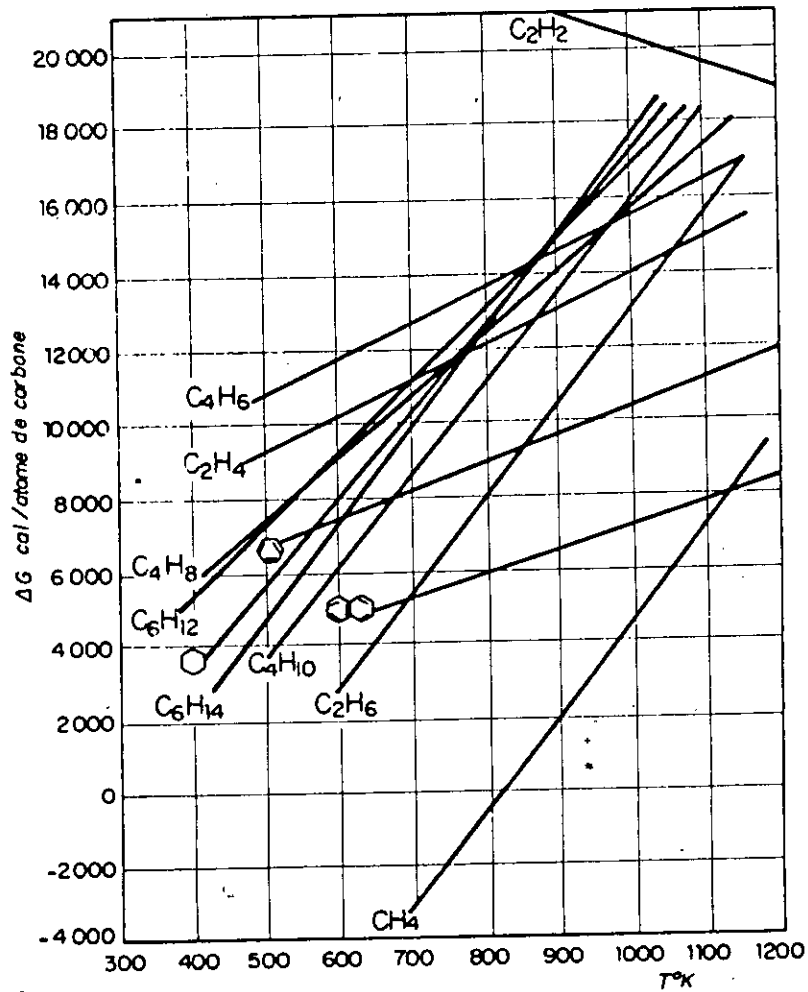


Fig. V.1: Energie libre de formation rapportée à 1 atome de carbone

### V.5 Mécanisme réactionnel du cracking catalytique

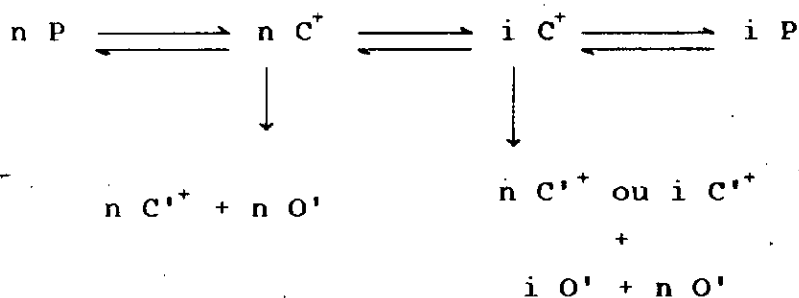
L'isomérisation des paraffines peut s'effectuer par voie monofonctionnelle métallique, monofonctionnelle acide, ou bifonctionnelle (combinaison acidité et pouvoir hydrogénant).

### V.5.1- Transformation monofonctionnelle métallique

Les métaux et en particulier les métaux nobles sont à même de catalyser l'isomérisation des alcanes et leur coupures par hydrogénolyse conduisant principalement à la formation d'alcanes légers C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> [ 68] .

### V.5.2- Transformation monofonctionnelle acide

Il est généralement admis qu'en présence de catalyseurs très acides du type des catalyseurs employés en cracking, les réactions d'isomérisation et de craquage des alcanes s'effectuent à travers la formation d'intermédiaires, ions carbénium selon la réaction :



avec: nP : n.paraffine ; n C<sup>+</sup>: n carbocation; n O: n oléfine;

iP : iso paraffine ; i C<sup>+</sup>: isocarbocation ; i O : iso oléfine

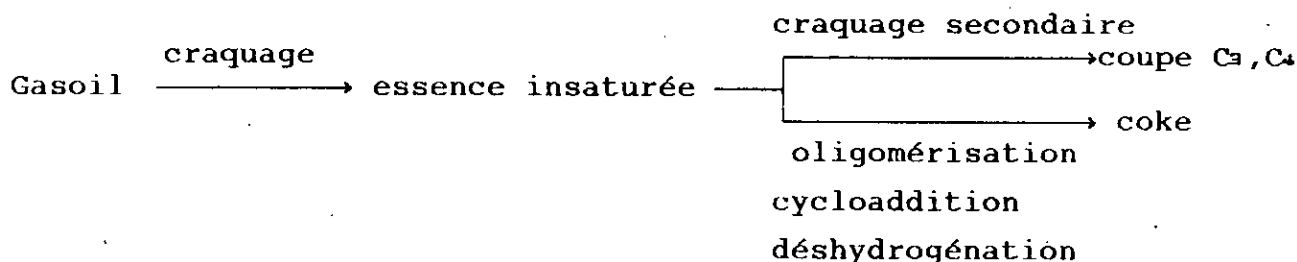
### V.5.3- Transformation bifonctionnelle

Selon la description faite par WEISZ [ 69] , l'isomérisation bifonctionnelle des paraffines passe par la formation d'une oléfine. Cet intermédiaire oléfinique est produit par déshydrogénation d'une paraffine sur un site métallique, qui par diffusion va atteindre un site acide où elle est protonée. L'ion carbénium ainsi

généralisé va subir soit des réarrangements de squelette, soit une coupure par scission, selon la force du site acide mis en jeu.

\* Cracking du gasoil

Le gasoil de la charge donne naissance par craquage primaire à une essence insaturée qui constitue généralement le produit recherché; mais cette dernière peut réagir à son tour, soit par craquage secondaire, pour conduire aux coupes C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>, soit par oligomérisation et cycloaddition de ses constituants insaturés pour mener après déshydrogénation au coke [ 57] comme le montre le schéma suivant:



L'approche du cracking catalytique du gasoil est très difficile à cause du grand nombre de composés et des réactions qu'il présente [ 70] .

Etant donné la complexité de l'opération, on définit un certain nombre de grandeurs et de critères permettant d'évaluer l'efficacité de l'opération de cracking et la qualité des produits obtenus.

L'ensemble des produits obtenus est divisé en trois types gazeux, liquide et solide, ce dernier est constitué de coke qui se dépose sur le catalyseur et susceptible d'être éliminé par combustion lors de l'opération de régénération du catalyseur. Les autres produits

sont récupérés à la sortie du réacteur et séparés: les gaz, la partie légère du produit liquide ou distillat (température d'ébullition inférieure à 220°C) et la partie lourde ou résidu (HCO).

Ainsi, on définit la conversion dans l'opération de cracking catalytique par la formule:

$$\tau = 100 - Y \quad (V.1)$$

Avec  $\tau$ : est le taux de conversion

Y: est le pourcentage en volume d'huile distillant après 221°C

La littérature propose plusieurs schémas réactionnels du cracking catalytique du gasoil, ainsi JOHN et WOJCIECHOWSKI [ 71] ont proposé un schéma réactionnel qui détaille la composition des gaz (figure V.2). Propylène, n-butane et butène sont considérés comme des produits primaires et secondaires, ce qui signifie qu'ils peuvent être formés directement à partir du cracking du gasoil ou de l'essence, coke, méthane, éthane, éthylène, propane et isobutane sont considérés comme des produits uniquement secondaires (formés seulement à partir de l'essence).

CORMA et al., [ 72] ont changé une partie de ce schéma en considérant le propane et isobutane comme des produits primaires et secondaires (Figure V.3).

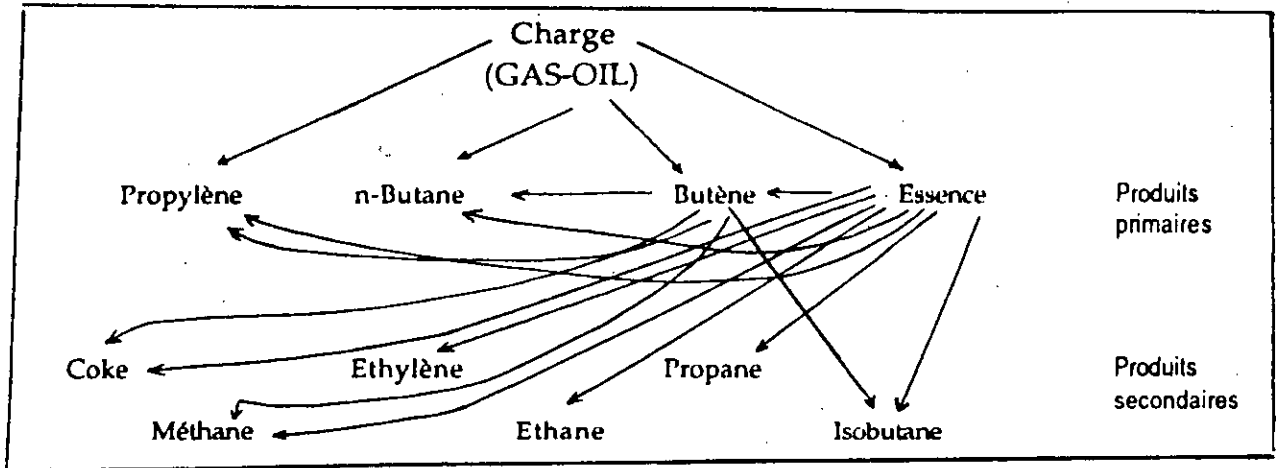


Fig. V.2: Schéma proposé par JOHN et WOJCIECHOWSKI [ 71] pour le craking catalytique du gasoil.

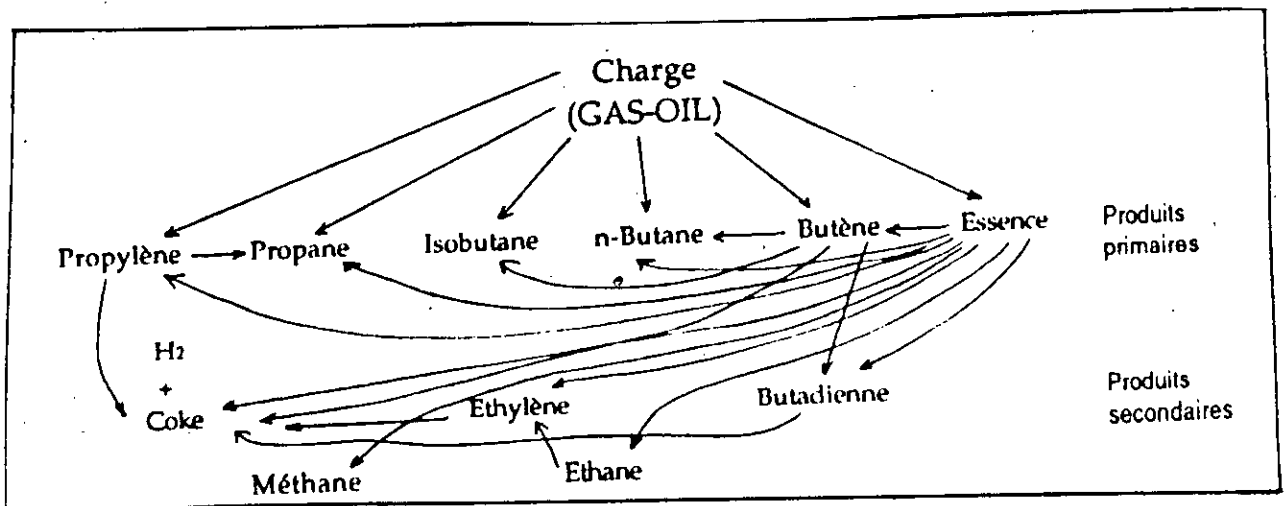


Fig. V.3: Schéma proposé par CORMA et coll [ 72] pour le craking catalytique du gasoil

### V.6- Procédés industriels de craquage catalytique

Le cracking des hydrocarbures est connu depuis le milieu du 19<sup>eme</sup> siècle, mais son réel essor ne date que du début du 20<sup>eme</sup> siècle. Plusieurs procédés se sont succédés depuis lors:



#### V.6.1- Réacteur à lit fixe

La première unité industrielle de craquage catalytique a été construite en 1937 à la raffinerie Sun-Oil de Marcus HOOK (New Jersey) fonctionnant en lit fixe. La production était assurée par l'emploi d'une batterie de réacteurs en parallèle dont certains fonctionnaient en craquage alors que d'autres étaient en régénération (figure V.4a).

On a cherché ensuite à conduire le craquage et la régénération dans les appareillages séparés. Ceci implique une circulation du catalyseur entre le réacteur et le régénérateur (figure V.4b) avec un débit massique approprié, une partie seulement de la quantité totale de catalyseur engagée dans l'unité, et présente à chaque instant dans le réacteur.

#### V.6.2- Réacteur à lit mobile

Dans les procédés à lit mobile le catalyseur, constitué de granules de quelques millimètres de diamètre, passe du réacteur au régénérateur par gravité; les granules de catalyseur régénérés sont ramenés au sommet du réacteur par entraînement gazeux (figure.V.4c).

#### V.6.3- Réacteur à lit fluidisé

Les unités à lit fluidisé, qui sont actuellement les plus répandues mettent en oeuvre, quant à elles, le catalyseur sous forme de particules sphéroïdes de 20 à 150  $\mu$  de diamètre. En suspension dans un gaz l'ensemble affecte alors le comportement

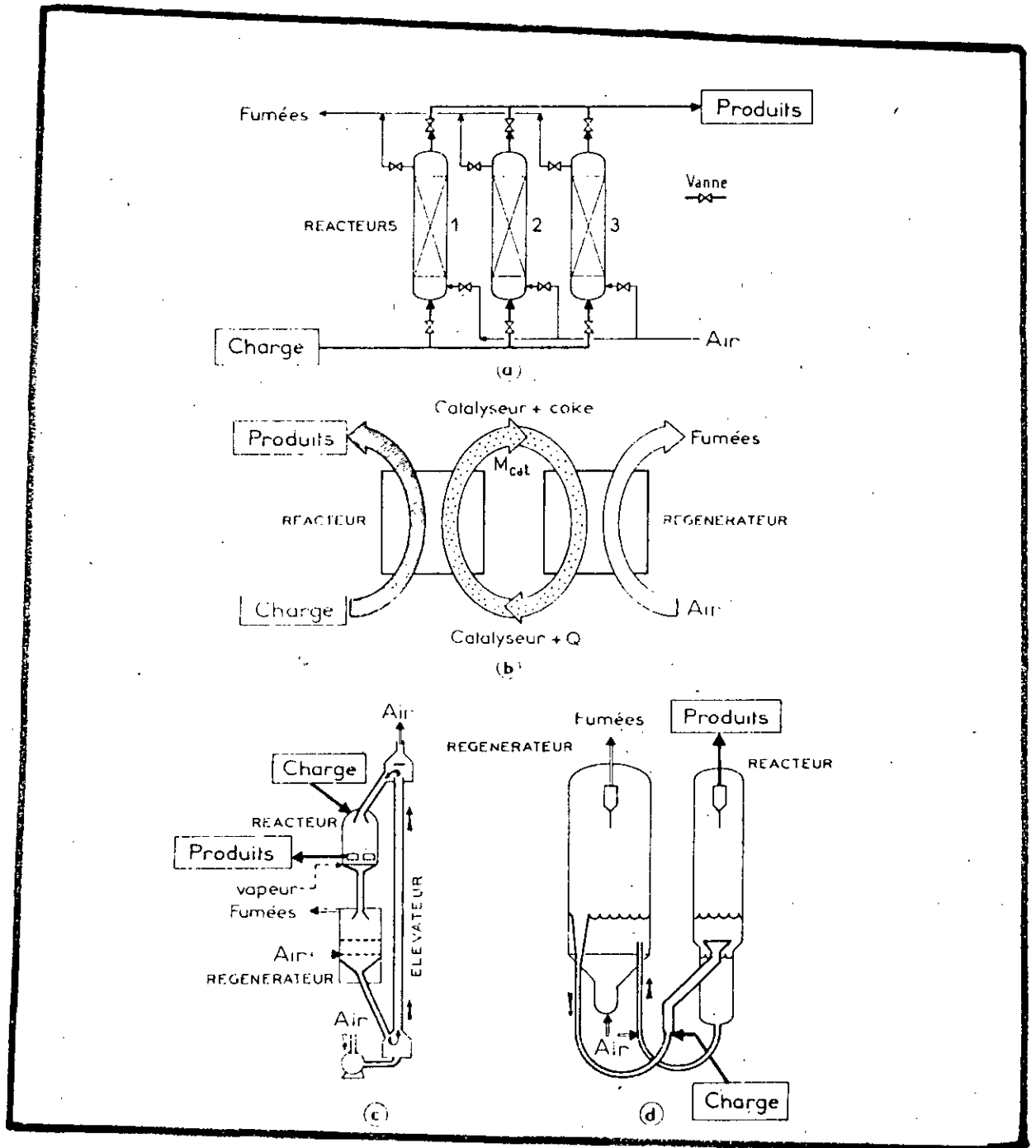


Fig.V.4 : Schémas de principes de procédés de craquage catalytique (57)

hydrodynamique d'un fluide d'où le nom sous lequel est désignée cette technique.

La phase gazeuse est constituée dans le réacteur par la charge hydrocarbonée vaporisée et dans le régénérateur par l'air de combustion (figure V.4d). [ 57]

### V.7- Variables opératoires

Elles sont nombreuses et un grand nombre d'entre elles sont interdépendantes: nature de l'alimentation, température, pression, nature du catalyseur, etc... Chacunes d'entre elles a un effet sur la nature et la distribution des produits de craquage.

#### V.7.1- Température

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

Un accroissement de la température de craquage conduit notamment à:

- \* une conversion plus importante;
- \* des rendements en gaz et coke plus élevés;
- \* une augmentation de la production d'essence pourvu que la température atteinte ne provoque pas, par craquage la destruction de l'essence formée;
- \* une modification de la nature chimique des produits:
  - . proportion d'oléfines plus importante dans les produits légers

- . proportion d'aromatiques plus importante conduisant en particulier à une augmentation du NO dans les produits moyen et lourd.

Les températures de cracking se situent entre 450 et 550°C, [ 73 ] .

#### V.7.2- Pression

La pression de marche n'a que peu d'influence sur le taux de conversion. Cependant, son utilisation dans certains procédés thermiques, vise à diminuer la proportion du gaz, du coke et celle des oléfines.

Sous l'effet de pression, les molécules ont tendance à se couper vers les milieux plutôt que vers les extrémités. Aussi, si on veut éviter la polymérisation des oléfines, on opérera à une faible pression avec une durée de craquage limitée.

Dans le cas du craquage catalytique, on ne dépasse pas la pression atmosphérique [ 70 ]

#### V.7.3- Temps de contact, vitesse spatiale

Le degré de conversion augmente avec le rapport de la quantité de catalyseur au débit massique de la charge. Ce facteur traduit le temps de mise en contact du réactif avec le lit catalytique qui est, directement proportionnel à la quantité de catalyseur et varie en sens inverse du débit d'alimentation. Dans la pratique industrielle on fait appel à la vitesse spatiale pondérale exprimée généralement en tonnes de charge traitée par

tonne de catalyseur et par heure. Afin d'en rappeler la définition on la désigne sous le sigle PPH:

$$PPH = \frac{M^{\circ R}}{m} \quad (V.4)$$

où  $M^{\circ R}$  : débit massique

$m$  : masse du catalyseur

On utilise également le rapport du débit volumique de la charge liquide au volume du lit catalytique. C'est alors la vitesse spatiale volumique ou VVH:

$$VVH = \frac{Q}{v} = PPH \cdot \frac{d_l}{d_R} \quad (V.5)$$

avec:  $Q$ : débit volumique

$v$ : volume du lit catalytique

$d_l$ : masse spécifique du lit catalytique

$d_R$ : masse spécifique du réactif liquide

#### V.7.4- Nature de la charge

La qualité d'une alimentation peut se schématiser par le critère simple suivant: capacité de produire beaucoup d'essence et peu de coke. Aussi, dira t'on que selon la matière première, le rendement en essence varie. Ce dernier, augmente au fur et à mesure que la nature paraffinique est plus grande.

Les paraffines sont de qualité variable suivant leurs degrés d'isomérisation; elles produisent les gaz et l'essence légère.

Le craquage catalytique des fractions très lourdes est beaucoup plus aisé et on obtient effectivement de meilleurs rendements en

essence qu'avec des distillats légers [ 66] . En voici un tableau illustratif.

**Tableau V.3**

Coupes matières premières	Coupe de distillat	% essence + gaz
naphta	120 - 200°C	17
pétrole	220 - 270	25
gasoil léger	270 - 300	33
gasoil lourd	300 - 325	46
distillat sous vide paraffineux	250 - 280 à 6 mm Hg	85

Cependant, pour des conditions opératoires identiques, le craquage de charges comportant principalement des composés aliphatiques ou naphténiques s'avère beaucoup plus aisé et sélectif que le craquage de coupes de nature aromatique (tableau V.4)

**Tableau V.4:** Influence de la nature de la charge craquée [ 57]

Caractéristiques de la charge	Nature chimique de la charge		
	Paraffinique	Naphténique	Aromatique
Densité	0,855	0,893	0,934
Point d'aniline (° C)	110	87	63
Teneur en soufre (% poids)	0,13	0,40	0,90
Teneur en azote (% poids)	0,04	0,10	0,35
Distillation ASTM : température en ° C du point			
10 % volume	340	296	336
50 % volume	430	420	430
90 % volume	530	530	500
Conversion (en % volume)	93	85	70
Rendements et qualité des produits de craquage			
H <sub>2</sub> S (% poids)	0,1	0,2	0,4
Fraction C <sub>2</sub> - ( % poids)	2,5	2,8	3,0
Coupe C <sub>3</sub> (% volume)	12,0	8,5	7,5
Propane :	3,3	2,4	2,0
Propène	8,7	6,1	5,5
Coupe C <sub>4</sub> (% volume)	22,6	19,0	18,8
n butane	2,5	1,9	1,4
Isobutane	8,0	7,9	5,9
Butènes	12,0	9,8	9,5
Essence C <sub>5</sub> -220° C (% volume)	73,0	70,0	64,2
Densité	0,739	0,747	0,756
Teneur en soufre (% poids)	0,01	0,04	0,10
NOR clair	94	95	97
NOM clair	83	84	85
Teneur en (% volume):			
Paraffines	35	45	38
Oléfines	20	15	16
Aromatiques	35	40	46
Gasoil léger ou LCO (% volume)			
Densité	6,0	10,0	20,0
Teneur en soufre (% volume)	0,934	0,963	0,966
Résidu (% volume)	0,15	0,50	1,00
Densité	2,0	5,0	10,0
Teneur en soufre (% poids)	1,000	1,076	1,101
Coke (% poids)	0,30	2,00	2,50
Total C <sub>3</sub> -Résidu (% volume)	4,8	5,4	6,3
	114,5	112,5	108,5

#### V.7.5- Nature du catalyseur

La forme et la dimension des particules de catalyseur, son état, lit fixe ou mobile, n'ont que peu d'influence sur la catalyse en dehors du domaine diffusionnel.

L'activité est directement liée à la conversion et dans certains cas, c'est la conversion elle même, qui sert de mesure à l'activité du catalyseur. Un catalyseur frais est extrêmement actif, mais la formation de coke obture les centres actifs et son activité décroît très rapidement. Au bout de trente minutes de "travail" au contact d'une charge quelconque, l'activité du catalyseur peut n'être que le millième de son activité initiale.

D'autre part, l'activité du catalyseur régénéré, c'est à dire celui débarrassé de coke par brulage est fonction de la quantité de carbone qu'il contient encore, [ 70 ] .

##### V.7.5.1- Catalyseurs de craquage

Sur le plan pratique, on distingue les catalyseurs industriels suivant la quantité d'alumine qu'ils renferment et qui peut varier entre 10 - 14 % poids pour les plus anciens (catalyseurs à basse teneur en alumine), et 25-30 % poids (catalyseurs à haute teneur en alumine). Les catalyseurs à haute teneur en alumine sont plus actifs et conduisent notamment à un accroissement du rendement en essence pour une même production de coke (tableau V.5), avec l'augmentation de la teneur en alumine, on enregistre aussi une amélioration de la stabilité et de la résistance mécanique des édifices catalytiques. Par contre, les essences obtenues sont moins riches en oléfines et présentent par suite un

nombre d'octane recherché plus faible.

Outre les alumino-silicates, il convient de signaler que diverses autres combinaisons d'oxydes métalliques ont été expérimentées dans les conditions opératoires du craquage catalytique (alumino-oxyde de bore, silice - zircon, etc...).

Les catalyseurs ainsi synthétisés ont un comportement qui s'apparente à celui des argiles naturelles acidifiées, c'est à dire un rendement élevé en essence de nombre d'octane recherche inférieur de plusieurs unités à celui des essences obtenues par alumino-silicates. De telles masses catalytiques, sont généralement en service dans des unités qui visent à la production de distillats moyens à partir de coupes lourdes.

**Tableau V.5: Influence de la nature du catalyseur sur la conversion du craquage et le rendement en différents produits [ 57]**

	Nature du catalyseur		
	Amorphe basse teneur en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amorphe haute teneur en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zéolitique XZ-25
<b>Conversion (en % volume)</b>	<b>53,0</b>	<b>61,5</b>	<b>68,0</b>
<b>Rendements et qualité des produits de craquage</b>			
H <sub>2</sub> (en % poids)	0,065	0,045	0,036
Fraction C <sub>2</sub> <sup>-</sup> (en % poids)	2,5	1,7	1,7
Coupe C <sub>3</sub> (en % volume)	9,2	11,0	9,9
dont Propène	8,0	9,8	8,4
Coupe C <sub>4</sub> (en % volume)	8,4	9,8	9,5
dont Isobutane	3,5	3,8	5,0
Butènes	4,8	5,7	4,0
<b>Essence C<sub>5</sub>-220° C (en % volume)</b>	<b>40,5</b>	<b>51,5</b>	<b>58,5</b>
Tension de vapeur (en b)	0,537	0,593	0,552
Densité	0,755	0,750	0,749
Point d'aniline (en ° C)	14	17	23
NOR clair	93,8	93,8	91,8
NOR + 0,8 % Pb	97,1	97,3	97,1
NOM clair	78,1	77,7	77,8
NOM + 0,8 % Pb	82,8	83,2	83,7
Teneur en (en % volume):			
Paraffines	25	31	43
Oléfines	30	31	24
Aromatiques	38	36	33
<b>Gasoil léger ou LGO (en % volume)</b>	<b>10,0</b>	<b>9,0</b>	<b>9,0</b>
Densité	0,919	0,921	0,933
Point d'aniline (en ° C)	51	49	43
Point d'écoulement (en ° C)	+ 9,5	+ 10,5	+ 1,6
Indice Diesel	28	27	22
Résidu (338° C <sup>+</sup> )	-	-	-
Densité	0,910	0,913	0,938
Point d'aniline (en ° C)	88	87	80



Les données technologiques relatives au craquage catalytique qui reposaient jusqu'alors sur ces catalyseurs synthétiques conventionnels ont été complètement transformées en 1962, du moins en ce qui concerne la fabrication des essences, par l'apparition d'une troisième génération de catalyseurs à base d'alumino-silicates cristallisés ou zéolithes qui existent pour certains à l'état naturel (modernite, faujasite).

#### \* Catalyseurs zéolithiques de craquage

Les zéolithes sont des tecto-silicates d'origine naturelle ou synthétique possédant les caractéristiques suivantes [ 74 ] :

- un réseau cristallin en alumino-silicate tridimensionnel constitué de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ ,

- La présence au sein du réseau cristallin d'un système de cavités reliées entre elles par des canaux d'un diamètre bien défini et absolument identique, sont appelés les pores,

- Des cations pouvant se déplacer librement et échangeables en solution, qui compensent la charge négative du réseau anionique.

Les catalyseurs zéolithiques appelés également "tamis moléculaires" se distinguent par les caractéristiques suivantes:

- . Grande surface (800 à 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ ),
- . Grandeur de pores définie, qui permet aussi de réaliser des réactions catalytiques sélectives,
- . Possibilité d'obtenir une acidité superficielle élevée à l'aide de mesures appropriées,

. Puissant champ électrostatique au sein des cavités de la structure de la zéolithe [ 75] .

Les catalyseurs de craquage zéolithiques, constitués le plus souvent par les zéolithes X ou Y sous forme de terres rares dans une matrice en minéraux alumineux, gel de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ou mélanges de ceux-ci, procurent comparativement aux catalyseurs de craquage amorphes, des rendements supérieurs en fractions benzéniques pour une formation restreinte de gaz et de coke [ 76] .

#### V.8- Vieillissement des catalyseurs de cracking par cokage

Le coke est le produit final de réactions d'oligomérisation, de cyclisation, d'alkylation, d'élimination d'hydrogène des espèces adsorbées contenant du carbone [ 77] .

Le coke catalytique est la fraction qui s'accumule dans les pores du catalyseur. Elle est à peu près constante de l'entrée à la sortie du lit catalytique. Elle résulte de réactions secondaires des molécules de la charge avec la surface catalytique.

Le coke catalytique dépend, outre des conditions opératoires de la charge et du catalyseur, et aussi du temps de contact entre-eux [ 78] .

La formation de coke sur les catalyseurs est en grande partie responsable de la perte d'activité observée au cours du fonctionnement.

Les fourchettes des teneurs en coke avant et après régénération sont en général respectivement de 2 à 6 % et 0,05 à 0,5 % poids [ 79]

Il ressort que l'adsorption étant l'étape préalable de toute réaction catalytique, les catalyseurs semblent, par la présence de sites acides de Lewis et de Brönsted d'une part, de bases (notamment azotées) dans les charges d'autres part, soumis inéluctablement à la désactivation par cokage [ 77] .

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

- \* Condensation des cycles aromatiques (réactions de type Diels-Alder).

- \* Les transferts d'hydrogène qui ont lieu sur les oléfines, les naphtènes ou les chaînes alkyles des aromatiques et conduisent à des composés insaturés fortement réactifs qui pourront se polymériser, se cycliser et/ou s'aromatiser.

- \* Alkylation des oléfines sur les cycles aromatiques avec fermeture et formation de nouveaux cycles. [ 80]

# Etude Expérimentale

**CHAPITRE I**  
**PREPARATION DES CATALYSEURS**

## INTRODUCTION

L'objectif de cette partie est l'élaboration d'un solide portant, à sa surface, une densité élevée de centres actifs spécifiques, afin d'atteindre une vitesse suffisante par unité de surface.

En effet, les centres actifs spécifiques résultent du choix de la phase active; la texture finale du solide est fonction du support utilisé et du mode de préparation.

Nous présentons dans ce chapitre succinctement le protocole utilisé pour l'élaboration des catalyseurs appliqués au craquage catalytique.

### I.1- Choix des supports utilisés

Avant de décrire la démarche préconisée pour la fabrication des catalyseurs, objets de notre étude, nous présentons dans un premier temps les supports utilisés: la bentonite et le kieselguhr.

Le tableau I.1, sur la base des valeurs expérimentales, donne le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  du support en fonction de la composition choisie.

Tableau I.1: Rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la composition du support

% Bentonite	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
% Kieselguhr	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,84	4,09	4,46	4,65	5,48	6,22	7,43	8,95	10,75	14,40	22,09

Les compositions en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été déterminées par absorption atomique sans flamme dont le mode opératoire est donné en annexe I.2.

La courbe représentant l'évolution du taux  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la composition du support en kieselguhr ou en bentonite est donnée dans la figure I.1.

### Commentaire

La courbe représentant ces variations (fig.I.1) peut être subdivisée en trois régions:

1°) la première région, jusqu'à environ 30 % de kieselguhr, nous observons un taux  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  qui se situe aux alentours de 4. Les supports ayant des compositions incluses dans cette région, sont proches de la bentonite.

2°) La seconde, c'est une zone de composition intermédiaire (de 30 à 80 % de kieselguhr), le tuff ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  voisin de 5) appartient à cette région.

3°) Enfin, la troisième région est caractérisée par une augmentation du taux  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre 80 et 100.

Notre choix pour la préparation des catalyseurs s'est porté sur des supports de composition 30, 70 et 100 % de chaque matériau.

### I.2- Elaboration des catalyseurs

Les différents échantillons de catalyseurs que nous avons préparés sont à base de bentonite algérienne extraite du gisement

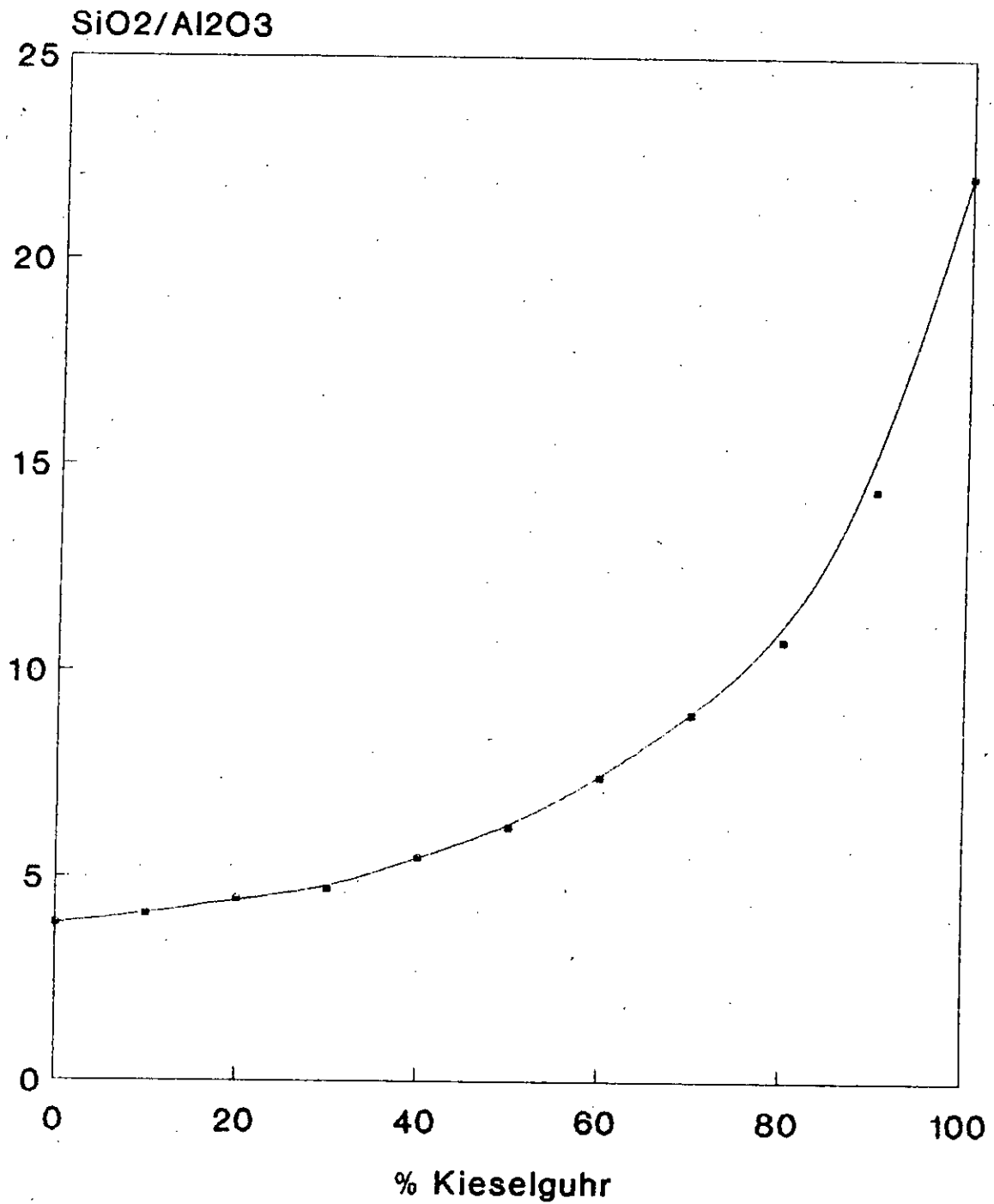


Fig.I.1: Variation du taux SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction du support



de M'ZILA, près de MOSTAGANEM à une profondeur de dix (10) mètres, et de kieselguhr extrait de la mine de SIG.

Les deux roches sont broyées puis tamisées de manière à ne recueillir que des fractions ne dépassant pas 50  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Diverses activations sont réalisées dans le but d'éliminer certains constituants, tels que les calcites, les carbonates et le quartz, de doter aussi le support de certaines fonctions désirées et enfin d'augmenter sa surface spécifique; après chaque activation la pâte résultante est transformée en extrudés cylindriques de 2 à 3 mm de diamètre et de 4 à 5 mm de longueur, puis séchée ou calcinée à la température désirée.

#### I.2.1- Activation thermique

Le support (bentonite seule, mélange 30 % bentonite avec 70 % kieselguhr, 70 % bentonite avec 30 % kieselguhr) est mélangé à l'eau distillée de façon à obtenir une pâte homogène. Le passage de cette pâte à travers une "presse d'extrusion" en forme de seringue, la transforme en extrudés cylindriques. Ces derniers sont alors séchés à 110°C dans une étuve pendant douze heures, puis le catalyseur subit une calcination dans un four chauffé à 500°C pendant huit heures afin de lui assurer une bonne résistance mécanique.

#### I.2.2- Activation acide

Dans un ballon, on met en contact 100 g de support et 100 ml d'acide chlorhydrique 20 % (en poids). Le mélange est soumis à une agitation mécanique pendant un temps que nous pensons

suffisant pour mener à bien cette activation acide, soit de soixante douze heures à température ambiante.

On procède alors à une opération de filtration suivie d'un lavage avec de l'eau distillée jusqu'à élimination des ions chlorures (testés par le nitrate d'argent). La pâte finale "support-H<sup>+</sup>", subit les mêmes opérations d'extrusion, de séchage et de calcination qu'en activation thermique.

### I.2.3- Activation par échange cationique

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

#### \* Sur bentonite brute

L'activation par échange cationique que nous avons réalisée est une activation par imprégnation de la bentonite par une solution saline de nitrate de cuivre trihydraté:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  où le métal que l'on cherche à fixer, le cuivre (0,5 % poids), est présent à l'état cationique.

Nous avons aussi, utilisé une solution saline de nitrate de nickel hexahydraté:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans le but de fixer le nickel (0,5 % poids) sur notre support.

La préparation des catalyseurs se fait de la manière suivante:

Une quantité de 50 g de bentonite est mise en contact avec 100 ml de solution saline de nitrate de cuivre trihydraté (ou nitrate de nickel hexahydraté) contenant la quantité exacte de cuivre (ou nickel) que l'on désire fixer sur la bentonite. Le mélange ainsi obtenu subit une agitation mécanique importante pendant un temps optimal de huit heures. La suspension résultante est centrifugée et

la pâte est lavée à plusieurs reprises afin d'éliminer les nitrates. La pâte ainsi obtenue est mise sous forme d'extrudés que l'on sèche à 120°C pendant douze heures, afin d'éliminer l'eau contenue dans les pores du solide.

La calcination s'opère à 500°C, pendant huit heures: Ses objectifs sont l'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support.

Donc à l'aide de ce procédé, une série d'échantillons bentonite - cuivre (ou bentonite-nickel) a été préparée avec la quantité exacte de métal à fixer sur la bentonite.

#### \* Sur support mixte

Afin d'étudier l'influence du support sur l'activité catalytique, nous avons préparé des catalyseurs à base d'argile et d'alumino-silicate mixte, soit 70 % bentonite avec 30 % kieselguhr (SM1) et 30 % bentonite avec 70 % kieselguhr (SM2). Pour ce faire, une opération d'imprégnation identique à celle évoquée précédemment a été effectuée.

Le cheminement suivi pour l'élaboration de nos catalyseurs est illustré dans la figure I.2.

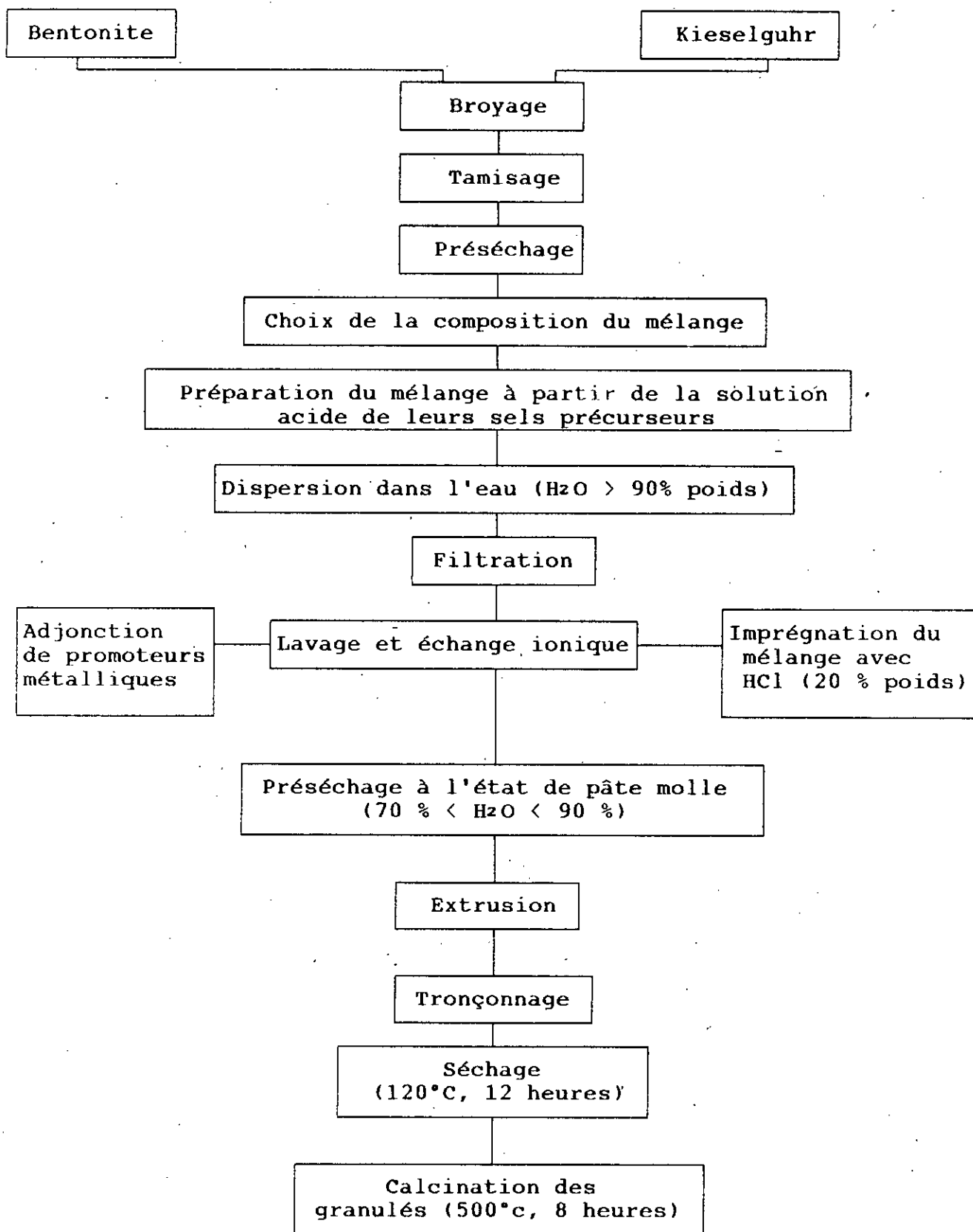


Figure I.2: Processus de préparation des catalyseurs

Nous résumons, par le tableau I.2 la nomenclature des différents catalyseurs préparés.

Tableau I.2: Désignation des différents catalyseurs

Echant.	DESIGNATIONS	Notations
K0	Catalyseur à base de kieselguhr activé thermiquement à 500°C	$K_{kies}^T$
K1	Bentonite séchée à 110°C	$K_B$
K2	Catalyseur à base de bentonite activé thermiquement à 500°C	$K_B^T$
K3	Catalyseur à base de bentonite activé à froid par HCl à 20 %	$K_B^A$
K4	Catalyseur à base de bentonite activé par 0,5 % Ni	$K_B^{Ni}$
K5	Catalyseur à base de bentonite activé par 0,5 % Cu	$K_B^{Cu}$
K6	Support mixte SM1 (30 % kieselguhr avec 70 % bentonite) séché à 110°C	$K_{SM1}$
K7	Catalyseur à base de SM1 activé thermiquement à 500°C	$K_{SM1}^T$
K8	Catalyseur à base de SM1 activé à froid par HCl à 20 %	$K_{SM1}^A$
K9	Catalyseur à base de SM1 activé par 0,5 % Ni	$K_{SM1}^{Ni}$
K10	Catalyseur à base de SM1 activé par 0,5 % Cu	$K_{SM1}^{Cu}$
K11	Support mixte SM2 (70 % kieselguhr avec 30 % bentonite) séché à 110°C	$K_{SM2}$
K12	Catalyseur à base de SM2 activé thermiquement à 500°C	$K_{SM2}^T$
K13	Catalyseur à base de SM2 activé à froid par 20 % HCl	$K_{SM2}^A$
K14	Catalyseur à base de SM2 activé par 0,5 % Ni	$K_{SM2}^{Ni}$
K15	Catalyseur à base de SM2 activé par 0,5 % Cu	$K_{SM2}^{Cu}$

## CHAPITRE II

### CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

## INTRODUCTION

Les catalyseurs supportés en phase hétérogène offrent des performances d'activité et de sélectivité en général meilleures que celles des catalyseurs massiques, d'où la nécessité d'étudier les caractéristiques physico-chimiques intrinsèques du solide.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des catalyseurs que nous avons préparés par différentes méthodes tant physiques que chimiques qui sont:

- L'analyse chimique élémentaire qui vise à atteindre la composition de la bentonite, du kieselguhr, du support mixte, et des catalyseurs, ainsi que les concentrations en poids de métal déposé sur le support choisi,
- L'analyse par spectrophotométrie Infra-Rouge qui permet d'obtenir des informations globales sur les groupements fonctionnels d'un solide;
- La mesure d'acidité;
- La diffraction RX;
- La mesure de texture par la méthode B.E.T.

### II.1- Analyse chimique

L'analyse chimique des supports ainsi que des catalyseurs s'est limitée à la détermination des éléments essentiels à savoir: le silicium, l'aluminium, le fer, le calcium, le sodium, le potassium, le manganèse et le titane, sous forme d'oxydes.

#### II.1.1- Composition chimique des supports utilisés

La composition chimique de la bentonite et du kieselguhr

nous a été fournie par l'entreprise nationale des matériaux non ferreux (E.N.O.F), alors que celle du support mixte a été calculée à l'aide d'une moyenne pondérée à partir de celle de la bentonite et du kieselguhr.

La composition chimique de ces supports est rassemblée dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Composition chimique des supports

Support	% bentonite	100	0	70	30
	% kieselguhr	0	100	30	70
Composition (%)	SiO <sub>2</sub>	65,85	56,11	62,92	59,10
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,15	2,54	13,53	6,60
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,01	1,10	1,74	1,37
	MgO	3,08	1,97	2,75	2,30
	CaO	1,18	12,28	4,51	8,95
	Na <sub>2</sub> O	2,10	-	1,89	0,63
	K <sub>2</sub> O	0,58	-	0,41	0,17
	TiO <sub>2</sub>	0,19	-	0,13	0,06
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	-	0,02	0,01
	MnO	0,02	-	0,01	0,01
	H <sub>2</sub> O	-	1,80	0,54	1,26
	Perte au feu (P.A.F.)	8,22	11,98	9,35	10,85

D'après le tableau II.1, le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est égal à :

- \* 3,84 pour la bentonite
- \* 22,09 pour le kieselguhr
- \* 4,65 pour le support mixte élaboré SM1
- \* 8,95 pour le support mixte élaboré SM2



Certains auteurs [81] admettent ce rapport comme un indice caractéristique de la montmorillonite lorsqu'il varie entre 2 et 2,5. Le support SM1 peut être considéré comme se rapprochant beaucoup de la bentonite alors que SM2 est intermédiaire entre le kieselguhr et la bentonite.

On remarque aussi dans le tableau II.1, que la perte au feu est faible par rapport à d'autres bentonites [23]. Ainsi, on peut classer notre échantillon dans la catégorie des bentonites calciques, peu gonflantes, renfermant du calcium comme ion échangeable.

#### II.1.2- Composition chimique des catalyseurs

Afin de déterminer la composition chimique des catalyseurs, un spectrophotomètre d'absorption atomique a été utilisé. Les modes opératoires pour doser les différents composants sont donnés à titre indicatif en annexe I.

L'analyse chimique des éléments constituant les catalyseurs ayant subi les différents traitements, a conduit aux résultats donnés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Compositions chimiques des catalyseurs préparés.

Composition chimique pondérale %§	TRAITEMENTS DES CATALYSEURS											
	Activation thermique 500°C			Activation par 20 % HCl			Activation par 0,5 % Ni			Activation par 0,5 % Cu		
	K2	K7	K12	K3	K8	K13	K4	K9	K14	K5	K10	K15
SiO <sub>2</sub>	66,01	63,11	60,25	65,83	63,03	59,27	65,84	63,05	60,65	66,28	63,24	60,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,85	13,98	06,97	17,01	13,07	06,52	16,54	11,44	06,60	17,08	12,45	06,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	02,20	01,95	00,12	00,18	00,20	00,04	00,24	00,56	00,09	00,19	00,15	00,05
MgO	03,25	03,01	02,50	02,99	02,51	01,98	02,94	02,54	01,96	02,84	02,49	01,94
CaO	01,22	01,63	00,98	00,15	00,78	00,09	00,20	01,65	00,53	00,14	00,98	00,40
Na <sub>2</sub> O	02,12	01,93	00,66	00,38	00,33	00,16	00,40	00,31	00,19	00,35	00,29	00,14
K <sub>2</sub> O	01,10	00,91	00,21	00,50	00,30	00,12	00,60	00,29	00,13	00,55	00,28	00,09
TiO <sub>2</sub>	00,20	00,15	00,07	00,21	00,14	00,06	00,20	00,15	00,07	00,19	00,14	00,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	00,02	00,02	00,02	00,03	00,02	00,01	00,02	00,02	00,02	00,03	00,01	00,01
MnO	00,02	00,02	00,01	00,01	00,01	00,01	00,02	00,02	00,02	00,01	00,01	00,01
P.A.F	08,24	09,41	10,98	08,30	09,49	11,01	08,34	09,50	11,15	08,40	09,53	11,24
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	03,69	04,51	08,64	03,87	04,82	09,09	03,98	05,51	09,19	03,68	5,08	08,81

A travers les valeurs exposées au tableau II.2, on peut tirer les remarques suivantes:

- L'effet des traitements chimiques des supports utilisés a entraîné un appauvrissement en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Fe}^{2+}$  qui sont remplacés par les ions  $\text{H}^+$ , on obtient ainsi le support  $-\text{H}^+$ , surtout dans le cas où les échantillons ont subi une activation à l'acide chlorydrique à 20 %.

- L'activation par échange cationique en cuivre a fait décomposer les alumino-silicates en provoquant un enrichissement de la bentonite en silice, cas du catalyseur K5.

### II.1.3- Analyse quantitative des métaux déposés sur les supports

La quantité exacte de nickel et de cuivre déposée sur les supports, a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

Les résultats obtenus dans ce sens sont consignés dans le tableau II.3 suivant:

Tableau II.3: Concentration en nickel et en cuivre dans différents échantillons

Catalyseurs	% poids de Ni et Cu à fixer	Teneurs en Ni et Cu non fixées (ppm)
K4	0,5 % [Ni]	0,12
K5	0,5 % [Cu]	0,11
K9	0,5 % [Ni]	0,06
K10	0,5 % [Cu]	0,05
K14	0,5 % [Ni]	0,05
K15	0,5 % [Cu]	0,03

### Commentaire

On voit que pour des dépôts de faibles concentrations en nickel et cuivre, les meilleurs taux d'absorption ont été enregistrés pour le cuivre, ce qui est prévisible vu que le cation  $\left[ \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{2+}$  est moins volumineux que le cation  $\left[ \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{2+}$ . On note également que le taux de fixation des métaux est étroitement lié à la nature du support; en effet, les supports à base de SM2 fixent mieux le cuivre puis le nickel.

## II.2- Analyse par spectrophotométrie IR

Dans le but d'identifier qualitativement les différentes spécificités des catalyseurs préparés, nous avons procédé à une analyse Infra-Rouge.

L'analyse de nos échantillons est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de FOURRIER (FT/IR).

Les échantillons sont d'abord séchés à 110°C puis pastillés par addition de bromure de potassium à raison de 1 mg pour 100 mg de KBr.

Nous présentons sur la figure II.1 les spectres IR de quelques échantillons obtenus entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.2.1- Résultats et discussion

D'une façon générale, on observe sur tous les spectres des bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines et celles liées à la phase argileuse.

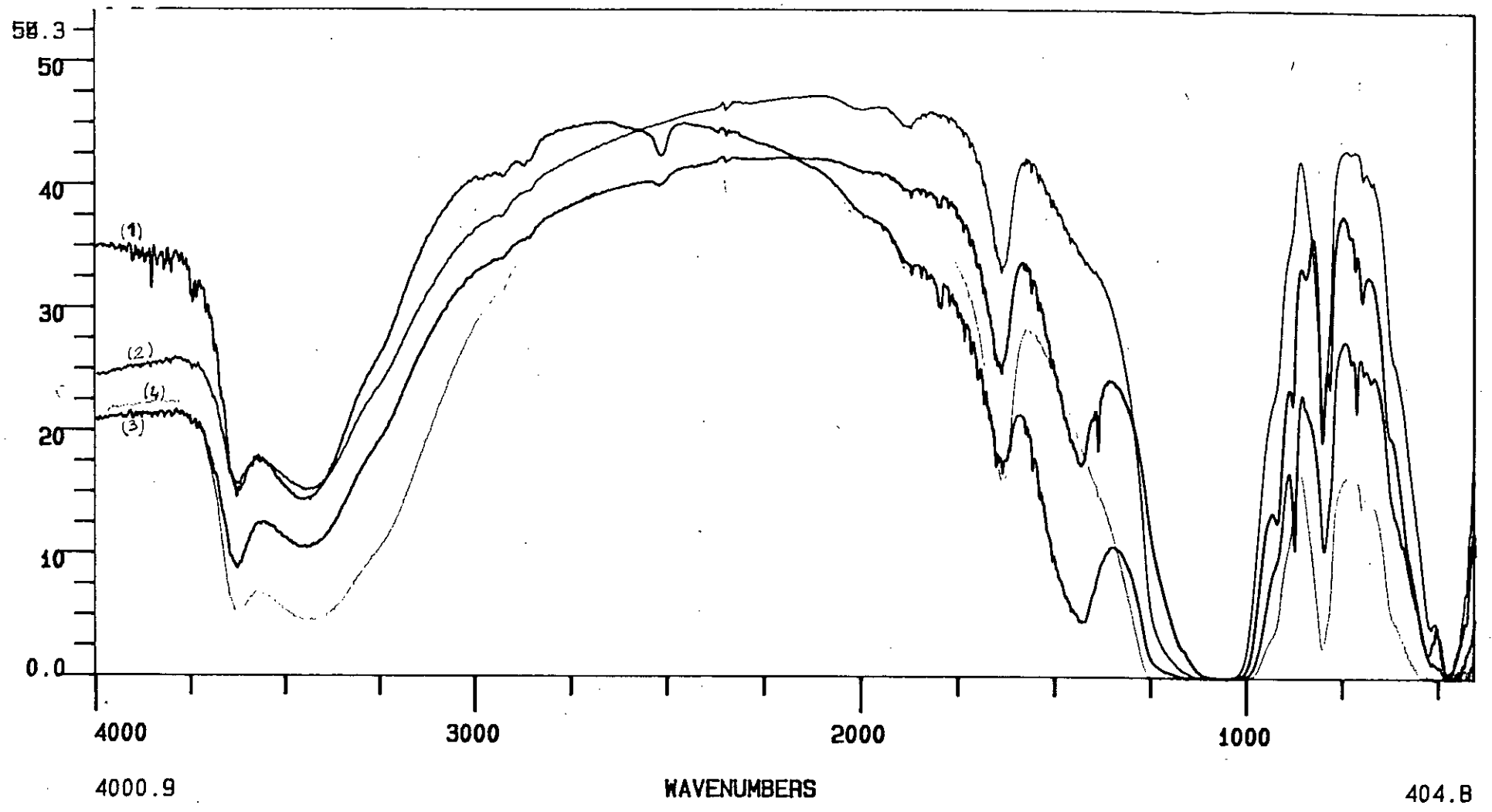


Fig II.1 : Spectres Infa-rouge des échantillons (1)KBT, (2)KSM2A, (3)KSM2Cu et (4)KSM2Ni

### II.2.1.1- Etude de la bentonite brute (K<sub>1</sub>)

#### a- Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés

\* Les bandes d'absorption IR caractéristiques d'impuretés, telle que la silice libre (quartz), apparaissant à 1330, 810, 790 et 675  $\text{cm}^{-1}$  [ 51] . Cependant, ces bandes sont observées à 1398, 790 et 710  $\text{cm}^{-1}$ .

\* La calcite est caractérisée par des vibrations de valence et de déformation avec leurs harmoniques qui se manifestent à 2982, 2875, 2520, 1805, 875 et 730  $\text{cm}^{-1}$ .

#### b- 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, Mg, Fe).

#### \* Identification des hydroxydes -OH

On observe deux bandes d'absorption entre 3200-2800  $\text{cm}^{-1}$  et 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ . On attribue la première aux vibrations de valence des groupements OH de l'eau de constitution du squelette silicate, et la deuxième aux vibrations de déformation des molécules d'eau absorbées entre les feuillets.

L'allure de la bande qui s'étale entre 3200 - 3800 est également utilisée pour l'identification de certaines familles de minéraux argileux. En effet, le spectre enregistré fait apparaître un massif de deux épaulements à 3300 - 3600  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérisent les montmorillonites [ 51] .

\* Région Si-O

On note une bande d'absorption intense entre 900 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  centrée aux environs de 1020  $\text{cm}^{-1}$ . Dans les montmorillonites, cette bande apparaît vers 1200  $\text{cm}^{-1}$  [ 82] .

Le déplacement de cette bande vers les basses fréquences est dû à la présence d'un site tétraédrique d'ions trivalents tels que Al substitués au silicium.

Sur le spectre, nous observons également dans les régions de faibles fréquences, une série de bandes situées à 490 et 620  $\text{cm}^{-1}$  toutes caractéristiques des vibrations Si-O.

\* Région Si-O-M<sup>VI</sup> : (M = Al, Mg, Fe en position octaédrique)

Pour les montmorillonites alumineuses, les vibrations de déformation de Si-O-Al se manifestent par un pic à 550  $\text{cm}^{-1}$  [ 51] . L'apparition d'une bande à 400  $\text{cm}^{-1}$  est l'indice de la présence de magnésium en site octaédrique, mais en général, cette bande est masquée par celle correspondant à SiO. Nous observons deux bandes distinctes à 518 et 475  $\text{cm}^{-1}$  qui seraient caractéristiques respectivement des vibrations de déformation de Si-O-Al<sup>VI</sup> et Si-O-Mg<sup>VI</sup> en position octaédrique.

\* Région M<sup>VI</sup>-O-H: (M = Al, Mg, Fe)

Dans le cas des montmorillonites alumineuses (M = Al), les vibrations Al<sup>VI</sup>-OH se manifestent par un pic à 920  $\text{cm}^{-1}$  [ 82] . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium en position octaédrique peut déplacer ce pic jusqu'à 875  $\text{cm}^{-1}$  [ 83] . On observe cette bande aux alentours de 915  $\text{cm}^{-1}$ . Ce faible déplacement peut

être attribué aux teneurs élevées en Al dans l'échantillon. Il est difficile de mettre en évidence les vibrations Mg-O et Mg-O-H car les pics à 535 et 505  $\text{cm}^{-1}$  qui leur correspondent sont confondus avec ceux des vibrations Si-O.

\* Région Si-O-Al<sup>IV</sup>: (en position tétraédrique)

La bande caractéristique de la vibration Si-O-Al apparaît à 890  $\text{cm}^{-1}$  dans les montmorillonites magnésiennes. Sur notre spectre, l'absence de cette bande confirme la faible substitution de silicium en site tétraédrique.

Conclusion

L'étude par spectroscopie IR nous a permis de mettre en évidence les différentes liaisons des atomes de l'échantillon considéré et de confirmer l'appartenance de notre argile à la famille des montmorillonites.

II.2.1.2- Etude du kieselguhr brut (K<sub>102</sub>)

La comparaison du spectre IR du kieselguhr avec celui de la bentonite brute montre une bande d'absorption en Si-O très intense apparaissant entre 900 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ , on constate également l'absence du pic massif avec deux épaulements à 3415 et 3624  $\text{cm}^{-1}$  qui est caractéristique uniquement des montmorillonites.

II.2.1.3- Etude des supports mixtes (K<sub>5</sub>, K<sub>11</sub>)

L'examen des spectres IR des deux supports mixtes indique, l'existence des bandes d'absorptions identiques à celles observées sur la bentonite brute.



#### II.2.1.4- Etude des catalyseurs

##### \* Echantillons activés thermiquement

La comparaison des spectres des échantillons K<sub>0</sub>, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>7</sub>, K<sub>11</sub> et K<sub>12</sub> montre particulièrement:

- Les pics apparaissant entre 3600 - 300 cm<sup>-1</sup> sont très atténués, ce qui explique la disparition de l'eau de constitution;
- Les pics apparaissant entre 2980 - 2975 cm<sup>-1</sup> sont exaltés;
- Le pic entre 1630 et 1600 cm<sup>-1</sup> correspondant à l'eau absorbée entre les feuillets est atténué.

Le reste du spectre est pratiquement inchangé ce qui montre que l'activation thermique permet seulement une élimination d'une partie de l'eau de l'argile et du kieselguhr.

##### \* Echantillons traités à l'acide

Les spectres des échantillons K<sub>3</sub>, K<sub>8</sub> et K<sub>13</sub> montrent en plus de l'atténuation des pics caractérisant l'eau la disparition du pic caractérisant la liaison Al-OH apparaissant à 920 cm<sup>-1</sup> en faveur de celui de Si-O (1020 cm<sup>-1</sup>) et de Si-O-Mg<sup>vi</sup> (450 cm<sup>-1</sup>).

##### \* Echantillons activés par échange cationique

Les spectres des catalyseurs K<sub>4</sub>, K<sub>5</sub>, K<sub>6</sub>, K<sub>10</sub>, K<sub>14</sub> et K<sub>15</sub> comparés à ceux de la bentonite brute et du support mixte sont caractérisés par:

- L'atténuation des pics correspondants à la présence d'eau;
- L'accentuation du pic Si-O;
- L'apparition d'un nouveau pic à 1425 cm<sup>-1</sup> qui est due à la présence des nitrates de la solution saline contenant le métal à fixer.

On trouvera regroupées sur le tableau II.4, les différentes bandes d'absorption Infra-Rouge des échantillons considérés.

### II.3- Mesure d'acidité

Dans les structures des différents types de catalyseurs, l'acidité de surface est l'un des principaux critères de l'activité catalytique de ces matériaux. Les techniques classiques de détermination de l'acidité de surface consistent généralement en l'adsorption et la désorption de diverses substances à caractère basique à l'état gazeux. Ces techniques sont, certes, assez précises mais elles se sont avérées laborieuses. Aussi, le présent travail se propose t'il d'adopter une méthode relativement simple de détermination de l'acidité de surface en milieu liquide et à température ambiante [ 7 ] .

Cette technique consiste en l'imprégnation dans un solvant organique apolaire de poudre de catalyseurs avec des bases.

L'utilisation comme base d'un excès d'amine de basicité bien déterminée permet de neutraliser, à volonté, une partie ou la totalité de l'acidité de surface. Ainsi, en fonction de l'amine utilisée, il est possible de doser les acidités de type Brönsted ou Lewis ou les deux simultanément. Les résultats obtenus permettront de corréler, d'une part, l'acidité de surface à l'activation chimique due à la substitution par les ions de cuivre et de nickel imposés aux supports et, d'autre part, cette même acidité de surface à l'activité catalytique des différents types de catalyseurs étudiés dans certaines réactions chimiques.

**Tableau 11.4 : Récapitulation des différentes bandes d'absorptions IR pour les échantillons considérés**

Echt	K <sup>T</sup> <sub>Kes</sub>	K <sub>B</sub>	K <sup>T</sup> <sub>B</sub>	K <sub>A</sub>	K <sup>Cu</sup> <sub>B</sub>	K <sup>Ni</sup> <sub>B</sub>	K <sub>SM1</sub>	K <sup>T</sup> <sub>SM1</sub>	K <sub>A</sub> <sub>SM1</sub>	K <sup>Cu</sup> <sub>SM1</sub>	K <sup>Ni</sup> <sub>SM1</sub>	K <sub>SM2</sub>	K <sup>T</sup> <sub>SM2</sub>	K <sub>A</sub> <sub>SM2</sub>	K <sup>Cu</sup> <sub>SM2</sub>	K <sup>Ni</sup> <sub>SM2</sub>	Attribution Probable	
B A N D E  D · A B S O R P T I O N	3623	TF	TF	F	f	F	F	f	F	f	f	F	f	tf	F	f	OH libre	
	3435	F	TF	f	F	TF	F	f	F	f	f	F	f	tf	F	Tf	interaction OH libre-H	
	2980	Tf	f	-	f	f	f	-	f	f	-	f	f	-	-	Tf	-	Calcite
	2870	f	f	-	f	f	f	-	f	f	-	f	f	-	-	Tf	-	Calcite
	2520	f	f	f	f	f	f	-	-	-	-	f	f	-	-	Tf	-	Calcite
	1625	TF	TF	F	F	F	TF	-	f	f	F	F	F	f	f	F	tf	H <sub>2</sub> O entre feuilletés
	1400	-	-	-	-	1420 f	140 1f	-	-	-	1401 f	1402 f	-	-	-	1425 f	1433 f	NO <sub>3</sub> associé au Ni ou Cu
	1025	TF	TF	TF	TF	TF	TF	TF	F	F	TF	TF	TF	F	F	F	F	Si - O
	875	Tf	F	-	f	tf	f	tf	Tf	Tf	f	f	f	tf	Tf	f	f	Quartz
	780	F	F	F	F	F	F	F	F	f	F	f	F	f	F	F	F	Quartz
675	f	f	f	f	tf	tf	tf	Tf	Tf	f	tf	f	tf	f	-	f	Quartz	
485	f	F	f	Tf	-	-	-	-	-	Tf	-	f	f	tf	f	f	Si-O-Mg <sup>VI</sup> position octaédrique	

TF: Pic de très forte intensité  
 Tf: Pic de très faible intensité  
 tf: Pic de très très faible intensité

F: Pic de forte intensité  
 f: Pic de faible intensité

### II.3.1- Résultats et discussion

L'acidité des supports bruts ainsi que des catalyseurs est dosée, en suspension dans le benzène, par adjonction de n-butylamine en présence d'un indicateur coloré (annexe II). Elle est exprimée en milliéquivalent de proton ( $H^+$ ) par gramme de catalyseur.

Le dosage d'acidité de ces échantillons nous a permis d'accéder aux résultats illustrés dans les tableaux II.5 et II.6 suivants:

Tableau II.5: Acidité des supports

Support	Acidité $I_a$ [meq $H^+$ /g catalyseur]
Bentonite	0,180
Kieselguhr	0,250
SM1	0,980
SM2	1,965

#### Commentaire

L'acidité est très différente d'un support à l'autre, elle est dix fois plus importante pour le support SM2 que pour la bentonite pure.

Tableau II.6: Acidité des catalyseurs préparés

Catalyseurs	$I_a$ [meq $H^+$ /g cat]	$SiO_2/Al_2O_3$
$K_B^T$	1,225	3,69
$K_B^A$	1,350	3,87
$K_B^{Cu}$	1,930	3,88
$K_B^{Ni}$	2,412	3,98
$K_{SM1}^T$	3,010	4,51
$K_{SM1}^A$	3,340	4,82
$K_{SM1}^{Cu}$	3,790	5,08
$K_{SM1}^{Ni}$	4,680	5,51
$K_{SM2}^T$	5,298	8,64
$K_{SM2}^A$	7,134	9,09
$K_{SM2}^{Ni}$	7,032	9,19
$K_{SM2}^{Cu}$	6,284	8,81

Vu l'intérêt particulier d'étudier la relation entre le support exprimé en taux silice/alumine et l'acidité des catalyseurs, nous avons été amenés à porter sur la figure II.2 la variation de l'acidité en fonction du taux silice/alumine.

Commentaire

En effet, on observe sur la figure II.2 que l'acidité croît fortement sous l'effet de l'adjonction des premières quantités d'alumine ( $Al_2O_3$ ), au delà, il n'est pas possible d'expliquer ce qui se passe, le taux  $SiO_2/Al_2O_3$  paraît augmenter.

Les résultats obtenus permettent, de corréler l'acidité de surface à la nature du support: On voit très clairement que l'acidité des

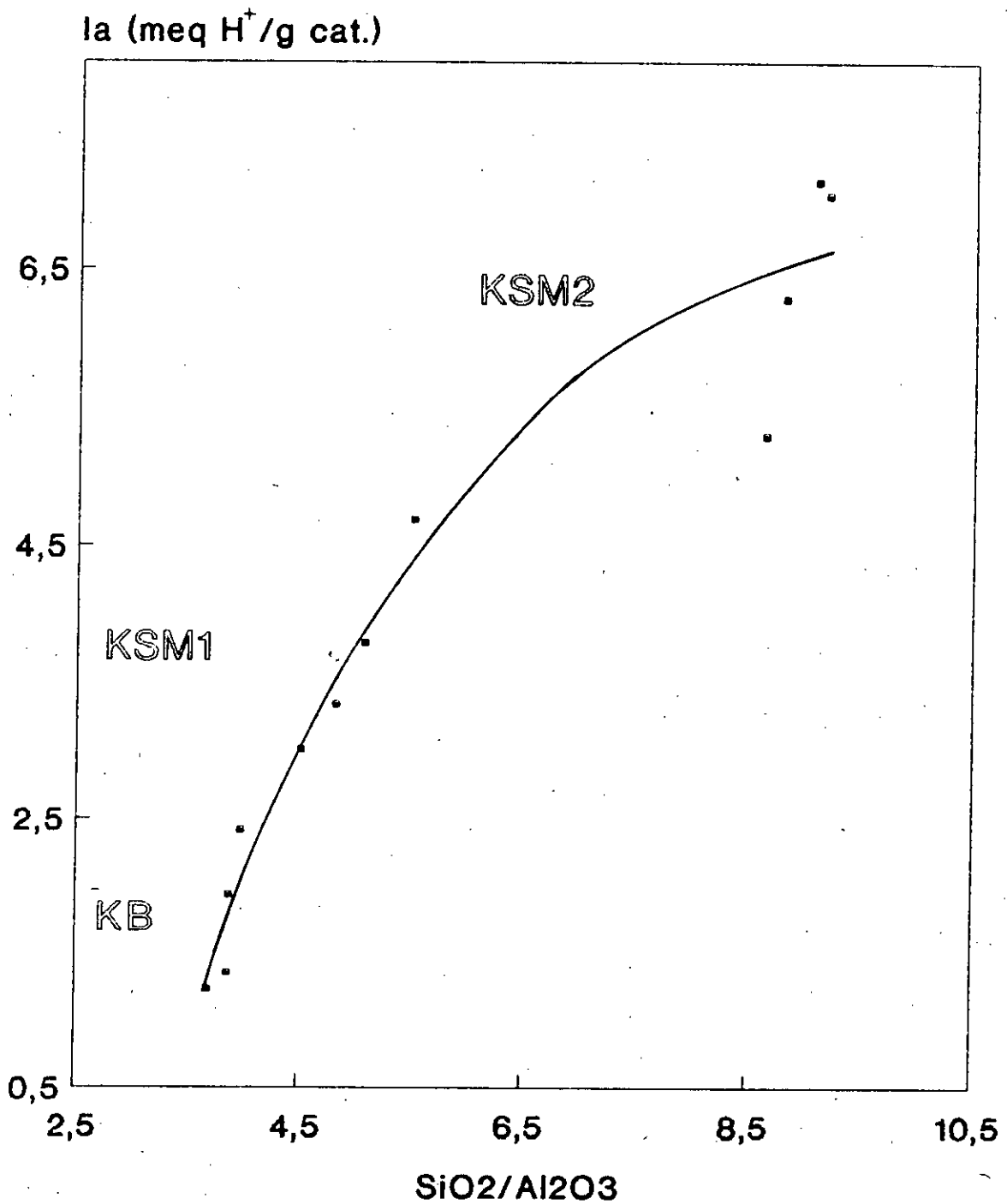
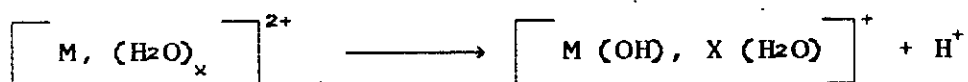


Fig.II.2 :Influence de la composition du support sur l'acidité des catalyseurs

catalyseurs croît dans le même ordre que celui des supports avec quelques différences selon le traitement subi par chacun d'entre eux.

La plus grande acidité est enregistré pour le catalyseur  $K_{SM2}^A$  n'ayant subi qu'un traitement à l'acide, vient ensuite le catalyseur  $K_{SM2}^{Ni}$  dont l'acidité est légèrement supérieure à celle enregistrée pour le catalyseur  $K_{SM2}^{Cu}$  qui est probablement dû au fait que le cation  $[Cu(H_2O)_3]^{2+}$  est moins adsorbé que  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ .

Nous constatons que ce sont les catalyseurs préparés à base de SM2 traités à l'acide et imprégnés par les métaux qui donnent les plus grandes acidités. Ceci serait vraisemblablement dû au remplacement des ions monovalents\* ( $Na^+$ ) par des ions divalents ( $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), les cations ainsi insérés peuvent libérer par la suite des protons  $H^+$  par le biais de la réaction suivante:



#### II.4- Etude des catalyseurs par diffraction des RX

Nous avons utilisé la méthode de diffraction des Rayons X pour l'identification des phases définies présentes dans nos solides. Cette étude a été effectuée selon la méthode des poudres en utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  de cuivre ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ).

Les échantillons sont contenus dans un porte échantillon situé au centre d'un goniomètre associé à un compteur. Les diagrammes de poudres ont été enregistrés sur les échantillons après calcination, en explorant un domaine angulaire compris entre 20 et 80 degrés ( $2\theta$ ).

### II.4.1- Résultats et discussions

Les spectres RX de nos différents échantillons sont donnés sur les figures de II.3 à II.6.

L'examen des diffractogrammes des catalyseurs préparés a conduit aux résultats de l'analyse radiocristallographique des poudres au tableau II.7.

Tableau II.7: Analyse radiocristallographique des catalyseurs préparés

Catalyseurs	Minéraux argileux				Minéraux non argileux	
	Montmorillonite		Illite		Quartz	
	d[ Å]	I[ counts]	d[ Å]	I[ counts]	d[ Å]	I[ counts]
K <sub>klca</sub> <sup>T</sup>	-	-			4,26	265
					3,45	500
					2,46	160
					2,28	260
K <sub>B</sub> <sup>T</sup>	10,01	175			4,27	315
	4,48	295			3,35	> 10 <sup>a</sup>
K <sub>B</sub> <sup>A</sup>	14,58	135			4,27	380
	4,48	370			3,35	> 10 <sup>a</sup>
K <sub>B</sub> <sup>Ni</sup>	14,76	125	10,02	125	4,27	330
	4,48	380			3,35	> 10 <sup>a</sup>
K <sub>B</sub> <sup>Cu</sup>	14,63	125			4,27	540
	4,48	380			3,35	> 10 <sup>a</sup>
K <sub>SM1</sub> <sup>T</sup>	14,70	320			4,27	365
	4,48	400			3,35	> 10 <sup>a</sup>
K <sub>SM1</sub> <sup>A</sup>	14,71	190	10,00	110	4,27	340
	4,48	330			3,35	> 10 <sup>a</sup>
K <sub>SM1</sub> <sup>Ni</sup>	9,94	135			4,27	330
					3,35	750
K <sub>SM1</sub> <sup>Cu</sup>	9,90	182			4,27	335
					3,35	740
K <sub>SM2</sub> <sup>T</sup>	15,53	340			4,27	370
	4,47	360			3,35	> 10 <sup>a</sup>
K <sub>SM2</sub> <sup>A</sup>	15,01	145			4,27	345
	4,47	355			3,35	> 10 <sup>a</sup>
K <sub>SM2</sub> <sup>Ni</sup>	15,45	400	10,02	125	4,27	380
	4,47	350			3,35	> 10 <sup>a</sup>
K <sub>SM2</sub> <sup>Cu</sup>	15,40	375	10,02	125	4,27	380
	4,47	330			3,35	> 10 <sup>a</sup>

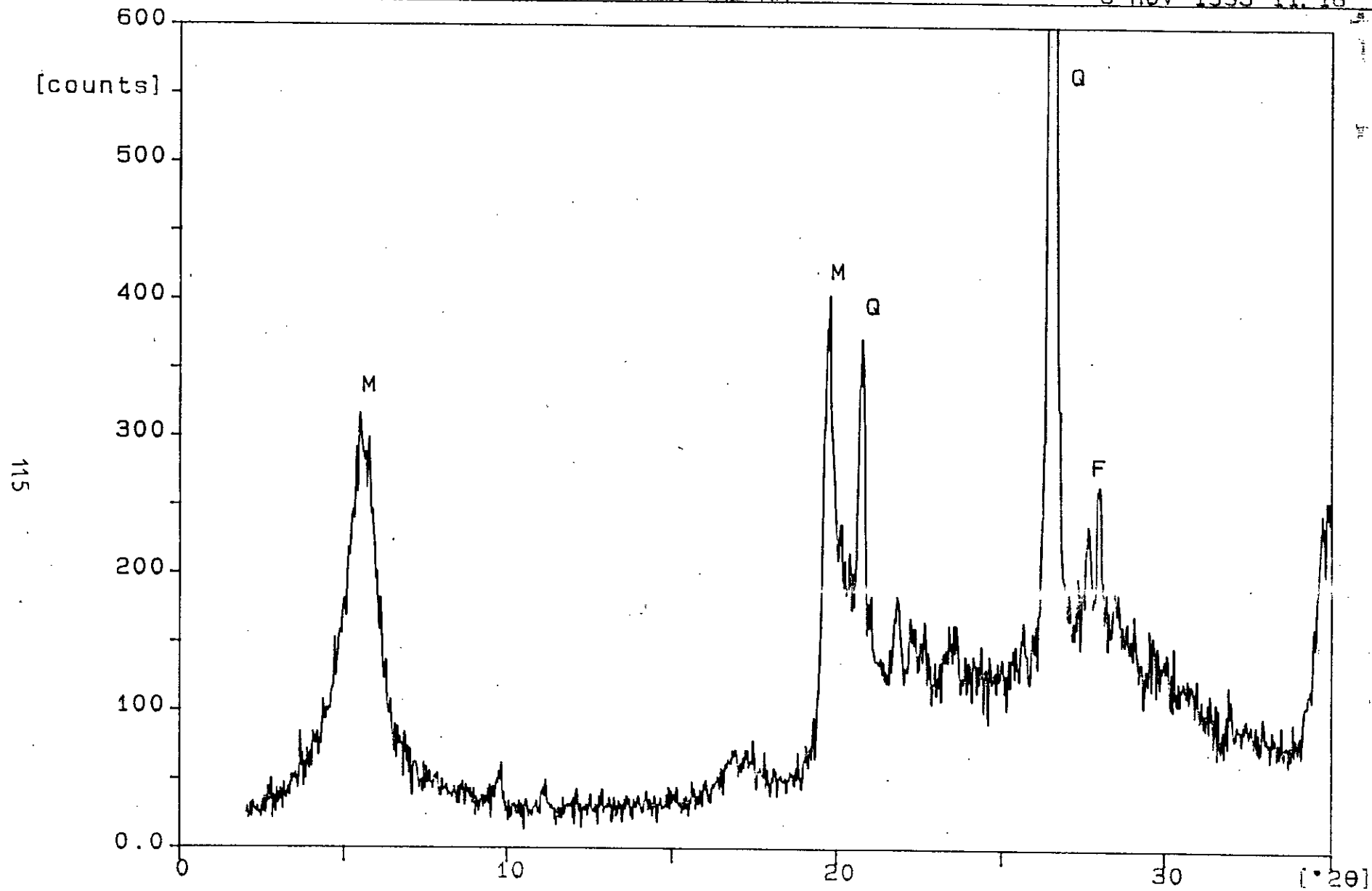
.../...



.../...

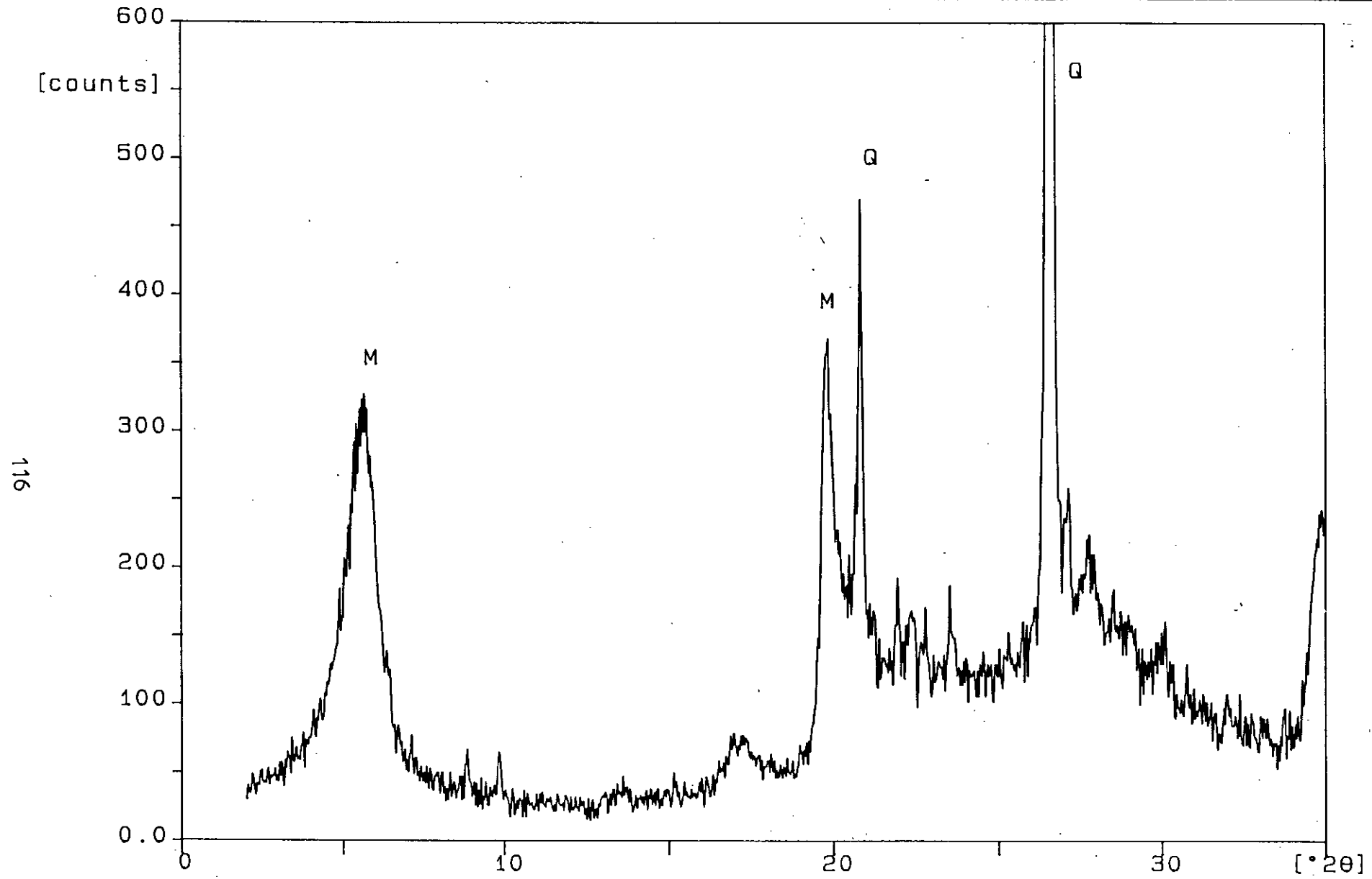
Suite tableau II.7: Analyse radiocristallographique des catalyseurs préparés

Catalyseurs	Minéraux non argileux					
	Feldspath		Dolomite		Calcite	
	d[ Å]	I[ counts]	d[ Å]	I[ counts]	d[ Å]	I[ counts]
$K_{kies}^T$			2,91	440	3,86	290
			2,69	110	3,03	890
			2,41	125	2,82	165
			2,20	140	2,49	220
			2,09	215	2,28	260
					2,09	215
					1,88	220
$K_B^T$	3,21	255	2,88	115	3,03	440
$K_B^A$	3,20	270				
$K_B^{NL}$	3,18	405	2,89	170		
$K_B^{Cu}$	3,18	255				
$K_{SM1}^T$	3,18	265				
$K_{SM1}^A$	3,21	260	2,89	249		
$K_{SM1}^{NL}$						
$K_{SM1}^{Cu}$						
$K_{SM2}^T$	3,21	260				
$K_{SM2}^A$	3,19	215				
$K_{SM2}^{NL}$	3,21	240	2,89	235		
$K_{SM2}^{Cu}$	3,21	320	2,89	210	3,03	> 10 <sup>3</sup>
	4,03	360				



BENTON12.RD

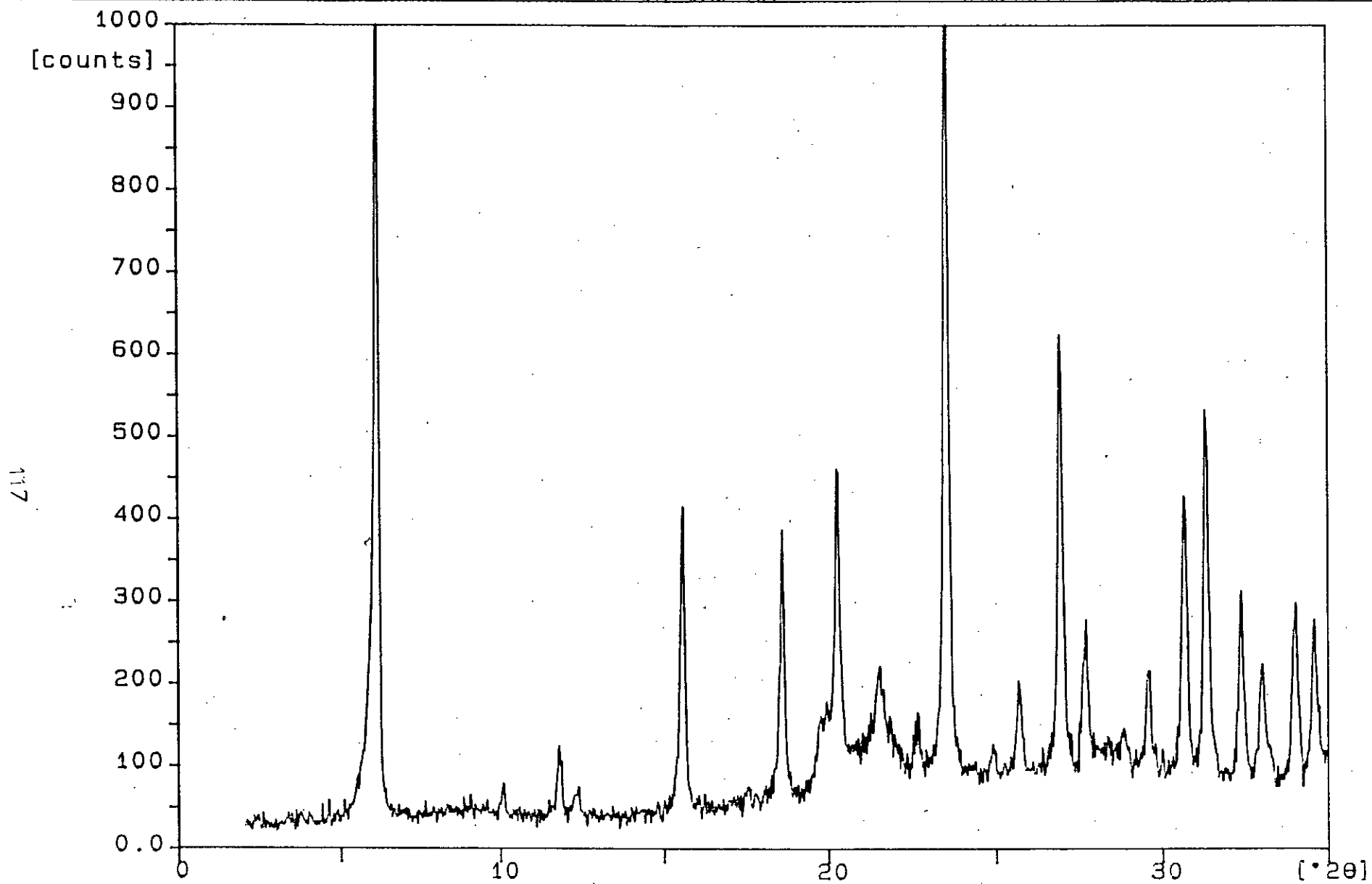
Fig II.3 : Diffractogramme RX du catalyseur KSM1T



116

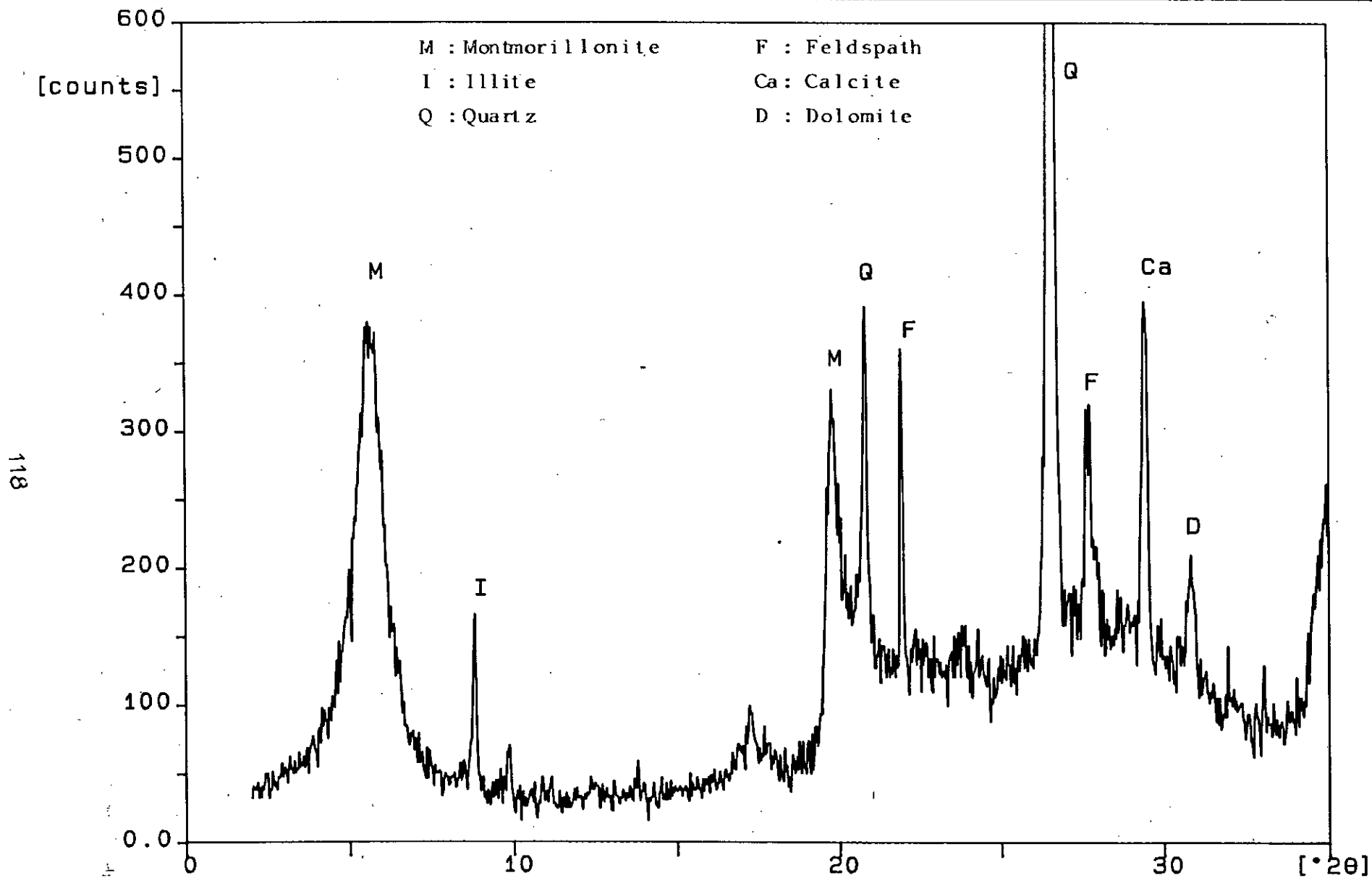
BENTON07.RD

Fig 11.4 : Diffractogramme RX du catalyseur KSM2A



BENTON11\_RD

Fig II.5 : Diffractogramme RX du catalyseur KSM2Ni



BENTON05.RD

Fig II.6 : Diffractogramme du catalyseur KSM2Cu

### Commentaire

L'analyse des diffractogrammes des catalyseurs préparés a conduit aux conclusions suivantes:

- \* Le catalyseur  $K_B^T$  présente une prédominance en montmorillonite. Les minéraux non argileux se composent essentiellement de quartz, de feldspath, de dolomite et de calcite.
- \* Lors du traitement acide (acide chlorhydrique), les raies caractéristiques des impuretés telles que les calcites disparaissent pour l'ensemble des catalyseurs.
- \* Le pic du quartz est présent dans tous les diffractogrammes, le  $SiO_2$  n'est donc pas détruit par l'acide chlorhydrique.

### Conclusion

Cette étude confirme le caractère argileux de la bentonite et siliceux du kieselguhr ainsi que les effets du traitement acide. De plus, il ressort que les catalyseurs à base de SM2 (30 % bentonite avec 70 % kieselguhr) sont bien cristallisés, ils présentent des raies très intenses et de faible largeur.

Par contre, les catalyseurs à base de bentonite seule présentent des spectres de raies larges caractérisant une phase amorphe.

### II.5- Mesure de la texture des catalyseurs par la méthode B.E.T.

La méthode utilisée est celle décrite par BRUNAUER - EMMET et TELLER (B.E.T.). Après un dégazage destiné à éliminer les molécules déjà absorbées sur la surface du catalyseur, nous envoyons à pression atmosphérique sur l'échantillon, un flux gazeux constitué d'azote utilisé comme absorbat.

Les molécules d'azote absorbées sont donc continuellement échangées avec celles de la phase gazeuse.

### II.5.1- Résultats et discussions

L'adsorption de l'azote sur les supports utilisés et les différents catalyseurs a mené aux résultats donnés par le tableau II.8 suivant:

**Tableau II.8:** Adsorption de l'azote sur les échantillons considérés à sa température de liquéfaction  $T = 77 \text{ K}$

Echantillons	$V[\text{cm}^3/\text{g}]$ T.P.N	$P/P_s$	Echantillons	$V[\text{cm}^3/\text{g}]$ T.P.N	$P/P_s$
$K_{\text{NiO}}$	9,538	0,052	$K_{\text{SM1}}^T$	11,443	0,018
	11,712	0,121		13,999	0,073
	14,039	0,171		14,707	0,123
	14,455	0,202		16,259	0,167
	15,235	0,238		16,845	0,206
$K_B$	5,980	0,032	$K_{\text{SM1}}^A$	18,820	0,092
	7,724	0,086		19,856	0,126
	7,638	0,120		20,005	0,158
	8,505	0,164		21,249	0,188
	9,059	0,201		22,132	0,217
$K_{\text{NiO}}^T$	8,306	0,042	$K_{\text{SM1}}^{\text{Cu}}$	14,750	0,036
	12,864	0,088		17,026	0,085
	13,966	0,141		17,562	0,127
	16,253	0,180		18,769	0,166
	16,015	0,226		19,952	0,201

.../...

.../...

Suite du tableau II.9:

Echantillons	V[ cm <sup>3</sup> /g] T.P.N	P/P <sub>0</sub>	Echantillons	V[ cm <sup>3</sup> /g] T.P.N	P/P <sub>0</sub>
K <sub>B</sub> <sup>T</sup>	6,912	0,035	K <sub>SM1</sub> <sup>Ni</sup>	19,529	0,037
	8,793	0,084		22,779	0,086
	10,107	0,127		23,112	0,128
	11,512	0,165		24,522	0,167
	12,015	0,200		25,834	0,201
K <sub>B</sub> <sup>A</sup>	7,396	0,025	K <sub>SM2</sub> <sup>T</sup>	9,337	0,018
	11,764	0,080		17,961	0,069
	13,982	0,129		20,421	0,117
	14,739	0,173		23,122	0,160
	16,001	0,212		24,953	0,199
K <sub>B</sub> <sup>Cu</sup>	6,361	0,036	K <sub>SM2</sub> <sup>Ni</sup>	16,972	0,026
	9,384	0,084		31,219	0,074
	10,906	0,128		39,684	0,117
	12,124	0,166		44,573	0,156
	13,189	0,200		49,091	0,191
K <sub>B</sub> <sup>Ni</sup>	6,692	0,036	K <sub>SM2</sub> <sup>A</sup>	27,655	0,075
	12,876	0,091		33,699	0,112
	16,446	0,139		37,837	0,147
	16,614	0,182		41,703	0,179
	18,273	0,219		44,092	0,211
			K <sub>SM2</sub> <sup>Cu</sup>	10,202	0,016
				23,791	0,069
				29,036	0,119
				32,682	0,163
				36,824	0,203

Les isothermes d'adsorption  $V = f(P/P_0)$  pour les différents échantillons sont représentés par les figures II.7 à II.10 qui suivent.



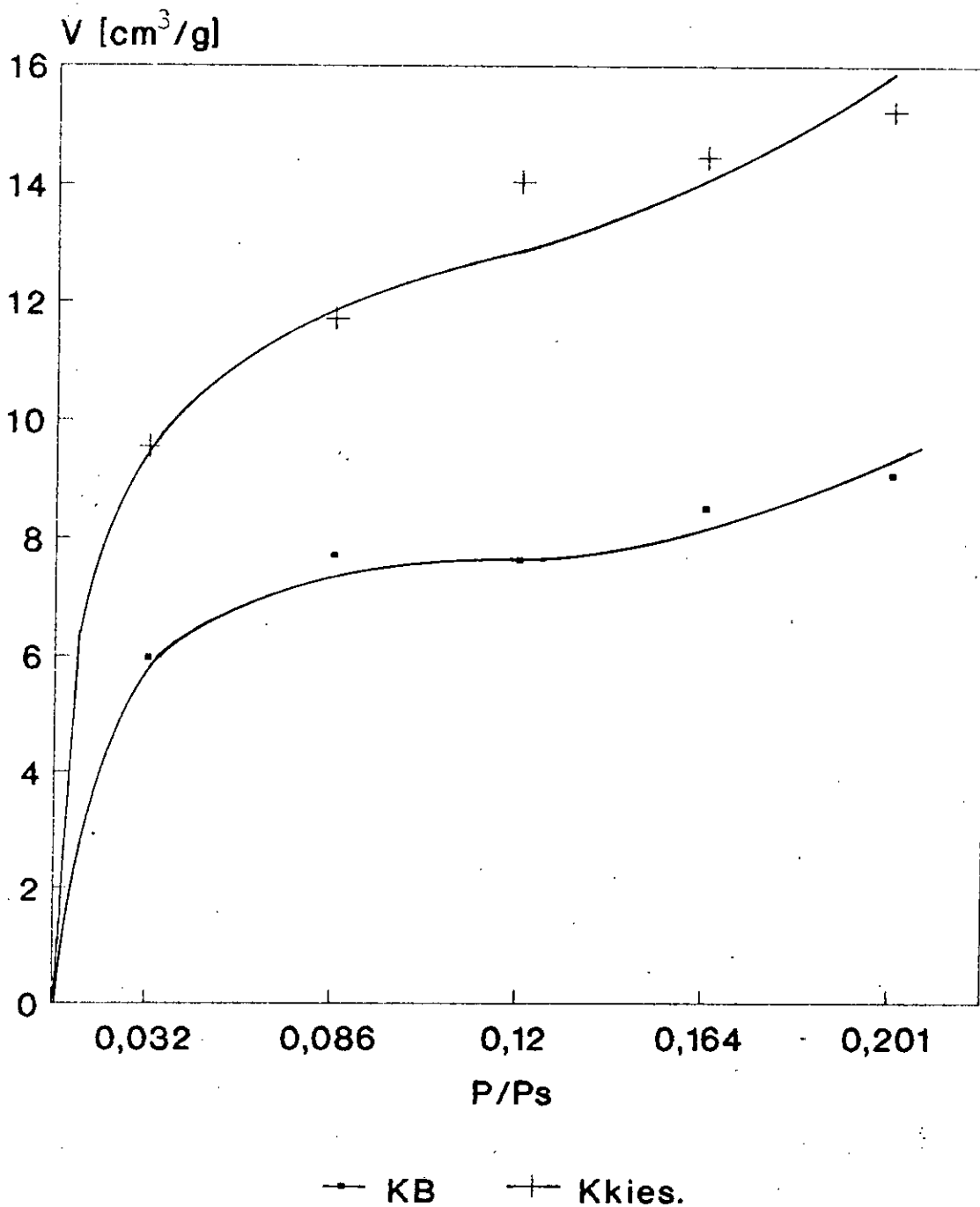


Fig.II.7 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite et le kieselguhr bruts

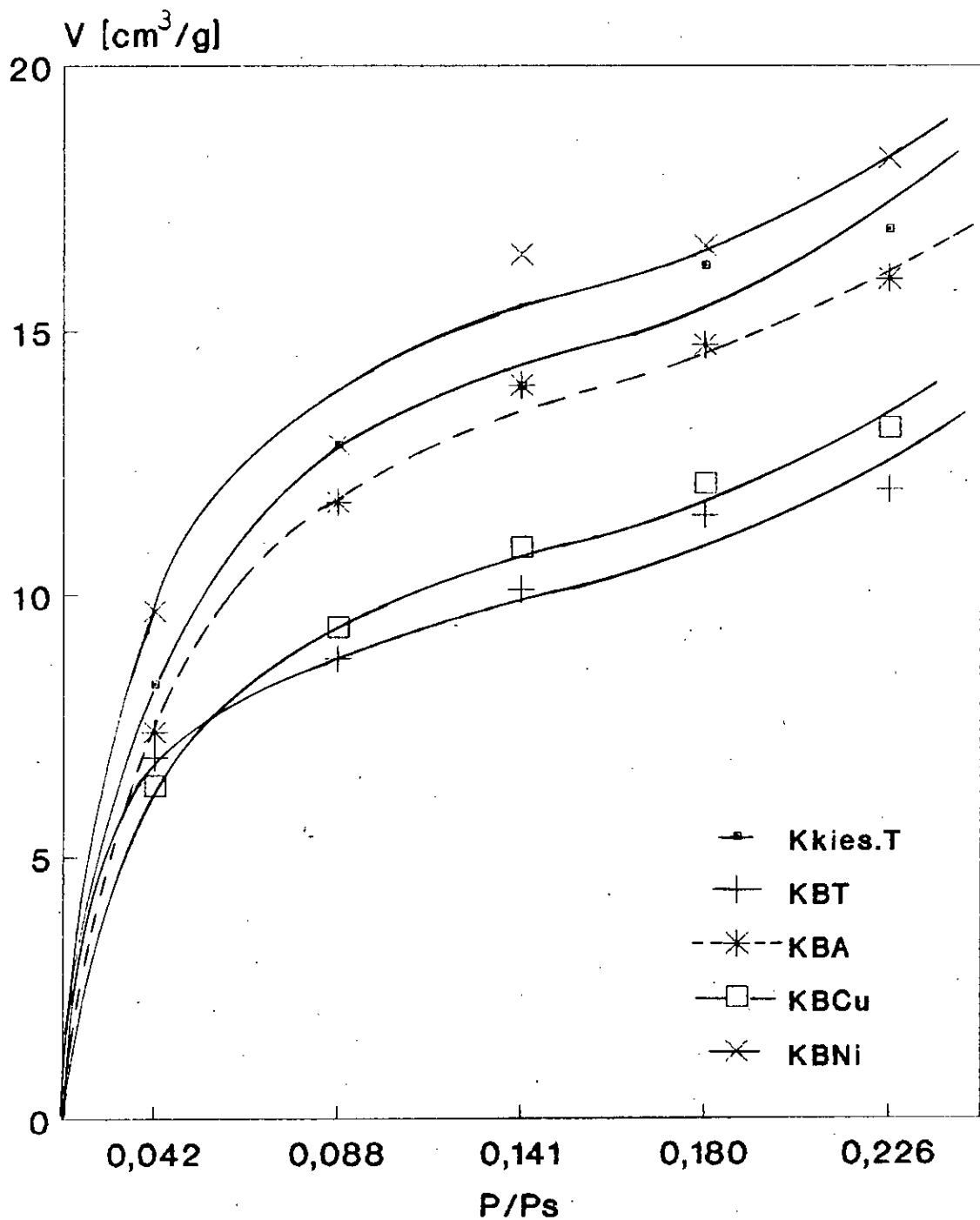


Fig.II.8: Isothermes d'adsorption de l'azote sur les catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr.

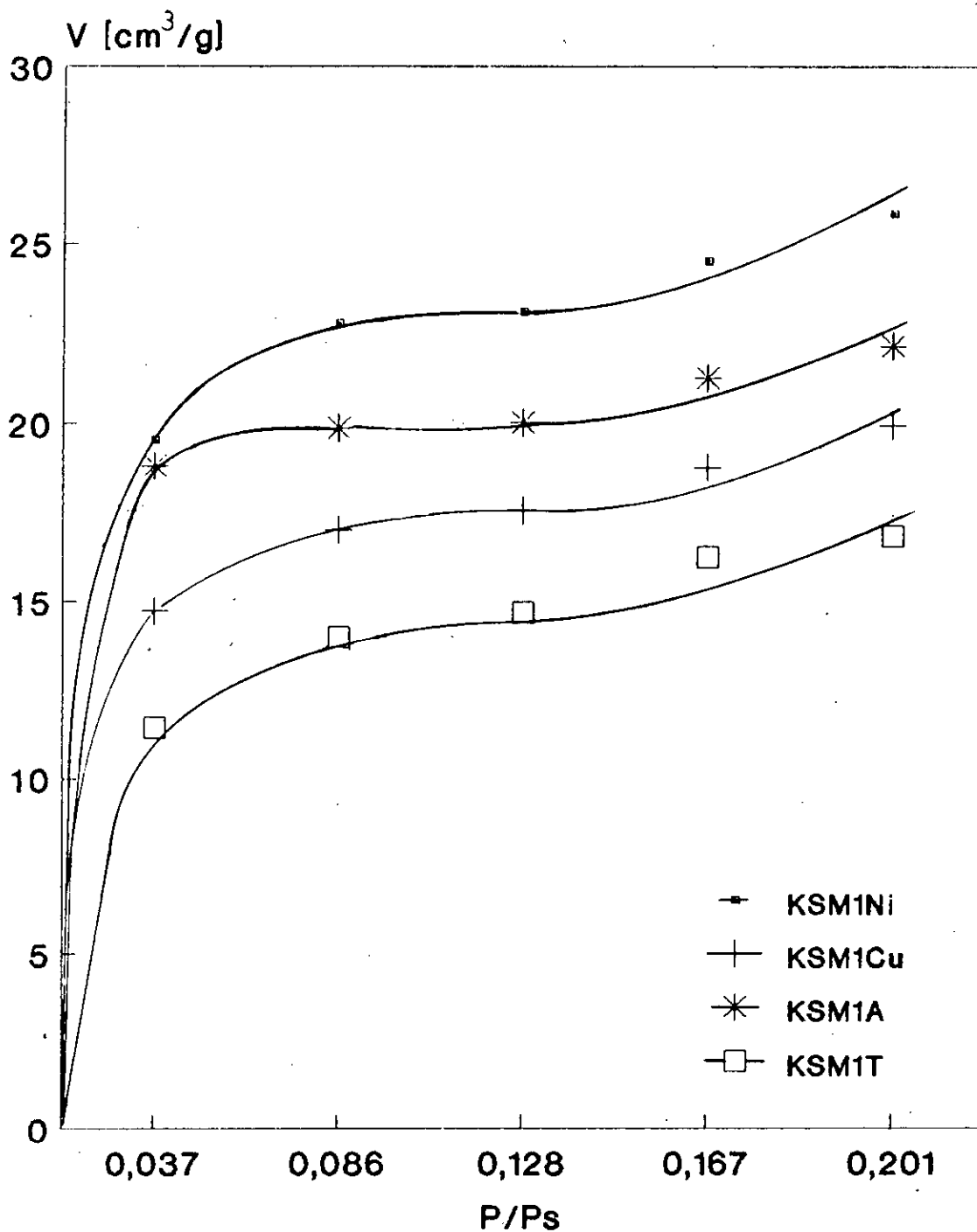


Fig.II.9: Isothermes d'adsorption de l'azote sur les catalyseurs à base de SM1

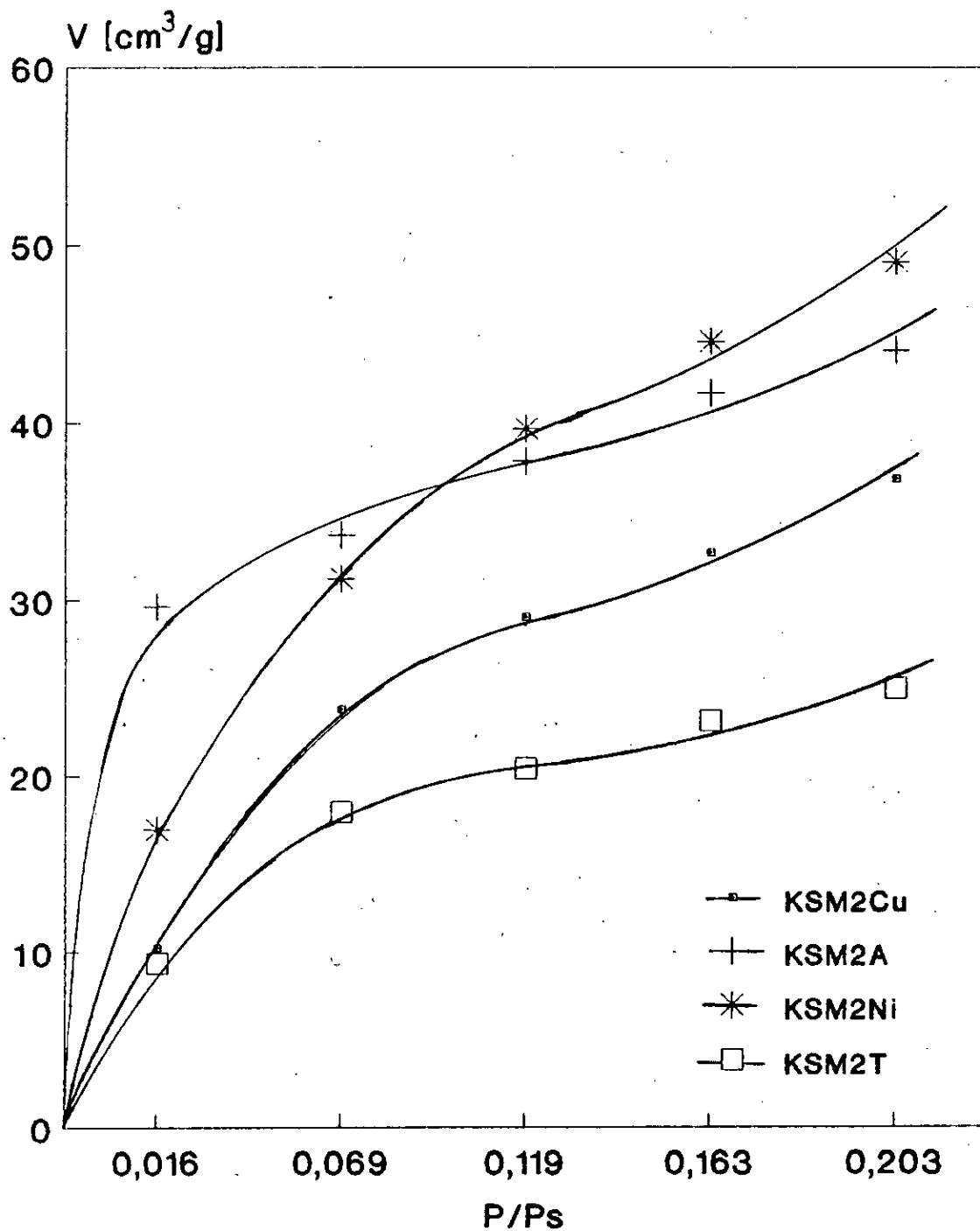


Fig.II.10: Isothermes d'adsorption de l'azote sur les catalyseurs à base de SM2

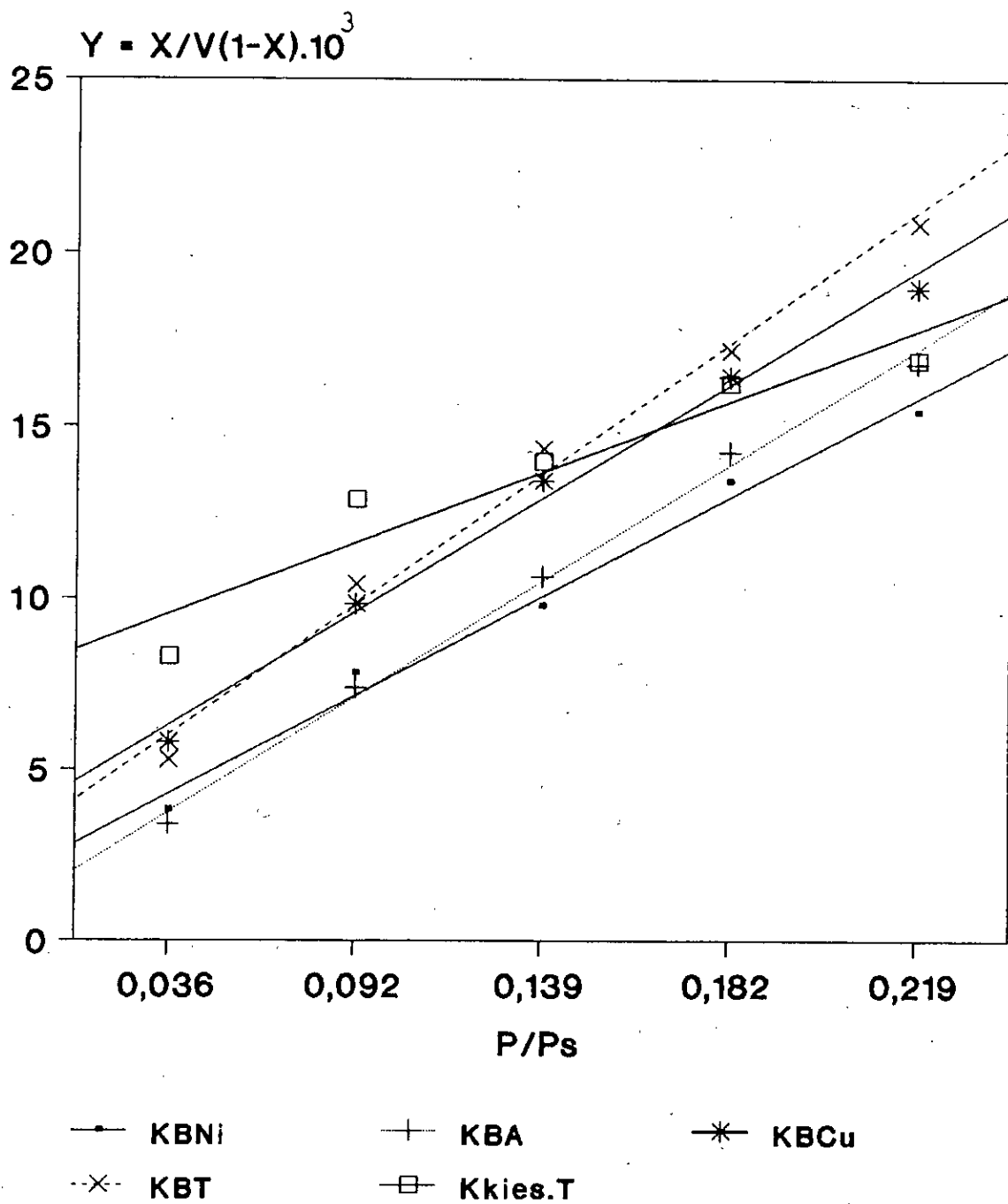
### Commentaire

Les différents types d'isothermes répondent à la classification de B.E.T. auxquels appartiennent à l'isotherme de type II.

A partir des valeurs exposées dans le tableau II.8, on a pu tracer les droites  $X/V(1 - X) = f(X)$ , où  $X = P/P_0$  schématisées par les figures II.11 à II.13, afin de déterminer les surfaces spécifiques des supports utilisés ainsi que des catalyseurs élaborés.

Les hypothèses faites pour le calcul du volume adsorbé correspondent à la formation d'une monocouche sont données dans la théorie de B.E.T.

La mesure des aires spécifiques, de la bentonite, du kieselguhr ainsi que des catalyseurs, par la méthode B.E.T. a conduit aux résultats indiqués dans le tableau II.9.



**Fig.II.11 , Droites B.E.T des catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr**

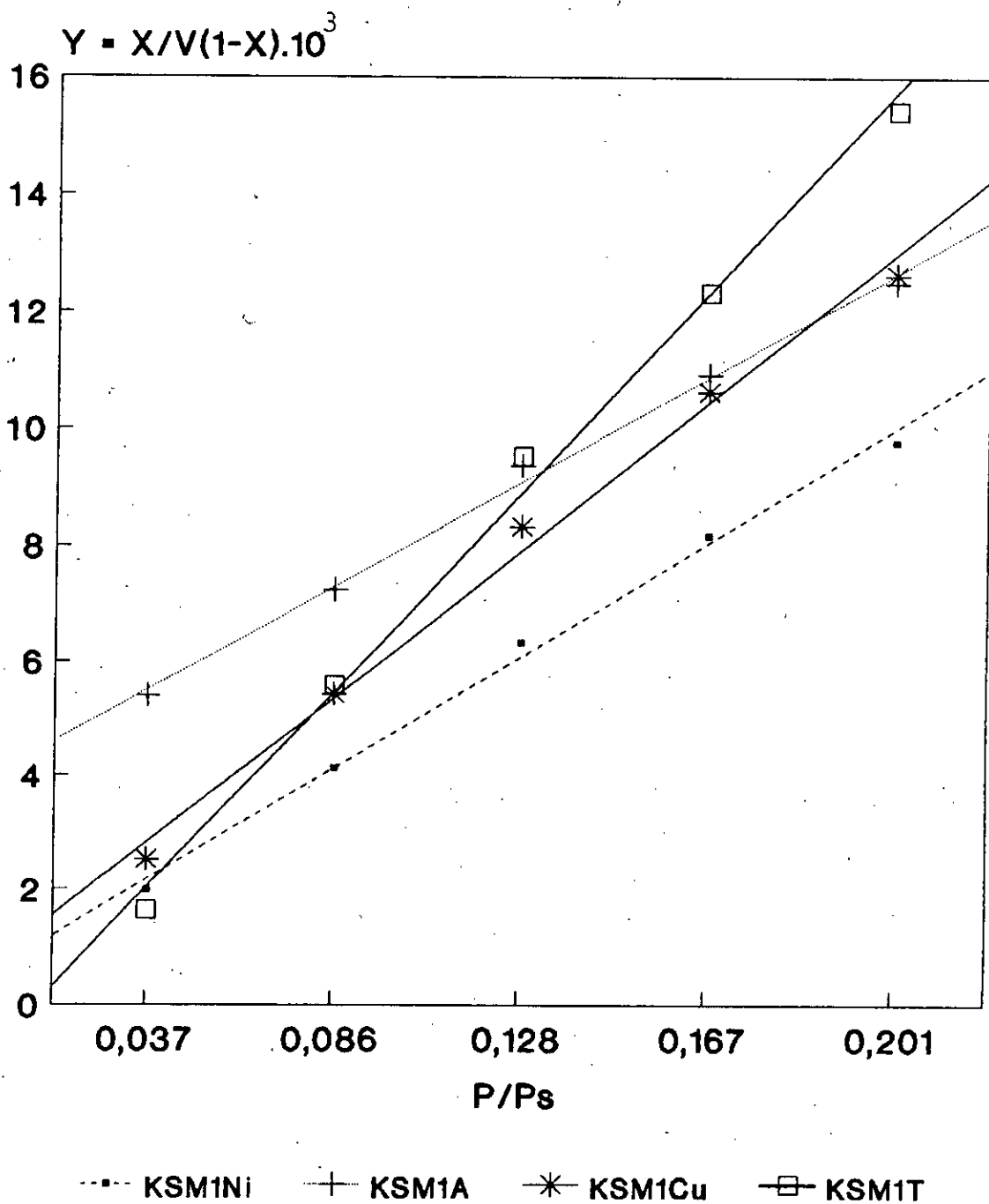


Fig.II. 12: Droites B.E.T des catalyseurs à base de SM1

$$Y = X/V(1-X).10^3$$

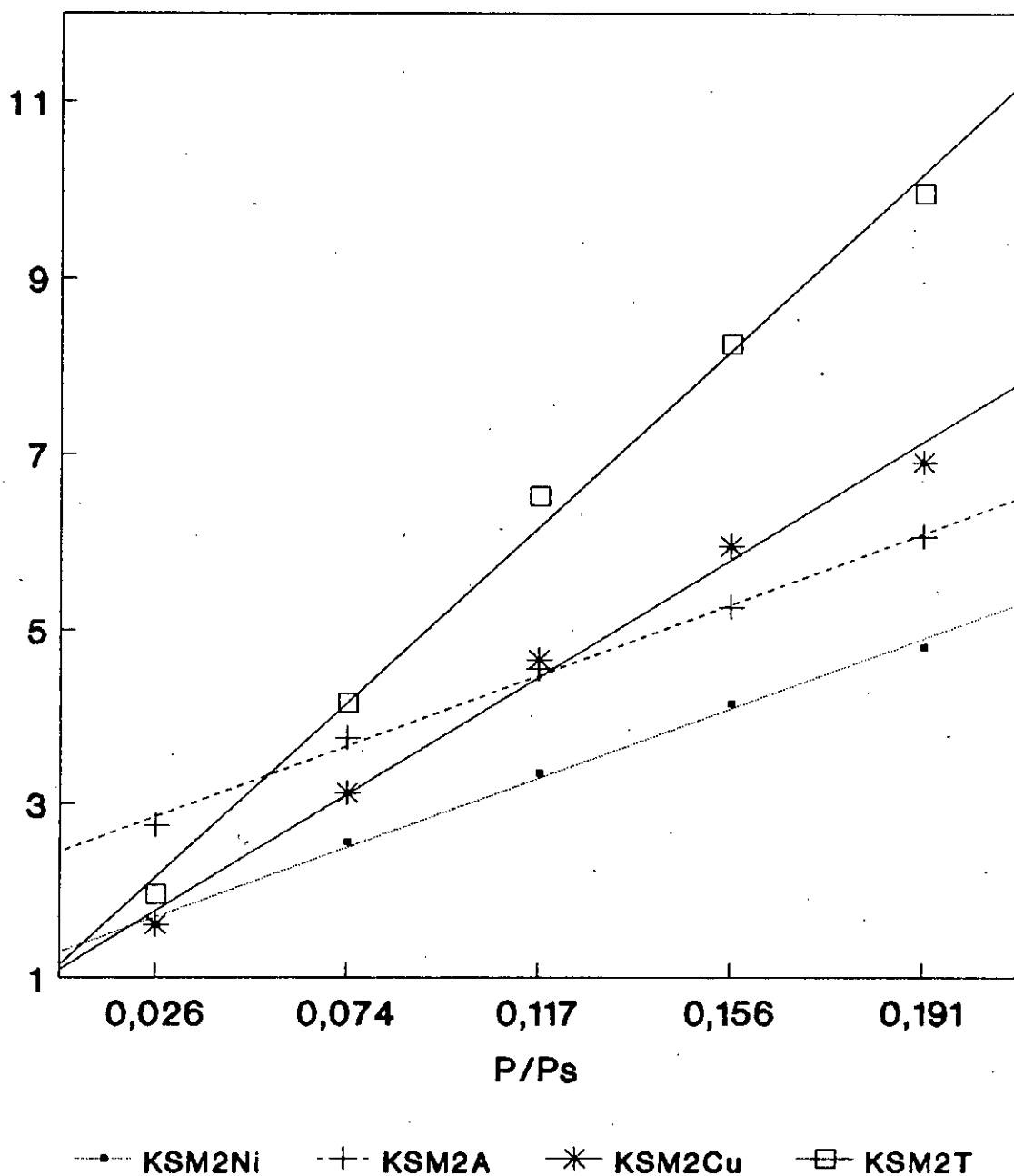


Fig.II.13: Droites B.E.T des catalyseurs à base de SM2



**Tableau II.9: Détermination des surfaces spécifiques**

Echantillons	$V_m$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	Surfaces spécifiques [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
$K_B$	7,48	32,6
$K_{kies}$	12,85	56,0
$K_B^T$	10,39	45,3
$K_B^A$	13,52	58,9
$K_B^{NL}$	15,21	66,3
$K_B^{Cu}$	12,02	52,4
$K_{SM1}^T$	13,56	59,1
$K_{SM1}^A$	17,42	75,9
$K_{SM1}^{NL}$	21,34	93,0
$K_{SM1}^{Cu}$	16,55	72,1
$K_{SM2}^T$	21,62	94,2
$K_{SM2}^A$	42,31	184,4
$K_{SM2}^{NL}$	47,45	206,8
$K_{SM2}^{Cu}$	33,04	144,0
$K_{kies}^T$	14,02	61,1

Commentaire

Ce résultat montre que lors des différents traitements que l'on a fait subir aux supports on passe de 32,6 à 206,8  $\text{m}^2/\text{g}$ , ce qui constitue un très bon résultat.

L'activation par échange ionique avec les sels précurseurs fait augmenter la surface du fait que les cations  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  occupent les espaces interfoliaires, formant ainsi des piliers, ces derniers seront détruits pour ne garder que les cations métalliques dans le réseau après traitement thermique

(calcination) et élimination de l'eau de constitution. La différence enregistrée entre un échange ionique avec le précurseur du nickel et celui du cuivre est due probablement au fait que le nickel s'échange mieux.

L'activation acide à froid nous donne une surface spécifique assez importante. En effet, ce type d'activation permet de "désengorger" certains pores obturés par des impuretés tels que la calcite et le quartz sans modifier la structure de l'échantillon.

### Conclusion

La méthode de mesure des aires spécifiques a permis de montrer que l'échange d'ions a entraîné une augmentation de la surface spécifique. La proportionnalité quasilineaire qui existe entre le taux de substitution des ions  $Ni^{2+}$  et l'acidité globale se traduit, par l'existence d'une autre proportionnalité entre cette acidité et la composition du support exprimée en taux silice / alumine, comme le montre la figure II.14.

### \* Détermination du volume microporeux

Pour mettre en évidence la présence d'une microporosité, nous nous sommes proposés de situer sur le diagramme de la méthode "t" des points de quelques isothermes d'adsorption.

Les valeurs de l'épaisseur "t" de la couche adsorbée pour l'ensemble des catalyseurs, calculée au moyen de l'équation proposée par HALSEY [ 61 ] , sont regroupées dans le tableau II.10.

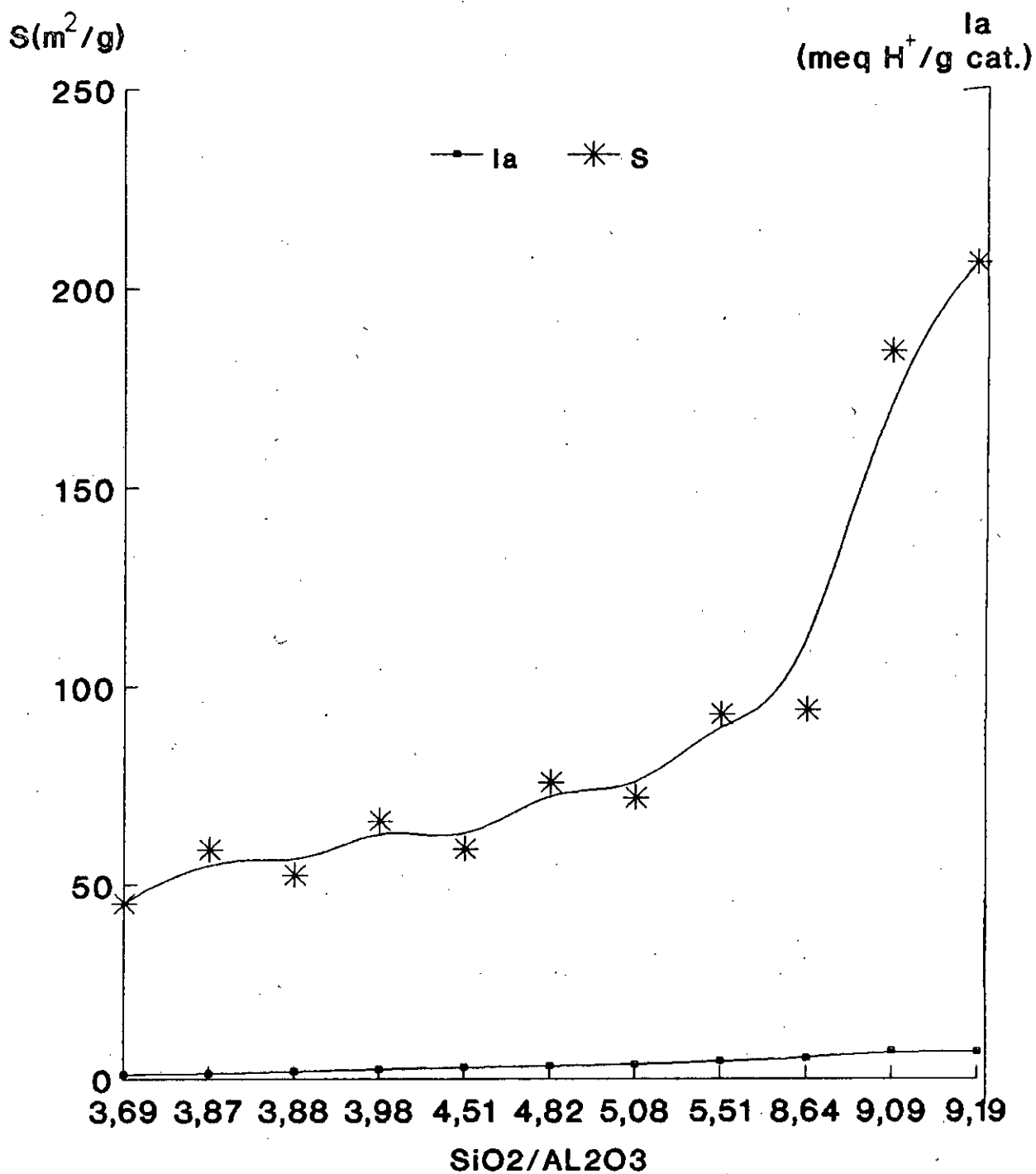


Fig.II.14: Influence du support sur l'acidité et la surface spécifiques des catalyseurs élaborés

Tableau II.10: Epaisseur "t" des catalyseurs préparés

Catalyseurs	V[ cm <sup>3</sup> /g] T.P.N	t [ A°]	Catalyseurs	V[ cm <sup>3</sup> /g] T.P.N	t [ A°]
K <sub>B</sub> <sup>Ni</sup>	9,692	3,07	K <sub>SM1</sub> <sup>Cu</sup>	14,750	3,07
	12,876	3,61		17,026	3,56
	16,446	3,96		17,562	3,88
	16,614	4,25		18,769	4,15
	18,273	4,50		19,952	4,37
K <sub>B</sub> <sup>A</sup>	17,396	2,92	K <sub>SM1</sub> <sup>T</sup>	11,443	2,80
	11,764	3,52		13,999	3,46
	13,982	3,89		14,707	3,85
	14,739	4,20		16,259	4,15
	16,001	4,45		16,845	4,41
K <sub>B</sub> <sup>Cu</sup>	6,361	3,07	K <sub>SM2</sub> <sup>Ni</sup>	16,972	2,94
	9,384	3,55		31,219	3,46
	10,906	3,88		39,684	3,81
	12,124	4,14		44,573	4,08
	13,189	4,37		49,091	4,31
K <sub>B</sub> <sup>T</sup>	6,912	3,07	K <sub>SM2</sub> <sup>A</sup>	29,655	3,47
	8,793	3,55		33,699	3,77
	10,107	3,88		37,837	4,02
	11,512	4,14		41,703	4,23
	12,015	4,37		44,092	4,44
K <sub>SM1</sub> <sup>Ni</sup>	19,529	3,09	K <sub>SM2</sub> <sup>Cu</sup>	10,202	2,77
	22,779	3,56		23,791	3,42
	23,112	3,88		29,036	3,82
	24,522	4,15		32,682	4,12
	25,834	4,38		36,824	4,39
K <sub>SM1</sub> <sup>A</sup>	18,820	3,62	K <sub>SM2</sub> <sup>T</sup>	9,337	2,80
	19,856	3,87		17,961	3,42
	20,005	4,09		20,421	3,81
	21,249	4,29		23,122	4,11
	22,132	4,48		24,953	4,36

Le tracé des diagrammes "t" pour l'ensemble des catalyseurs élaborés est présenté sur les figures II.15 à II.17.

### Commentaire

L'extrapolation de la zone linéaire II fournit un volume microporeux de l'ordre de  $3,90 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  qui est relativement très faible dans le cas du catalyseur  $K_{SM2}^{Ni}$ .

Alors que pour le catalyseur  $K_{SM1}^{Ni}$  imprégné par le nickel, le volume microporeux est nettement plus grand. Ceci prouve que la texture du support a un rôle important dans la distribution des pores.

Nous résumons par le tableau II.11 les valeurs des volumes microporeux calculés.

Tableau II.11: Volumes microporeux des échantillons déterminés par la méthode "t"

Catalyseurs	$K_B^{Ni}$	$K_B^A$	$K_B^{Cu}$	$K_B^T$	$K_{SM1}^{Ni}$	$K_{SM1}^A$	$K_{SM1}^{Cu}$	$K_{SM1}^T$	$K_{SM2}^{Ni}$	$K_{SM2}^A$
$V_{mp} \cdot 10^3$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	9,67	7,48	5,30	7,17	25,74	10,14	18,72	15,60	3,90	22,62

Catalyseurs	$K_{SM2}^{Cu}$	$K_{SM2}^T$
$V_{mp} \cdot 10^3$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	9,36	7,80

Par manque de points expérimentaux pour les valeurs de  $P/P_s$  lors de la désorption, nous ne pouvons déterminer la distribution des pores.

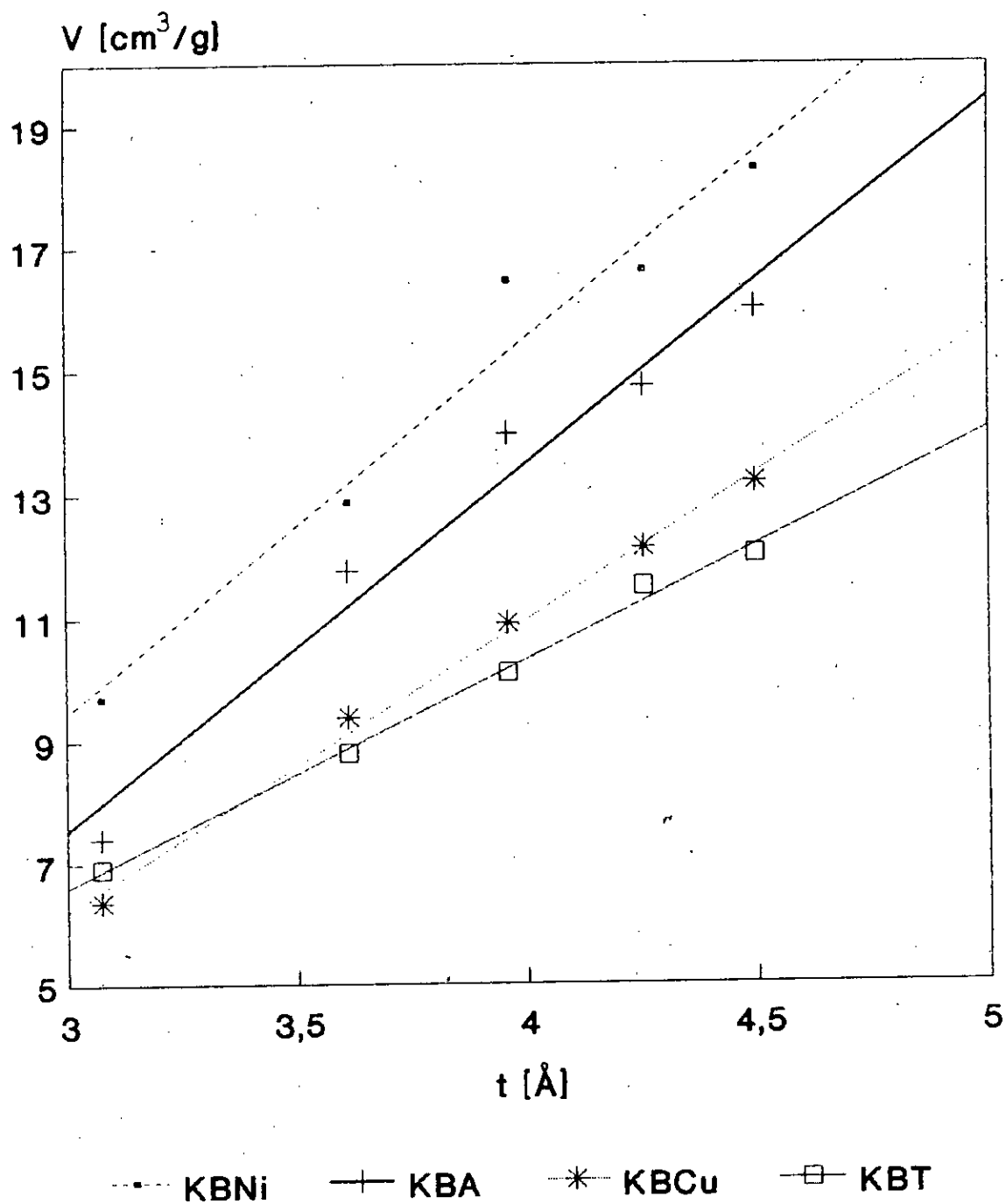


Fig.II.15: Diagrammes de la méthode "t" pour les catalyseurs à base de bentonite

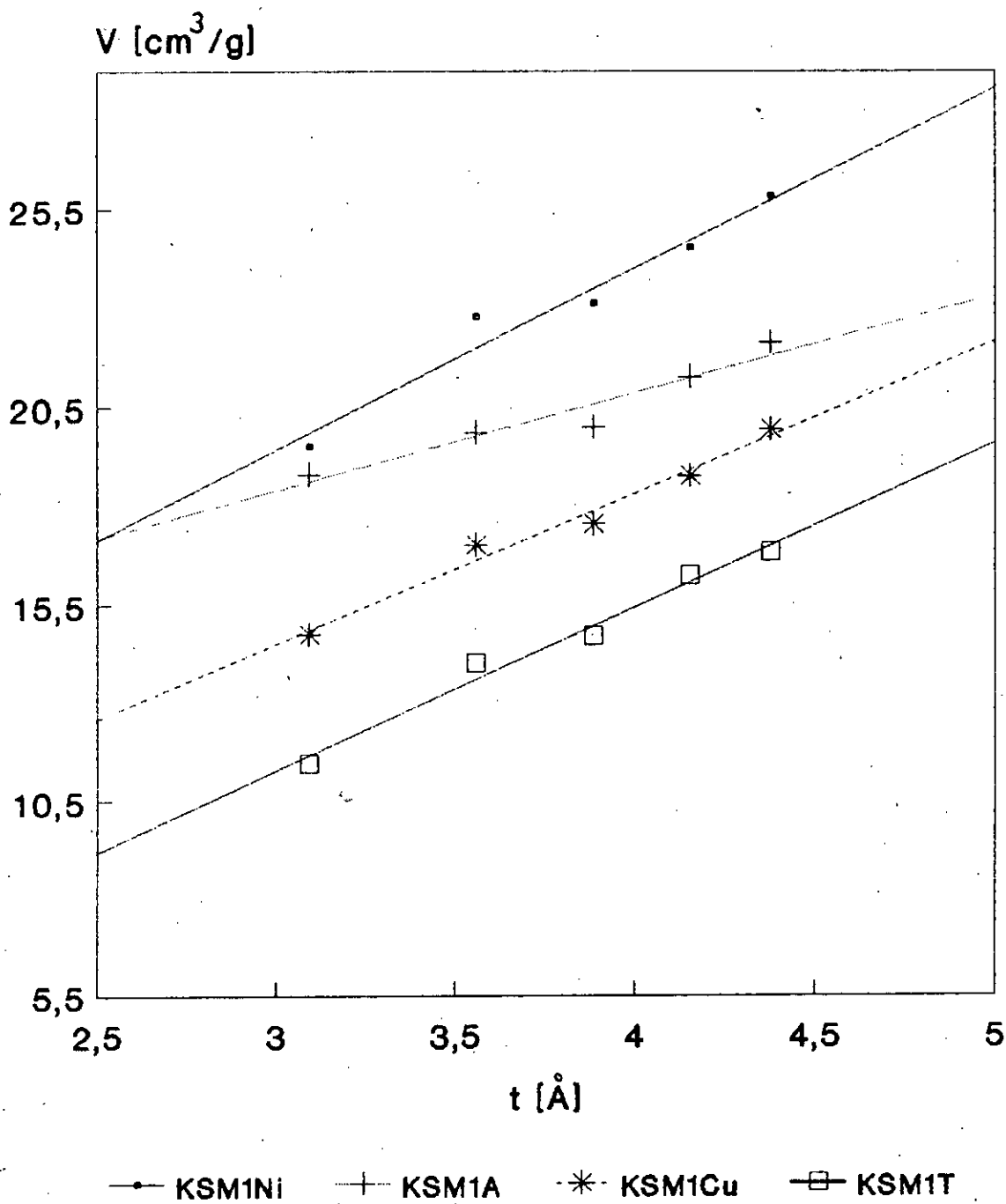


Fig.II.16: Diagrammes de la méthode "t" pour les catalyseurs à base de SM1

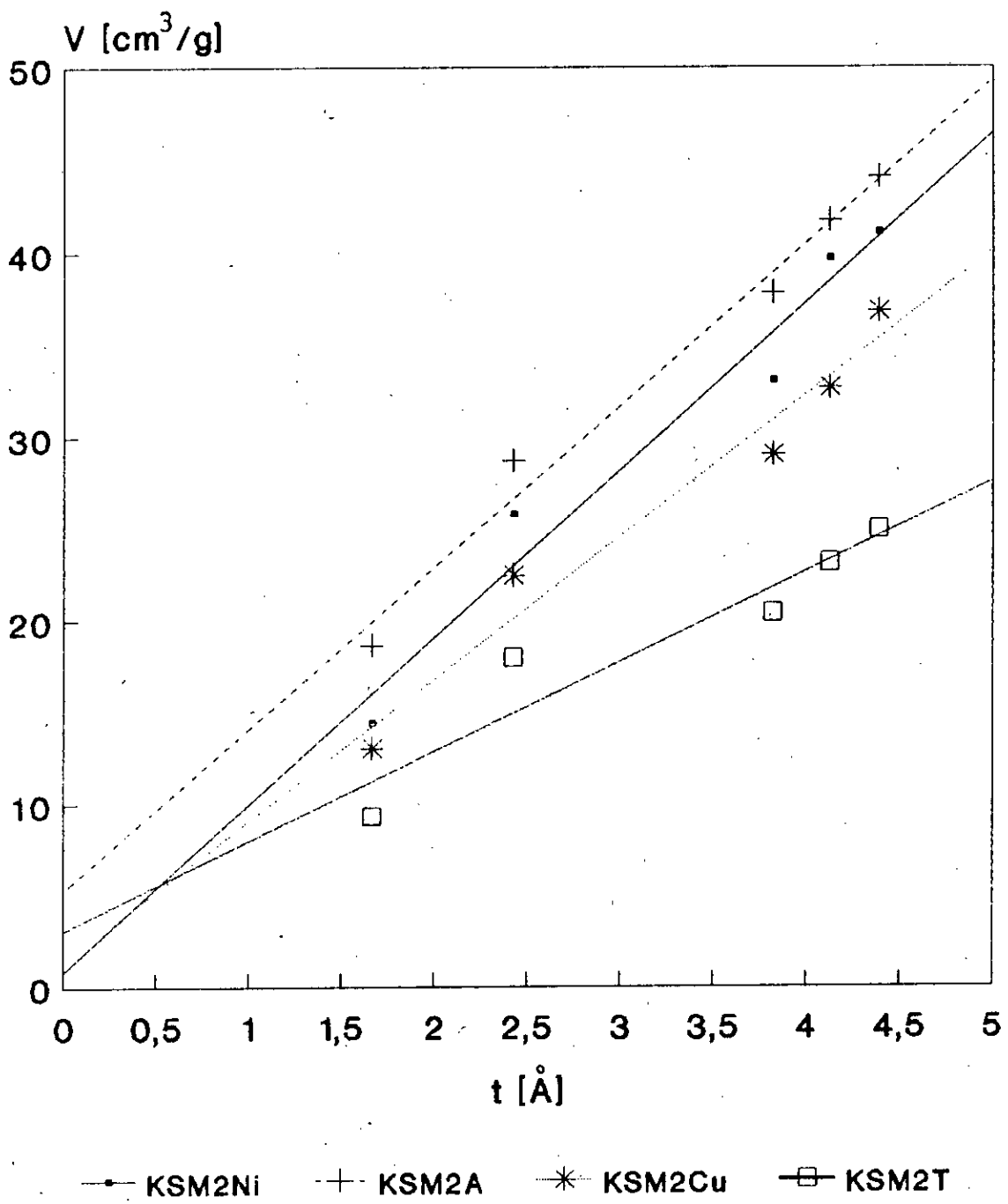


Fig.II.17: Diagrammes de la méthode "t" pour les catalyseurs à base de SM2



## CHAPITRE III

### ETUDE DES PERFORMANCES CATALYTIQUES

### III.1- Dispositif expérimental

Le montage que nous avons conçu et réalisé comprend trois parties principales (figure III.1):

1- Une section d'alimentation en liquide (réactif) est stocké dans un réservoir. Le liquide est introduit à l'aide d'une pompe doseuse en continu dans le réacteur.

2- Une section réactionnelle comportant un réacteur tubulaire en acier inoxydable de type isotherme, son volume interne est de  $250 \text{ cm}^3$  et son diamètre intérieur de 2,5 cm. Il est chauffé par deux résistances de puissance de 1000 watts chacune. Le chauffage est assuré par un four tubulaire atteignant de hautes températures, celles-ci sont mesurées par un thermocouple intégré.

3- Une section de séparation et de récupération des effluents liquides et gazeux.

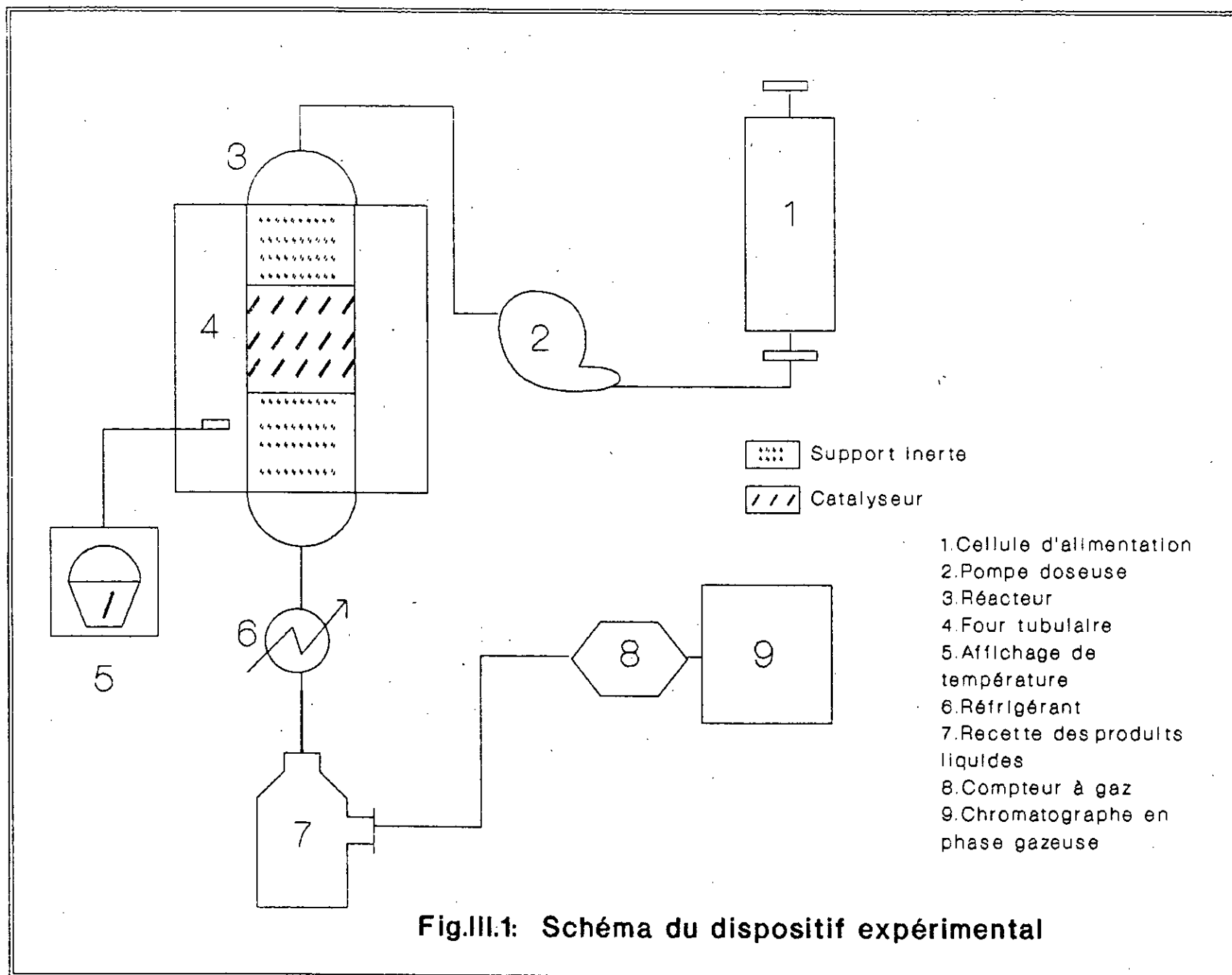
À la sortie du réacteur, les produits de réactions sont condensés à travers un condenseur tubulaire à eau puis récupérés dans un flacon. Les gaz sont piégés avec des effluents liquides, et analysés directement par chromatographie.

Les produits, issus de la réaction condensés puis recueillis dans des tubes à essais, vont être analysés.

### III.2- Mise en oeuvre des catalyseurs

#### III.2.1- Conditions opératoires

Les conditions opératoires choisies à savoir: température, vitesse spatiale (ou temps de contact), ont été inspirées de la bibliographie et des travaux précédents réalisés dans le laboratoire de valorisation des énergies fossiles [ 80, 84 ] .



a/ La température

Afin de voir l'effet de la température sur la réactivité et l'activité de nos catalyseurs, nous avons choisi deux températures 450 et 500°C, qui sont classiques pour un craquage catalytique.

b/ La vitesse spatiale

La vitesse spatiale (VVH) est définie comme étant le rapport du débit volumique horaire de l'hydrocarbure par le volume du catalyseur:

$$VVH (h^{-1}) = \frac{\text{Débit du liquide (cm}^3 \text{ h}^{-1})}{\text{Volume du catalyseur (cm}^3)}$$

Dans le but de voir son effet, nous la ferons varier entre 1 et 2.

c/ Remplissage du réacteur

Le catalyseur est mélangé avec un support inerte (brique réfractaire) pour assurer un bon transfert de matière et de chaleur dans le réacteur. L'ensemble est placé au centre du réacteur que nous schématisons (figure III.2) comme suit:

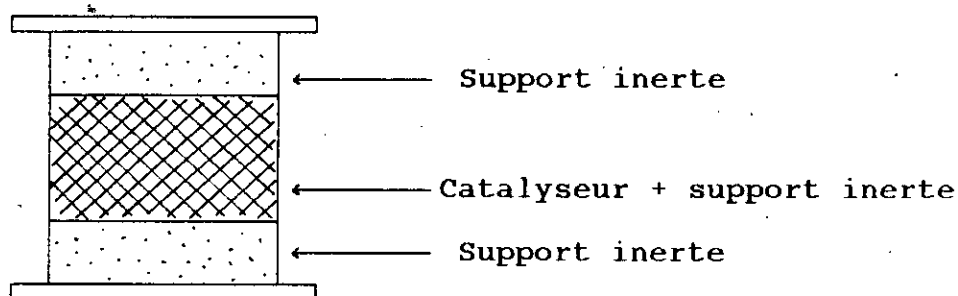


Fig III.2: Schéma du réacteur garni

### III.2.2- Etude comparative des différents catalyseurs

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

- Taux de conversion
- La sélectivité en produit
- Le rendement en produit.

#### a/ Taux de conversion

Le taux de conversion d'un hydrocarbure est défini comme étant le rapport entre la quantité ayant réagi (ou transformée) et la quantité introduite, multiplié par un facteur 100, tel que:

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

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

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

$$T_c = C_0 - C_f$$

Où  $C_0$ : % massique initial de l'hydrocarbure introduit

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

#### b/ Sélectivité du produit

On définit une sélectivité vis-à-vis d'un produit  $i$  par le rapport de quantité de  $i$  formée par la quantité de l'hydrocarbure ayant réagi (ou transformé), multiplié par un facteur 100.

$$S_i = \frac{\text{Produit } i \text{ formé}}{\text{Quantité ayant réagi}} \times 100$$

### c- Rendement en produit i

Le rendement en produit i est défini comme étant le rapport entre la quantité de produit i formé et la quantité introduite:

$$R_i = \frac{\text{Quantité de } i \text{ formée}}{\text{Quantité introduite}} \times 100$$

## III.3- Evaluation des performances catalytiques

### III.3.1- Etude de la diffusion

Dans le but de nous rendre compte de l'influence (éventuelle) de la diffusion sur l'acte catalytique, nous avons opté pour des tests expérimentaux faisant varier le volume du lit catalytique afin de mettre en évidence le transfert extragranulaire. Les tests de cracking sont mis en oeuvre en présence d'un catalyseur le  $K_{SM2}^{Cu}$  et avec charge le n-décane à  $T = 500^\circ C$  et  $VVH = 1 \text{ h}^{-1}$ . Les résultats de craking du n-décane sont donnés dans le tableau III.1.

#### Remarque

Au cours de l'expérience de diffusion extragranulaire, il est à noter que:

- 1- il n'y a pas de rétention de liquide dans le réacteur,
- 2- toutes les pertes se font sous forme de gaz.

Tableau III.1: Tests expérimentaux de détection de la diffusion extragranulaire (n-décane)

Volume du lit catalytique	Vl (cc)	Vg(l)	mcoke(g)	d	Masse sortie en g				Rendement massique				%final	%conve
					Liquide	Gaz	Coke	Perte	Liquide	Gaz	Coke	Perte		
7	12,0	5,4	0,48	0,7328	8,79	7,26	0,48	5,40	40,08	33,11	2,14	24,62	67,332	31,668
10	11,8	7,0	0,64	0,7334	8,65	9,41	0,64	3,23	39,44	42,91	2,91	14,73	62,093	36,907
15	11,4	6,6	0,67	0,7345	8,37	8,88	0,67	4,01	38,18	40,49	3,05	18,28	61,698	37,302
20	11,0	7,4	0,8	0,7412	8,15	9,95	0,8	3,03	37,16	45,37	3,65	13,82	46,983	52,017
30	12,5	8,0	0,9	0,7467	9,33	11,5	0,9	0,94	42,54	49,07	4,10	4,29	47,890	51,11

### Commentaire

D'après les résultats obtenus, on constate que:

- \* La quantité de gaz est pratiquement constante quelque soit le volume du catalyseur;
- \* Le rendement en liquide augmente légèrement.

Le tracé de la courbe (figure III.3) montre que la conversion augmente avec le volume du lit catalytique  $V_c$  et se stabilise à priori à  $V_c = 30$  cc.

On peut penser qu'à partir de  $V_c = 20$  cc, les problèmes de diffusion interviennent de moins en moins, et c'est l'acte chimique qui devient prépondérant en négligeant évidemment le transfert intragranulaire.

#### III.3.2- Craquage des molécules sondes

Une fraction pétrolière contient des hydrocarbures des trois familles, à savoir les paraffines, les naphènes et les aromatiques. En vue d'avoir une idée sur les types de réactions mises en jeu en cracking et les activités des catalyseurs élaborés, nous avons choisi trois molécules modèles représentatives des trois familles, ce sont: le n-décane, la décaline et le cumène.

Les caractéristiques physiques des trois molécules sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Propriétés physiques des molécules sondes

Hydrocarbure utilisé	M (g)	$T_{eb}$ (°C)	d	n	PA (°C)
n-décane	142	173	0,731	1,4119	80
Décaline	148	186	0,870	1,4753	65
Cumène	96	150	0,862	1,4091	22



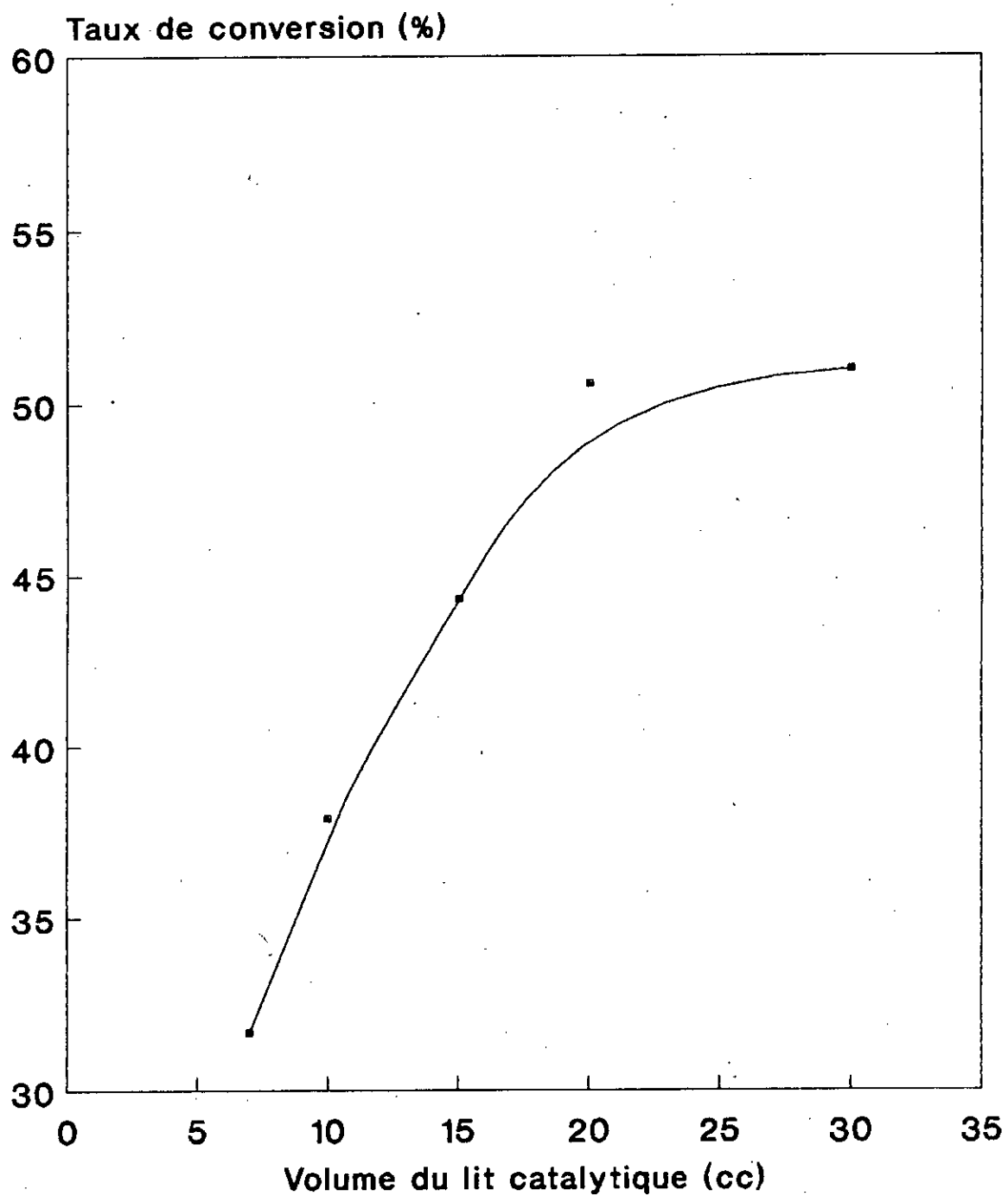


Fig.III.3: Influence de la diffusion extragranulaire

### III.3.2.1- Choix des conditions opératoires

Afin de voir l'effet de la vitesse spatiale ainsi que la température sur la conversion de nos produits, nous avons effectué des tests catalytiques sur quatre catalyseurs à base de SM2 (support mixte à 30 % bentonite et 70 % kieselguhr), avec comme charge le n-décane.

#### 1/ Vitesse spatiale

Nous avons procédé au cracking du n-décane (teneur CPG > 99 %) à 500°C avec  $VVH = 1$  puis  $VVH = 2 \text{ h}^{-1}$ . Le volume de la charge est respectivement de 30 cc et 15 cc et celui du catalyseur 20 cc. (RL, Rg et Rc sont respectivement les rendements massiques des fractions liquides, gazeuse et du coke).

Tableau III.3: Résultats obtenus lors du cracking du  $nC_{10}$

VVH = 1 h <sup>-1</sup>							
Catalyseur	RL	Rg	Rc	% pertes	d	n	PA (°C)
K <sub>SM2</sub> <sup>T</sup>	48,52	38,30	3,65	9,53	0,7339	1,4239	74
K <sub>SM2</sub> <sup>A</sup>	54,81	39,85	2,74	2,60	0,7812	1,4534	72
K <sub>SM2</sub> <sup>Cu</sup>	42,54	49,07	3,65	4,74	0,7467	1,4300	70
K <sub>SM2</sub> <sup>Ni</sup>	62,69	32,51	2,29	2,51	0,7714	1,4446	73

VVH = 2 h <sup>-1</sup>							
Catalyseur	RL	Rg	Rc	% pertes	d	n	PA (°C)
K <sub>SM2</sub> <sup>T</sup>	26,71	51,50	8,20	13,58	0,7329	1,4229	78
K <sub>SM2</sub> <sup>A</sup>	31,36	55,79	7,29	5,56	0,7637	1,4503	76
K <sub>SM2</sub> <sup>Cu</sup>	29,08	59,34	6,38	5,19	0,7250	1,4299	72
K <sub>SM2</sub> <sup>Ni</sup>	24,34	66,18	8,20	1,28	0,7598	1,4375	75

\* Influence de la VVH sur la conversion du n C<sub>10</sub> à 500°C

La conversion sera calculée en considérant la différence entre le pourcentage massique initial de l'hydrocarbure (n C<sub>10</sub>) et le pourcentage massique après cracking.

Les conversions du n C<sub>10</sub> à différentes VVH sont résumées dans le tableau III.4 suivant:

Tableau III.4: Taux de conversion du n-décane

Catalyseurs	VVH (h <sup>-1</sup> )	% n C <sub>10</sub> (final)	% conversion
K <sub>SM2</sub> <sup>T</sup>	1	47,3	51,7
	2	44,9	54,0
K <sub>SM2</sub> <sup>A</sup>	1	41,9	57,1
	2	44,9	54,1
K <sub>SM2</sub> <sup>Cu</sup>	1	47,9	51,1
	2	46,5	52,5
K <sub>SM2</sub> <sup>Ni</sup>	1	37,0	61,9
	2	50,8	42,8

2/ Température

Les conditions de travail sont fixées comme suit:

$$VVH = 1 \text{ h}^{-1}$$

$$T = 450, 500^\circ\text{C}$$

$$\text{Volume de la charge} = 15 \text{ cc}$$

$$\text{Volume du lit catalytique} = 20 \text{ cc}$$

Les résultats de cracking sont donnés dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Résultats de cracking du n décane

T = 450°C							
Catalyseur	RL	Rg	Rc	% pertes	d	n	PA (°c)
$K_{SM2}^T$	70,66	20,58	0,89	7,86	1,4211	0,7325	85
$K_{SM2}^A$	76,27	18,39	1,37	3,97	1,4489	0,7434	81
$K_{SM2}^{Cu}$	69,83	22,85	1,92	5,40	1,4268	0,7343	82
$K_{SM2}^{Ni}$	65,26	29,27	2,39	3,08	1,4287	0,7335	83

T = 500°C							
Catalyseur	RL	Rg	Rc	% pertes	d	n	PA (°c)
$K_{SM2}^T$	48,52	38,30	3,65	9,53	0,7339	1,4239	72
$K_{SM2}^A$	54,81	39,85	2,74	2,60	0,7812	1,4534	82
$K_{SM2}^{Cu}$	42,54	49,07	3,65	4,74	0,7467	1,4300	70
$K_{SM2}^{Ni}$	62,69	32,51	2,29	2,51	0,7714	1,4446	73

Les conversions du n-décane sont regroupées dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Taux de conversion du n-décane

Catalyseurs	Température (°c)	% n·C <sub>10</sub> (final)	% conversion
$K_{SM2}^T$	450	67,3	31,7
	500	47,3	51,7
$K_{SM2}^A$	450	61,9	37,1
	500	41,9	57,1
$K_{SM2}^{Cu}$	450	62,1	36,9
	500	47,9	51,1
$K_{SM2}^{Ni}$	450	61,7	37,3
	500	37,0	61,9

### Commentaire

Nous résumons les influences de la température et la vitesse spatiale sur la conversion du n-décane par les figure III.4 et III.5.

A la lumière de ces résultats, nous constatons que:

\* La température a un effet accélérateur sur la vitesse de réaction lors du cracking catalytique, une augmentation de la température de 50°C entraîne un taux de conversion multiplié par un facteur de 1,5 à 2.

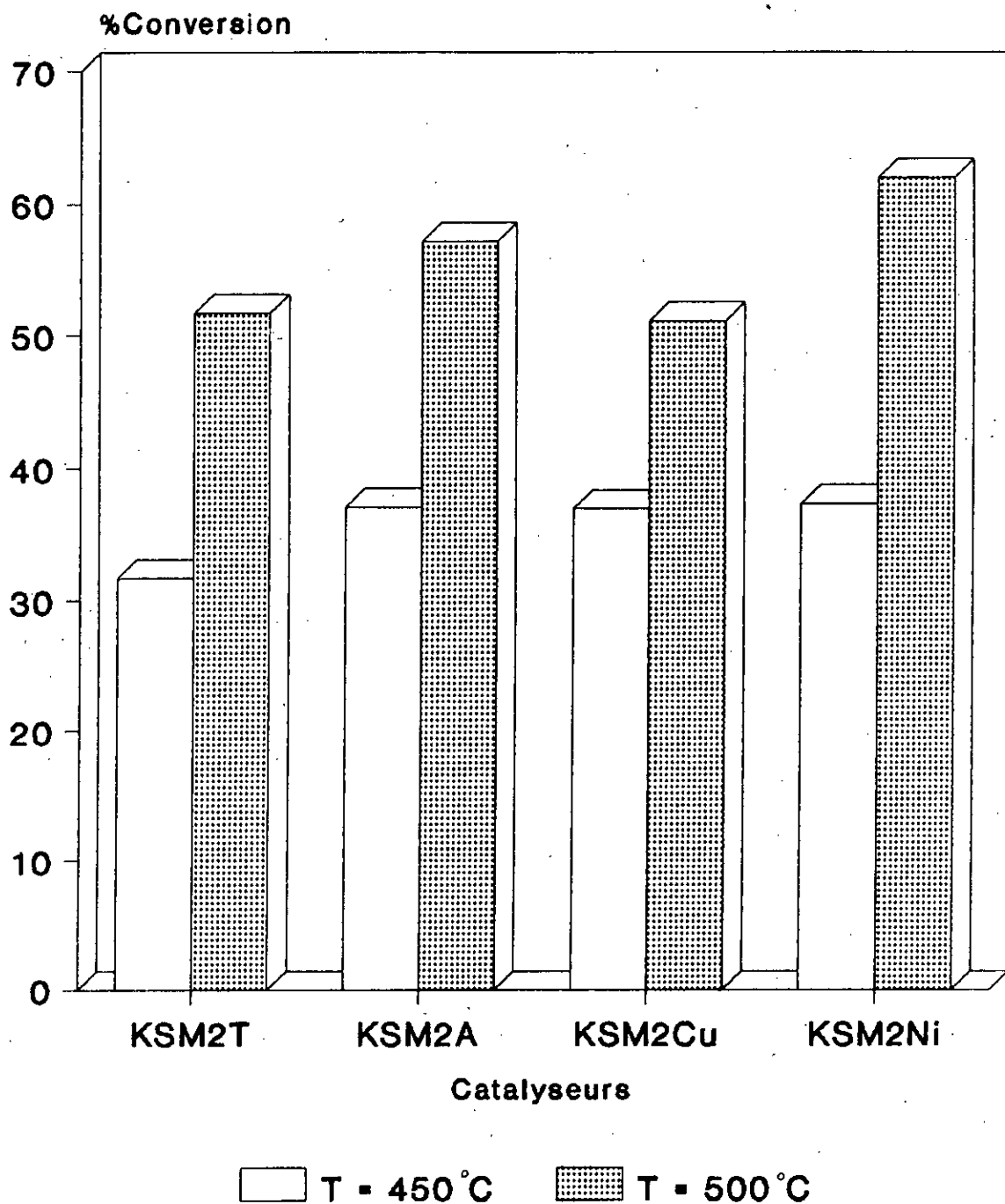
\* La vitesse spatiale (VVH) de la charge influe également sur l'activité des catalyseurs. En effet, lorsque celle-ci diminue on observe une augmentation du taux de conversion du produit de craquage en présence du catalyseur à base du support mixte SM2 (30% bentonite avec 70 % kieselguhr) imprégné par le nickel.

#### III.3.2.2- Cracking du n-décane

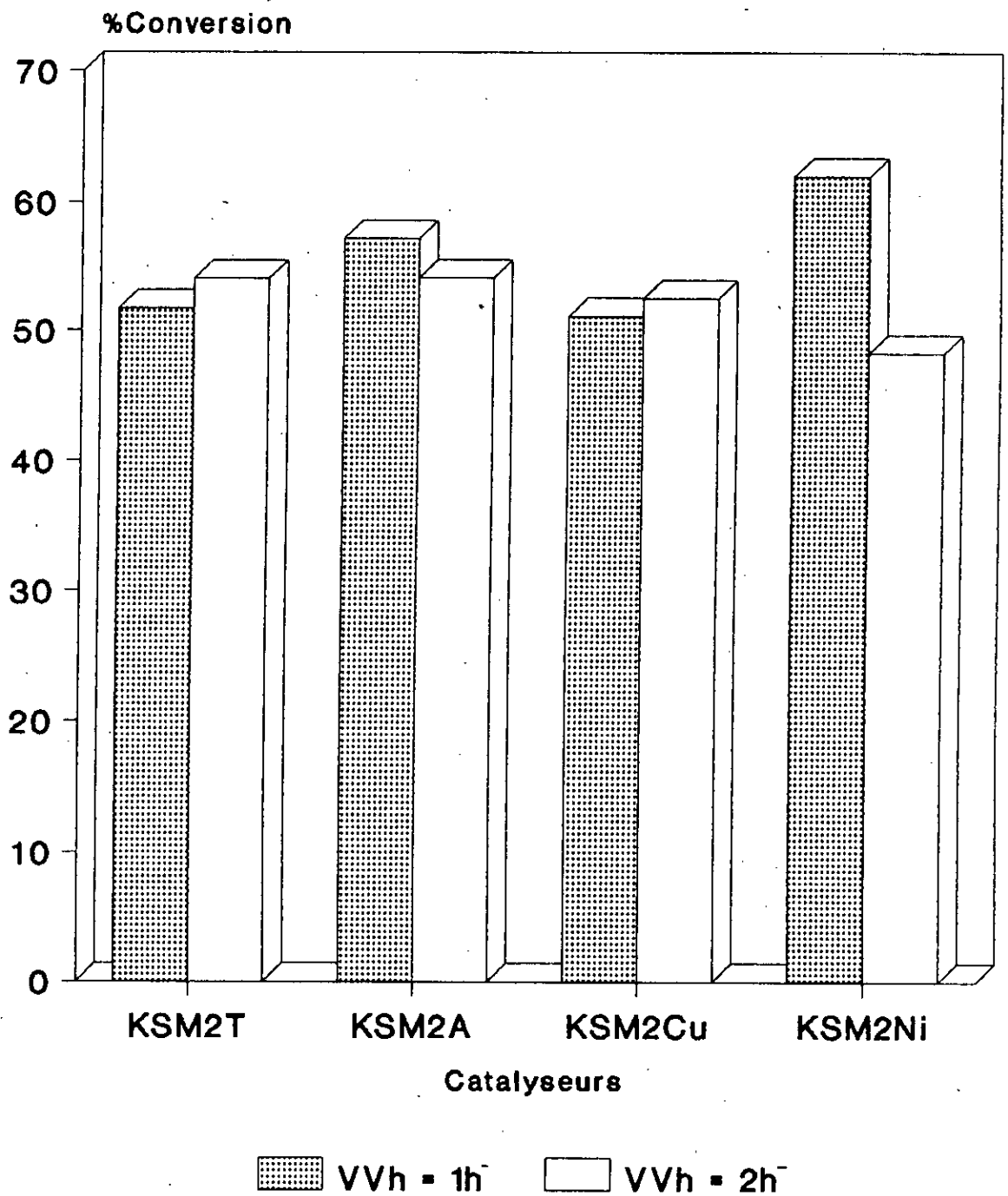
Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite au paragraphe III.2 aux conditions opératoires choisies, c'est à dire à  $T = 500^{\circ}\text{C}$  et  $VVH = 1 \text{ h}^{-1}$ , en utilisant les différents catalyseurs élaborés.

Le volume de la charge introduite est de 30 cc dont les caractéristiques principales sont données au tableau III.2.

Les résultats des tests de craking sont rapportés dans le tableau III.7.



**Fig.III.4 : Influence de la température sur la conversion du n.décane à VVH = 1h**



**Fig.III. 5 :Influence de la vitesse spatiale sur la conversion du n.décane à T = 500°C**

**Tableau 11.7: Matrice des Résultats de Cracking du n décane**

Catalyseurs	RL	RG	RC	%Perte	n	d	PA	% final	% conversion
$K^T_{Kies}$	56.18	31.87	3.19	8.76	1.4439	0.7699	76	44.02	54.98
$K^T_B$	46.19	30.05	2.74	21.02	1.4200	0.7338	74	55.02	43.98
$K^A_B$	49.02	42.95	3.65	4.38	1.4178	0.7310	79	58.62	40.38
$K^{Cu}_B$	45.28	42.32	4.10	8.30	1.4200	0.7331	72	53.51	45.49
$K^{Ni}_B$	37.44	52.12	4.28	6.16	1.4209	0.7352	75	22.26	76.74
$K^T_{SM1}$	52.58	33.29	3.19	10.94	1.4210	0.7343	75	49.74	49.26
$K^A_{SM1}$	49.20	40.50	3.19	7.11	1.4202	0.7329	77	58.20	40.80
$K^{Cu}_{SM1}$	36.75	50.01	6.46	1.78	1.4182	0.7275	78	29.12	69.88
$K^{Ni}_{SM1}$	42.84	48.58	5.02	3.56	1.4221	0.7386	72	28.99	70.01
$K^T_{SM2}$	48.52	38.30	3.65	9.53	1.4239	0.7339	72	47.27	51.73
$K^A_{SM2}$	54.81	39.85	2.74	2.60	1.4534	0.7812	82	41.86	57.14
$K^{Cu}_{SM2}$	42.54	49.07	3.65	4.74	1.4300	0.7467	70	47.89	51.11
$K^{Ni}_{SM2}$	62.69	32.51	2.29	2.51	1.4446	0.7714	73	37.01	61.99



### Interprétation

Nous constatons que du point de vue conversion, les catalyseurs  $K_B^{Ni}$  et  $K_{SM1}^{Ni}$  sont les plus actifs mais peu sélectifs, en effet, ces derniers produisent des quantités importantes de gaz et de coke. Cette production élevée de gaz étant prévisible pour le cracking des normales paraffines à courte et moyenne chaîne de carbone. Cependant, nous notons un meilleur rendement en liquide et une faible production de coke pour le catalyseur à base du support mixte imprégné par le nickel ( $K_{SM2}^{Ni}$ ).

Le tableau III.8 donne la composition en nombre de carbones ainsi que le caractère chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit (O: oléfine; P: parffine; N: naphtène et A: aromatique).

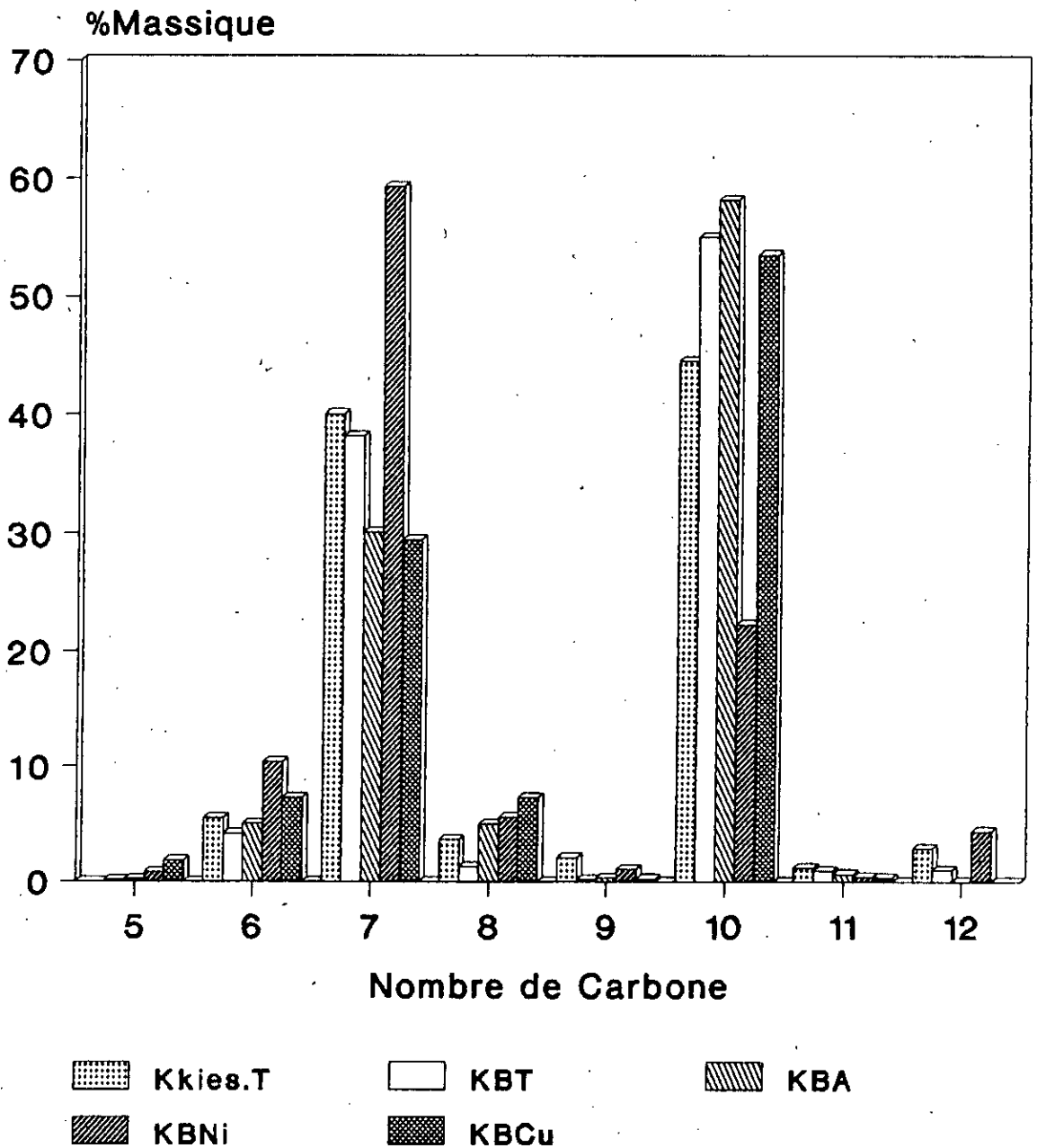
Tableau III.8: Composition des produits de cracking du n-décane

Catalyseurs	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	% P	% O
$K_{kios}^T$	-	5,669	40,009	3,670	2,110	44,510	1,214	2,918	95,2	4,8
$K_B^T$	0,156	4,166	38,141	1,295	0,940	55,018	0,984	1,050	43,3	5,7
$K_B^A$	0,194	5,069	30,100	5,013	0,350	58,620	0,654	-	92,3	7,7
$K_B^{NI}$	0,826	10,416	59,340	5,603	1,121	22,264	0,431	4,410	15,3	84,7
$K_B^{CU}$	1,855	7,240	29,450	7,305	0,249	53,508	0,342	-	86,9	13,1
$K_{SM1}^T$	-	-	46,43	3,085	0,241	49,740	0,504	0,352	98,4	1,6
$K_{SM1}^A$	3,170	4,536	30,210	3,002	0,641	58,200	0,241	-	96,3	3,7
$K_{SM1}^{NI}$	0,136	5,310	60,471	4,004	0,246	28,990	0,234	1,341	14,6	85,4
$K_{SM1}^{CU}$	1,341	3,012	57,280	7,951	1,101	29,120	0,195	-	85,4	14,6
$K_{SM2}^T$	-	4,076	45,120	2,792	0,541	47,270	0,210	-	95,6	4,4
$K_{SM2}^A$	1,910	1,941	50,467	3,388	0,320	41,860	0,114	1,476	97,3	2,7
$K_{SM2}^{NI}$	1,213	3,119	56,410	1,924	0,214	37,010	0,110	-	9,6	90,4
$K_{SM2}^{CU}$	2,318	1,311	40,541	7,730	0,110	47,890	0,100	-	77,4	22,6

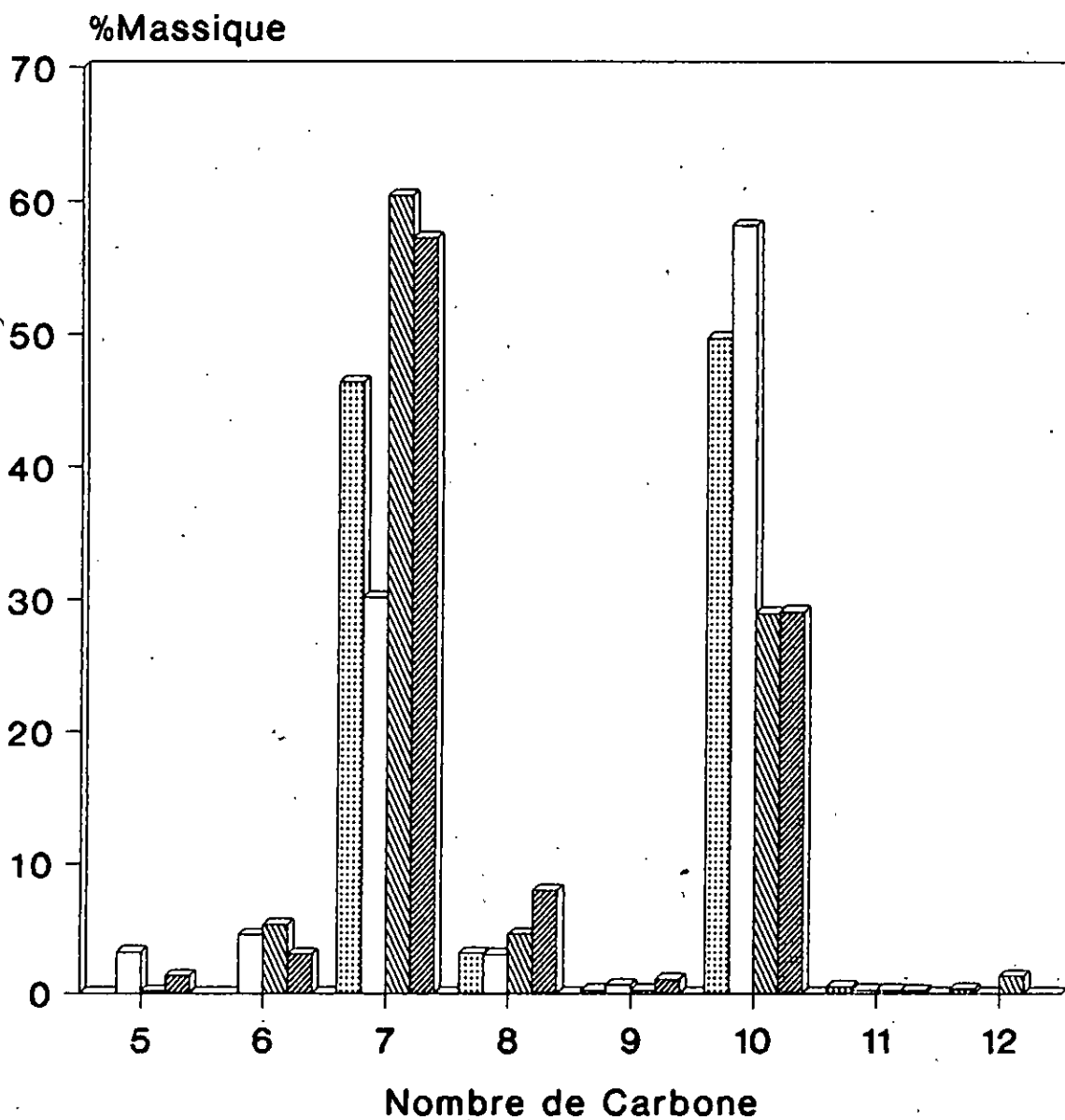
### Commentaire

En consultant le tableau III.8 et les figures III.6, III.7, et III.8, nous constatons que le cracking du n-décane fournit surtout des C7 et C10 à majorité paraffinique dont les plus grands pourcentages sont obtenus avec les catalyseurs  $K_{SM1}^T$ ,  $K_{SM2}^A$  et  $K_{SM1}^A$ . Alors que les catalyseurs  $K_{SM2}^{NI}$ ,  $K_B^{NI}$  et  $K_{SM1}^{NI}$  donnent des produits liquides à tendance oléfinique (voir tableau IV annexe V). Ce qui peut laisser suggérer la réaction suivante:





**Fig.III.6: Distribution des produits de cracking de n.décane sur les catalyseurs à base de bentonite et de kieselghur à VVH = 1h et T = 500°C**



KSM1T   
  KSM1A   
  KSM1Ni   
  KSM1Cu

**Fig.III.7: Distribution des produits de cracking de n.décane sur les catalyseurs à base du support mixte SM1 à VVH = 1h et T = 500°C**

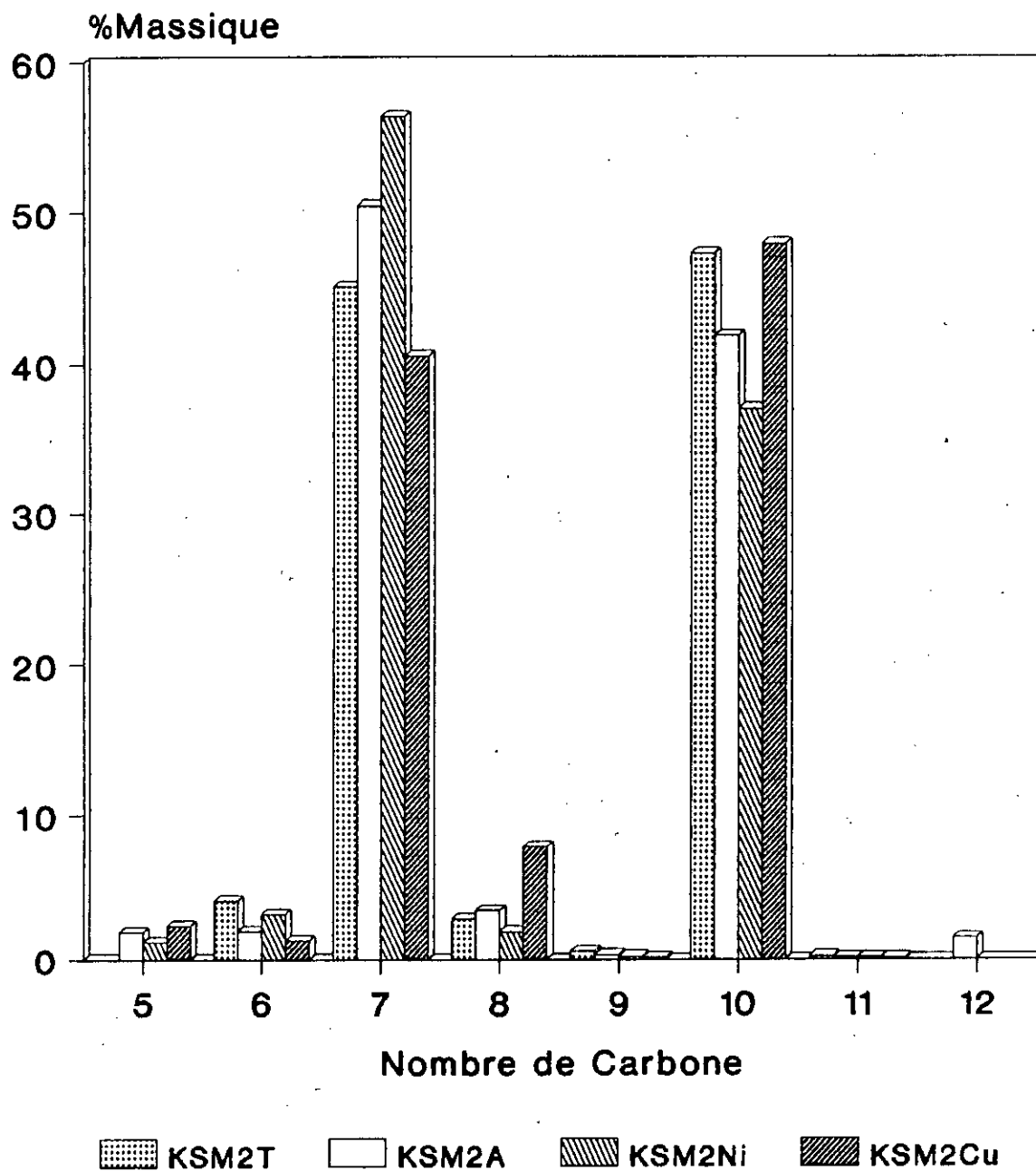


Fig.III.8: Distribution des produits de cracking de n.décane sur les catalyseurs à base du support mixte SM2 à VVH = 1h et T = 500°C

Nous observons que certains catalyseurs produisent des C<sub>11</sub> et C<sub>12</sub>, ce qui laisse supposer l'existence de réactions secondaires d'alkylation. C'est le cas des catalyseurs K<sub>K100</sub><sup>T</sup>, K<sub>B</sub><sup>T</sup> et K<sub>B</sub><sup>Ni</sup>.

### III.3.2.3- Cracking du cumène

Les tests de craquage du cumène ont été réalisés dans des conditions similaires aux précédentes (Cf cracking du décane). Le volume de la charge est de 30 cc et ses caractéristiques principales sont données au tableau III.2.

Les résultats du cracking sont reportés dans le tableau III.9.

### Interprétation

- . Du point de vue conversion, nous constatons que les catalyseurs imprégnés par le nickel sont plus actifs dans la transformation du cumène, en effet une transformation presque totale du cumène est enregistrée pour le catalyseur  $K_{SM2}^{Ni}$  suivi du catalyseur traité à l'acide  $K_{SM1}^A$ .
- . Tous les catalyseurs présentent de faibles rendements en gaz, les meilleurs rendements en liquide ont été obtenus à partir des catalyseurs  $K_{SM2}^{Ni}$  et  $K_{SM2}^A$ . Ces derniers donnent aussi de faibles taux en coke contrairement aux catalyseurs  $K_B^{Cu}$  et  $K_{SM1}^{Cu}$  qui présentent une production élevée de coke.
- . Nous constatons que la densité des différents produits de cracking a augmenté par rapport à celle de la charge, ce qui n'est pas prévisible pour un craquage catalytique d'un mélange d'hydrocarbure en général, mais parfaitement justifiable. En effet, comme le montre le tableau V.2, annexe V, le cracking a donné surtout des aromatiques en C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> et C<sub>11</sub> comme le benzène et le toluène dont la densité est supérieure à celle de l'hydrocarbure (cumène).

La composition en nombre de carbones ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique en différents produits sont donnés dans le tableau III.10.

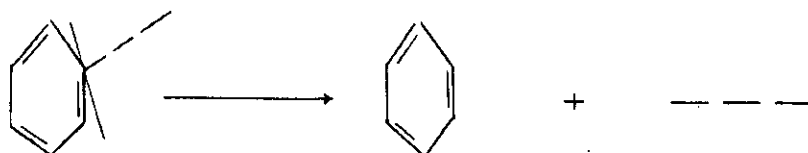
Tableau III.10: Composition des produits de cracking du cumène

Catalyseurs	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	% A	% P
$K_{Kies}^T$	6,001	0,998	45,719	1,341	26,965	16,965	0,971	1,998	60,4	39,6
$K_B^T$	-	15,245	31,614	-	20,868	20,500	1,134	1,204	61	38,8
$K_B^A$	-	11,311	20,615	-	48,167	18,450	6,456	0,033	63	36,7
$K_B^{NL}$	0,311	15,654	27,413	1,551	35,24	17,680	2,31	-	62	37,8
$K_B^{Cu}$	0,241	10,641	28,130	1,002	32,41	10,451	0,87	0,75	65	34,6
$K_{SM1}^T$	-	9,104	30,651	0,486	21,24	19,97	2,45	-	64	35,5
$K_{SM1}^A$	0,255	18,31	32,404	1,240	20,645	26,001	1,145	-	63	36,8
$K_{SM1}^{NL}$	0,413	20,464	28,689	-	21,346	26,978	2,110	-	62	37,5
$K_{SM1}^{Cu}$	0,962	19,123	30,456	-	22,41	18,45	3,987	3,411	66,6	33,2
$K_{SM2}^T$	0,746	21,513	20,456	-	26,141	28,253	2,478	0,413	75,4	24,5
$K_{SM2}^A$	0,758	38,645	21,614	0,241	18,340	20,188	0,245	-	85,5	14,6
$K_{SM2}^{NL}$	0,557	58,846	24,68	-	4,210	14,64	0,867	0,277	95,8	4,6
$K_{SM2}^{Cu}$	0,647	41,314	32,445	-	10,450	12,460	1,650	-	68,9	31,0

### Interprétation

Nous pouvons constater qu'une activation par imprégnation aux sels métalliques de nickel et à l'acide chlorhydrique permettent d'augmenter la formation des aromatiques tout en diminuant le rendement en oléfines.

La figure III.9 donne le rendement en benzène pour chaque type de catalyseur. De fortes proportions en benzène sont observées pour les catalyseurs  $K_{SM2}^{NL}$  et  $K_{SM2}^A$ , ce qui laisse supposer la réaction de désalkylation suivante déjà prévue dans la théorie:





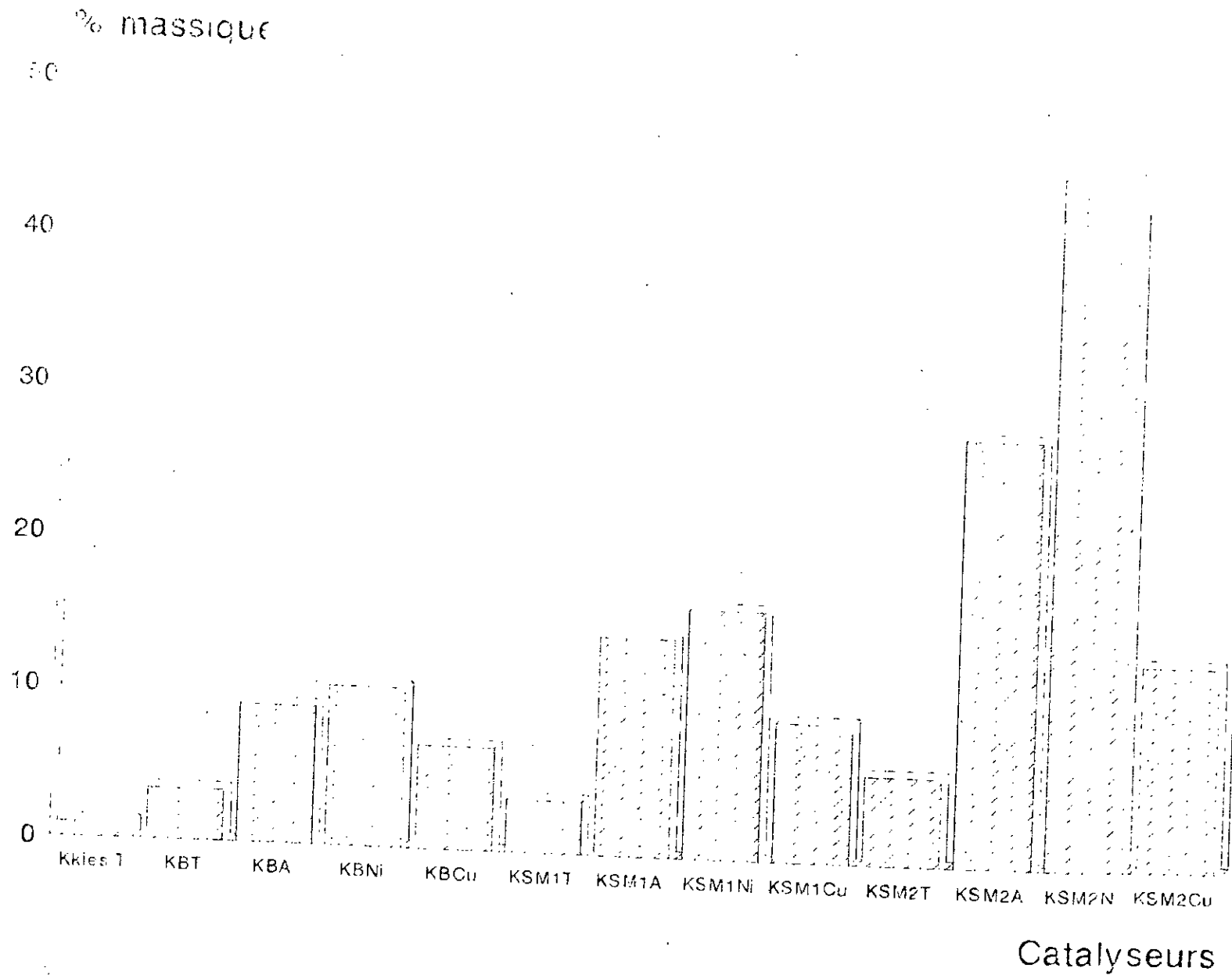


Fig.III.9: Rendement en benzène (cuméne)

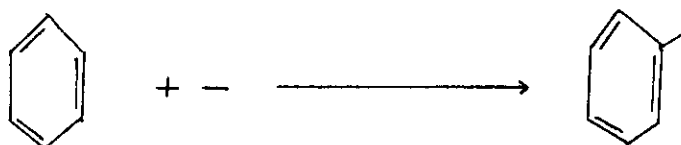
La figure III.10 donne le rendement en toluène pour chaque type de catalyseur. L'ensemble des catalyseurs donnent des quantités moins importantes de toluène par rapport au benzène.

Nous proposons deux réactions pouvant décrire la provenance du toluène à partir du craquage du cumène:

1/ Désalkylation partielle:



2/ L'alkylation du noyau benzénique:



#### III.3.2.4- Cracking de la décaline

Nous avons procédé dans les mêmes conditions que pour le décane et le cumène au craquage de la décaline, en utilisant les différents catalyseurs.

La charge utilisée comportait deux isomères, la trans-décaline (50,05 %) et la cis décaline (49,15 %) et dont les caractéristiques principales sont données au tableau III.2.

Les résultats des tests catalytiques sont résumés dans le tableau III.11 suivant.

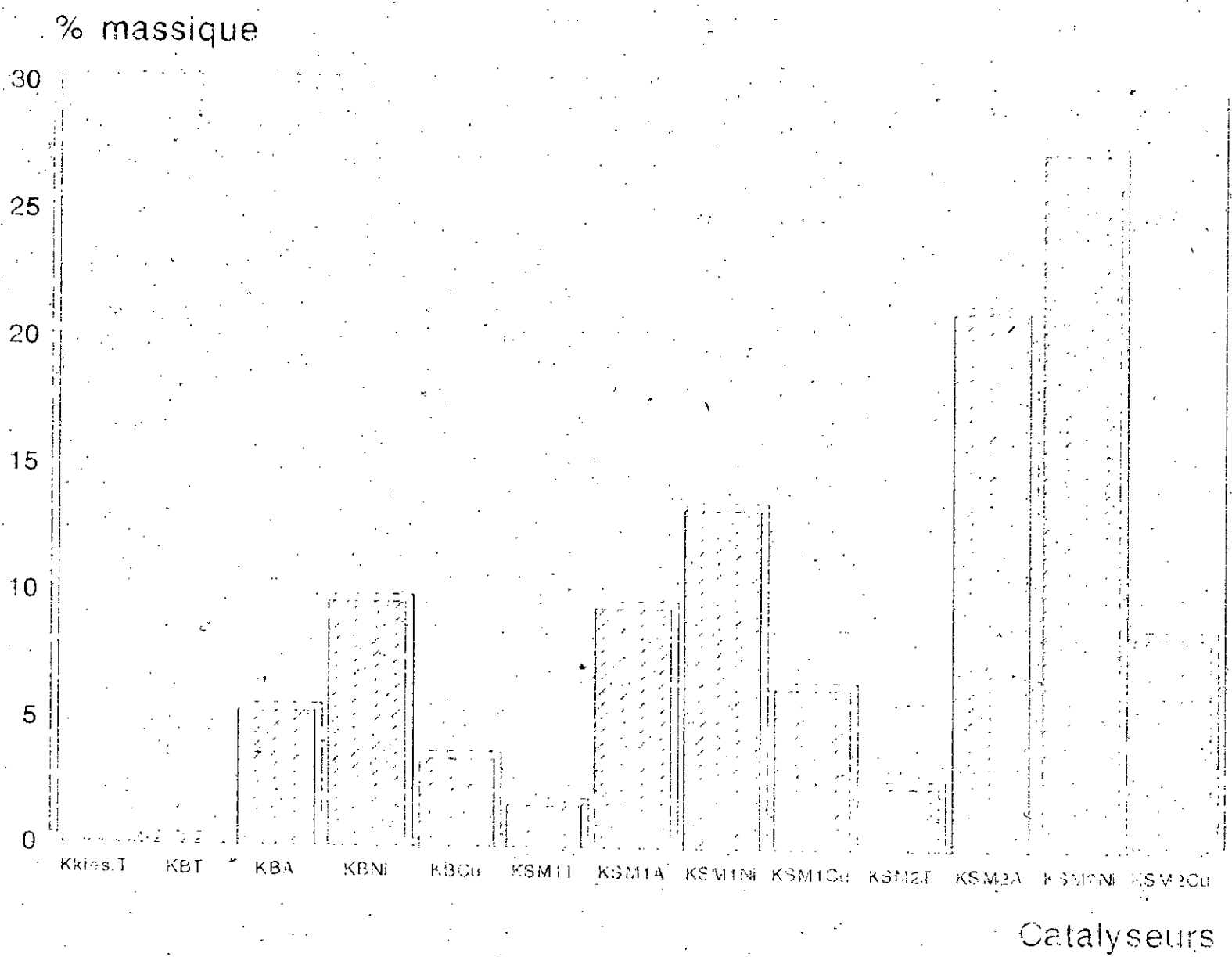


Fig.III.10: Rendement en toluène (cuméne)

Tableau III.11: Matrice des Résultats de Cracking de la décaline

Catalyseurs	RL	RG	RC	%Perte	n	d	PA	Trans-décaline		Cis-décaline		% conversion totale
								% final	% conversion	% final	% conversion	
$K^T_{Kies}$	65.57	27.83	1.88	4.71	1.4975	0.7804	61	20.20	29.85	13.63	35.52	65.37
$K^T_B$	54.54	28.36	3.39	13.71	1.4922	0.8775	60	25.25	24.80	18.15	31.00	55.80
$K^A_B$	54.65	32.43	2.64	10.28	1.4890	0.8739	63	28.26	21.79	20.68	28.47	50.26
$K^{Ni}_B$	55.33	29.38	2.26	13.03	1.4960	0.8749	62	22.51	27.54	16.07	33.08	60.62
$K^{Cu}_B$	47.65	39.51	3.39	9.45	1.4960	0.8725	61	23.94	26.11	17.45	31.70	57.81
$K^T_{SM1}$	49.53	30.89	3.01	9.04	1.5010	0.8765	61	23.01	27.04	16.06	33.09	60.13
$K^A_{SM1}$	59.25	28.36	2.64	9.76	1.5012	0.8740	64	19.37	30.68	13.31	35.84	66.52
$K^{Ni}_{SM1}$	65.61	30.39	1.88	2.11	1.4963	0.8732	63	17.87	31.18	12.17	36.98	69.16
$K^{Cu}_{SM1}$	52.50	36.46	1.88	2.15	1.4988	0.8715	62	22.82	27.23	15.87	33.28	60.51
$K^T_{SM2}$	56.84	30.39	3.39	9.38	1.4937	0.8795	62	22.17	27.88	15.58	33.57	61.45
$K^A_{SM2}$	70.62	25.95	1.88	1.55	1.4927	0.8719	66	19.72	30.33	13.15	36.00	66.33
$K^{Cu}_{SM2}$	52.47	41.02	2.26	4.25	1.5022	0.8820	63	20.52	29.53	14.01	35.14	64.67
$K^{Ni}_{SM2}$	62.56	34.46	1.88	1.09	1.4998	0.8743	65	17.54	32.51	11.42	37.73	70.24

### Interprétation

Le calcul de la conversion a montré que la plus grande capacité des catalyseurs imprégnés aux sels de métaux a transformé la décaline. En outre, les catalyseurs à base de support SM2 donnent de meilleurs résultats. Nous constatons que la cis-décaline s'est mieux transformée que la trans-décaline, cela est dû vraisemblablement à une adsorption plus aisée dans le cas de la cis-décaline (effet d'encombrement stérique).

Nous notons aussi, la tendance des catalyseurs traités à l'acide et imprégnés par le nickel à produire moins de coke.

Le tableau III.11 montre que la plus grande production de gaz est obtenue à partir des catalyseurs  $K_B^{Cu}$ ,  $K_{SM1}^{Cu}$  et  $K_{SM2}^{Cu}$  et les plus grands rendements en liquide à partir des catalyseurs  $K_{SM2}^A$  et  $K_{SM2}^{Ni}$ . La composition en nombre de carbones ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit liquide, sont données dans le tableau III.12 suivant:

Tableau III.12: Composition des produits de cracking de la  
décaline

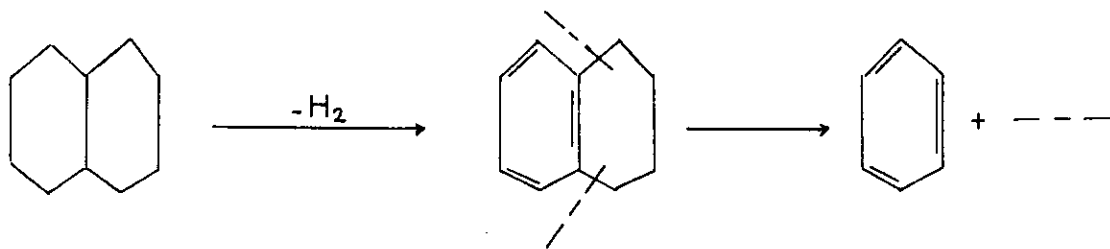
Cataly- seurs	C6	C7	C8	C9	C10	C11	% P	% O	% N	% A
K <sub>klss</sub> <sup>T</sup>	19,981	3,392	18,430	8,410	39,656	10,131	21,3	14,5	17,4	46,8
K <sub>B</sub> <sup>T</sup>	17,415	4,301	17,340	6,310	41,219	13,415	22,4	8,8	21,4	47,4
K <sub>B</sub> <sup>A</sup>	16,411	2,130	20,313	4,310	38,223	18,613	9,4	24,8	12,1	53,7
K <sub>B</sub> <sup>Nl</sup>	26,064	13,045	28,341	9,001	5,134	18,415	8,4	40,8	2,4	48,4
K <sub>B</sub> <sup>CU</sup>	24,514	10,131	14,141	4,210	38,550	8,454	10,3	25,7	10,4	53,6
K <sub>SM1</sub> <sup>T</sup>	8,415	12,913	14,551	3,450	51,030	9,641	5,4	40,3	9,5	44,8
K <sub>SM1</sub> <sup>A</sup>	28,241	7,241	18,341	2,441	36,285	7,451	2,4	35,5	9,8	52,3
K <sub>SM1</sub> <sup>Nl</sup>	34,615	12,041	11,213	3,001	34,772	4,358	2,1	25,2	17,4	53,3
K <sub>SM1</sub> <sup>CU</sup>	33,568	24,341	23,416	5,415	3,914	9,346	4,3	40,8	8,5	46,4
K <sub>SM2</sub> <sup>T</sup>	32,614	8,987	10,010	1,987	38,188	8,214	2,9	27,2	11,4	58,5
K <sub>SM2</sub> <sup>A</sup>	38,441	9,745	21,224	1,674	26,501	2,415	1,5	29,0	8,7	60,8
K <sub>SM2</sub> <sup>Nl</sup>	20,151	10,846	16,413	1,445	46,633	4,512	2,0	38,1	5,4	54,5
K <sub>SM2</sub> <sup>CU</sup>	48,678	26,597	18,451	2,241	2,419	1,614	1,1	10,5	19,6	68,8

### Commentaire

Le tableau III.12 souligne que le cracking de la décaline donne des  $C_6$  et  $C_{10}$  à tendance aromatique dans des proportions les plus importantes pour tous les catalyseurs, ainsi à partir du tableau V.3 annexe V, nous constatons que les produits les plus fréquents sont le benzène, le méthyl 1 n propyl 4 benzène et également le toluène.

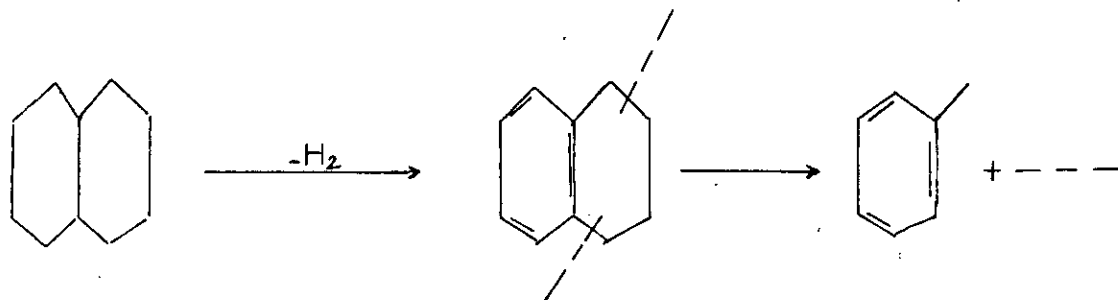
Ce qui nous laisse suggérer les réactions suivantes:

L'obtention de benzène laisse supposer la réaction suivante:



Les rendements en benzène sont représentés sur la figure III.11 où nous pouvons remarquer que les meilleurs rendements sont fournis par les catalyseurs:  $K_{SM2}^{Ni}$ ,  $K_{SM1}^{Ni}$  et  $K_B^{Ni}$ .

L'obtention du toluène à partir de la décaline peut être décrit par le schéma réactionnel suivant:



Les rendements en toluène sont représentés sur la figure III.11 où l'on enregistre de meilleurs résultats pour les catalyseurs:  $K_{SM2}^{Ni}$  et  $K_{SM1}^A$ .

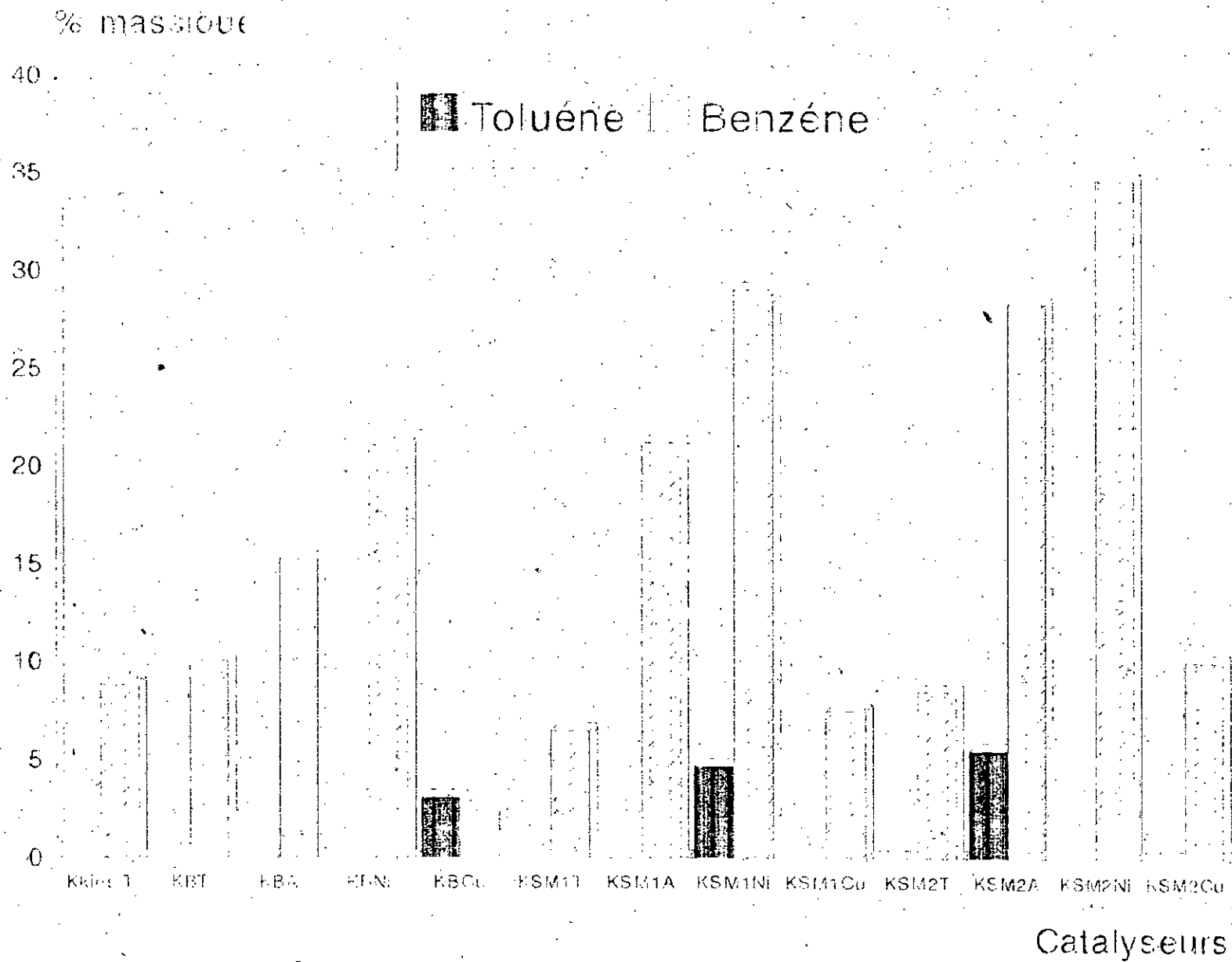
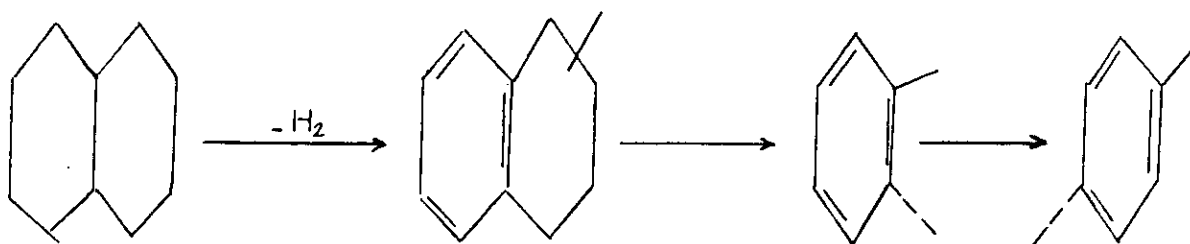


Fig.III.11 : Rendement en toluène et en Benzène (décaline)



Les rendements en méthyl 1 propyl 4 benzène (tableau V.3 annexe V) sont repris par la figure III.12 sur laquelle nous constatons que les catalyseurs tels que  $K_B^{Ni}$ ,  $K_{SM1}^A$  et  $K_{SM2}^{Ni}$  n'ayant pas produit initialement de toluène ont donné les rendements les plus importants en méthyl 1 propyl 4 benzène.

La réaction suivante peut décrire le schéma réactionnel de ce produit:



### Conclusion

Des treize catalyseurs préparés, les tests de cracking catalytique des trois hydrocarbures ont été mis en oeuvre dans le but de mettre en évidence les performances de chacun d'eux.

A vu des observations faites lors du cracking de chaque hydrocarbure, les catalyseurs présentant une bonne conversion, produisant le maximum de liquide et le minimum de gaz et de coke sont les catalyseurs à base du support mixte SM2 (30 % bentonite et 70 % kieselguhr) à savoir:  $K_{SM2}^A$ ,  $K_{SM2}^T$ ,  $K_{SM2}^{Cu}$  et  $K_{SM2}^{Ni}$ . Ceci nous conduit à les retenir pour le craquage des trois molécules sondes simulant la fraction pétrolière.

Ce choix qui rejoint le précédent a été basé également sur le critère des caractéristiques physico-chimiques intrinsèques des catalyseurs élaborés: bonne acidité et surface spécifique.

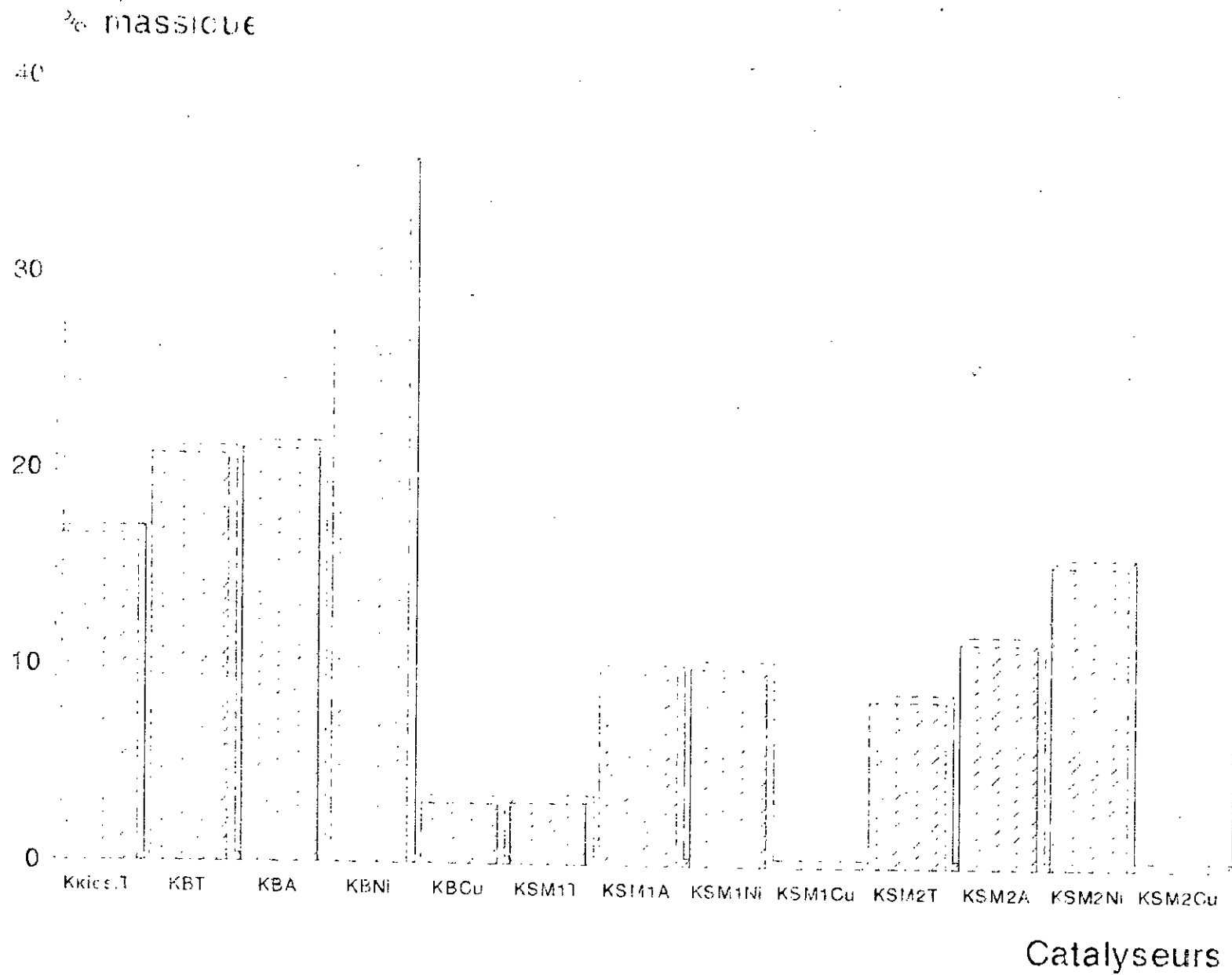


Fig. III.12: Rendement en méthyl 1 n. propyl 4 Benzène (décaline)

### III.3.3- Cracking d'un mélange de molécules sondes

#### III.3.3.1- Tests catalytiques

Nous avons fait subir un craquage d'un mélange de molécules modèles dans les proportions des trois grandes familles d'hydrocarbures présentes dans le gasoil (% C<sub>A</sub> = 17,8; % C<sub>P</sub> = 71,3 et % C<sub>N</sub> = 10,9).

Le carquage de cette charge a été réalisé en présence des quatre catalyseurs sélectionnés lors du cracking des molécules sondes et dans les mêmes conditions opératoires.

Le cracking de celle-ci a donné les résultats consignés dans le tableau III.13 suivant.

**Tableau III.13 : Matrice des résultats de cracking du mélange de molécules sondes**

		$K^{A_{SM2}}$	$K^{T_{SM2}}$	$K^{Ni_{SM2}}$	$K^{Cu_{SM2}}$
<b>Charge</b>	$V_{ch}$ (ml)	10	10	10	10
	$d_{ch}$	0.775	0.775	0.775	0.775
	$m_{ch}$ (g)	7.750	7.750	7.750	7.750
<b>Fraction liquide</b>	$V_L$ (ml)	5.20	3.72	4.64	2.81
	$d_L$	0.786	0.754	0.763	0.763
	$m_L$ (g)	4.08	3.72	3.54	2.14
	$R_L$	52.64	36.16	45.68	27.61
<b>Fraction gazeuse</b>	$V_G$ (l)	2.32	2.80	2.62	3.45
	$d_G$	1.345	1.345	1.345	1.345
	$m_G$ (g)	3.12	3.76	3.52	4.64
	$R_G$	40.26	48.52	45.41	59.87
<b>Coke</b>	$m_c$ (g)	0.43	0.54	0.27	0.50
	$R_c$	5.55	60.96	3.48	6.45
<b>Perte</b>	$m_p$ (g)	0.12	0.65	0.51	0.47
	% Perte	1.55	8.39	6.58	6.07
<b>% Final</b>	n-décane	30.16	40.27	29.44	35.09
	décaline	6.02	6.06	6.54	6.02
	cumène	0.89	0.02	-	0.15
<b>% Conversion</b>		62.93	53.64	64.02	58.74

### Commentaire

Nous constatons que tout le cumène s'est transformé pour le catalyseur  $K_{SM2}^{Ni}$ , ce qui était prévisible vu les résultats obtenus lors du cracking de cette molécule seule, il en est de même pour les résultats obtenus avec la décaline.

Par contre le décane en mélange donne un craquage moins bon relativement aux résultats enregistrés pour le craquage de cette molécule sonde seule, ce qui laisse supposer l'intervention de phénomènes de compétition entre les trois molécules lors de l'adsorption notamment.

Du point de vue conversion, le catalyseur  $K_{SM2}^{Ni}$  semble être plus actif vis à vis du mélange, celui-ci présente également un rendement en liquide moyen par rapport aux catalyseurs  $K_{SM2}^A$ ,  $K_{SM2}^T$  et  $K_{SM2}^{Cu}$ , et un faible taux de coke.

Le tableau III.14 donne le rendement par famille d'hydrocarbures pour le cracking du mélange, l'analyse est faite par GC/MS (voir tableau V.4 annexe V).

Tableau III.14: Rendement des différentes familles d'hydrocarbures

Catalyseurs	% parffine	% oléfine	% naphtène	% aromatique
$K_{SM2}^A$	57,7	10,7	9,1	22,6
$K_{SM2}^T$	59,9	9,9	11,9	18,2
$K_{SM2}^{Ni}$	57,3	8,0	6,5	28,1
$K_{SM2}^{Cu}$	49,5	18,1	13,0	19,3

### Commentaire

Les meilleurs pourcentages en aromatiques sont obtenus pour les catalyseurs  $K_{SM2}^A$  et  $K_{SM2}^{Ni}$ . D'autre part, l'existence de réaction d'isomérisation est révélée par le pourcentage important en paraffines branchées obtenues comme l'indique le tableau V.4 annexe V.

### III.3.3.2- Distillation A.S.T.M

Vu la difficulté d'effectuer les opérations de distillation A.S.T.M. des produits de craquage (quantité insuffisante), nous avons été amenés à utiliser une autre méthode de détermination de la répartition des limites d'ébullition des fractions pétrolières par chromatographie en phase gazeuse, qui peut être utilisée pour remplacer les méthodes de distillation conventionnelles.

#### 1/ A.S.T.M. du mélange de molécules sondes avant craquage

La méthode utilisée est la suivante:

a/ On détermine la pente S de la courbe de distillation:

$$S = \frac{T_f - T_i}{100}$$

Avec  $T_i$ : point initial de la distillation

$T_f$ : point final de la distillation

( $T_i$  et  $T_f$  correspondent respectivement au premier et dernier constituant éluant par C.P.G.).

b/ On détermine ensuite la température volumétrique moyenne:

$$T_v = \frac{T_i + T_f}{2} = T_{50\%}$$

c/ A partir de l'abaque [ 70] donnée dans la figure III.13, on détermine la correction ou l'incrément (I) à apporter à  $T_v$  pour obtenir la température moyenne d'ébullition  $T_{mav}$  du mélange.

On a alors:

$$T_{mav} = T_v + I$$

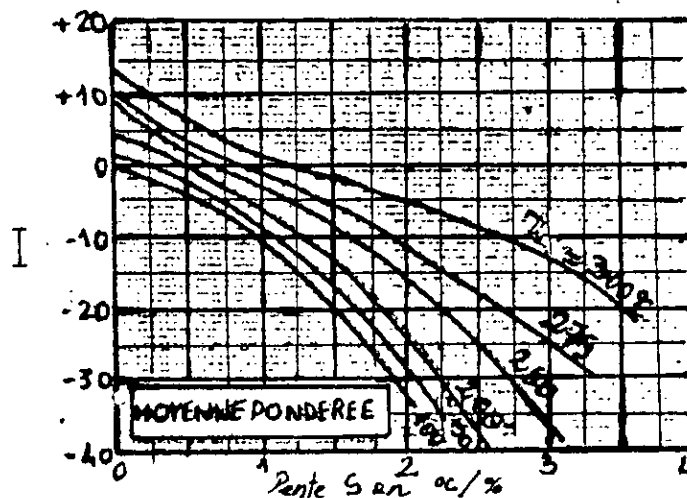


Fig. III.13: Détermination des températures moyennes d'ébullition à partir de l'A.S.T.M.

Le tableau III.15 suivant regroupe les résultats obtenus:

Tableau III.15: Détermination de la température moyenne d'ébullition

Mélange avant cracking	$T_i$ (°c)	$T_f$ (°c)	$S$ (°c/%)	$T_v$ (°c)	I	$T_{mav}$ (°c)
	152,5	13,3	0,41	172,9	-2	170,9

2/ A.S.T.M. des produits de craquage du mélange de molécules sondes

Les données physiques pour établir la méthode de distillation A.S.T.M simulée par C.P.G sont regroupées dans le tableau III.16.

Tableau III.16 : propriétés physiques des produits de craquage du mélange de molécule sonde

N° PIC	Teb (°C)	di	Vi			
			T K SM2	A K SM2	Cu K SM2	Ni K SM2
1	31	0.656	-	1.683	0.032	-
2	31.16	0.656	-	0.584	0.117	-
3	40	0.678	-	0.473	0.162	-
4	44.24	0.678	-	0.829	0.183	-
5	54.14	0.691	-	2.659	0.558	-
6	63.49	0.675	-	1.309	0.493	0.650
7	66.47	0.691	0.010	0.324	0.466	1.082
8	67.08	0.691	0.014	0.665	-	1.223
9	71.80	0.749	0.951	-	-	-
10	80.1	0.884	0.928	9.552	-	10.526
11	87.85	0.691	0.148	-	-	-
12	88.11	0.691	0.360	1.282	0.705	-
13	89.5	0.691	-	0.735	1.265	0.942
14	93.64	0.691	0.079	3.806	0.292	-
15	94	0.691	-	1.174	3.180	0.476
16	95.97	0.691	-	2.981	0.476	1.304
17	97.95	0.691	0.587	0.061	0.502	-
18	104.89	0.691	2.680	0.175	0.234	0.020
19	106.84	0.690	3.162	0.620	1.913	0.378
20	108.47	0.631	0.917	-	1.160	-
21	109.1	0.690	-	0.938	0.756	0.294
22	109.4	0.690	-	0.985	0.768	0.061
23	110.63	0.871	0.324	11.576	10.847	12.665
24	111.2	0.691	-	0.114	0.085	0.197
25	118	0.700	2.284	0.404	0.075	-
26	121.28	0.699	0.046	0.050	0.057	4.592
27	125	0.699	0.010	3.738	1.751	3.219
28	129.73	0.710	0.004	0.137	0.594	0.077
29	130.65	0.761	3.739	1.413	1.710	1.126
30	131.2	0.691	0.230	0.109	0.460	0.674
31	131.34	0.691	3.801	0.356	2.223	0.091
32	131.6	0.691	0.168	0.066	0.109	0.124
33	133	0.691	0.187	1.250	0.059	-
34	136.19	0.866	0.007	3.476	2.012	0.827



Tableau III.16: propriétés physiques des produits de craquage du mélange de molécule sonde (suite)

N° PIC	Teb (°C)	di	Vi			
			T KSM2	A KSM2	Cu KSM2	Ni KSM2
35	138.3	0.868	0.131	1.269	2.230	0.018
36	142	0.870	1.756	0.413	1.316	0.788
37	144	0.878	-	2.297	2.530	0.731
38	149.6	0.722	4.387	0.584	0.474	1.009
39	155.68	0.689	1.464	1.657	0.295	3.600
40	157	0.689	3.847	7.984	1.328	0.795
41	158.54	0.707	1.487	0.987	0.930	1.758
42	161.99	0.890	0.603	0.147	0.171	0.298
43	164	0.890	3.387	-	3.119	2.939
44	166	0.890	0.474	0.608	1.283	0.582
45	169.12	0.865	1.949	0.290	0.299	1.363
46	174.12	0.731	55.09	38.517	48.012	40.273
47	175.14	0.890	0.413	0.398	8.173	4.759
48	176.08	0.890	2.419	0.301	0.210	2.062
49	178.15	0.851	6.265	0.419	0.450	2.278
50	180	0.864	0.584	0.346	0.243	2.077
51	181.1	0.871	0.354	1.242	0.653	1.037
52	181.8	0.890	3.686	3.093	2.740	1.443
53	183.75	0.890	-	0.536	0.157	0.620
54	183.90	0.871	0.555	1.369	1.614	2.158
55	183.91	0.865	1.275	1.475	0.926	0.791
56	186.5	0.890	0.087	-	1.655	2.022
57	186.91	0.869	4.557	3.581	4.084	6.063
58	189	0.865	0.025	0.843	0.019	0.873
59	192.76	0.865	0.396	0.453	0.485	0.680
60	193.91	0.865	0.598	0.521	0.498	0.499
61	194	0.865	0.598	0.521	0.498	0.499
62	196	0.85	1.767	1.249	0.862	0.863
63	196.2	0.864	1.429	0.161	0.368	0.595
64	198	0.864	2.457	0.125	0.117	0.714
65	200.45	0.865	0.058	0.173	0.318	0.121
66	203	0.790	0.234	0.734	1.194	-
67	202	0.788	3.228	-	0.009	-
68	206.6	0.890	5.211	-	6.108	-

Les résultats de la distillation A.S.T.M. des produits de craquage catalytique du mélange de molécules sondes à T=500°C et VVH : 1 h<sup>-1</sup> pour les quatre catalyseurs à base de SM2 sont consignés dans les tableaux qui suivent.

$$(T_{ob} = \sum T_i X_i / \sum X_i, \% \text{ volume} = \sum v_i \text{ cumulés})$$

Tableau III.17: A.S.T.M du produit de craquage K<sub>SM2</sub><sup>T</sup>

% volume	5,7	11,6	15,1	22,9	25,2	31,0	42,8
T <sub>ob</sub> (°C)	79,9	106,8	118	131,3	142,0	155,7	174,1
% volume	50,7	61,6	71,4	80,6	85,8	90,0	—
T <sub>ob</sub> (°C)	176,1	181,8	195,7	202	204	206,6	—

$$P_i = 66,4^\circ\text{C} \quad P_f: 206,6^\circ\text{C}$$

Tableau III.18: A.S.T.M du produit de craquage K<sub>SM2</sub><sup>A</sup>

% volume	5,3	8,5	20,1	25,1	30,8	42,4
T <sub>ob</sub> (°C)	54,14	67,1	89,5	94	109,4	110,63
% volume	50,0	59,7	70,2	82,2	90,0	95,0
T <sub>ob</sub> (°C)	133,0	157,0	169,1	186,9	200,4	203

$$P_i = 31,0^\circ\text{C} \quad P_f: 203^\circ\text{C}$$

Tableau III.19: A.S.T.M du produit de craquage K<sub>SM2</sub><sup>cu</sup>

% volume	8,5	10,1	15,3	19,7	30,5	41,2
T <sub>ob</sub> (°C)	80,1	88,1	95,7	109,4	110,6	142,0
% volume	50,0	60,0	72,1	80,0	88,8	98,1
T <sub>ob</sub> (°C)	164,0	178,1	186,9	196,0	202,0	215,8

$$P_i = 31,2^\circ\text{C} \quad P_f: 215,8^\circ\text{C}$$

Tableau III.20: A.S.T.M du produit de craquage  $K_{SM2}^{Ni}$

% volume	2,9	10,5	14,9	29,8	40,5	49,5
T <sub>eb</sub> (°c)	67,08	80,1	94	111,2	136,2	161,9
% volume	60,8	70,4	80,1	85,0	92,0	/
T <sub>eb</sub> (°c)	175,14	183,9	189,0	198,0	200,4	/

Pi = 63,49°c

Pf: 200,4°c

Commentaire:

Le tracé des courbes de distillation A.S.T.M des produits de cracking du mélange de molécules sondes nous a conduit aux constatations suivantes:

D'après la figure III.14, on obtient un faisceau de courbes de distillation A.S.T.M pour les différents catalyseurs avec des points initiaux se situant entre 30 et 60°c et des points finaux qui dépassent parfois celui du mélange initial.

Les courbes A.S.T.M les plus éloignées par rapport à l' A.S.T.M du mélange initial sont celles qui correspondent aux catalyseurs  $K_{SM2}^A$  suivi de  $K_{SM2}^{Ni}$  ce qui montre globalement un meilleur comportement de ces deux catalyseurs vis à vis du cracking.

Conclusion

Les résultats obtenus montrent à priori que le catalyseur le plus performant est celui à base du support SM2 imprégné par le nickel testé à T = 500°c et VVH = 1 h<sup>-1</sup>.

Ces résultats ont été obtenus après analyse des produits de cracking du mélange par CPG et GC/MS en vue de déterminer le taux

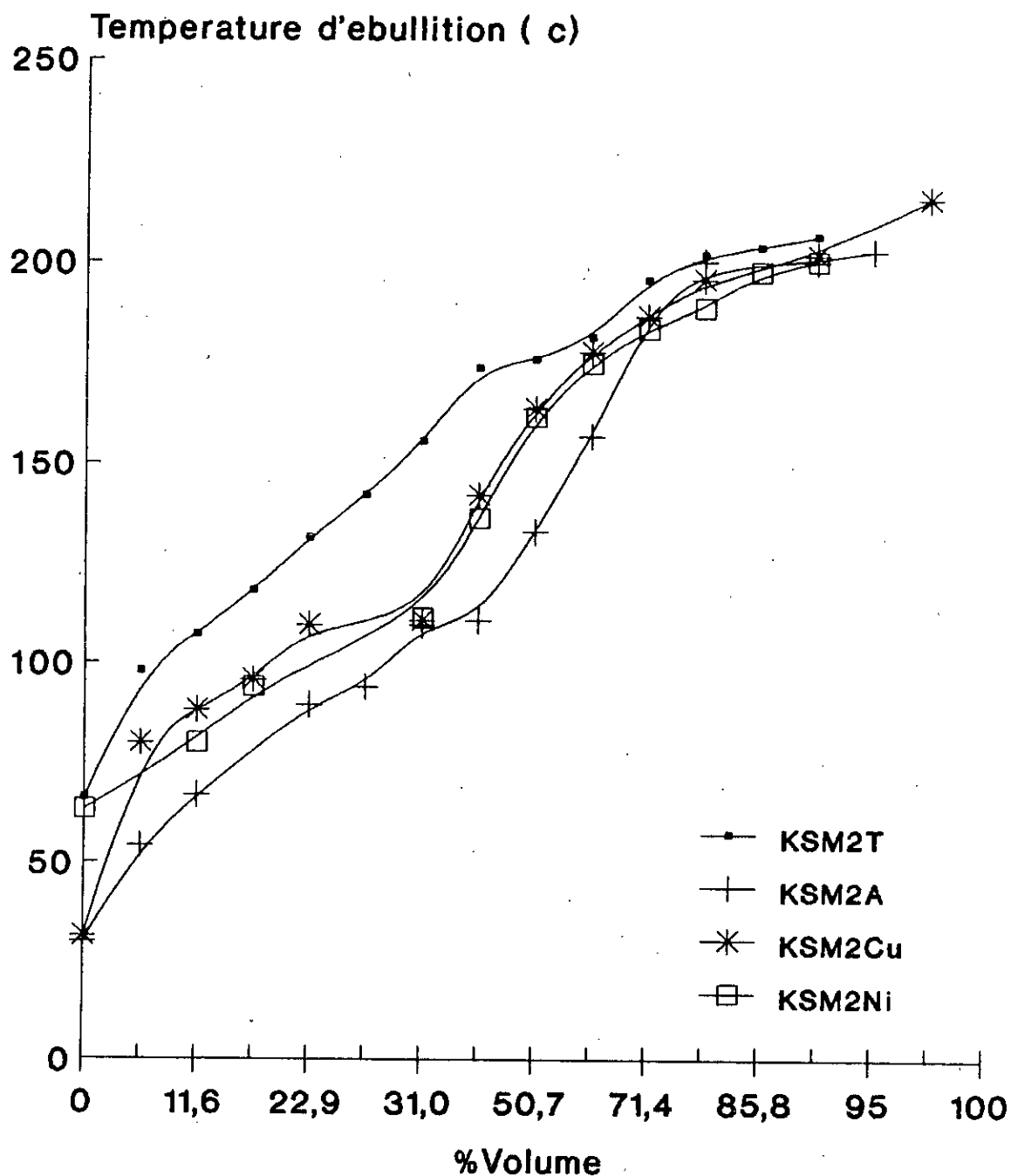


Fig.III.14 : Courbes de distillation A.S.T.M. du mélange de molécules sondes après cracking

de conversion et après un calcul de bilan massique ainsi qu'une distillation A.S.T.M.

Le catalyseur  $K_{SM2}^{Ni}$  présentant une bonne conversion, produisant un maximum de liquide et le minimum de coke nous conduit à le retenir pour la suite de nos essais sur le cracking du gasoil.

### III.3.4- Craquage catalytique de gasoil

Du point de vue pratique, il est important de généraliser les résultats précédents sur des charges pétrolières réelles qui constituent des matières premières industrielles pouvant potentiellement donner des coupes légères de type essence.

Donc, après avoir effectué le cracking des molécules sondes et du mélange de celles-ci, nous allons travailler avec une charge de gasoil issue de la distillation d'un brut de Hassi-Messaoud (MD-195).

#### III.3.4.1- Caractéristiques de la charge

Les caractéristiques du gasoil sont les suivantes:

- . Point d'éclair = 73°c
- . Point de trouble = -6°c
- . Point d'écoulement = - 15°c
- . Point d'aniline = 80°c
- . Indice de réfraction = 1,4460
- . Densité = 0,8298
- . Viscosité à 37,8°c = 2,79 cst
- .  $K_{uop}$  = 12 (100°F)

L'analyse du gasoil par GC/MS dont le chromatogramme est donné en annexe VI a donné la composition chimique globale en trois familles d'hydrocarbures: aromatiques, naphtènes et paraffines:

$$\left\{ \begin{array}{l} \% C_A = 17,8 \\ \% C_N = 10,9 \\ \% C_P = 71,3 \end{array} \right.$$

La charge est de nature paraffinique, le  $K_{uop}$  et le point d'aniline confirment cette tendance.

Les résultats de distillation A.S.T.M. du gasoil sont exposés au tableau III.20 bis:

Tableau III.20 bis: Distillation A.S.T.M du gasoil

% volume	P I	5	10	20	30	40	50
T° (°c)	194	212	218	226	234	245	256
% volume	60	70	80	90	95	PF	-
T° (°c)	269	282	295	311	327	335	-

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

Ou comme réalisé industriellement  $\tau = 100 - \% \text{ distillat après } 221^\circ\text{C}$ .

Le rendement en essence est calculé par la formule:

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

Le rendement en essence/produit est calculé en sommant les aires relatives aux corps sortant avant le n.C12.

L'analyse de la charge gasoil par GC/MS est donnée dans le tableau III.21 donnant le nom de chaque constituant identifié et son pourcentage dans la charge gasoil.

#### III.3.4.2- Tests catalytiques préliminaires

Nous avons effectué quelques tests catalytiques de cracking du gasoil à deux températures: 450 et 500°C à VVH = 1 h<sup>-1</sup> avec réacteur vide puis rempli de support inerte.

**Tableau III.21: Analyse par GC/MS de la charge du gasoil.**

N° PIC	CONSTITUANTS	% MASSIQUE	NC	NATURE
1	Méthyl 2 éthyl benzène	0,548	9	A
2	n. décane	0,058	10	P
3	Tétraméthyl 1, 2, 3, 5 benzène	0,465	10	A
4	Triméthyl 2, 4, 6 octane	0,689	11	P
5	Méthyl 4 décane	1,271	11	P
6	Undécane	3,110	11	P
7	Diméthyl 3,6 décane	0,678	12	P
8	Pentyl cyclo hexane	0,949	11	N
9	1 méthyl 4 (2 méthyl propyl) benzène	2,833	11	A
10	Méthyl 5 undécane	0,945	12	P
11	Diméthyl 1, 2 butyl cyclohexane	1,752	12	N
12	Diméthyl 1, 3 (1 méthyl éthyl benzène)	1,472	11	A
13	n. dodécane	5,325	12	P
14	Pentyl 1 propyl 2 cyclo pentane	0,145	13	N
15	Diméthyl 2, 6 cyclo undécane	1,403	13	N
16	Butyl 2 triméthyl 1, 1, 3 cyclohexane	2,808	13	N
17	Méthyl 5 dodécane	2,622	13	P
18	Méthyl 4 pentyl cyclohexane	0,421	12	N
19	Méthyl 4 dodécane	0,899	13	P
20	Triméthyl 2, 4, 6 décane	2,489	13	P
21	Méthyl 2 naphtalène	2,035	11	A
22	Propyl 5 décane	1,544	13	P
23	n. tridécane	9,288	13	P
24	Méthyl 6 tridécane	1,164	14	P
25	Diméthyl 2, 5 dodécane	0,699	14	P
26	Méthyl 5 tridécane	0,519	14	P
27	Méthyl 4 tridécane	0,301	14	P
28	Triméthyl 2, 6, 10 dodécane	0,680	15	P
29	Diméthyl 1, 2 naphtalène	1,208	12	A
30	Cyclo tétradécane	0,602	14	P
31	n. tétradécane	10,198	14	P
32	Propyl 5 tridécane	0,728	15	P
33	Diméthyl 2, 6 naphtalène	0,682	12	A
34	Octyl cyclo hexane	0,209	14	N
35	Triméthyl 1, 4, 5 naphtalène	1,351	13	A
36	n. pentadécane	4,166	15	P
37	Propyl 6 tridécane	0,167	16	P
38	Triméthyl 1, 6, 7 naphtalène	0,155	13	A
39	Triméthyl 1, 4, 6 naphtalène	0,221	13	A
40	Décyl cyclo hexane	1,554	16	N
41	Méthyl 4 pentadécane	0,586	16	P
42	Diméthyl 4, 11 tétradécane	0,398	16	P
43	Méthyl 6 pentadécane	0,565	16	P
44	n. hexadécane	3,227	16	P
45	Cyclohexyl undécane	0,138	17	N
46	Ethyl 1 diméthyl 1,3 cyclopentane	1,029	9	N
47	Dérivé du naphtane	2,747	-	A
48	Diéthyl 1,2 naphtane	0,206	14	A
49	Méthyl 3 hexadécane	1,145	17	P
50	n. heptadécane	2,094	17	P



51	Naphtalène 1(1, 1 diméthyl éthyl)	0,582	14	A
52	Méthyl 8 héptadécane	1,034	18	P
53	n. octadécane	2,075	18	P
54	Méthyl 5 octadécane	1,110	19	P
55	Diméthyl 2, 6 heptadécane	0,987	19	P
56	Triméthyl 2, 3, 5 phénanthréne	0,301	16	A
57	n. nonadécane	2,005	19	P
58	n. cosane	1,998	20	P
59	Méthyl 10 cosane	1,051	21	P
60	8 hexyl hexadécane	0,495	22	P
61	3 hexyl hexadécane	0,288	22	P
62	Méthyl 2 tricosane	0,067	23	P
63	Méthyl 1 tricosane	0,137	24	P

Les résultats de cracking sont regroupés dans le tableau III.22.

Tableau III.22: Caractéristiques des produits de cracking à travers un réacteur vide et sur support inerte

	Charge	VVH = 1 h <sup>-1</sup>			
		Réacteur vide		Support inerte	
T (°c)	-	450	500	450	500
d	0,829	0,836	0,833	0,832	0,828
n	1,4660	1,4768	1,4676	1,4665	1,4630
PA(°c)	80	78	77	78	60

### Commentaire

#### 1/ Cracking à vide

Le test à vide a été réalisé dans le but de mesurer l'apport éventuel du métal composant le réacteur, et ce à deux températures:

- \* A 450°C, il n'y a aucune transformation de la charge, ce qui montre que la température est insuffisante pour réaliser un craquage thermique et que le réacteur n'a aucun effet catalytique sur cette réaction.
- \* A 500°C, on constate une modification des caractéristiques du gasoil après réaction, ce qui prouve l'existence de transformations chimiques à cette température, notamment la production d'aromatiques comme l'indiquent l'augmentation de l'indice de réfraction et la diminution du point d'aniline du produit par rapport à la charge.

#### 2/ Cracking sur support inerte

A 450°C, il n'a été constaté aucune modification de la charge: il n'y a donc pas eu de cracking à cette température.

Cependant, à 500°C, une diminution importante du point d'aniline et une plus faible densité par rapport à la charge indiquent une production d'aromatiques par craquage thermique.

- Test catalytique du gasoil

Le cracking du gasoil en présence du catalyseur  $K_{SM2}^{Ni}$ , réalisé dans les mêmes conditions que celles des molécules sondes, nous a conduit aux résultats rapportés sur le tableau III.23.

Tableau III.23: Résultats de cracking du gasoil

VVH = 1 h <sup>-1</sup> et T = 500°C		
Charge	V <sub>ch</sub> (cc)	10,0
	d <sub>ch</sub>	0,829
	m <sub>ch</sub> (g)	8,19
Fraction liquide	d <sub>L</sub>	0,819
	R <sub>L</sub>	71,9
Fraction gazeuse	d <sub>G</sub>	1,345
	R <sub>G</sub>	24,7
Coke	masse (g)	0,25
	R <sub>c</sub>	3,05
Perte	Masse (g)	0,03
	% perte	0,37
Rendement en essence / charge		58,8
% conversion		83,5

Après avoir identifié par GC/MS un par un les constituants pour le produit de cracking, comme l'indique le tableau III.24, nous les avons regroupés par famille et présentés dans le tableau III.25.

Tableau III.25: Rendement en différentes familles d'hydrocarbures

	Produit de Cracking	Produit Initial
% Paraffine	5,8	71,3
% Oléfine	18,3	-
% Naphtène	0,7	10,9
% aromatique	75,2	17,8

Commentaire

La charge du gasoil qui est de nature paraffinique a donné par un cracking un pourcentage en aromatique très élevé, ce qui n'était pas le cas avec un mélange de corps purs. Ceci est dû probablement à la complexité du mélange que constitue le gasoil et donc aux grandes possibilités réactionnelles qu'offre ce dernier.

III.3.4.3- Calcul du nombre d'octane (NO)

La littérature cite des méthodes empiriques donnant une valeur approximative de l'indice d'octane. La majorité des travaux portent sur un essai de corrélation entre l'indice d'octane et la composition chimique du produit obtenu par analyse chromatographique. En effet, le nombre d'octane est l'une des caractéristiques les plus importantes d'une essence. Son calcul est effectué en considérant les indices individuels (NO<sub>i</sub>) des constituants éluant avant le n.C<sub>12</sub>.

**Tableau III.24. Analyse par GC/MS des produits de cracking du gasoil.**

N° PIC	CONSTITUANTS PROBABLES	% MASSIQUE	NC	NATURE
1	Propène 1	0,980	3	O
2	Butène 2	0,196	4	O
3	Butène 2 (Z)	0,067	4	O
4	Méthylène cyclobutane	0,531	5	N
5	Pentène 2 (Z)	0,274	5	O
6	Pentadiène 1,3 (E)	0,031	5	O
7	Pentadiène 1,3 (Z)	0,196	5	O
8	Pentène 3 yne 1	0,475	5	O
9	Pentadiène 1,3	0,192	5	O
10	Cyclopentane	0,073	5	N
11	Méthyl 3 pentadiène 1,3 (Z)	0,150	6	O
12	Hexène 1	0,065	6	O
13	Hexène 2 (Z)	0,020	6	O
14	Méthyl 4 cyclopentène	0,014	6	O
15	Diméthyl 3,3 cyclobutène	0,010	6	O
16	Méthyl 3 pentadiène 1,3 (Z)	0,018	6	O
17	Cyclohexane	0,093	6	N
18	Cyclohexadiène 1,3	0,272	6	O
19	Méthyl 5 cyclopentadiène 1,3	0,318	6	O
20	Benzène	34,732	6	A
21	Hexatriène 1,3,5	0,038	6	O
22	Cyclohexène	0,080	6	O
23	Diméthyl 2,4 pentène	0,118	7	O
24	Heptène 1	0,024	7	O
25	Diméthyl 1,5 cyclopentène	0,023	7	O
26	Ethyl 3 pentène 2	0,021	7	O
27	Heptène 2	0,041	7	O
28	Diméthyl 4,4 cyclopentène	0,010	7	O
29	Diméthyl 4,4 pentène 2	0,061	7	O
30	Méthyl 3 hexatriène 1,3,5	0,012	7	O
31	Toluène	14,070	7	A
32	Méthyl 1 cyclohexène	0,065	7	O

33	Octène 1	0,275	8	O
34	Ethyl benzène	3,826	8	A
35	Diméthyl 1,3 benzène	2,053	8	A
36	Diméthyl 1,4 benzène	2,177	8	A
37	Nonène 1	0,089	9	O
38	(Methy éthyl) 1 benzène	1,063	9	A
39	Propyl benzène	0,010	9	A
40	Ethyl 1 méthyl 3 benzène	0,732	9	A
41	Triméthyl 1,2,4 benzène	0,667	9	A
42	Triméthyl 1,3,5 benzène	0,501	9	A
43	Ethényl 1 méthyl 2 benzène	0,213	9	A
44	Triméthyl 1,1,4 benzène	0,777	9	A
45	Ethynyl 4 diméthyl 1,2 benzène	0,084	9	A
46	Triméthyl 1,2,3 benzène	0,018	9	A
47	Diéthyl 1,2 benzène	0,176	10	A
48	Méthyl 1 propyl 3 benzène	0,571	10	A
49	Diéthyl 1,3 benzène	0,147	10	A
50	Ethényl 1 diméthyl 2,3 benzène	0,421	10	A
51	Méthyl 1 propyl benzène	1,439	10	A
52	Ethényl 2 diméthyl 1,4 benzène	0,181	10	A
53	Ethényl 1 diméthyl 3,5 benzène	0,257	10	A
54	Ethényl 1 diméthyl 2,4 benzène	0,841	10	A
55	Méthyl 1 propenyl 2 benzène	0,146	10	A
56	Ethényl 4 diméthyl 1,2 benzène	0,152	10	A
57	Méthyl 2 propyl 1 benzène	0,285	10	A
58	Diéthyl 1,3 méthyl 5 benzène	0,382	11	A
59	Diéthényl 1,2 benzène	0,934	10	A
60	Tétraméthyl 1,2,3,5 benzène	0,039	10	A
61	Tétraméthyl 1,1,3,4 benzène	0,440	10	A
62	Indène 1 H méthyl 3	0,134	11	O
63	Méthyl 3 décane	0,309	11	P
64	Indène 1 H éthylidène 1	1,054	11	O
65	Méthyl 2 cyclopen 1 Yl benzène	1,214	12	A
66	Méthyl 1 butyl benzène	0,378	11	A
67	Naphtalène	0,010	10	A
68	Méthyl 4 naphtalène	0,081	11	A

69	Méthyl 2 butényl 1 benzène	0,105	11
70	Méthyl 3 butényl 2 benzène	0,138	11
71	Méthyl 3 naphtalène	0,101	11
72	Diméthyl 1,3 (méthyl éthyl 1) benzène	0,456	11
73	Méthyl 1 naphtalène	0,285	11
74	Ethényl triméthyl 1,2,4 benzène	0,051	11
75	n. dodécane	0,218	12
76	Diméthyl 1,4 (méthyl propyl 2) benzène	0,989	12
77	Pentyl propyl 2 cyclopentane	0,025	13
78	Méthyl 5 dodécane	0,023	13
79	Méthyl 4 dodécane	0,052	13
80	Triméthyl 2,4,6 décane	0,285	13
81	Méthyl 2 naphtalène	1,001	11
82	Propyl 5 décane	0,789	13
83	Méthyl 1 naphtalène	1,205	11
84	Diméthyl 2,5 dodécane	0,728	14
85	Ethyl 2 naphtalène	0,814	12
86	Triméthyl 2,6,10 dodécane	0,338	15
87	Diméthyl 1,2 naphtalène	0,287	12
88	Diméthyl 1,7 naphtalène	0,075	12
89	Propyl 5 tridécane	0,513	16
90	Diméthyl 2,6 naphtalène	0,081	12
91	Ethyl 3 tridécane	0,745	15
92	Triméthyl 1,4,5 naphtalène	0,166	13
93	6 propyl tridécane	0,010	16
94	Triméthyl 1,4,6 naphtalène	0,385	13
95	Méthyl 4 pentadécane	0,610	16
96	Méthyl 6 pentadécane	0,671	16
97	Dérivé aromatique	0,245	-
98	Heptadécane	0,177	17
99	Octadécane	0,089	18

En supposant que le nombre d'octane est une propriété additive en volume, nous pouvons écrire:

$$NO = \frac{\sum v_i NO_i}{\sum v_i}$$

avec  $v_i$ : % en volume du constituant =  $X_i/d_i$

$X_i$ : % en masse du constituant  $i$

$d_i$ : densité du constituant  $i$

Les résultats sont présentés dans le tableau III.26 pour le cas du catalyseur  $K_{SM2}^{Ni}$ .

#### Commentaire

Le NO trouvé est de l'ordre de 98. Nous remarquons que le produit de cracking présente donc un NO élevé, ce qui est prévisible, vu qu'il présente une teneur en aromatiques et oléfines très élevée.

#### III.3.4.4- Influence des différentes variables opératoires

Nous nous sommes proposés de rechercher les meilleures conditions en faisant varier d'autres paramètres expérimentaux tels que la vitesse spatiale (VVH), la température et la durée de craquage.

##### a/ Vitesse spatiale

Le tableau III.27 et les figures III.15 et III.16 donnent les variations des rendements en produits et les conversions en fonction de la vitesse spatiale pour le catalyseur  $K_{SM2}^{Ni}$  à  $T=500^\circ C$ .



**Tableau III.26. Détermination de NO du gasoil cracké.**

N° PIC	$d_i$	$X_i$	$V_i$	$NO_i$	$V_i NO_i$
1	0,585	0,980	1,521	80	136,92
2	0,600	0,196	0,327	85	27,77
3	0,600	0,067	0,112	85	9,49
4	0,656	0,531	0,809	90	72,85
5	0,656	0,274	0,417	80	33,41
6	0,656	0,031	0,047	90	4,25
7	0,656	0,196	0,299	90	26,91
8	0,656	0,475	0,724	90	65,16
9	0,656	0,192	0,293	90	26,37
10	0,631	0,073	0,116	62	7,17
11	0,691	0,150	0,217	98	21,27
12	0,691	0,065	0,094	80,8	7,60
13	0,691	0,020	-	80,8	-
14	0,678	0,014	0,021	62	1,28
15	-	0,010	-	-	-
16	0,691	0,018	0,026	75	1,95
17	0,678	0,093	0,137	63	8,64
18	0,678	0,272	0,401	53	21,62
19	0,678	0,318	0,469	93	43,62
20	0,885	34,732	39,245	114,8	4505,35
21	0,860	0,038	0,044	118	5,21
22	0,678	0,080	0,118	93	10,97
23	0,691	0,118	0,170	98	16,73
24	0,691	0,024	0,034	50,7	1,76
25	0,691	0,023	0,033	75	2,49
26	0,691	0,021	0,030	98	2,97
27	0,691	0,041	0,059	79,3	4,70
28	0,691	0,010	0,014	63	0,91
29	0,691	0,061	0,088	98	8,65
30	0,691	0,012	0,017	75	1,30
31	0,871	14,070	16,153	103,5	1671,92
32	0,691	0,065	0,094	75	7,05
33	0,699	0,275	0,393	34,7	13,65

34	0,871	3,826	4,392	107	470,01
35	0,871	2,053	2,357	117	275,77
36	0,871	2,177	2,499	117	292,43
37	0,722	0,089	0,123	70	8,63
38	0,890	1,063	1,194	90	107,49
39	0,890	0,010	0,011	111	1,247
40	0,890	0,732	0,822	90	73,98
41	0,890	0,667	0,749	105,3	78,91
42	0,890	0,501	0,562	120	67,55
43	0,890	0,213	0,239	90	21,53
44	0,865	0,777	0,898	105,3	94,58
45	0,890	0,084	0,094	104,4	9,85
46	0,890	0,018	0,020	105,3	2,129
47	0,890	0,176	0,198	90	17,79
48	0,890	0,571	0,641	110,5	70,89
49	0,890	0,147	0,165	-	-
50	0,865	0,421	0,486	75	36,45
51	0,890	1,439	1,617	90	145,52
52	0,865	0,181	0,209	104,4	21,84
53	0,865	0,257	0,297	107,2	31,85
54	0,865	0,841	0,972	107,2	104,2
55	0,890	0,146	0,164	90	14,76
56	0,865	0,152	0,175	104,4	18,34
57	0,890	0,285	0,320	110,5	35,38
58	-	0,382	-	-	-
59	0,880	0,934	1,061	-	-
60	0,864	0,039	0,045	100,3	4,527
61	0,864	0,440	0,509	102,7	52,30
62	0,890	0,134	0,150	90	13,5
63	0,729	0,309	0,424	-	-
64	0,890	1,054	1,184	90	106,56
65	0,790	1,214	1,536	90	138,30
66	0,890	0,378	0,424	90	38,22
67	1,010	0,010	0,009	107	1,059
68	1,018	0,081	0,079	90	7,16
69	0,890	0,105	0,118	90	10,62

70	0,890	0,138	0,155	90	
71	1,018	0,101	0,099	90	
72	0,890	0,456	0,512	90	
73	1,018	0,285	0,279	90	
74	0,890	0,051	0,057	90	
75	0,750	0,218	0,291	90	

**Tableau III.27: Influence de la vitesse spatiale sur le produit de craquage du gasoil à T=500°C**

Paramètres	Vitesse spatiale VVH (h <sup>-1</sup> )			
	1	2	3	4
% conversion	83,47	47,81	36,44	28,14
R <sub>G</sub>	24,66	22,04	25,54	19,71
R <sub>C</sub>	3,05	2,67	1,98	1,04
Rendement essence/charge	58,81	25,77	14,90	8,43
N.O	98	91	89	88

### Discussion des résultats

D'une façon générale, nous remarquons que le taux de conversion diminue quand la vitesse spatiale augmente. De même, on remarque une diminution du rendement en essence et en coke (ainsi que de son N.O) lorsque le temps de contact diminue.

### b/ Effet de la température

L'influence de la température de réaction sur l'activité du catalyseur a été étudiée sur l'échantillon K<sub>SM2</sub><sup>Ni</sup> à VVH = 1 h<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau III.28 et les figures III.17 et III.18.

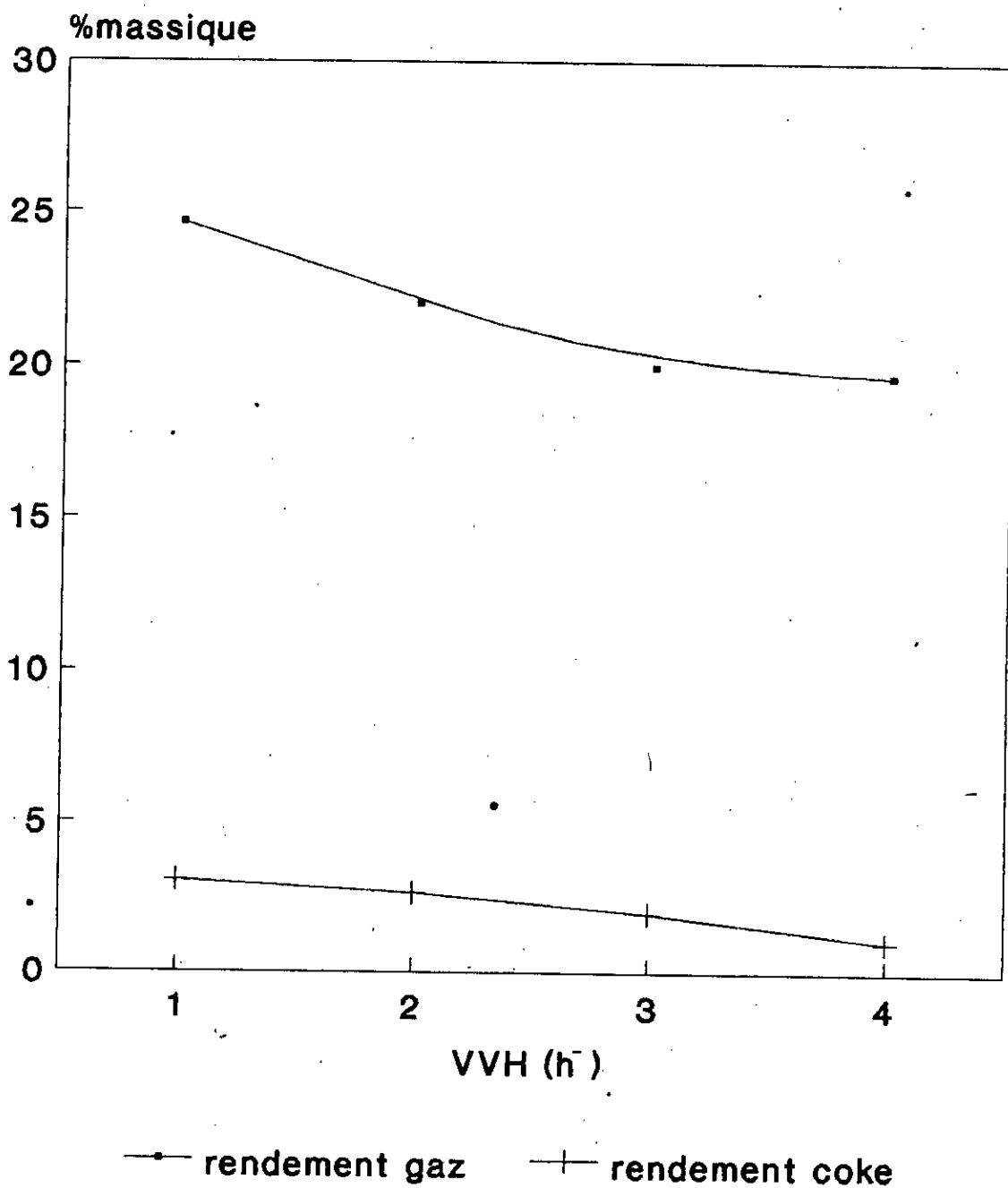
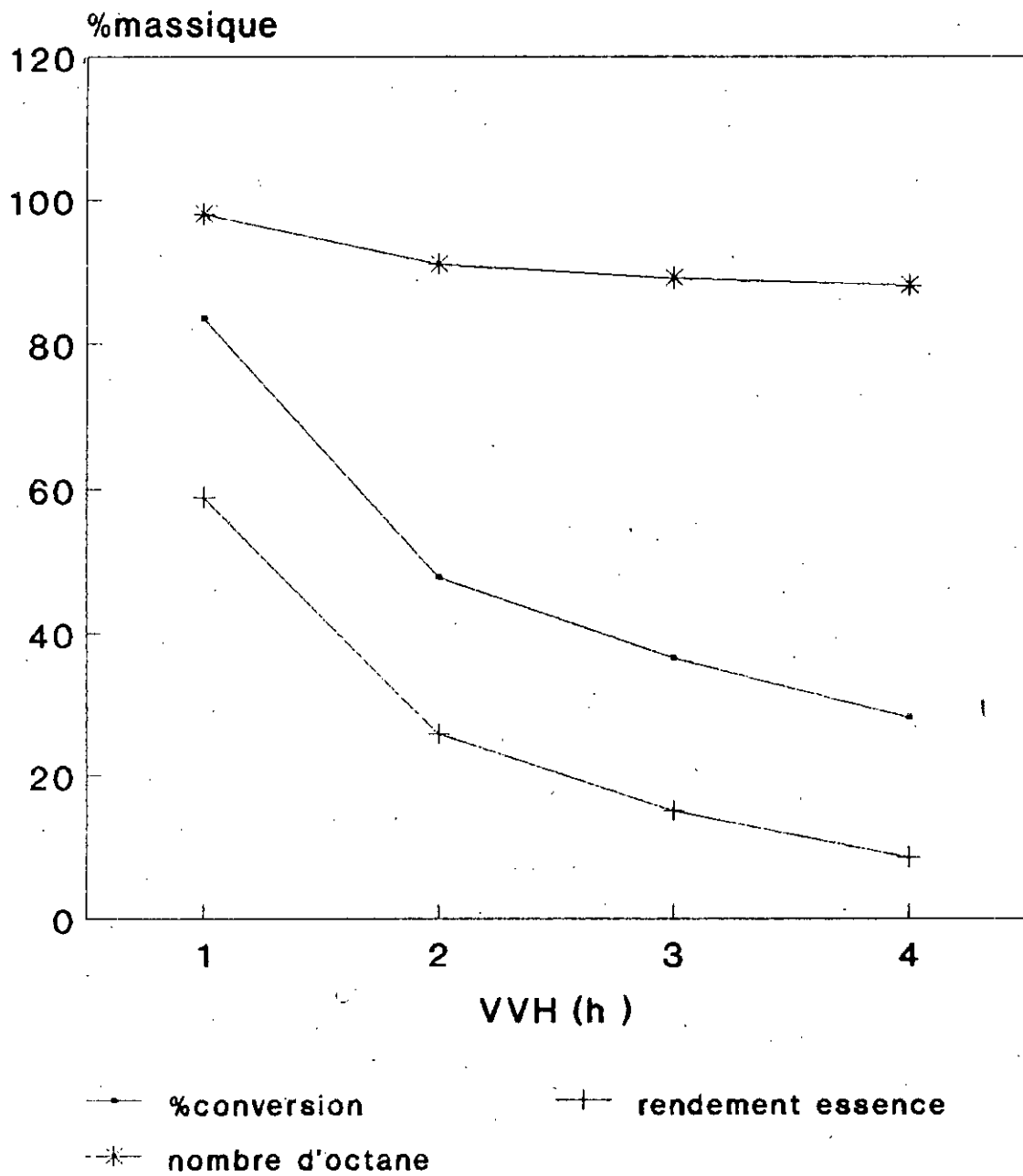


Fig.III.15 :Influence de la VVH sur le rendement en gaz et en coke sur le catalyseur KSM2Ni à T=500°C



**FigIII.16: Influence de la VVH sur la conversion, rendement en essence et nombre d'octane sur KSM2Ni à T-500°C**

Tableau III.28: Effet de la température sur la conversion du gasoil et rendement en produits

Paramètres	Température (°c)		
	450	500	550
% conversion	59,87	83,47	75,16
Rg	17,86	24,66	34,87
Rc	2,87	3,05	3,99
Rendement essence/charge	42,01	58,81	40,29
N.O	87	98	90

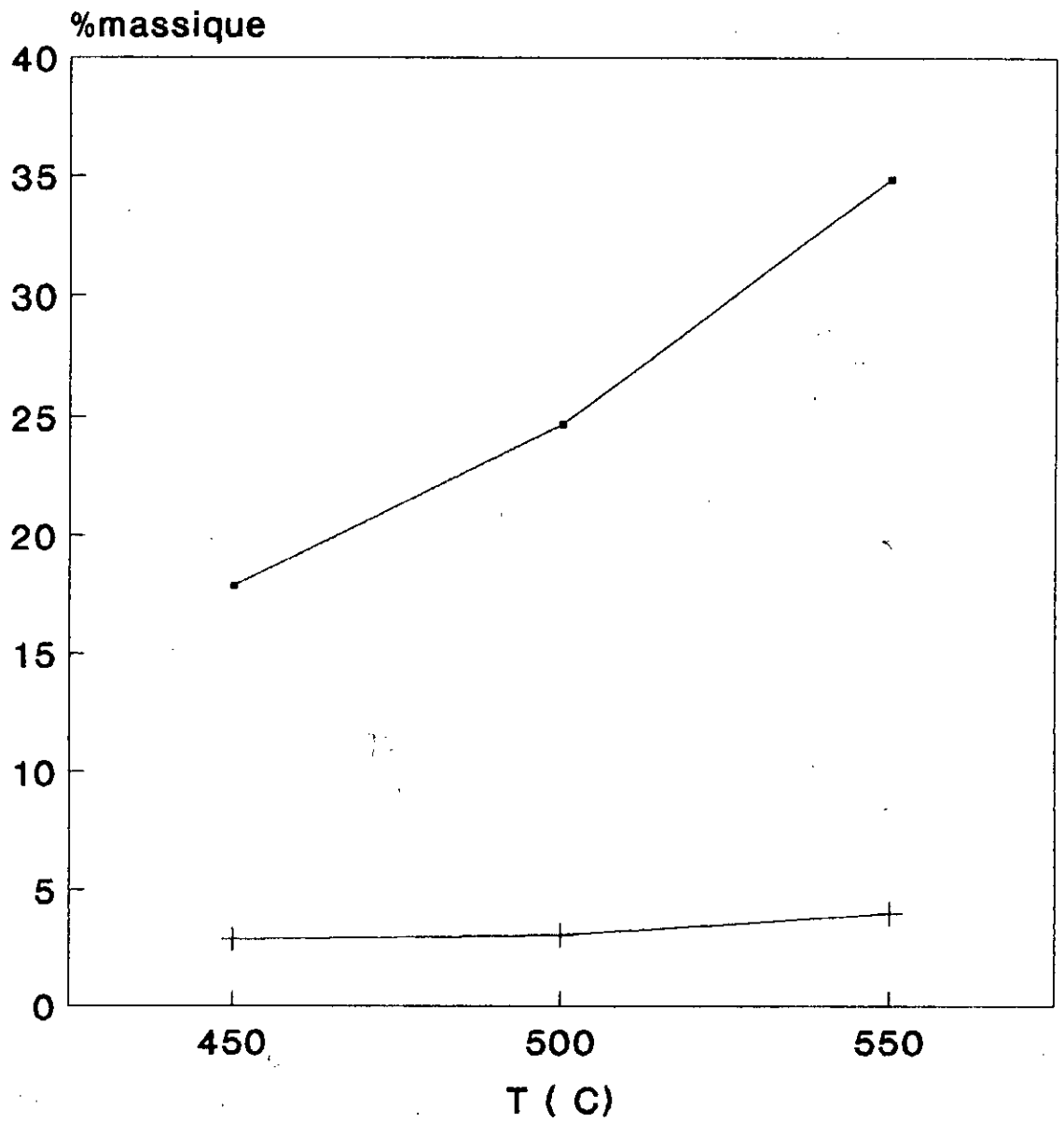
### Discussion des résultats

Une augmentation de température provoque un accroissement de la production de gaz et de coke entre 450 et 550°C favorable à la conversion, jusqu'à un optimum de 500°C. Le rendement en essence ainsi que le nombre d'octane augmentent jusqu'à cet optimum puis diminuent.

### c/ Effet de la durée de craquage

L'évolution de l'activité du catalyseur en fonction du temps de fonctionnement est indiquée au tableau III.29.

Les résultats sont obtenus dans les conditions opératoires suivantes:  $T=500^{\circ}\text{C}$  et  $VVH = 1\text{h}^{-1}$  en présence du catalyseur  $\text{K}_{\text{SM2}}^{\text{Ni}}$ .



—●— rendement gaz    —+— rendement coke

**Fig.III.17 :Effet de la temperature sur le taux en coke et rendement en gaz sur le catalyseur KSM2Ni à VVH = 1h**



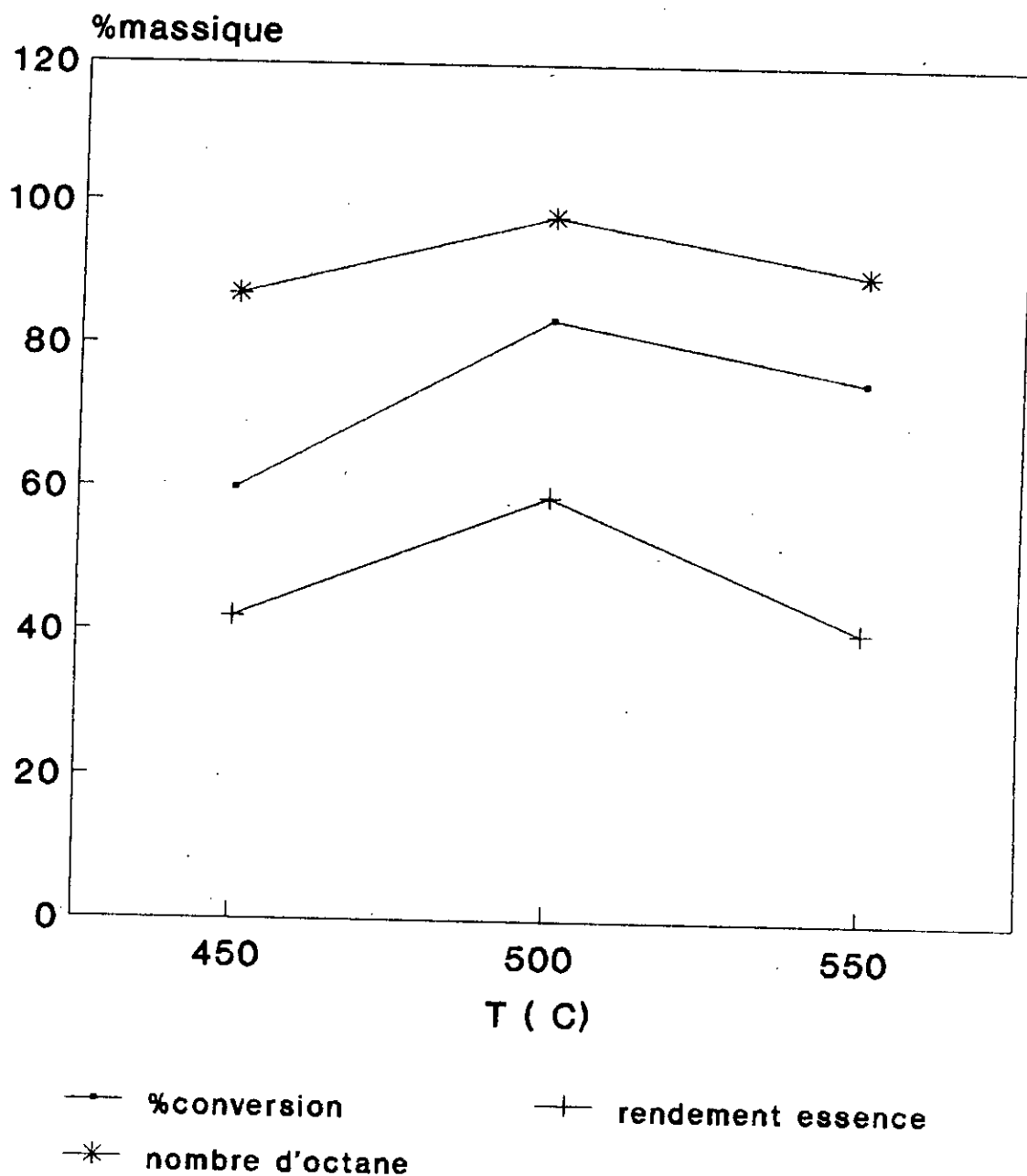


Fig.III.18: Effet de la temperature sur la conversion, rendement en essence et nombre d'octane sur KSM2Ni à VVH = 1h

Tableau III.29: Evolution de la conversion du gasoil et rendement en produits en fonction de la durée de craquage

Paramètres	Durée de craquage [ mn ]				
	10	20	30	40	50
% conversion	84,9	84	83,5	57,4	49,3
R <sub>G</sub>	22,04	22,31	24,66	28,8	29,3
R <sub>C</sub>	1,21	2,01	3,05	4	4,3
Rendement essence/charge	62,83	61,72	58,81	28,6	20

Commentaire

Les résultats présentés dans le tableau III.29, ou les figures III.19 et III.20, montrent que l'activité du catalyseur chute dans les premières minutes du craquage, ceci peut être expliqué par la formation de coke qui empoisonne rapidement les sites catalytiques au cours de la réaction.

III.3.4.5. Distillation A.S.T.M du produit de craquage

Les résultats de distillation A.S.T.M déterminés par C.P.G du produit de liquide de craquage du gasoil à T=500°C et VVH = 1 h<sup>-1</sup> pour le catalyseur K<sub>SM2</sub><sup>Ni</sup> sont indiqués dans le tableau III.30 qui suit:

Tableau III.30: A.S.T.M du gasoil après craquage

% volume	0	9,8	28,6	50,1	80,0	95	99,9
Température (°c)	64	98	120	147	172	202	228

Pi = 64°C

Pf = 228°C

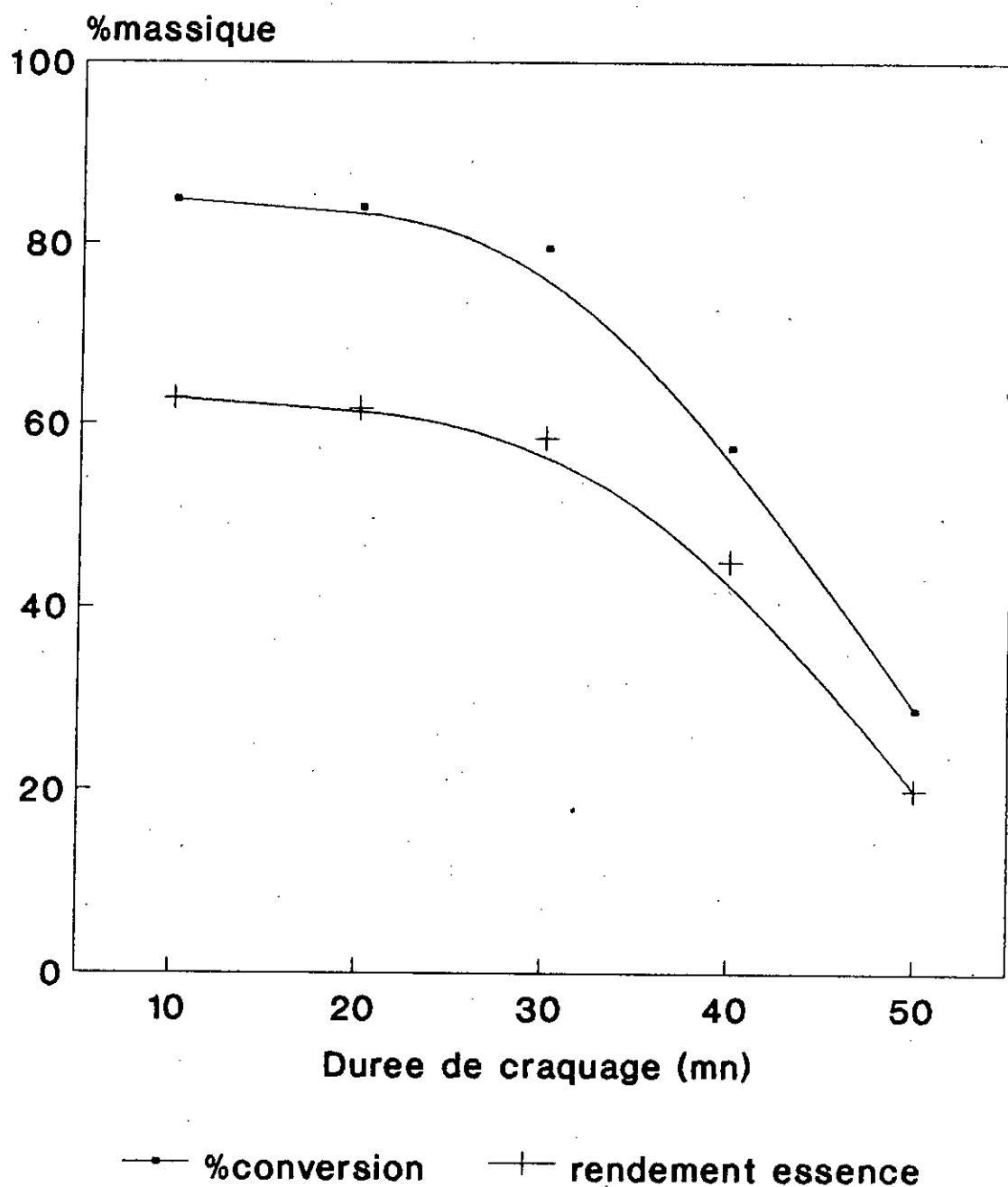


Fig.III.19 :Evolution de la conversion et le rendement en essence du gasoil sur le catalyseur KSM2Ni (VVH=1li ,T=500)

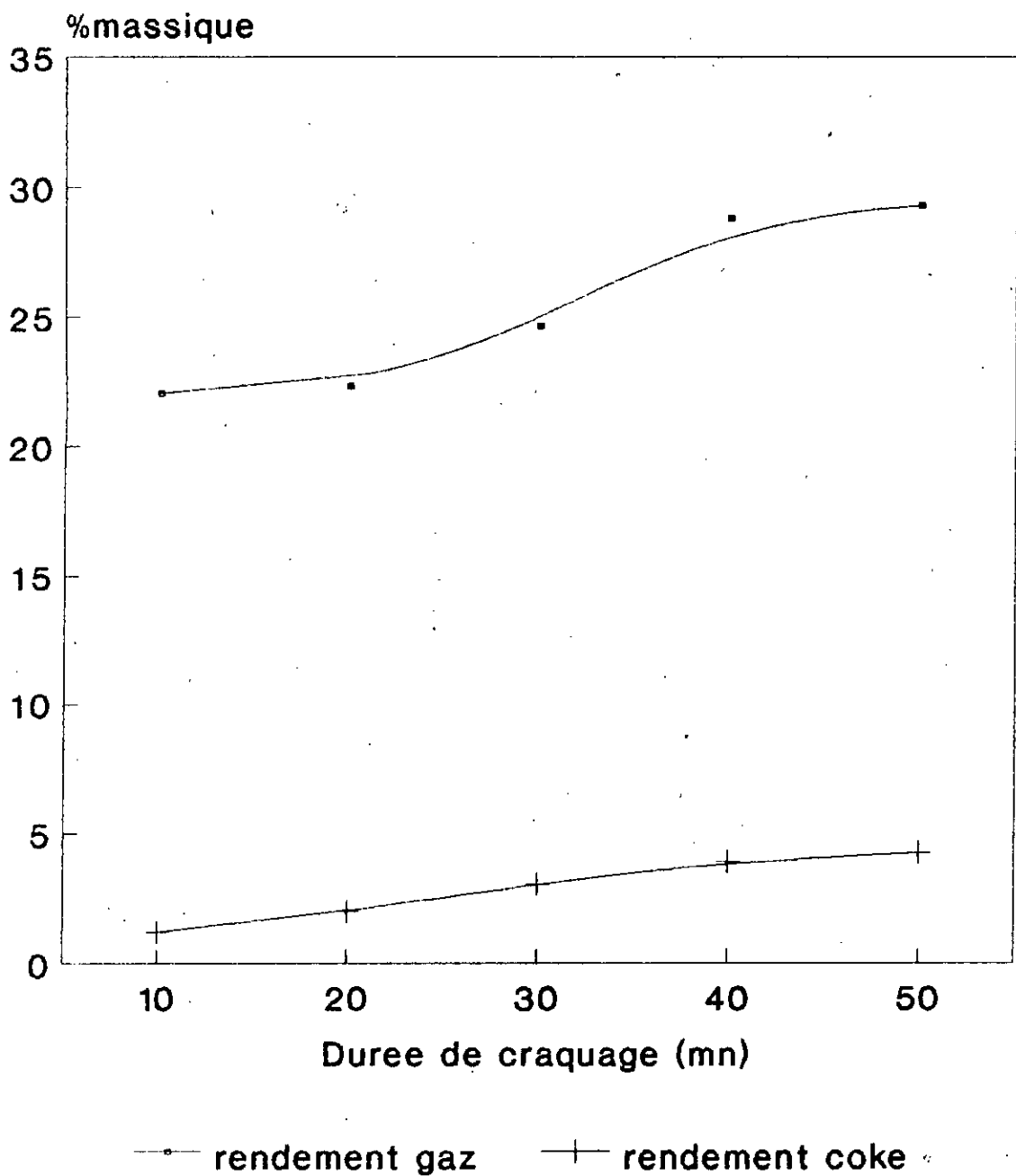
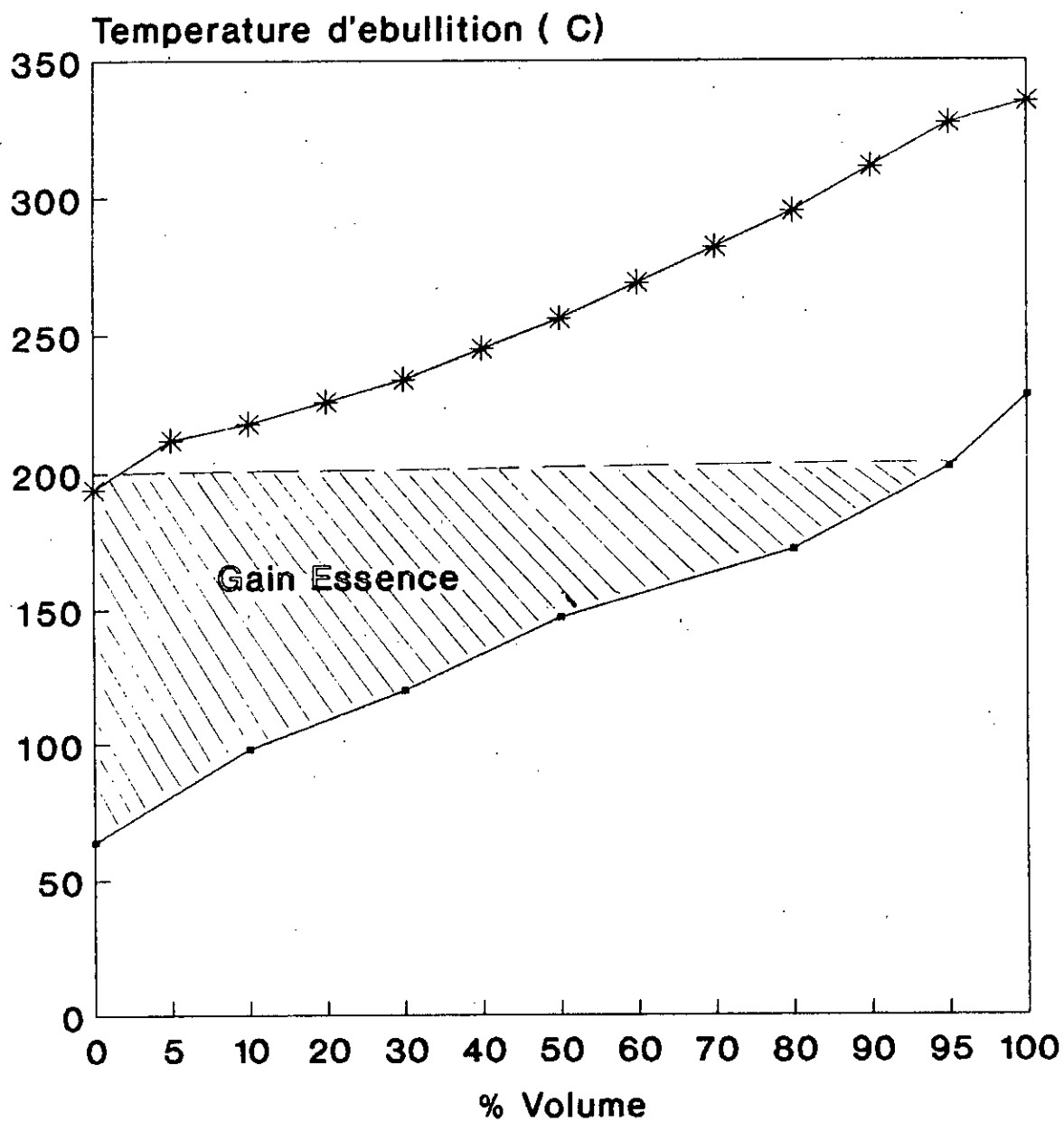


Fig III.20 ; Evolution du rendement en gaz et en coke du gasoil sur le catalyseur KSM2Ni à T=500 °C

### Commentaire

Le tracé des courbes A.S.T.M (figure III.21) a montré que le cracking du gasoil en présence du catalyseur  $K_{SM2}^{Ni}$  a permis d'obtenir un produit plus léger que la charge introduite. En effet, (comme le montre la figure III.21), il n'y a pas de produits dont la température finale soit supérieure à celle de la charge introduite.

Le rendement en essence après cracking est important, ce qui prouve la bonne performance du catalyseur choisi pour le craquage du gasoil.



\* Gas-oil avant crack.    ■ Gas-oil apres crack.

Fig.III.21 : Courbes A.S.T.M

## CONCLUSION GENERALE

En conclusion, nous pouvons dire qu'à partir des produits naturels locaux tels que le kieselguhr et la bentonite, nous sommes arrivés à préparer des catalyseurs capables de convertir les hydrocarbures lourds à poids moléculaires élevés tels que le gasoil et probablement le fuel en fractions plus légères dont la quantité et pour certains tests la qualité en essence est appréciable.

Parmi tous les catalyseurs préparés, seuls ceux à base du support mixte SM2, c'est à dire 30 % bentonite avec 70 % kieselguhr ont été performants. Celui activé par le nickel s'est révélé plus actif.

En effet, lors du cracking du gasoil, nous avons abouti à un rendement en essence de 58,8 % avec un indice d'octane de l'ordre de 98 avec un faible taux de gaz et de coke.

Une suite logique à ce travail, consisterait à utiliser d'autres catalyseurs avec le même support mais avec un dépôt de surface avec d'autres métaux. De plus, la durée de vie du catalyseur peut-elle aussi faire l'objet d'une étude notamment pour approcher les conditions réelles d'utilisation de ces masses catalytiques.

# BIBLIOGRAPHIE



- [1] A. AZZOUZ                      Cinétique chimique  
Ed. Berti (1991)
- [2] J.JF. LE PAGE                      Catalyse de contact  
Ed. TECHNIP - Paris (1978)
- [3] J. VILLERMAUX                      Génie de la réaction chimique  
Conception et fonctionnement des réacteurs  
Ed. LAVOISIER (1982)
- [4] G.A. L'HOMME                      Ind. Chem. Belge T35, N° 4 P.291 (1970)
- [5] S.E. CHITOUR                      Chimie des surfaces - Introduction à la Catalyse  
Ed. OPU - alger (1981)
- [6] J.E. GERMAIN                      Catalyse hétérogène  
Ed. Dunod - Paris (1959)
- [7] J.E. GERMAIN                      Catalyse de contact  
Technique de l'Ingénieur - J1180 (1992)
- [8] R. PEARCE et W.R. PATTERSON                      Catalysis and Chemical Process  
Leonard Hill - (1982)
- [9] G. MARTINO                      Catalyse par les métaux en  
pétrochimie lourde  
Revue IFP
- [10] R. MONTARNAL et G.MARINO                      Coordinence en catalyse hétérogène  
appliquée  
Revue IFP, Vol. XXXII, n° 3 Mai-Juin 1977

- [11] C.E. JAHNIG, H.Z. MARTIN,  
D.L CAMPBELL Heterogenous catalysis  
A.C.S. Symposium series, 222, 106, 112  
(1983)
- [12] A.A. AVIDAN, M.EDWARDS  
H. OWEN Reviews in Chemical Engineering 6,1-71 H.  
(1990)
- [13] A.D. REICHLE Chem. Eng. Prog. 70-74, Sept. (1990)
- [14] A.G. OBLAD, T.H. MILLIKEN,  
G.A. MILLS Advances in catalysis 3, 199-247 (1951)
- [15] C.J. PLANK Heterogenous catalysis  
A.C.S. Symposium series, 222, 253-271  
(1983)
- [16] B. VENUTO, E. THOMAS Habib Fluid catalytic cracking with zeolite  
cataysts, Chemical industries,  
M.DEKKER I.N.C., Nov. 1979)
- [17] S.J. YANIK, E.J. DEMMEL,  
A.P.HUMPHRIES, P.J. CAMPAGNA Oil and Gas journal 108-117, 13 Mai  
1985
- [18] J.SCHERZER Catal. Rev. Sci. Eng., 31 (3), 215-254  
(1989)
- [19] A. HUMPHRIES, J.R. WILLOX Oil and gas Journal 45-50, 6 février  
1989
- [20] F. DIRKSEN Alumine et silico - Alumines comme  
catalyseurs ou supports de catalyseurs  
Information Chimie, n° 227, Juin-Juillet 1982

- [21] G. MILLOT                      Géologie des argiles  
Ed. Masson Paris (1954)
- [22] G.W. BRIDLEY                  X-Ray identification of clays minerals  
Min. Soc. Great Britain, Londres (1951).
- [23] S. CAILLERE et S. MENIN      Minéralogie des argiles  
Ed. Masson, Paris (1933)
- [24] R.E. GRIM                      J. Geol. 50, 225 (1942)
- [25] BELOV                          Structure des cristaux ioniques et des  
phases métalliques  
Acad. sci. 123, 16 (1930)
- [26] C.W. DAVIS et H.C. VACHER    Technical paper, Vs Bureau Mini.  
Washington, 438 (1928).
- [27] D. DEMRI                      Etude des propriétés catalytiques d'une  
bentonite algérienne et utilisation comme  
catalyseur de reforming  
Thèse Magister, ENP (1986)
- [28] H. VAN OLPHEN                  An introduction to clay colloïd chemistry  
Ed. Wiley interscience  
Publication (1977)
- [29] C. THOMAS, T. HECHEYAND et G. STECKER    Ind. Eng. Chem. 42 (5), 760 (1950)
- [30] R.E. GRIM                      Applied clay mineralogy  
Ed. Mc Graw Hill Co, (1966)

- [31] R. STEVENS Geol. surv. BUL, 950, 101-113  
(1942-1945)
- [32] U. HOFMAN, K. ENDELL et  
D. WILIM Cristal structur and quelling Von  
Montmorillonit  
J. Geol. 50, 276-296 (1942)
- [33] G. LUCAS Les roches sédimentaires  
Ed. DOIN, Paris (1976)
- [34] R. LAPIN Adsorption  
Technique de l'Ingénieur  
J 2730, (1973)
- [35] C. MARULLY Préparation des catalyseurs métalliques  
supportés 1ère partie  
Revue IFP Vol. 39, N° 2 Mars-Avril 1984
- [36] C. MARCILLY et J.P. FRANCK La préparation des catalyseurs 2ème partie  
Revue IFP, Vol. 39, n° 3 - Mai-Juin 1984.
- [37] A. ROCHEFORT et F. LE PELTIER Les petites particules métalliques  
supportées  
Revue IFP, Vol 46, N° 2, Mars-Avril  
1991
- [38] M. DUFAUX, C. NACCACHE Chem. Phy., 67, 527 (1970)
- [39] S. FUENTES, F. FIGUERA J. Catal., 61, 443 (1980)
- [40] C. MARCILLY, J.P. FRANCK Revue IFP, Vol XXXIX, N° 3, 337  
(1984)

- [41] A. V. NEIMARK, L.I. KHEIFETS,  
V.B. FENELONOV Ind. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 439-  
450 (1981)
- [42] M. MICHEL, J.P. BRUNELLE Théorie des métaux et catalyses  
CNRS, 22-26 Sept., fascicule 1, 11-133  
(1975)
- [43] J.R. ANDERSON Structure of metallic catalysts  
Academic press, London p172 (1975)
- [44] R. BERTON Acad.SCi., 195,384 (1932)
- [45] G.W. SMITH, H.W. JACOBSON J.Phys. Chem., 60, 1008 (1956)
- [46] R.L. BURWELL, R.G. PEARSON, Inorg. Chem., 4, 11-23, (1965)  
G.L. HALLER, S. P CHOCK
- [47] A. KOSAWA J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 315 (1965)
- [48] L. BONNEVIOT Thèse Doctorat d'état, Paris, sept. (1983)
- [49] B. MORAWECK, A. RENOUPREZ Surf. Sci., 106, 35 (1981)
- [50] J.W. YULE and G.A. SWANSON At. Absorp. Newsl. 8, 30 (1969)
- [51] K. NAKAMOTO Infrared spectra and coordination  
compounds  
Ed. John, Wiley and sons Inc. (1966)
- [52] R.C.J OSLAND Principles and practices of infrared  
spectroscopy  
Manual Philips, third edition, June, (1989)

- [53] M.L. OCCELI, J. M. STENCEL and S. L. SUIB      Journal of molecular catalysis, 221-236, 64 (1991)
- [54] V.CADET, F. RAATZ, J. LYNCH and ch. MARCILLY      Applied catalysis, 68,263-275(1991)
- [55] M.L. OCELLI, S.L. SUIB, J.M. STENCEL and D.PSARAS      Applied catalysis, 28, 143-160, (1986)
- [56] M.BELKADI      Tech. Prep. Et Anal. RX. 11(1986)
- [57] D. DECROOQ      Le craquage catalytique des coupes lourdes  
Ed. Technip, Paris (1978)
- [58] ANONYME      Recueil de référence "les zéolithes"  
Ed. Centre d'actualisation scientifique et technique, Lyon (1974).
- [59] J. CHARPIN et B. BRASNEUR      Technique de l'ingénieur, p1050 (1987)
- [60] S.J. GREGG, K.S.W. SING      Adsorption, surface area and porosity  
Academic London (1967)
- [61] G.D. HALSEY      J. Chem. 16; 931, (1948)
- [62] G.J. PIERCE      Phys. Chem. 57, 149, (1953)
- [63] B.D. LIPPENS, J.H. DE BOER      J. Catal., 3, 32-37, (1964)
- [64] M.L.F. JOHNSON      J. Catal., 52, 425-431, (1978)

- [65] L. SCIFERT, G. EMIG Int. Chem. Eng., 31, n°1, 29-41, (1991)
- [66] S.E. CHITOUR Raffinage du pétrole, tome 1  
Ed. OPU, (1983)
- [67] P. LEPRINCE et coll. Procédés de pétrochimie  
Ed. Technip, (1971)
- [68] J.H. SINFELT J. Catal., 29, 808, (1973)
- [69] P.B. WEISZ Adv. Catal., 13, 137, (1962)
- [70] L. OLIVEIRA Catalytic cracking kinetic models-parameter  
estimation and model evaluation  
Ind. Eng. Chem. Res., vol. 28, n°3, 264-271,  
(1989)
- [71] T.M. JOHN, B.W. WOJCIECHOWSKI J.catal., 37, 240-250, (1975)
- [72] A. CORMA, J. JUAN, J. MARTOS  
et J.M. SORIANO 8<sup>H</sup> International congress on catalysis  
(Berlin), vol. II, pp. 293-304, (1984)
- [73] ANONYME Craquage catalytique  
ENSMP. Formation industrie (1986)
- [74] A.G. BAYER, M. MENGEL Tamis moléculaire - Zéolithes  
Informations chimie n°227, juin-juillet (1982)
- [75] P.B. VENUTO, U.P.S. LANDIS Adv. Catalysis, 18, 259 (1968)
- [76] C.J. PLANK, E.J. ROSINSKI,  
U.W.P. HAWTHORNE Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.,  
3, 165, (1964)

- [77] G. GULDA et H. TOULHOAT      Etude de la désactivation des catalyseurs d'hydrotraitement par cokage  
Revue IFP, vol.43, n°4, juillet août 1988
- [78] I.P. FISHER      Fuel, vol. 65, 473-479, (1986)
- [79] C. MARCILLY      Revue IFP, vol. 42, n°4, juillet-août (1987)
- [80] M. MANA      Craquage catalytique d'une coupe pétrolière sur catalyseur à base de bentonite.  
Thèse Magister, ENP (1991)
- [81] P. DUCHAUFOUR      Précis de pédologie  
Ed. Masson et Cie, Paris (1974)
- [82] A.P. ROLLET et R.B. BOUAZIZ      Analyse thermique, tome 1.  
Ed. Gautier Villars, (1972)
- [83] V.STUBICAN, R.ROY      Physique des minéraux  
Ed. Mir, (1964)
- [84] B.DENINE      Fabrication de catalyseurs de cracking  
Thèse Magister, ENP (1991)



# ANNEXES

## ANNEXE I

### ANALYSE CHIMIQUE DES CATALYSEURS

#### 1- Déterminaton de la perte au feu (P.A.F.)

Prendre une prise d'essai de 1 g préalablement séchée, dans un creuset en porcelaine taré.

Introduire dans un four à moufle et augmenter progressivement la température jusqu'à 1000°C, la maintenir pendant 1 heure. Retirer le creuset, le mettre dans un dessiccateur. Laisser refroidir puis peser. La différence de poids permet alors d'évaluer la perte au feu.

#### 2- Détermination de la teneur en SiO<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, MnO et TiO<sub>2</sub>

Les éléments à analyser sont sous forme d'oxydes et sont déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de type UNICAM SP90A.

#### Principe

Une source lumineuse émet une radiation caractéristique de l'élément à analyser. Cette radiation est dirigée à travers la vapeur. Certains atomes dispersés dans la vapeur absorbent une partie de la radiation émergente dans 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.

## Analyse

Au préalable, il est nécessaire de sélectionner la lampe donnant la radiation caractéristique de l'élément recherché avant d'analyser les solutions étalons de cet élément et tracer la courbe d'étalonnage. La teneur de l'échantillon est déduite à partir de cette courbe. La solution contenant la substance est ensuite analysée et les éléments sont dosés.

### 3- Dosage du nickel et du cuivre dans les catalyseurs

La quantité de nickel et de cuivre déposée sur les masses solides a été déterminée par absorption atomique.

## ANNEXE II

### MESURE DE L'ACIDITE DE SURFACE

La présente mesure a pour objet le dosage de l'acidité totale des argiles.

#### Principe

L'argile ayant un caractère acide réagit avec la n-butylamine, l'excès de base est dosé par l'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) en utilisant la méthode acido-basique.

#### Réactifs

- $\text{HClO}_4$  (1 N)
- 1 butylamine 0,1 N (dans le benzène)
- Butanol à 98 %
- Rouge de méthyl à 1 %

#### Mode opératoire

Peser environ 0,1 g d'argile ou catalyseur dans un tube à essai, verser 5 ml de n-butylamine à 0,1 N préparée dans du benzène, fermé hermétiquement et porter à agitation pendant quinze heures, temps suffisamment pour atteindre l'équilibre d'absorption de la base et ce à température ambiante. Transverser les solutions dans un erlenmeyer de 200 ml, ajouter 5 ml de butanol et titrer à l'aide d'une burette par  $\text{HClO}_4$  (0,1 N) préparé dans du butanol.

### Methode de calcul

L'acidité de nos échantillons est déterminée par la relation suivante:

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

Où

$I_a$  : indice d'acidité exprimé en meqH<sup>+</sup>/g  
(ou milliéquivalent de n-butylamine par gramme d'argile)

$N_1 V_1$  : Sont respectivement la normalité et le volume de départ,

$N_2 V_2$  : Sont respectivement la normalité et le volume de HClO<sub>4</sub>,

m: Prise d'essai de l'argile ou catalyseur en gramme

## ANNEXE III

### DETERMINATION DE CERTAINES GRANDEURS PHYSIQUES DE LA CHARGE ET DES PRODUITS DE CRAQUAGE

#### 1- Indice de réfraction

L'indice de réfraction noté  $n$ , caractérise le changement de direction d'une onde passant d'un milieu à un autre. Il est égal au rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction. Cet indice, mesuré à une température  $T$ , est constant pour une radiation donnée et deux milieux bien définis.

Sa détermination est faite généralement par rapport à la raie D jaune du sodium à 20°C (289,3  $\mu\text{m}$ ), on le note ainsi  $n_D^{20}$ .

L'indice de réfraction varie avec la température. En effet, lorsque la température augmente, la densité diminue, par suite, le faisceau lumineux rencontre moins de molécules sur son trajet et l'indice est plus faible. L'effet de la température est donnée par la relation suivante:

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

où  $a = 0,0004$

L'essai de l'indice de réfraction fait l'objet de la norme A.S.T.M. D1218 (réfractomètre d'ABBE).

#### 2- Point d'aniline

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

### 3- Densité

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

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

Où  $a$  est un coefficient dépendant de la densité du produit. Les anglo-saxons utilisent pour mesurer la densité, la specific gravity (SpGr) qu'ils définissent pour deux températures standards identiques, soit  $60^{\circ}\text{F}$ .

Quant à "l'American petroleum institute", celui-ci utilise la notion de degré API qu'il définit par:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{SPGr } 60 / 60^{\circ}\text{F}} - 131,5$$

L'appareil utilisé pour les mesures est un densimètre .

## ANNEXE IV

### ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

#### 1- Etalonnage par la méthode de KOVATZ

Cette méthode permet d'identifier les pics chromatographiques en tenant compte de l'élution du produit entre deux alcanes normaux pris comme références (chromatogramme figure IV.1).

Cette méthode est basée sur le fait de l'existence d'une relation linéaire entre  $\log t_r$  (logarithme décimal du temps de rétention d'un alcane) et l'indice de KOVATZ.

L'indice de KOVATZ ( $I_K$ ) d'un alcane normal est égal à  $100 Z$  ( $Z$  est le nombre d'atomes de carbone) quelque soit la phase liquide et la température.

Dans notre cas, nous avons injecté les n-alcanes et nous mesurons leurs temps de rétention ( $t_r$ ), puis nous traçons le logarithme de cette donnée en fonction de  $I_K$ . D'autre part, nous portons cet indice en fonction de la température d'ébullition des n-alcanes.

#### Conditions opératoires

- \* Appareil utilisé : chromatographe du type PYE UNICAM 304 C
- \* Colonne: colonne capillaire OV101 (25 m de longueur et 0,32 mm de diamètre)
- \* Détecteur: Détecteur à ionisation de flamme (F.I.D)
- \* Gaz vecteur: Azote
- \* Température de l'injecteur: 300°C
- \* Température du détecteur: 350°C



\* Température de la colonne : 45 à 90°C (2,5°C/mn) pendant 8 mn  
puis de 90 à 200°C (10°C/mn)

\* Volume injecté : 0,4 µl

Les valeurs d'étalonnage sont données dans le tableau IV.1 et les courbes dans les figures IV.2 et IV.3.

Tableau IV.1: Etalonnage par la méthode de KOVATZ

n-alcanes	$t_r$ (mn)	$\log t_r$	$I_k$	$T_{ob}$ (°c)
n C <sub>6</sub>	2,80	0,447	600	68,7
n C <sub>8</sub>	9,04	0,956	800	125,7
n C <sub>10</sub>	15,58	1,192	900	150,5
n C <sub>12</sub>	22,91	1,360	1000	174,1
n C <sub>14</sub>	33,01	1,518	1200	216,3
n C <sub>16</sub>	37,01	1,568	1400	252,5
n C <sub>18</sub>	40,05	1,603	1600	287,5

On injecte nos molécules sondes ainsi que notre fraction pétrolière et produit de crackage dans les mêmes conditions que celles des étalons. On mesure le temps de rétention  $t_r$  à chaque pic apparu et en utilisant les deux courbes ( $\log t_r = f(I_k)$  et  $I_k = f(T_{ob})$ ), nous déterminons leurs températures de KOVATZ. En se référant aux données de la littérature (PERRY), nous déterminons la nature et le nom de l'hydrocarbure.

Note: Il est à noter que la méthode des indices de KOVATZ est valable pour les paraffines mais nous émis l'hypothèse que les naphènes et les aromatiques suivent les mêmes lois.

File: D:\CHEMPC\DATA\MELANGE.D  
Operator:  
Date Acquired: 4 Jun 94 10:12 am  
Method File Name: DEFAULT.M  
Sample Name: C6 C8 C9 C10 C12 C14 C16  
Misc Info:  
Bottle Number: 1

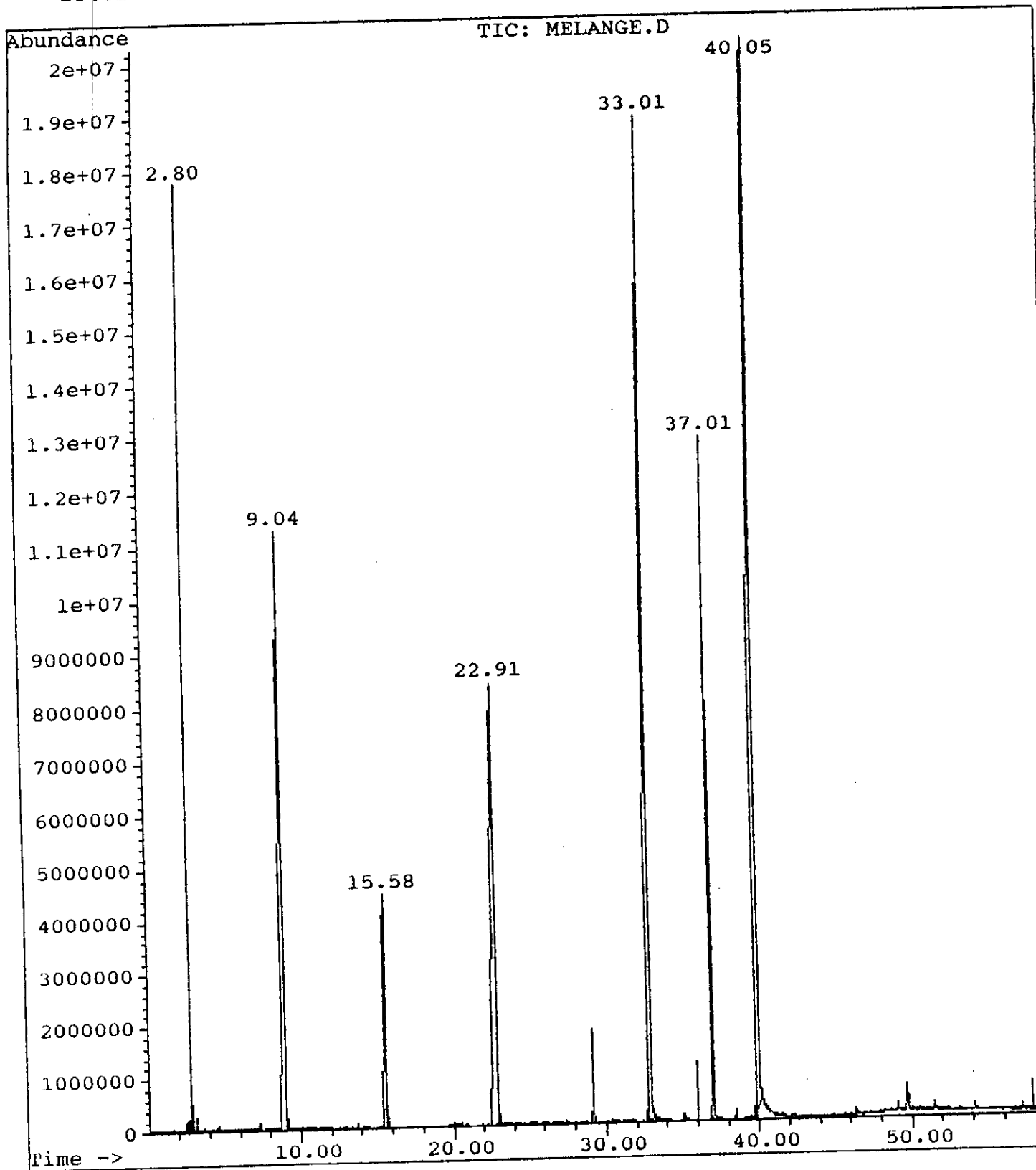


Fig IV.1 : Chromatogramme du mélange des n-paraffines

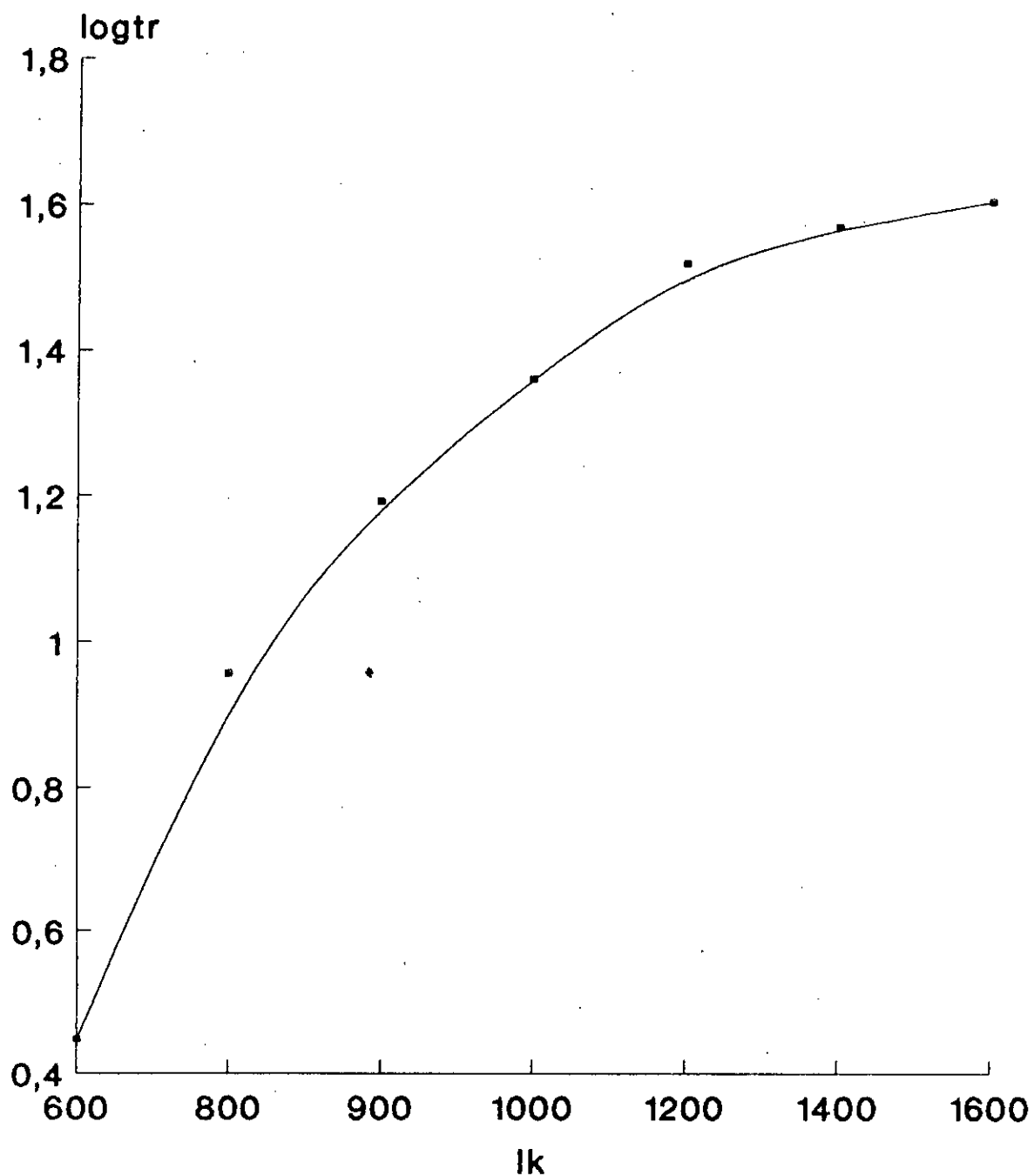


Fig.IV.2:Variation de logtr en fonction de l'indice Ik

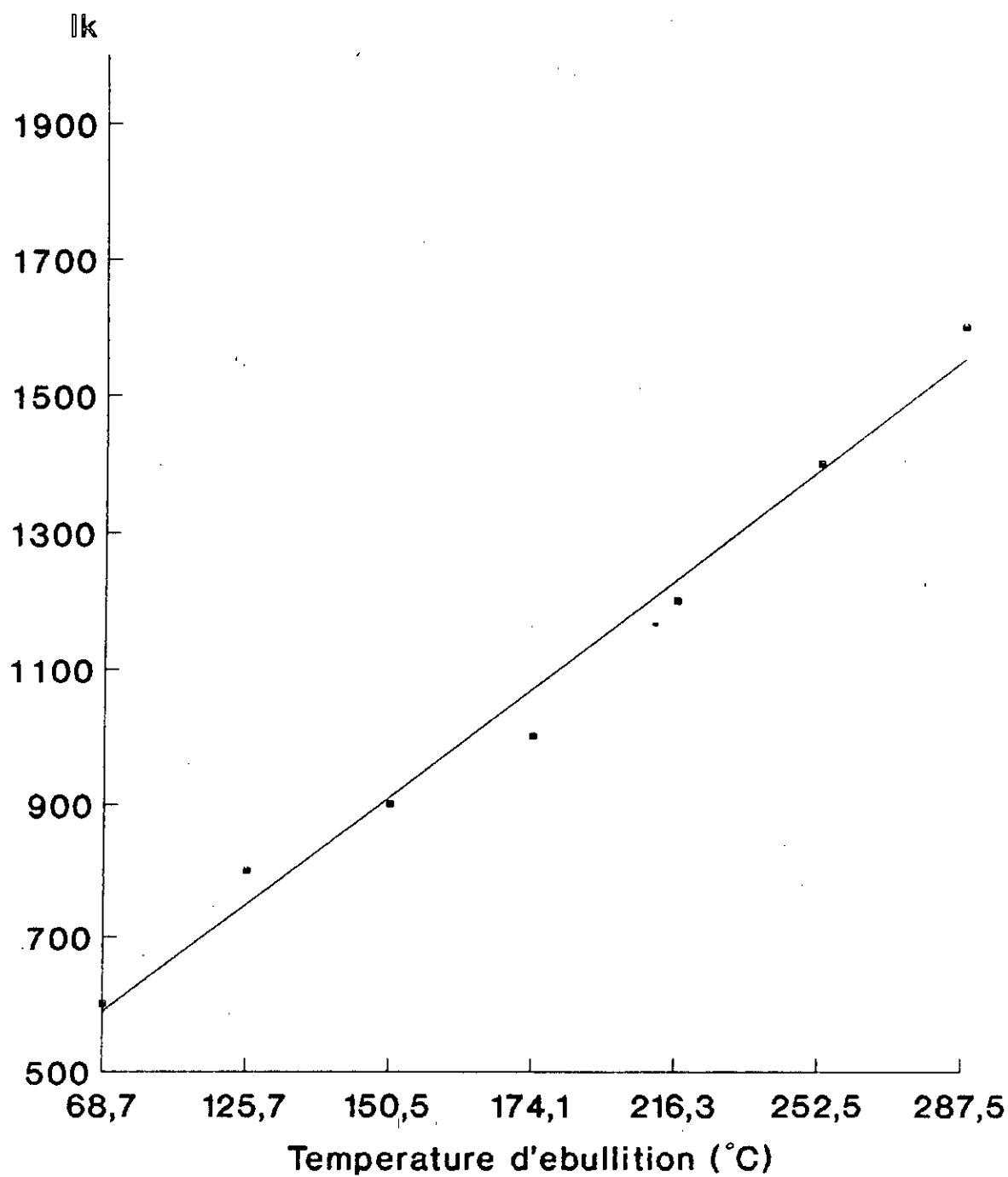


Fig.IV.3 Courbe d'étalonnage de KOVATZ

## ANNEXE V

### IDENTIFICATION DES PRODUITS DE CRACKING

L'identification des constituants issus du cracking catalytique par CPG et GC/MS sont données dans les tableaux suivants:

Tableau V.1 : Identification des produits de cracking du n-décane

Tableau V.2 : Identification des produits de cracking du cumène.

Tableau V.3 : Identification des produits de cracking de la décaline.

Tableau V.4 : Identification des produits de cracking du mélange de molécules sondes.

26	15.350	1.186	911	153	2.219	0.246	0.262	0.483	0.270	triméthyl 2,4,4 heptane	153.0	9	P
27	15.639	1.194	915	155	0.157	-	0.096	0.222	-	triméthyl 2,4,5 heptane	155.6 8	9	P
28	16.174	1.209	925	156	0.088	-	1.078	2.174	-	triméthyl 3,3,5 heptane	156.6 8	9	P
29	17.338	1.239	940	160	0.114	-	-	-	-	tétraméthyl 2,2,3,3 hexane	160.3 1	10	P
30	18.057	1.257	950	162	0.324	-	-	-	-	méthyl 2 éthyl 3 heptane	161.2	10	P
31	18.617	1.269	960	162.5	0.345	-	-	-	-	méthyl 4 éthyl 3 heptane	162.1	10	P
32	19.805	1.297	970	166	0.323	-	-	-	-	méthyl 4 nonane	165.7	10	P
33	20.539	1.312	975	168	0.729	-	2.267	2.735	1.004	méthyl 3 nonane	167.8	10	P
34	22.710	1.356	100	174	44.019	55.018	58.62 0	22.26 4	53.50 8	n.décane	174.1 2	10	P
35	28.601	1.456	103	182	0.276	1.478	0.097	0.205	1.183	triméthyl 2,4,1 octane	183.1	11	P
36	30.543	1.485	105	184	2.836	0.212	0.162	0.473	0.183	méthyl 2 lindane	184.0	11	P
37	31.815	1.503	106	186	0.206	0.224	0.252	0.418	0.225	méthyl 1 lindane	186.5	11	P
38	33.912	1.530	117	205.5	2.918	1.050	-	4.410	-	diméthyl 2,3 décane	206.0	12	P

Tableau V.1: Identification des produits de cracking du n-décane (suite)

N°pic	tr (mn)	log tr	Ik	Tk (°C)	% massique				Constituants possibles	T <sub>eb</sub> (°C)	Nombre de Carbone	Nature du corps
					K <sup>T</sup> <sub>SM1</sub>	K <sup>A</sup> <sub>SM1</sub>	K <sup>NI</sup> <sub>SM1</sub>	K <sup>Cu</sup> <sub>SM1</sub>				
1	1.811	0.258	490	32	-	3.170	0.136	1.341	méthyl 2 butène1	31.16	5	0
2	2.190	0.340	540	48	0.247	-	-	1.867	diméthyl 2,2 butane	49.74	6	P
3	2.344	0.369	550	52	-	4.536	5.310	2.004	méthyl 4 pentène1	53.88	6	0
4	2.844	0.454	605	68.5	-	-	-	0.012	n.hexane	68.74	6	P
5	3.005	0.478	610	70.1	-	-	1.749	1.009	méthyl 3 trans pentène2	70.44	6	0
6	3.405	0.532	625	75.6	-	0.672	0.245	4.401	diméthyl 4,4 trans 2 pentène	76.75	7	0
7	3.665	0.564	640	80	0.358	3.544	1.345	3.345	diméthyl 2,4 pentane	80.50	7	P
8	3.866	0.587	650	82	0.555	2.644	2.103	5.247	diméthyl 2,4 pentène1	81.64	7	0
9	4.130	0.616	670	90	2.112	1.512	-	2.214	méthyl 2 hexane	90.05	7	P
10	4.417	0.645	680	92	16.640	10.92	38.098	17.341	méthyl 2 hexene 1	91.95	7	0
11	4.697	0.672	690	94	0.632	1.673	1.436	3.867	méthyl 3trans 2 hexene	94.0	7	0
12	5.055	0.703	700	98	8.048	0.288	-	-	n.heptane	98.43	7	P
13	5.204	0.716	710	99.8	3.119	0.193	-	0.431	triméthyl 2,2,4 pentane	99.24	8	P
14	5.760	0.760	730	106	3.264	0.410	0.653	1.456	diméthyl 2,2 hexane	106.84	8	P
15	6.275	0.797	740	110	-	0.103	-	4.357	triméthyl 2,2,3 pentane	109.84	8	P
16	6.499	0.813	750	1114	2.171	3.011	-	6.464	triméthyl 2,3,4 pentane	113.47	8	P
17	6.955	0.842	760	116	-	0.083	0.834	0.513	diméthyl 2,3 hexane méthyl 2 éthyl 3 pentane méthyl 2 héptane méthyl 4 héptane	115.61 115.65 117.65 117.71	8	P
18	8.198	0.913	800	126	7.101	-	0.087	2.125	triméthyl 2,2,4 hexane	126.54	9	P
19	9.044	0.956	820	132	-	5.999	9.824	-	diméthyl 2,2 heptane	132.69	9	P
20	9.510	0.978	830	134	0.091	0.248	0.510	4.210	diméthyl 2,4 heptane triméthyl 2,2,3 hexane diméthyl 2,2 éthyl 3 pentane	133.50 133.61 133.83	9	P
21	11.654	1.066	860	141	0.631	0.498	-	-	diméthyl 3,4 heptane méthyl 4 octane	140.60 142.48	9	P
22	12.216	1.087	870	144	0.608	0.336	1.345	-	méthyl 3 octane	144.18	9	P
23	13.357	1.126	890	148	0.711	-	0.211	-	triméthyl 2,2,5 heptane triméthyl 2,5,6 heptane	148.0 148.0	9	P
24	13.658	1.135	900	150	0.429	-	-	-	n.nonane	150.8	9	P
25	14.555	1.163	905	152	3.914	1.033	0.118	-	triméthyl 2,5,5 heptane	152.80	9	P
26	15.350	1.186	911	153	0.378	-	0.255	-	triméthyl 2,4,4 heptane	153.0	9	P
27	15.639	1.194	915	155	-	-	3.100	6.130	triméthyl 2,4,5 heptane	155.68	9	P
28	16.174	1.209	925	156	0.159	0.163	-	-	triméthyl 3,3,5 heptane	156.68	9	P
29	17.338	1.239	940	160	-	0.113	-	2.241	tétraméthyl 2,2,3,3 hexane	160.31	10	P
30	18.057	1.257	950	162	-	-	-	-	méthyl 2 éthyl 3 heptane	161.2	10	P
31	18.617	1.269	960	162.5	-	0.113	0.310	0.211	méthyl 4 éthyl 3 heptane	162.1	10	P
32	19.805	1.297	970	166	-	-	-	0.241	méthyl 4 nonane	165.7	10	P
33	20.539	1.312	975	168	0.397	0.087	-	1.023	méthyl 3 nonane	167.8	10	P

26	15.350	1.186	911	153	2.219	0.246	0.262	0.483	0.270	triméthyl 2,4,4 heptane	153.0	9	P
27	15.639	1.194	915	155	0.157	-	0.096	0.222	-	triméthyl 2,4,5 heptane	155.6 8	9	P
28	16.174	1.209	925	156	0.088	-	1.078	2.174	-	triméthyl 3,3,5 heptane	156.6 8	9	P
29	17.338	1.239	940	160	0.114	-	-	-	-	tétraméthyl 2,2,3,3 hexane	160.3 1	10	P
30	18.057	1.257	950	162	0.324	-	-	-	-	méthyl 2 éthyl 3 heptane	161.2	10	P
31	18.617	1.269	960	162.5	0.345	-	-	-	-	méthyl 4 éthyl 3 heptane	162.1	10	P
32	19.805	1.297	970	166	0.323	-	-	-	-	méthyl 4 nonane	165.7	10	P
33	20.539	1.312	975	168	0.729	-	2.267	2.735	1.004	méthyl 3 nonane	167.8	10	P
34	22.710	1.356	100	174	44.019	55.018	58.62 0	22.26 4	53.50 8	n.décane	174.1 2	10	P
35	28.601	1.456	103	182	0.276	1.478	0.097	0.205	1.183	triméthyl 2,4,1 octane	183.1	11	P
36	30.543	1.485	105	184	2.836	0.212	0.162	0.473	0.183	méthyl 2 lindane	184.0	11	P
37	31.815	1.503	106	186	0.206	0.224	0.252	0.418	0.225	méthyl 1 lindane	186.5	11	P
38	33.912	1.530	117	205.5	2.918	1.050	-	4.410	-	diméthyl 2,3 décane	206.0	12	P



Tableau V.1 : Identification des produits de cracking du n-décane (suite)

N°pic	tr (mn)	log tr	Ik	Tk (°C)	% massique				Constituants possibles	T <sub>eb</sub> (°C)	Nombre de Carbone	Nature du corps
					K <sup>T</sup> <sub>SM2</sub>	K <sup>A</sup> <sub>SM2</sub>	K <sup>NI</sup> <sub>SM2</sub>	K <sup>Cu</sup> <sub>SM2</sub>				
1	1.811	0.2558	490	32	-	1.910	1.213	2.318	méthyl 2 butène1	31.16	5	0
2	2.190	0.340	540	48	0.834	0.141	0.345	-	diméthyl 2,2 butane	49.74	6	P
3	2.344	0.369	550	52	4.973	1.812	2.314	1.311	méthyl 4 pentène1	53.88	6	0
4	2.844	0.454	605	68.5	0.341	0.087	-	-	n.hexane	68.74	6	P
5	3.005	0.478	610	70.1	0.076	-	0.819	1.098	méthyl 3 trans pentène2	70.44	6	0
6	3.405	0.532	625	75.6	3.031	1.234	1.210	0.987	diméthyl 4,4 trans 2 pentène	76.75	7	0
7	3.665	0.564	640	80	-	0.311	0.344	-	diméthyl 2,4 pentane	80.50	7	P
8	3.866	0.587	650	82	4.104	4.767	3.451	1.551	diméthyl 2,4 pentène1	81.64	7	0
9	4.130	0.616	670	90	-	-	0.345	1.086	méthyl 2 hexane	90.05	7	P
10	4.417	0.645	680	92	20.378	30.310	41.45	19.203	méthyl 2 hexene 1	91.95	7	0
11	4.697	0.672	690	94	-	1.994	1.312	3.641	méthyl 3trans 2 héxene	94.0	7	0
12	5.055	0.703	700	98	0.446	-	0.089	-	n.heptane	98.43	7	P
13	5.204	0.716	710	99.8	1.101	0.451	0.014	0.200	triméthyl 2,2,4 pentane	99.24	8	P
14	5.760	0.760	730	106	-	1.411	0.987	1.021	diméthyl 2,2 hexane	106.84	8	P
15	6.275	0.797	740	110	4.471	-	6.266	8.471	triméthyl 2,2,3 pentane	109.84	8	P
16	6.499	0.813	750	1114	2.535	1.450	2.428	-	triméthyl 2,3,4 pentane	113.47	8	P
17	6.955	0.842	760	116	-	2.341	1.451	1.421	diméthyl 2,3 hexane méthyl 2 éthyl 3 pentane méthyl 2 héptane méthyl 4 héptane	115.61 115.65 117.65 117.71	8	P
18	8.198	0.913	800	126	-	-	1.410	-	triméthyl 2,2,4 hexane	126.54	9	P
19	9.044	0.956	820	132	5.110	-	-	7.638	diméthyl 2,2 heptane	132.69	9	P
20	9.510	0.978	830	134	-	-	-	0.125	diméthyl 2,4 heptane triméthyl 2,2,3 hexane diméthyl 2,2 éthyl 3 pentane	133.50 133.61 133.83	9	P
21	11.654	1.066	860	141	0.412	-	0.258	-	diméthyl 3,4 heptane méthyl 4 octane	140.60 142.48	9	P
22	12.216	1.087	870	144	0.075	-	1.048	0.027	méthyl 3 octane	144.18	9	P
23	13.357	1.126	890	148	0.411	0.080	0.094	-	triméthyl 2,2,5 heptane triméthyl 2,5,6 heptane	148.0 148.0	9	P
24	13.658	1.135	900	150	-	-	-	-	n.nonane	150.8	9	P
25	14.555	1.163	905	152	0.041	-	0.036	-	triméthyl 2,5,5 heptane	152.80	9	P
26	15.350	1.186	911	153	-	-	0.310	-	triméthyl 2,4,4 heptane	153.0	9	P
27	15.639	1.194	915	155	0.033	-	1.981	0.071	triméthyl 2,4,5 heptane	155.68	9	P
28	16.174	1.209	925	156	0.070	0.436	-	0.083	triméthyl 3,3,5 heptane	156.68	9	P
29	17.338	1.239	940	160	-	2.113	-	-	tétraméthyl 2,2,3,3 hexane	160.31	10	P
30	18.057	1.257	950	162	0.025	-	-	-	méthyl 2 éthyl 3 heptane	161.2	10	P
31	18.617	1.269	960	162.5	-	0.081	-	-	méthyl 4 éthyl 3 heptane	162.1	10	P
32	19.805	1.297	970	166	0.021	-	0.113	0.081	méthyl 4 nonane	165.7	10	P
33	20.539	1.312	975	168	0.241	-	0.021	0.987	méthyl 3 nonane	167.8	10	P
34	22.710	1.356	1000	174	47.27	41.86	37.01	47.89	n.décane	174.12	10	P
35	28.601	1.456	1035	182	2.814	0.211	-	-	triméthyl 2,4,1 octane	183.1	11	P
36	30.543	1.485	1050	184	0.086	-	-	-	méthyl 2 lindane	184.0	11	P
37	31.815	1.503	1060	186	1.101	-	-	-	méthyl 1 lindane	186.5	11	P
38	33.912	1.530	1170	205.5	-	-	1.476	-	diméthyl 2,3 décane	206.0	12	P

Tableau V.2: Identification des produits de cracking du cumène

N° pic	tr (mn)	log tr	Ik	Tk (°C)	% massique					Constituants possibles	T <sub>eb</sub> (°C)	Nombre de Carbone	Natur du corps
					K <sup>T</sup> <sub>kies</sub>	K <sup>T</sup> <sub>B</sub>	K <sup>A</sup> <sub>B</sub>	K <sup>Ni</sup> <sub>B</sub>	K <sup>Cu</sup> <sub>B</sub>				
1	1.768	0.247	490	32	-	-	-	0.311	0.241	méthyl 2 butène 1	31.16	5	0
2	1.929	0.284	497	33.6	0.341	-	-	-	-	méthyl 2 butadiène 1,3	34.07	5	0
3	1.989	0.298	515	40	-	0.081	-	0.134	0.201	diméthyl 3,3 butène 1	41.24	6	0
4	2.190	0.340	540	48	8.071	-	-	0.241	0.199	diméthyl 2,2 butane	49.74	6	P
5	2.270	0.356	550	52	-	-	6.211	0.341	0.111	méthyl 4 pentène 1	53.88	6	0
6	2.350	0.379	555	53	-	-	0.091	-	0.307	méthyl 4 pentène 2	53.88	6	0
7	2.425	0.385	560	54	-	-	-	0.231	-	méthyl 3 pentène 1	54.14	6	0
8	2.560	0.408	565	55	-	-	-	-	0.202	diméthyl 1,2,3 butène 1	55.67	6	0
9	2.853	0.455	580	60	0.014	-	0.063	0.131	3.085	méthyl 2 pentane	60.27	6	P
10	3.018	0.479	590	64	-	-	0.081	0.203	0.411	éthyl 2 butène 1	64.66	6	0
11	3.423	0.534	610	70	-	0.240	1.340	0.221	0.180	méthyl 3 trans pentène 2	70.44	6	0
12	3.478	0.541	620	73	-	-	1.222	0.430	0.130	diméthyl 2,3 butène 2	73.21	6	0
13	3.699	0.568	635	78	-	-	0.891	-	0.140	triméthyl 2,3,3 butène	77.87	7	0
14	3.910	0.692	640	80.1	0.987	3.345	9.011	10.461	6.761	benzène	80.1	6	A
15	4.163	0.619	650	82	-	0.012	0.750	6.134	5.895	diméthyl 4,4 pentène 1	81.64	7	0
16	4.450	0.648	670	88	3.401	5.410	3.413	12.126	9.410	méthyl 5 trans hexène 2	88.11	7	0
17	4.684	0.671	680	91	12.031	11.345	-	-	-	méthyl 3 hexane	91.85	7	P
18	5.099	0.707	698	96	-	2.061	4.980	8.111	11.934	éthyl 3 pentène 2	96.01	7	0
19	6.570	0.817	740	108	1.341	-	-	1.014	2.130	diméthyl 2,5 hexane	109.10	8	P
20	8.279	0.918	760	116	0.087	0.145	5.301	9.634	3.461	méthyl benzène	110.62	7	A
21	8.791	0.944	800	126	0.345	1.134	0.201	1.415	0.418	triméthyl 2,2,4 hexane	126.54	9	P
22	9.632	0.984	820	130.8	0.043	2.461	2.341	-	0.054	triméthyl 2,3,5 hexane	131.34	9	P
23	11.880	1.075	858	140	1.001	1.470	0.042	-	0.061	triméthyl 3,3,4 hexane	140.46	9	P
24	12.376	1.093	872	142	12.304	10.112	-	-	-	méthyl 4 octane	142.48	9	P
25	13.639	1.134	880	145	0.021	-	3.002	2.341	1.611	o.xylène	144.41	9	0
26	13.853	1.142	890	148	1.938	1.113	0.241	-	0.021	triméthyl 2,2,5 heptane triméthyl 2,2,6 heptane	148	9	P
27	15.556	1.192	910	152	21.66	26.94	25.94	25.17	19.26	n.propyl benzène	152.39	9	A
28	17.482	1.243	940	160	6.441	5.113	-	-	-	tétra méthyl 2,2,3,3 hexane	160.31	10	P
29	18.210	1.260	950	162	-	-	0.021	1.312	2.416	méthyl 1 éthyl 4 benzène	161.99	10	A
30	18.775	1.274	965	164	0.211	0.891	0.088	-	-	triméthyl 3,4,4 heptane	164	10	P
31	20.113	1.303	970	166	10.461	9.613	-	-	-	méthyl 2 nonane	166.8	10	P
32	20.725	1.316	980	170	-	-	6.065	0.489	0.221	triméthyl 1,2,4 benzène	169.35	9	A
33	22.309	1.348	990	172	3.410	-	0.231	0.481	1.912	isobutyl benzène	172.76	10	A
34	23.670	1.374	1005	175	1.364	-	0.211	1.203	2.440	méthyl 1 isopropyl 3 benzène	175.14	10	A
35	24.026	1.381	1010	176	-	2.51	0.101	2.307	1.405	triméthyl 1,2,3 benzène	176.08	9	A
36	25.365	1.404	1015	177	2.451	-	4.099	10.344	6.087	méthyl 1 iso propyl 4 benzène	177.10	10	A
37	26.705	1.427	1020	178	-	-	0.086	0.261	0.134	méthyl 1 iso propyl 2 benzène	178.15	10	A
38	27.160	1.434	1030	180	-	3.14	2.965	0.997	1.345	méthyl 1 n. propyl benzène	180.1	10	A
39	27.549	1.440	1032	181	-	-	1.987	3.146	2.145	n. butyl benzène	181.8	10	A
40	31.125	1.493	1045	183	0.221	0.018	0.415	2.144	3.145	méthyl 1 propyl 2 benzène	183.27	10	A
41	31.367	1.496	1052	184	0.061	2.150	2.910	1.090	1.333	méthyl lindane	184.8	10	A
42	31.305	1.498	1060	186	1.315	-	-	-	-	diméthyl 1,4 éthyl 2 benzène	186.5	10	A

43	31.928	1.504	1062	187	0.465	3.211	-	0.210	1.441	diméthyl 1,3 éthyl 4 benzène	186.91	10	A
44	36.069	1.557	1070	188	-	0.241	7.311	2.13	3.998	iméthyl 1,3 éthyl 2 benzène	188.41	10	A
45	38.320	1.583	1080	190	-	2.420	4.033	1.987	2.333	phényl pentane	190.01	10	A
46	38.786	1.589	1085	191	0.971	-	0.221	1.333	2.31	n. idt.	191	11	A
47	39.520	1.597	1090	192	1.033	-	1.003	0.261	-	éthyl 1 tert butyl 4 benzène	192.76	11	A
48	39.990	1.602	1095	194	2.074	-	2.443	0.664	0.340	diméthyl 1, 2 éthyl 3 benzène	193.91	10	A
49	40.870	1.611	1105	195	1.998	1.204	0.033	-	0.750	iméthyl 1,3 iso propyl 5 benzène	194.5	12	A
50	44.771	1.650	1120	196.8	0.527	-	0.246	0.119	-	étra méthyl 1,2,4,5 benzène	196.8	10	A
51	50.620	1.704	1150	202	2.721	0.210	-	-	-	méthyl 4 lindane	203	11	A
52	52.155	1.717	1160	204	4.101	-	-	-	0.022	n. pentyl benzène	205	11	A

Tableau V.2: Identification des produits de cracking du cumène (suite)

N° pic	tr (mn)	log tr	Ik	Tk (°C)	% massique				Constituants possibles	T <sub>eb</sub> (°C)	Nombre de Carbone	Nature du corps
					K <sub>SM1</sub> <sup>T</sup>	K <sub>SM1</sub> <sup>A</sup>	K <sub>SM1</sub> <sup>Ni</sup>	K <sub>SM1</sub> <sup>Cu</sup>				
1	1.768	0.247	490	32	-	0.221	0.413	0.617	méthyl 2 butène 1	31.16	5	0
2	1.929	0.284	497	33.6	-	0.034	-	0.345	méthyl 2 butadiène 1,3	34.07	5	0
3	1.989	0.298	515	40	0.134	-	1.120	-	diméthyl 3,3 butène 1	41.24	6	0
4	2.190	0.340	540	48	3.441	2.114	-	0.271	diméthyl 2,2 butane	49.74	6	P
5	2.270	0.356	550	52	-	0.021	-	-	méthyl 4 pentène 1	53.88	6	0
6	2.350	0.379	555	53	-	-	0.245	-	méthyl 4 pentène 2	53.88	6	0
7	2.425	0.385	560	54	0.081	0.113	-	-	méthyl 3 pentène1	54.14	6	0
8	2560	0.408	565	55	0.453	-	1.131	1.213	diméthyl 1,2,3 butène 1	55.67	6	0
9	2.853	0.455	580	60	-	-	-	-	méthyl 2 pentane	60.27	6	P
10	3.018	0.479	590	64	0.441	0.611	-	0.113	éthyl 2 butène 1	64.66	6	0
11	3.423	0.534	610	70	-	-	0.041	-	méthyl 3 trans pentène 2	70.44	6	0
12	3.478	0.541	620	73	0.081	-	-	-	diméthyl 2,3 butène 2	73.21	6	0
13	3.699	0.568	635	78	-	1.231	-	-	triméthyl 2,3,3 butène	77.87	7	0
14	3.910	0.692	640	80.1	3.436	14.31	16.341	9.123	benzène	80.1	6	A
15	4.163	0.619	650	82	0.013	-	-	-	diméthyl 4,4 pentène 1	81.64	7	0
16	4.450	0.648	670	88	-	0.441	-	0.780	méthyl 5 trans hexène 2	88.11	7	0
17	4.684	0.671	680	91	10.041	-	0.261	-	méthyl 3 hexane	91.85	7	P
18	5.099	0.707	698	96	-	6.261	0.310	-	éthyl 3 pentène 2	96.01	7	0
19	6.570	0.817	740	108	-	-	-	-	diméthyl 2,5 hexane	109.10	8	P
20	8.279	0.918	760	116	1.641	9.431	13.341	6.301	méthyl benzène	110.62	7	A
21	8.791	0.944	800	126	21.415	-	-	3.021	triméthyl 2,2,4 hexane	126.54	9	P
22	9.632	0.984	820	130.8	-	-	1.131	-	triméthyl 2,3,5 hexane	131.34	9	P
23	11.880	1.075	858	140	1.443	2.261	-	0.248	triméthyl 3,3,4 hexane	140.46	9	P
24	12.376	1.093	872	142	-	-	-	-	méthyl 4 octane	142.48	9	P
25	13.639	1.134	880	145	0.047	1.130	-	0.061	o.xylène	144.41	9	0
26	13.853	1.142	890	148	-	4.268	0.241	-	triméthyl 2,2,5 heptane triméthyl 2,2,6 heptane	148	9	P
27	15.556	1.192	910	152	33.01	23.92	18.05	17.65	n.propyl benzène	152.39	9	A
28	17.482	1.243	940	160	2.021	-	-	-	tétra méthyl 2,2,3,3 hexane	160.31	10	P
29	18.210	1.260	950	162	1.113	0.994	2.461	4.617	méthyl 1 éthyl 4 benzène	161.99	10	A
30	18.775	1.274	965	164	1.213	0.044	-	-	triméthyl 3,4,4 heptane	164	10	P
31	20.113	1.303	970	166	12.167	10.086	-	9.012	méthyl 2 nonane	166.8	10	P
32	20.725	1.316	980	170	-	0.012	0.114	0.261	triméthyl 1,2,4 benzène	169.35	9	A
33	22.309	1.348	990	172	-	-	0.124	0.194	isobutyl benzène	172.76	10	A
34	23.670	1.374	1005	175	-	-	0.087	1.934	méthyl 1 isopropyl 3 benzène	175.14	10	A
35	24.026	1.381	1010	176	-	0.113	1.213	0.478	triméthyl 1,2,3 benzène	176.08	9	A
36	25.365	1.404	1015	177	0.075	0.088	0.634	0.761	méthyl 1 iso propyl 4 benzène	177.10	10	A
37	26.705	1.427	1020	178	-	0.110	0.234	0.541	méthyl 1 iso propyl 2 benzène	178.15	10	A
38	27.160	1.434	1030	180	1.678	4.438	11.630	12.41	méthyl 1 n. propyl benzène	180.1	10	A
39	27.549	1.440	1032	181	-	0.443	3.112	0.344	n. butyl benzène	181.8	10	A
40	31.125	1.493	1045	183	-	0.401	0.305	0.767	méthyl 1 propyl 2 benzène	183.27	10	A
41	31.367	1.496	1052	184	-	2.021	1.120	-	méthyl lindane	184.8	10	A
42	31.305	1.498	1060	186	0.741	0.082	-	-	diméthyl 1,4 éthyl 2 benzène	186.5	10	A
43	31.928	1.504	1062	187	-	1.120	0.451	0.263	diméthyl 1,3 éthyl 4 benzène	186.91	10	A
44	36.069	1.557	1070	188	-	2.411	0.453	1.121	diméthyl 1,3 éthyl 2 benzène	188.41	10	A
45	38.320	1.583	1080	190	-	7.134	2.314	3.456	phényl pentane	190.01	10	A
46	38.786	1.589	1085	191	0.431	1.351	1.211	2.411	n. idt.	191	11	A
47	39.520	1.597	1090	192	0.221	2.311	1.913	2.415	éthyl 1 tert butyl 4 benzène	192.76	11	A
48	39.990	1.602	1095	194	-	0.213	0.245	-	diméthyl 1, 2 éthyl 3 benzène	193.91	10	A

49	40.870	1.611	1105	195	-	-	-	2.411	diméthyl 1,3 iso propyl 5 benzène	194.5	12	A
50	44.771	1.650	1120	196.8	-	0.261	0.028	1.134	tetra méthyl 1,2,4,5 benzène	196.8	10	A
51	50.620	1.704	1150	202	0.451	-	0.267	1.821	méthyl 4 lindane	203	11	A
52	52.155	1.717	1160	204	-	-	-	-	n. pentyl benzène	205	11	A

Tableau V.2: Identification des produits de cracking du cumène (suite)

N°pic	tr (mn)	log tr	Ik	Tk (°C)	% massique				Constituants possibles	T <sub>eb</sub> (°C)	Nombre de Carbone	Nature du corps
					K <sup>T</sup> <sub>Sm2</sub>	K <sup>A</sup> <sub>Sm2</sub>	K <sup>Ni</sup> <sub>Sm2</sub>	K <sup>Cu</sup> <sub>Sm2</sub>				
1	1.768	0.247	490	32	0.123	0.645	0.341	0.231	méthyl 2 butène 1	31.16	5	0
2	1.929	0.284	497	33.6	0.623	0.113	0.216	0.416	méthyl 2 butadiène 1,3	34.07	5	0
3	1.989	0.298	515	40	-	-	-	-	diméthyl 3,3 butène 1	41.24	6	0
4	2.190	0.340	540	48	-	-	0.748	0.026	diméthyl 2,2 butane	49.74	6	P
5	2.270	0.356	550	52	-	0.314	0.278	1.113	méthyl 4 pentène 1	53.88	6	0
6	2.350	0.379	555	53	0.314	-	0.456	-	méthyl 4 pentène 2	53.88	6	0
7	2.425	0.385	560	54	0.024	-	0.435	-	méthyl 3 pentène 1	54.14	6	0
8	2.560	0.408	565	55	-	-	0.445	0.113	diméthyl 1,2,3 butène 1	55.67	6	0
9	2.853	0.455	580	60	0.236	-	1.834	1.345	méthyl 2 pentane	60.27	6	P
10	3.018	0.479	590	64	-	0.121	-	-	éthyl 2 butène 1	64.66	6	0
11	3.423	0.534	610	70	-	0.224	-	0.086	méthyl 3 trans pentène 2	70.44	6	0
12	3.478	0.541	620	73	0.034	1.34	0.073	1.987	diméthyl, 2,3 butène 2	73.21	6	0
13	3.699	0.568	635	78	-	3.44	-	-	triméthyl 2,3,3 butène	77.87	7	0
14	3.910	0.692	640	80.1	5.813	28.043	45.412	13.451	benzène	80.1	6	A
15	4.163	0.619	650	82	0.028	-	1.134	-	diméthyl 4,4 pentène 1	81.64	7	0
16	4.450	0.648	670	88	0.451	0.211	-	0.246	méthyl 5 trans hexène 2	88.11	7	0
17	4.684	0.671	680	91	0.131	-	-	1.134	méthyl 3 hexane	91.85	7	P
18	5.099	0.707	698	96	0.113	-	0.044	-	éthyl 3 pentène 2	96.01	7	0
19	6.570	0.817	740	108	-	0.241	-	-	diméthyl 2,5 hexane	109.10	8	P
20	8.279	0.918	760	116	2.461	21.210	27.465	8.451	méthyl benzène	110.62	7	A
21	8.791	0.944	800	126	-	10.021	8.221	7.026	triméthyl 2,2,4 hexane	126.54	9	P
22	9.632	0.984	820	130.8	0.113	-	0.134	-	triméthyl 2,3,5 hexane	131.34	9	P
23	11.880	1.075	858	140	0.340	0.221	1.213	-	triméthyl 3,3,4 hexane	140.46	9	P
24	12.376	1.093	872	142	-	-	1.814	3.456	méthyl 4 octane	142.48	9	P
25	13.639	1.134	880	145	0.113	-	0.286	1.811	o.xylène	144.41	9	0
26	13.853	1.142	890	148	0.083	0.113	0.456	0.371	triméthyl 2,2,5 heptane triméthyl 2,2,6 heptane	148	9	P
27	15.556	1.192	910	152	15.84	18.02	18.63	19.40	n.propyl benzène	152.39	9	A
28	17.482	1.243	940	160	0.425	0.043	-	-	tétra méthyl 2,2,3,3 hexane	160.31	10	P
29	18.210	1.260	950	162	8.113	3.471	12.164	3.001	méthyl 1 éthyl 4 benzène	161.99	10	A
30	18.775	1.274	965	164	0.895	0.041	-	-	triméthyl 3,4,4 heptane	164	10	P
31	20.113	1.303	970	166	8.451	4.586	-	6.243	méthyl 2 nonane	166.8	10	P
32	20.725	1.316	980	170	0.193	-	0.026	0.113	triméthyl 1,2,4 benzène	169.35	9	A
33	22.309	1.348	990	172	0.812	0.213	0.717	1.203	isobutyl benzène	172.76	10	A
34	23.670	1.374	1005	175	-	0.083	-	0.753	méthyl 1 isopropyl 3 benzène	175.14	10	A
35	24.026	1.381	1010	176	0.022	0.487	1.416	0.735	triméthyl 1,2,3 benzène	176.08	9	A
36	25.365	1.404	1015	177	0.112	0.100	0.476	0.123	méthyl 1 iso propyl 4 benzène	177.10	10	A
37	26.705	1.427	1020	178	0.012	-	0.223	0.311	méthyl 1 iso propyl 2 benzène	178.15	10	A
38	27.160	1.434	1030	180	2.330	4.568	14.360	9.340	méthyl 1 n. propyl benzène	180.1	10	A
39	27.549	1.440	1032	181	0.243	-	4.241	0.089	n. butyl benzène	181.8	10	A
40	31.125	1.493	1045	183	0.024	1.023	0.961	0.421	méthyl 1 propyl 2 benzène	183.27	10	A
41	31.367	1.496	1052	184	0.023	-	0.845	-	méthyl lindane	184.8	10	A
42	31.305	1.498	1060	186	0.245	-	0.011	-	diméthyl 1,4 éthyl 2 benzène	186.5	10	A
43	31.928	1.504	1062	187	0.012	0.451	0.484	0.068	diméthyl 1,3 éthyl 4 benzène	186.91	10	A
44	36.069	1.557	1070	188	0.021	1.945	0.980	0.124	diméthyl 1,3 éthyl 2 benzène	188.41	10	A
45	38.320	1.583	1080	190	-	2.026	4.313	0.284	phényl pentane	190.01	10	A
46	38.786	1.589	1085	191	0.971	1.342	3.113	2.998	n. idt.	191	11	A
47	39.520	1.597	1090	192	0.276	3.451	2.154	0.778	éthyl 1 tert butyl 4 benzène	192.76	11	A

48	39.990	1.602	1095	194	-	0.026	1.453	-	iméthyl 1, 2 éthyl 3 benzène	193.91	10	A
49	40.870	1.611	1105	195	0.413	-	0.277	-	diméthyl 1,3 iso propyl 5 benzène	194.5	12	A
50	44.771	1.650	1120	196.8	-	0.734	-	-	tétra méthyl 1,2,4,5 benzène	196.8	10	A
51	50.620	1.704	1150	202	-	-	-	2.453	méthyl 4 lindane	203	11	A
52	52.155	1.717	1160	204	-	-	-	-	n. pentyl benzène	205	11	A

Tableau V.3: Identification des produits de cracking de la décaline

N�pic	tr (mm)	log tr	Ik	Tk (�C)	% massique					Constituants possibles	T <sub>cb</sub> (�C)	n.c	N.C
					K <sub>kies</sub> <sup>T</sup>	K <sub>B</sub> <sup>T</sup>	K <sub>B</sub> <sup>A</sup>	K <sub>B</sub> <sup>Ni</sup>	K <sub>B</sub> <sup>Cu</sup>				
1	1.991	0.299	520	42	-	-	0.108	-	0.026	diméthyl 3,3 but�ne1	41.2	6	0
2	2.430	0.386	555	53	-	-	0.584	-	0.235	méthyl 4 pent�ne1	53.9	6	0
3	2.911	0.464	602	68.5	0.109	0.201	0.341	-	0.124	cis-h�x�ne2	68.8	6	0
4	3.109	0.493	605	70	-	-	-	-	0.481	méthyl 3 trans pent�ne2	70.4	7	0
5	3.493	0.543	625	75.6	0.456	0.021	0.185	-	0.684	méthyl 1 cyclopentène	75.8	6	N
6	3.731	0.572	635	78	0.210	-	0.186	-	0.240	triméthyl 2,3,3 butène 1	-	7	0
7	3.910	0.592	640	80.1	0.781	10.010	15.211	21.041	2.431	heptène	80.1	6	A
8	4.185	0.622	660	86	1.010	2.103	-	2.130	0.890	méthyl 2 cis héxène 3 méthyl 2 trans héxène 3	86	7	0
9	4.791	0.680	680	92	-	0.401	0.250	0.987	0.456	méthyl 2 héxène 1	91.9	7	0
10	5.067	0.705	690	94	0.210	-	0.541	-	0.113	�thyl 2 pentène 1 méthyl 3 trans héxène 2 méthyl 3 cis héxène 2	94	7	0
11	5.380	0.730	702	98.2	0.410	-	0.467	0.021	0.118	cis heptène 2	98.5	7	0
12	5.869	0.769	720	102	0.632	1.18	0.024	-	2.189	méthyl cyclohexane	100.9	7	N
13	6.153	0.789	730	106	-	-	0.044	0.035	1.340	diméthyl 2,2 héxane	106.8	8	P
14	6.680	0.825	745	110.5	-	-	-	-	3.045	méthyl benzène (toluène)	110.6	7	A
15	7.093	0.851	766	116	0.860	1.987	-	-	1.045	méthyl 2 �thyl 3 pentane	115.6	8	P
16	7.360	0.867	765	116.5	1.041	2.913	-	-	1.634	cis 1 trans 2 triméthyl 4 cyclopentane	116.7	8	N
17	8.216	0.915	780	120	0.980	1.028	-	-	1.453	cis diméthyl 1,3 cyclohexane méthyl 1 trans �thyl 3 cyclopentane	120.1	8	N
18	8.433	0.926	790	124	0.546	0.654	-	-	0.944	cis diméthyl 1,4 cyclohexane trans diméthyl 1,3 cyclohexane	124.4	8	N
19	9.324	0.969	810	128	0.312	0.432	-	-	0.844	méthyl 1 cis �thyl 2 cycloC5	128.1	8	N
20	10.280	1.012	830	134	1.192	0.671	0.283	0.241	1.987	méthyl 2 �thyl 4 héxane	133.8	9	P
21	10.730	1.031	840	136	0.651	0.784	-	0.895	3.141	diméthyl 2,5 heptane	136.0	9	P
22	11.102	1.045	842	136.4	-	-	-	-	1.046	éthyl benzène	136.2	8	A
23	11.304	1.053	850	138	0.344	0.981	0.654	0.081	1.245	méthyl 2 éthyl 3 héxane	138	9	P
24	11.901	1.076	860	141	0.416	0.281	-	-	0.509	diméthyl 2,3 heptane	140.5	9	P
25	12.464	1.096	870	144	1.221	1.931	0.451	0.231	1.981	méthyl 3 octane	144.2	9	P
26	13.623	1.134	885	147	0.434	0.867	0.333	0.245	0.910	trim�thyl 2,2,4 heptane	178.8	10	P
27	13.916	1.143	890	148	0.340	0.653	-	-	0.651	trim�thyl 2,2,5 heptane	148	10	P
28	15.078	1.178	910	152	1.997	1.046	2.418	2.177	0.606	isopropyl benzène	152.8	10	A
29	15.536	1.191	915	153	0.509	0.467	0.028	0.014	0.406	trim�thyl 2,4,4 heptane	153	10	P
30	16.215	1.209	922	155.6	-	0.014	-	-	0.103	trim�thyl 3,3,5 heptane	155.6	10	P
31	17.552	1.244	940	160	0.011	0.009	-	-	0.406	t�tram�thyl 1,1,2,3 h�xane	160.3	10	P
32	18.279	1.262	950	162	0.010	0.216	0.784	0.984	0.289	m�thyl 1 �thyl 3 benzène	161.3	9	A
33	18.662	1.271	955	162.6	0.360	0.464	1.044	1.096	0.286	m�thyl 1 �thyl 4 benzène	169.9	9	A
34	18.842	1.275	958	163	0.644	0.455	-	-	0.178	m�thyl 3 �thyl 3 heptane	163.8	10	P
35	18.965	1.278	960	164	0.044	-	0.022	0.013	0.610	trim�thyl 3,3,4 heptane	164	10	P
36	20.033	1.302	970	166	0.876	0.653	-	-	1.091	m�thyl 2 nonane	166.8	10	P
37	20.775	1.318	975	168	0.286	-	-	-	0.456	tert butyl benzène	169.1	10	A
38	20.968	1.321	980	170	-	0.020	0.048	-	0.651	trim�thyl 1,2,4 benzène	169.3	9	A
39	22.750	1.357	1005	175	0.015	0.028	-	-	1.091	m�thyl 1 isopropyl 3 benzène	175.1	10	A
40	24.060	1.374	1008	175.8	-	0.481	0.230	-	-	triméthyl 1,2,3 �thyl 1 benz�ne	176.1	11	A
41	26.134	1.417	1015	177	0.267	0.441	0.221	0.486	2.191	méthyl 1 isopropyl 4 benz�ne	177.1	10	A
42	26.607	1.425	1020	178	-	-	0.018	0.024	0.941	méthyl 1 isopropyl 2 benz�ne	178.1	10	A
43	27.145	1.434	1030	180	-	-	0.634	1.045	-	diéthyl 1,3 benz�ne	181	10	A
44	28.317	1.452	1035	181.6	2.186	3.485	7.450	2.465	-	méthyl 1 n-propyl 3 benz�ne	181.8	9	A
45	29.363	1.468	1045	183	0.026	0.284	2.410	1.040	0.987	n-butyl benz�ne	183.2	10	A
46	29.482	1.469	1048	183.6	16.641	20.76	21.034	35.52	-	méthyl 1 n-propyl 4 benz�ne	183.7	10	A
47	29.739	1.473	1050	184	0.284	-	-	-	0.024	méthyl 2 lindane	184	10	A
48	30.784	1.488	1055	185	20.20	25.25	28.26	22.51	23.94	trans décaline	185	10	N
49	31.299	1.496	1060	186	1.041	-	-	-	0.087	méthyl 1 lindane	186.5	10	A
50	33.531	1.525	1065	187.6	0.028	0.445	-	-	0.204	diméthyl 1,4 �thyl 2 benz�ne	186.9	10	A
51	34.021	1.532	1070	188	0.010	-	0.027	0.029	-	diméthyl 1,3 �thyl 4 benz�ne	188.4	10	A
52	35.681	1.552	1075	189.5	-	1.040	-	-	0.647	méthyl 1 tert butyl 3 benz�ne	189.2	11	A
53	35.892	1.555	1080	190	0.041	0.411	1.241	0.987	0.890	diméthyl 1,3 �thyl 2 benz�ne	190	10	A
54	37.165	1.570	1082	192	0.011	0.980	0.022	-	-	méthyl 1 tert butyl 4 benzène	192.8	11	A
55	38.690	1.587	1090	193.5	23.63	18.15	20.68	16.07	17.45	cis décaline	193.5	10	N
56	38.982	1.591	1095	194	0.067	1.345	2.675	11.01	0.987	diméthyl 1,2 éthyl 3 benzène	193.9	10	A
57	40.304	1.605	1105	195	0.131	-	-	0.023	-	diméthyl 1,3 isopropyl 5 benzène	194.5	11	A
58	41.330	1.616	1110	196	-	0.483	2.034	0.871	1.032	tétra méthyl 1,2,4,5 benzène	196.8	10	A



Tableau V.3 : Identification des produits de cracking de la décaline (suite)

N°pic	tr (mm)	log tr	Ik	Tk (°C)	% massique				Constituants possibles	T <sub>eb</sub> (°C)	n.c.	N.C
					K <sub>T</sub> SM1	K <sub>A</sub> SM1	K <sub>Ni</sub> SM1	K <sub>Cu</sub> SM1				
1	1.991	0.299	520	42	0.02	-	0.45	0.67	diméthyl 3,3 butène1	41.2	6	0
2	2.430	0.386	555	53	-	-	-	0.21	méthyl 4 pentène1	53.9	6	0
3	2.911	0.464	602	68.5	0.40	0.24	0.67	0.81	cis-héxène2	68.8	6	0
4	3.109	0.493	605	70	0.18	0.58	-	0.40	méthyl 3 trans pentène2	70.4	7	0
5	3.493	0.543	625	75.6	0.14	0.17	-	0.84	méthyl 1 cyclopentène	75.8	6	N
6	3.731	0.572	635	78	1.20	0.41	-	0.21	triméthyl 2,3,3 butène 1	-	7	0
7	3.910	0.592	640	80.1	6.45	21.17	29.01	7.46	benzène	80.1	6	A
8	4.185	0.622	660	86	1.04	2.01	0.04	1.91	méthyl 2 cis héxène 3 méthyl 2 trans héxène 3	86	7	0
9	4.791	0.680	680	92	0.87	0.41	0.01	0.72	méthyl 2 héxène 1	91.9	7	0
10	5.067	0.705	690	94	0.13	0.14	-	-	éthyl 2 pentène 1 méthyl 3 trans héxène 2 méthyl 3 cis héxène 2	94	7	0
11	5.380	0.730	702	98.2	0.17	0.12	0.42	-	cis heptène 2	98.5	7	0
12	5.869	0.769	720	102	1.01	0.14	0.27	-	méthyl cyclohexane	100.9	7	N
13	6.153	0.789	730	106	2.23	0.18	0.31	-	diméthyl 2,2 héxane	106.8	8	P
14	6.680	0.825	745	110.5	-	-	-	4.65	méthyl benzène (toluène)	110.6	7	A
15	7.093	0.851	766	116	2.11	3.04	0.21	-	méthyl 2 éthyl 3 pentane	115.6	8	P
16	7.360	0.867	765	116.5	0.24	0.38	0.45	0.84	cis trans 2 triméthyl 4 cyclo C5	116.7	8	N
17	8.216	0.915	780	120	1.06	-	0.61	2.04	cis diméthyl 1,3 cyclohexane méthyl 1 trans éthyl 3 cyclopentan	120.1	8	N
18	8.433	0.926	790	124	2.05	5.41	30.41	2.88	cis diméthyl 1,4 cyclo héxane trans diméthyl 1,3 cyclohexane	124.4	8	N
19	9.324	0.969	810	128	0.41	0.20	1.08	0.45	méthyl 1 cis éthyl 2 cyclo C5	128.1	8	N
20	10.280	1.012	830	134	0.28	1.02	1.45	1.21	méthyl 2 éthyl 4 héxane	133.8	9	P
21	10.730	1.031	840	136	0.14	0.21	3.45	5.61	diméthyl 2,5 heptane	136.0	9	P
22	11.102	1.045	842	136.4	2.41	0.98	1.97	1.24	éthyl benzène	136.2	8	A
23	11.304	1.053	850	138	0.04	0.26	0.34	-	méthyl 2 éthyl 3 héxane	138	9	P
24	11.901	1.076	860	141	1.02	-	-	-	diméthyl 2,3 heptane	140.5	9	P
25	12.464	1.096	870	144	2.04	-	-	-	méthyl 3 octane	144.2	9	P
26	13.623	1.134	885	147	0.45	0.69	0.78	2.11	triméthyl 2,2,4 heptane	178.8	10	P
27	13.916	1.143	890	148	0.89	0.71	1.24	0.45	triméthyl 2,2,5 heptane	148	10	P
28	15.078	1.178	910	152	0.48	0.91	2.41	3.04	isopropyl benzène	152.8	10	A
29	15.536	1.191	915	153	0.45	-	-	-	triméthyl 2,4,4 heptane	153	10	P
30	16.215	1.209	922	155.6	0.32	0.32	0.77	0.48	triméthyl 3,3,5 heptane	155.6	10	P
31	17.552	1.244	940	160	0.49	1.51	2.31	1.11	tétraméthyl 1,1,2,3 héxane	160.3	10	P
32	18.279	1.262	950	162	0.24	0.67	0.43	0.21	méthyl 1 éthyl 3 benzène	161.3	9	A
33	18.662	1.271	955	162.6	0.44	1.03	1.54	1.61	méthyl 1 éthyl 4 benzène	169.9	9	A
34	18.842	1.275	958	163	0.97	0.67	0.45	0.65	méthyl 3 éthyl 3 heptane	163.8	10	P
35	18.965	1.278	960	164	0.47	0.88	1.44	1.67	triméthyl 3,3,4 heptane	164	10	P
36	20.033	1.302	970	166	1.41	2.01	1.44	-	méthyl 2 nonane	166.8	10	P
37	20.775	1.318	975	168	0.45	0.65	-	-	tert butyl benzène	169.1	10	A
38	20.968	1.321	980	170	0.63	0.41	1.41	-	triméthyl 1,2,4 benzène	169.3	9	A
39	22.750	1.357	1005	175	0.11	0.35	0.47	1.91	méthyl 1 isopropyl 3 benzène	175.1	10	A
40	24.060	1.374	1008	175.8	0.63	0.41	0.23	-	triméthyl 1,2,3 éthyl 1 benzène	176.1	11	A
41	26.134	1.417	1015	177	0.45	0.23	1.01	-	méthyl 1 isopropyl 4 benzène	177.1	10	A
42	26.607	1.425	1020	178	0.07	0.44	2.49	1.44	méthyl 1 isopropyl 2 benzène	178.1	10	A
43	27.145	1.434	1030	180	0.61	0.44	1.06	-	diéthyl 1,3 benzène	181	10	A
44	28.317	1.452	1035	181.6	-	-	0.34	0.39	méthyl 1 n.propyl 3 benzène	181.8	9	A
45	29.363	1.468	1045	183	0.04	0.10	0.08	-	n.butyl benzène	183.2	10	A
46	29.482	1.469	1048	183.6	3.110	9.78	10.03	-	méthyl 1 n.propyl 4 benzène	183.7	10	A
47	29.739	1.473	1050	184	1.10	2.31	3.44	1.98	méthyl 2 lindane	184	10	A
48	30.784	1.488	1055	185	23.01	19.37	10.87	22.82	trans décaline	185	10	N
49	31.299	1.496	1060	186	2.14	0.13	0.87	0.41	méthyl 1 lindane	186.5	10	A
50	33.531	1.525	1065	187.6	-	0.67	1.45	1.47	diméthyl 1,4 éthyl 2 benzène	186.9	10	A
51	34.021	1.532	1070	188	0.14	0.17	2.14	0.87	diméthyl 1,3 éthyl 4 benzène	188.4	10	A
52	35.681	1.552	1075	189.5	1.03	0.13	3.14	0.35	méthyl 1 tert butyl 3 benzène	189.2	11	A
53	35.892	1.555	1080	190	0.45	5.16	-	-	diméthyl 1,3 éthyl 2 benzène	190	10	A
54	37.165	1.570	1082	192	-	6.02	-	-	méthyl 1 tert butyl 4 benzène	192.8	11	A
55	38.690	1.587	1090	193.5	16.06	13.31	12.17	15.87	cis décaline	193.5	10	N
56	38.982	1.591	1095	194	1.45	0.28	-	0.41	diméthyl 1,2 éthyl 3 benzène	193.9	10	A
57	40.304	1.605	1105	195	2.11	-	0.27	-	diméthyl 1,3 isopropyl 5 benzène	194.5	11	A
58	41.330	1.616	1110	196	0.47	0.98	-	-	tétra méthyl 1,2,4,5 benzène	196.8	10	A

Tableau V.3: Identification des produits de cracking de la décaline (suite)

N�pic	tr (mm)	log tr	Ik	Tk (�C)	% massique				Constituants possibles	T <sub>eb</sub> (�C)	n.c.	N.C
					K-T SM2	K-A SM2	K-Ni SM2	K-Cu SM2				
1	1.991	0.299	520	42	0.98	0.04	0.61	0.65	diméthyl 3,3 but�ne1	41.2	6	0
2	2.430	0.386	555	53	0.79	-	0.11	0.21	méthyl 4 pent�ne1	53.9	6	0
3	2.911	0.464	602	68.5	0.71	0.34	0.56	-	cis-h�x�ne2	68.8	6	0
4	3.109	0.493	605	70	-	-	-	0.67	méthyl 3 trans pent�ne2	70.4	7	0
5	3.493	0.543	625	75.6	0.41	0.61	0.98	0.91	méthyl 1 cyclopentène	75.8	6	N
6	3.731	0.572	635	78	-	0.05	-	0.63	triméthyl 2,3,3 butène 1	-	7	0
7	3.910	0.592	640	80.1	0.46	28.31	34.68	10.54	benzène	80.1	6	A
8	4.185	0.622	660	86	0.76	0.65	0.16	0.18	méthyl 2 cis héxène 3 méthyl 2 trans héxène 3	86	7	0
9	4.791	0.680	680	92	0.71	-	-	0.60	méthyl 2 héxène 1	91.9	7	0
10	5.067	0.705	690	94	0.04	-	0.05	0.16	�thyl 2 pentène 1 méthyl 3 trans héxène 2 méthyl 3 cis héxène 2	94	7	0
11	5.380	0.730	702	98.2	0.67	-	0.45	0.28	cis heptène 2	98.5	7	0
12	5.869	0.769	720	102	0.89	0.07	0.41	0.31	méthyl cyclohexane	100.9	7	N
13	6.153	0.789	730	106	0.11	0.91	0.52	0.53	diméthyl 2,2 héxane	106.8	8	P
14	6.680	0.825	745	110.5	-	-	-	5.48	méthyl benzène (toluène)	110.6	7	A
15	7.093	0.851	766	116	0.71	2.31	3.56	-	méthyl 2 �thyl 3 pentane	115.6	8	P
16	7.360	0.867	765	116.5	0.65	0.32	0.6	-	cis trans 2 triméthyl 4 cyclopentane	116.7	8	N
17	8.216	0.915	780	120	0.40	0.24	-	0.61	cis diméthyl 1 3 cyclohexane méthyl 1 trans �thyl 3 cyclopentan	120.1	8	N
18	8.433	0.926	790	124	0.97	1.06	4.51	0.07	cis diméthyl 1,4 cyclo héxane trans diméthyl 1,3 cyclohexane	124.4	8	N
19	9.324	0.969	810	128	0.86	1.04	0.28	0.41	méthyl 1 cis �thyl 2 cycloC5	128.1	8	N
20	10.280	1.012	830	134	0.17	0.23	0.24	-	méthyl 2 �thyl 4 héxane	133.8	9	P
21	10.730	1.031	840	136	6.71	3.11	5.71	2.00	diméthyl 2,5 heptane	136.0	9	P
22	11.102	1.045	842	136.4	0.99	1.27	2.73	1.14	�thyl benzène	136.2	8	A
23	11.304	1.053	850	138	-	0.28	1.02	0.12	méthyl 2 �thyl 3 héxane	138	9	P
24	11.901	1.076	860	141	0.67	0.05	-	-	diméthyl 2,3 heptane	140.5	9	P
25	12.464	1.096	870	144	0.61	0.32	0.44	-	m�thyl 3 octane	144.2	9	P
26	13.623	1.134	885	147	2.44	2.04	-	1.13	trim�thyl 2,2,4 heptane	178.8	10	P
27	13.916	1.143	890	148	-	3.04	-	1.23	trim�thyl 2,2,5 heptane	148	10	P
28	15.078	1.178	910	152	4.01	3.48	5.41	2.11	isopropyl benzène	152.8	10	A
29	15.536	1.191	915	153	0.045	-	-	-	trim�thyl 2,4,4 heptane	153	10	P
30	16.215	1.209	922	155.6	0.95	0.66	0.74	0.71	trim�thyl 3,3,5 heptane	155.6	10	P
31	17.552	1.244	940	160	0.89	1.45	-	2.14	t�tram�thyl 1,1,2,3 h�xane	160.3	10	P
32	18.279	1.262	950	162	0.32	-	-	-	m�thyl 1 �thyl 3 benzène	161.3	9	A
33	18.662	1.271	955	162.6	1.34	2.44	-	0.47	m�thyl 1 �thyl 4 benzène	169.9	9	A
34	18.842	1.275	958	163	-	0.34	0.97	2.00	m�thyl 3 �thyl 3 heptane	163.8	10	P
35	18.965	1.278	960	164	0.27	1.24	2.44	1.30	trim�thyl 3,3,4 heptane	164	10	P
36	20.033	1.302	970	166	0.78	1.41	3.41	-	m�thyl 2 nonane	166.8	10	P
37	20.775	1.318	975	168	-	0.48	0.67	-	tert butyl benzène	169.1	10	A
38	20.968	1.321	980	170	-	0.67	-	0.78	trim�thyl 1,2,4 benzène	169.3	9	A
39	22.750	1.357	1005	175	0.07	0.98	0.77	1.17	m�thyl 1 isopropyl 3 benzène	175.1	10	A
40	24.060	1.374	1008	175.8	0.67	1.04	1.34	3.18	trim�thyl 1,2,3 �thyl 1 benzène	176.1	11	A
41	26.134	1.417	1015	177	0.98	0.44	0.32	3.11	méthyl 1 isopropyl 4 benz�ne	177.1	10	A
42	26.607	1.425	1020	178	0.47	0.36	3.41	2.10	méthyl 1 isopropyl 2 benz�ne	178.1	10	A
43	27.145	1.434	1030	180	0.67	0.98	2.11	1.97	diéthyl 1,3 benz�ne	181	10	A
44	28.317	1.452	1035	181.6	-	-	0.14	0.05	méthyl 1 n.propyl 3 benz�ne	181.8	9	A
45	29.363	1.468	1045	183	-	-	-	-	n.butyl benz�ne	183.2	10	A
46	29.482	1.469	1048	183.6	8.46	11.41	15.40	-	méthyl 1 n.propyl 4 benz�ne	183.7	10	A
47	29.739	1.473	1050	184	1.44	3.34	5.60	1.91	méthyl 2 lindane	184	10	A
48	30.784	1.488	1055	185	22.17	19.72	17.54	20.52	trans décaline	185	10	N
49	31.299	1.496	1060	186	0.32	0.21	0.17	0.13	méthyl 1 lindane	186.5	10	A
50	33.531	1.525	1065	187.6	0.46	3.40	1.12	-	diméthyl 1,4 �thyl 2 benz�ne	186.9	10	A
51	34.021	1.532	1070	188	1.03	0.24	0.22	0.14	dim�thyl 1,3 �thyl 4 benzène	188.4	10	A
52	35.681	1.552	1075	189.5	1.44	-	-	-	m�thyl 1 tert butyl 3 benzène	189.2	11	A
53	35.892	1.555	1080	190	-	0.05	-	-	dim�thyl 1,3 �thyl 2 benzène	190	10	A
54	37.165	1.570	1082	192	-	1.42	-	-	m�thyl 1 tert butyl 4 benzène	192.8	11	A
55	38.690	1.587	1090	193.5	15.58	13.15	11.42	14.01	cis d�caline	193.5	10	N
56	38.982	1.591	1095	194	0.13	0.60	-	-	dim�thyl 1,2 éthyl 3 benzène	193.9	10	A
57	40.304	1.605	1105	195	0.24	-	1.41	-	diméthyl 1,3 isopropyl 5 benz�n	194.5	11	A
58	41.330	1.616	1110	196	-	0.17	2.43	-	tétra méthyl 1,2,4,5 benzène	196.8	10	A

**Tableau V.4. Identification des produits de cracking  
du mélange de molécule sonde.**

N° PIC	Tr (mn)	CONSTITUANTS PROBABLES	% MASSIQUE				Nature	Nombre
			K <sup>T</sup> <sub>SM2</sub>	K <sup>A</sup> <sub>SM2</sub>	K <sup>Cu</sup> <sub>SM2</sub>	K <sup>Ni</sup> <sub>SM2</sub>	corps	carbone
1	1,18	Pentadiène (1,3) Z	-	1,104	0,021	-	O	5
2	1,92	Pentadiène (1,3) E	-	0,383	0,077	-	O	5
3	2,02	Cyclo pentadiène 1,3	-	0,321	0,110	-	O	5
4	2,13	Cyclo pentène	-	0,562	0,124	-	O	5
5	2,39	Méthyl 3 pentène 1	-	1,838	0,386	-	O	6
6	2,54	Héxène 1	-	0,888	0,334	0,441	O	6
7	2,64	Cis 3 héxène	0,007	0,224	0,322	0,748	O	6
8	2,92	Trans 3 héxène	0,010	0,460	0,227	0,845	O	6
9	2,96	Méthyl 3 cyclo pentane	0,712	-	0,437	-	N	6
10	3,17	Benzène	0,820	8,444	5,012	9,305	A	6
11	3,35	Diméthyl 1,5 cyclo pentène	0,102	-	1,053	-	N	7
12	3,58	Méthyl 5 trans 2 héxène	0,249	0,886	0,487	-	O	7
13	3,89	Méthyl 5 cis 2 héxène	-	0,508	0,874	0,651	O	7
14	4,14	Héptène 1	0,055	2,630	0,202	-	O	7
15	4,16	Ethyl 3 pentane	-	0,820	2,220	0,332	P	7
16	4,28	Cis 3 héptène	-	2,060	0,329	0,901	O	7
17	4,50	Trans 2 héptène	0,406	0,042	0,204	-	O	7
18	4,69	Triméthyl 1,1,3 cyclo pentane	1,856	0,121	0,162	0,014	N	8
19	5,22	Diméthyl 2,2 héxane	2,182	0,428	1,320	0,548	P	8
20	5,36	Ethyl cyclo pentane	0,579	-	0,101	-	N	7
21	5,43	Diméthyl 2,5 héxane	-	0,647	0,522	0,203	P	8
22	5,46	Diméthyl 2,4 héxane	-	0,680	0,530	0,042	P	8
23	5,97	Méthyl benzène (toluène)	0,282	10,083	9,448	11,031	A	7
24	6,36	Diméthyl 2,4 héxène1	-	0,079	0,059	0,136	O	8
25	6,65	Méthyl 4 cis 2 heptène	1,599	0,283	0,053	-	O	8
26	7,46	Octène 1	0,032	0,035	0,040	3,210	O	8
27	7,68	Trans 2 octène	0,007	2,613	1,224	2,250	O	8
28	8,20	Cis 1 diméthyl 2 cyclohexane	0,003	0,097	0,422	0,055	N	8
29	8,55	Triméthyl 2,4,4 héxane	2,846	1,075	1,301	0,857	P	9
30	8,96	n. propyl cyclopentène	0,159	0,076	0,318	0,466	N	9
31	9,80	Tryméthyl 2,3,5 héxane	2,623	0,246	0,154	0,063	P	9
32	10,51	Ethyl 3 cyclohexène	0,116	0,046	0,076	0,086	O	8
33	10,65	Ethyl 4 cyclohexène	0,129	0,864	0,041	-	O	8
34	11,02	Ethyl benzène	0,006	3,010	1,743	0,716	A	8
35	11,60	Diméthyl 1,4 benzène (P. xylène)	0,114	1,102	1,936	0,016	A	8
36	12,73	Cyclo octatétrène 1,3,5,7	1,528	0,360	1,936	0,686	O	8
37	12,94	Diméthyl 1,2 benzène (O. xylène)	-	2,017	1,145	0,642	A	8
38	14,62	Nonène 1	3,168	0,422	2,222	0,729	O	9
39	15,39	Triméthyl 3,3,5 héptane	1,009	1,420	0,203	2,481	P	9
40	17,40	Triméthyl 2,4,5 héptane	2,651	5,501	0,915	0,548	P	10
41	18,10	Diméthyl 2,6 octane	1,052	0,698	0,658	1,243	P	10
42	18,71	Méthyl 1 éthyl 4 benzène	0,537	0,131	0,152	0,266	A	9
43	19,40	Triméthyl 3,3,4 héptane	3,015	-	0,776	2,616	P	10
44	20,66	Ethényl 1 méthyl 3 benzène	0,422	0,541	1,142	0,518	A	9
45	22,04	Tert butyl benzène	1,686	0,251	0,259	1,179	A	10
46	23,82	n. décane	40,272	28,156	35,097	29,440	P	10

47	23,88	Ethényl 1 méthyl 4 benzène	0,368	0,355	7,274	4,236	A	9
48	26,16	Triméthyl 1,2,3 benzène	2,153	0,268	0,187	1,835	A	9
49	26,62	Méthyl 1 isopropyl 2 benzène	5,332	0,357	0,383	1,939	A	10
50	28,04	Tetraméthyl 1,2,4,5 benzène	0,505	0,299	0,210	1,795	A	10
51	29,20	Diéthyl 1,3 benzène	0,308	1,082	0,569	0,904	A	10
52	30,80	Méthyl 1,3 n. propyl benzène	3,281	2,753	2,439	1,621	A	10
53	31,34	Méthyl 1,4 n. propyl benzène	-	0,477	0,140	0,697	A	10
54	32,28	Diéthyl 1,4 benzène	0,484	1,193	1,406	1,880	A	10
55	33,02	Diméthyl 1,2 éthyl 4 benzène	1,103	1,276	0,801	0,684	A	10
56	34,39	Méthyl 1 indène 1 H	0,072	-	1,473	1,800	O	10
57	35,42	Trans décaline	3,960	3,112	3,549	5,269	N	10
58	37,72	Méthyl 1,3 tert butyl benzène	0,022	0,730	0,017	0,755	A	11
59	38,03	Méthyl 1,4 tert butyl benzène	0,343	0,392	0,420	0,589	A	11
60	40,22	Diméthyl 1,2 éthyl 5 benzène	0,518	0,451	0,431	0,432	A	10
61	42,42	Cis décaline	2,103	2,905	2,471	1,275	N	10
62	43,32	Diméthyl 1,3 isopropyl 5 benzène	1,502	1,062	0,733	0,734	A	11
63	45,01	Tétraméthyl 1,2,4,5 benzène	1,235	0,139	0,318	0,514	A	10
64	48,46	Tétraméthyl 1,2,3,5 benzène	2,123	0,108	0,101	0,617	A	10
65	49,26	Méthyl 1 tert butyl 4 benzène	0,051	0,150	0,275	0,105	A	11
66	50,16	Méthyl 4 indène 1 H	0,185	0,580	0,943	-	O	10
67	51,64	Diméthyl 2,3 Ethyl 7 nonane	2,544	-	0,007	-	P	13
68	54,37	Diméthyl 2,3 décane	4,638	-	5,436	-	P	12
69	69,18	Triméthyl 1,2,3 éthyl 5 benzène	-	-	2,777	-	P	11

## ANNEXE VI

### PRESENTATION DE QUELQUES CHROMATOGRAMMES

Fig. VI.1: Chromatogramme du n-décane en présence du catalyseur

$K_{SM2}^{Cu}$  à  $T = 500^{\circ}C$  et  $VVH = 1 h^{-1}$

Fig. VI.2: Chromatogramme du cumène en présence du catalyseur

$K_B^{Cu}$  à  $T = 500^{\circ}C$  et  $VVH = 1 h^{-1}$

Fig. VI.3: Chromatogramme de la décaline en présence du catalyseur

$K_{SM1}^{Cu}$  à  $T = 500^{\circ}C$  et  $VVH = 1 h^{-1}$

Fig. VI.4: Chromatogramme du mélange de molécules sondes en

présence du catalyseur  $K_{SM2}^{Cu}$  à  $T = 500^{\circ}C$  et  $VVH = 1 h^{-1}$

Fig. VI.5: Chromatogramme de la charge gasoil

Fig. VI.6: Chromatogramme du gasoil après cracking en présence du

catalyseur  $K_{SM2}^{Ni}$  ( $T = 500^{\circ}C$  et  $VVH = 1 h^{-1}$ ).

File: D:\CHEMPC\DATA\CRACK-1.D  
Operator:  
Date Acquired: 30 Oct 93 11:46 am  
Method File Name: DEFAULT.M  
Sample Name:  
Misc Info: 30  
Bottle Number: 1

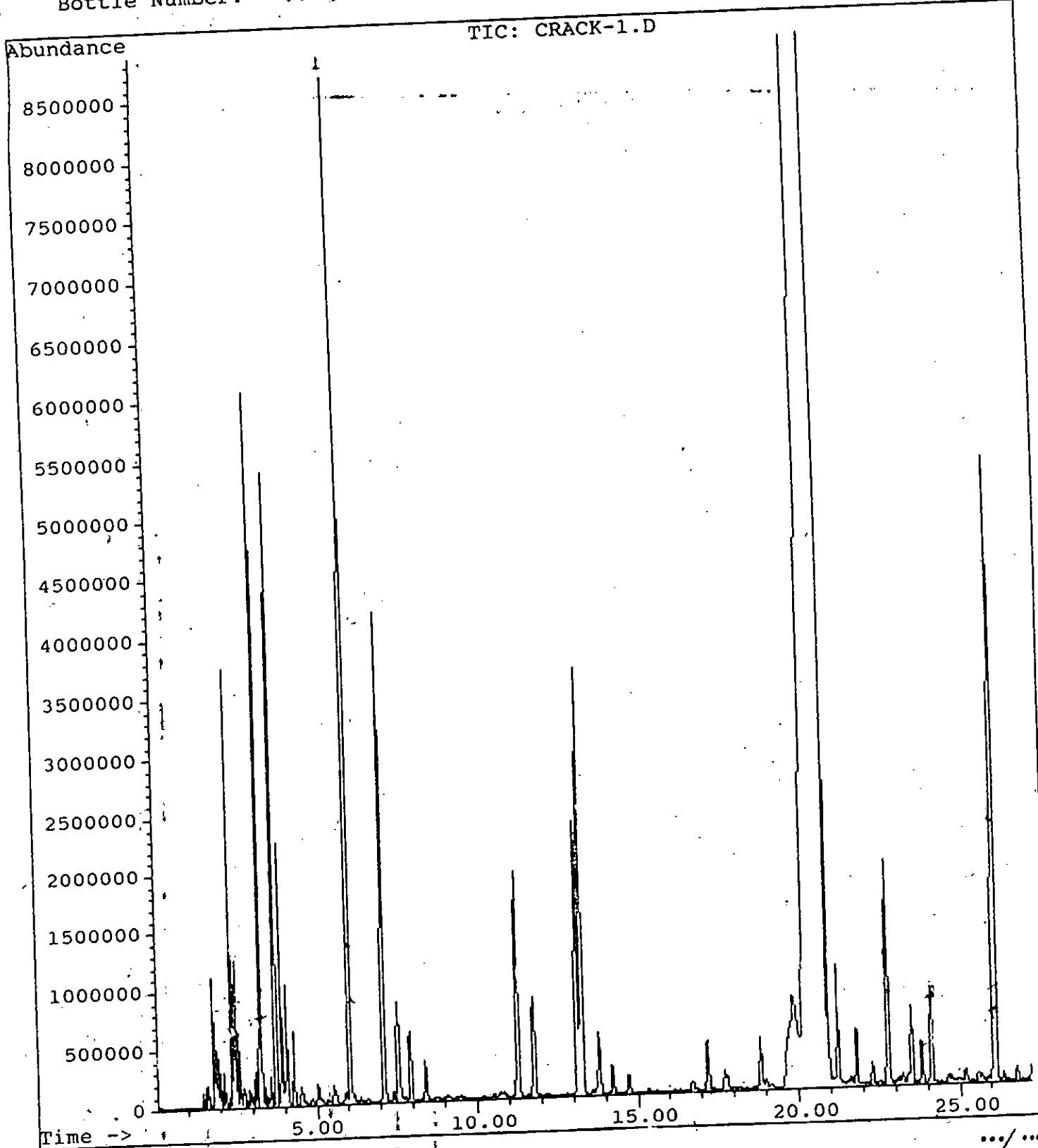


Fig VI.1 : -Chromatogramme du n-décane en présence du catalyseur KSM2Cu à T=500°C et VVH=1h

File: D:\CHEMPC\DATA\CRACK-3.D  
Operator:  
Date Acquired: 7 Nov 93 11:27 am  
Method File Name: DEFAULT.M  
Sample Name: Cumene catalyseur Kb Cu  
Misc Info:  
Bottle Number: 1

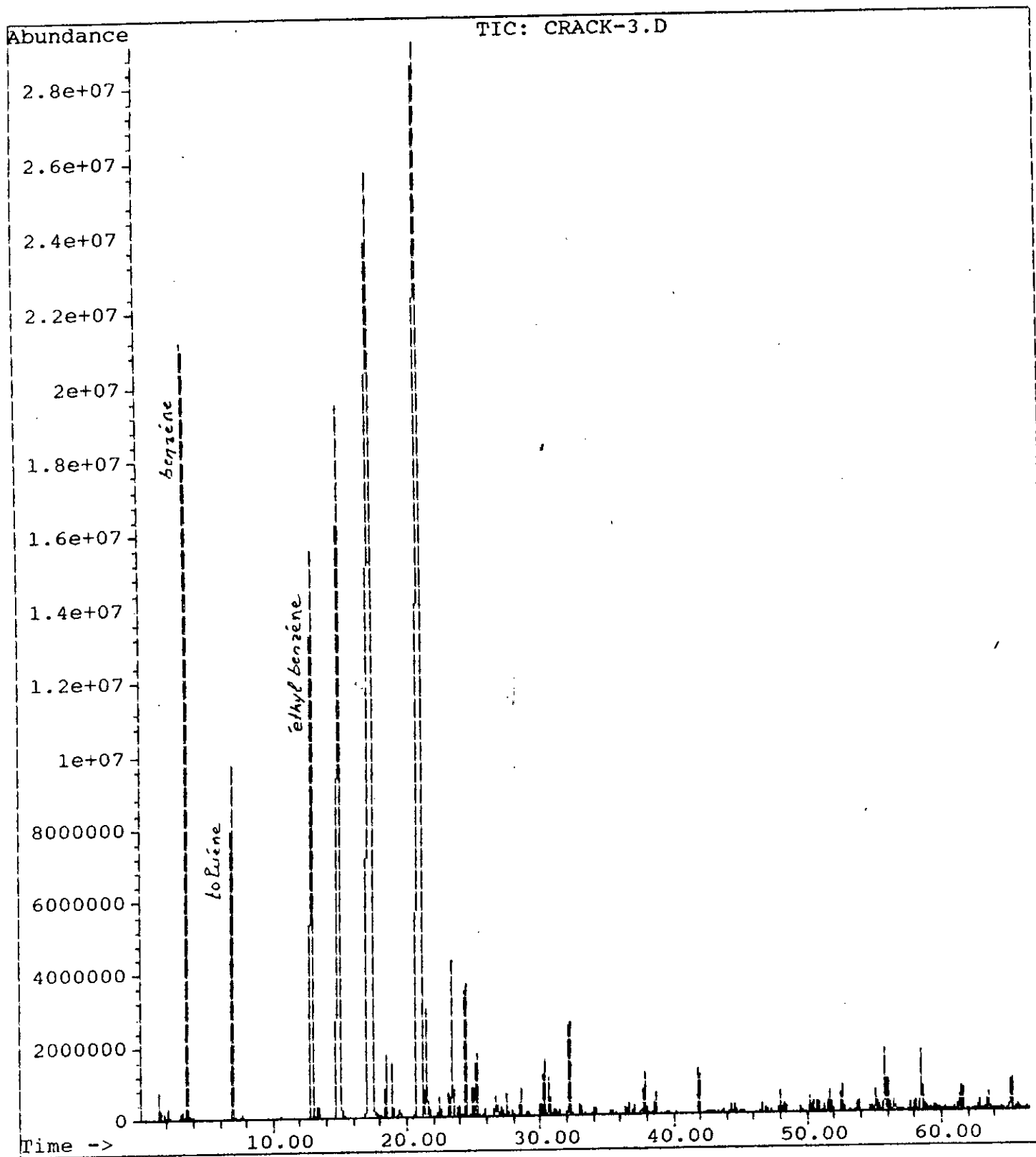


Fig. VI.2 : Chromatogramme du cumène en présence du catalyseur KBCu  
à T=500°C et VVH=1h

File: D:\CHEMPC\DATA\CRACK-2.D  
Operator:  
Date Acquired: 7 Nov 93 9:32 am  
Method File Name: DEFAULT.M  
Sample Name: Decaline catalyseur Ksm1 Cu  
Misc Info:  
Bottle Number: 1

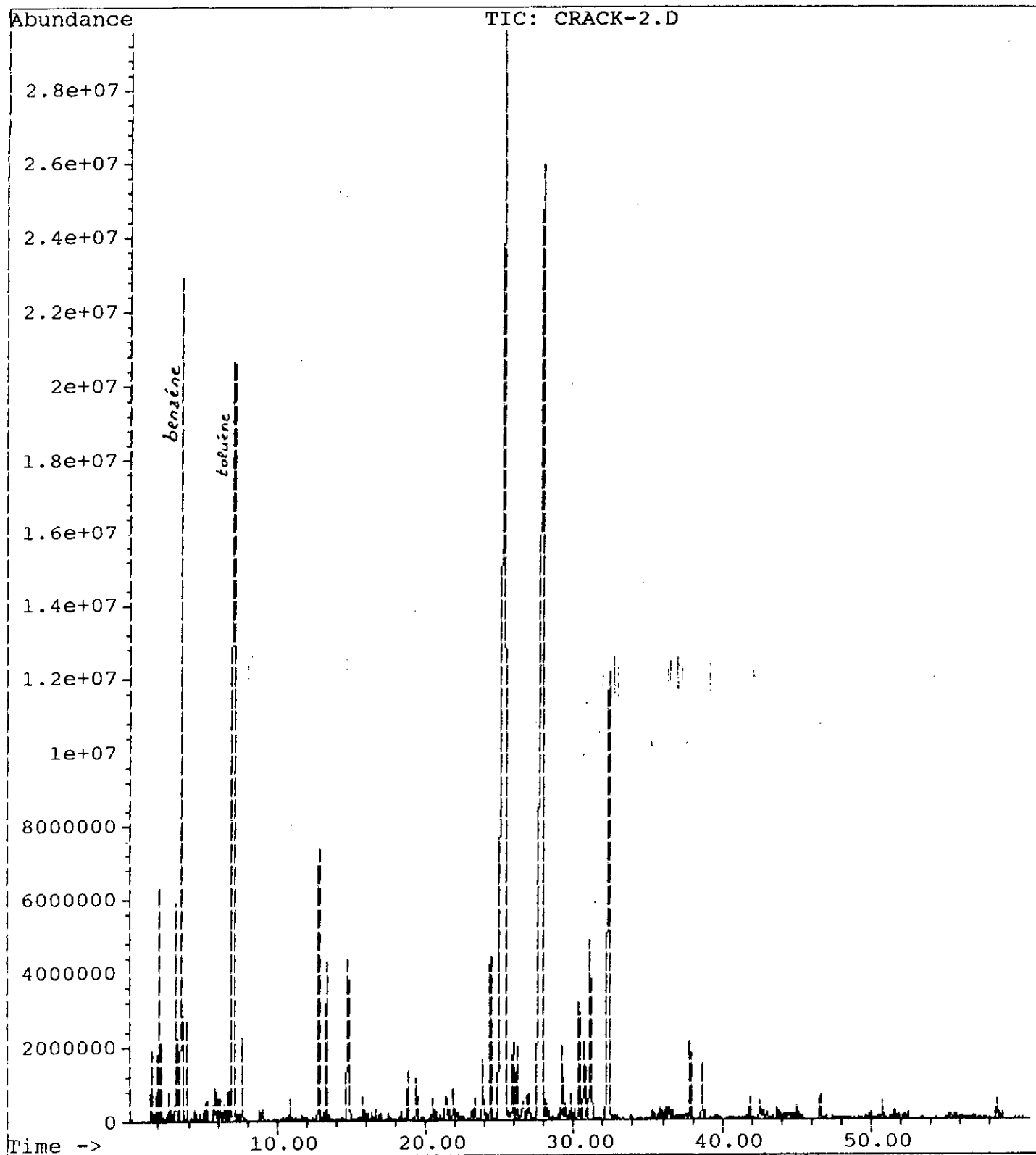


Fig VI.3 : Chromatogramme de la décaline en présence de catalyseur KSM1Cu à T=500°C et VVH=1h



File: D:\CHEMPC\DATA\CRACK.D  
Operator:  
Date Acquired: 21 Jun 94 3:10 pm  
Method File Name: DEFAULT.M  
Sample Name: ksn2Cu  
Misc Info:  
Bottle Number: 1

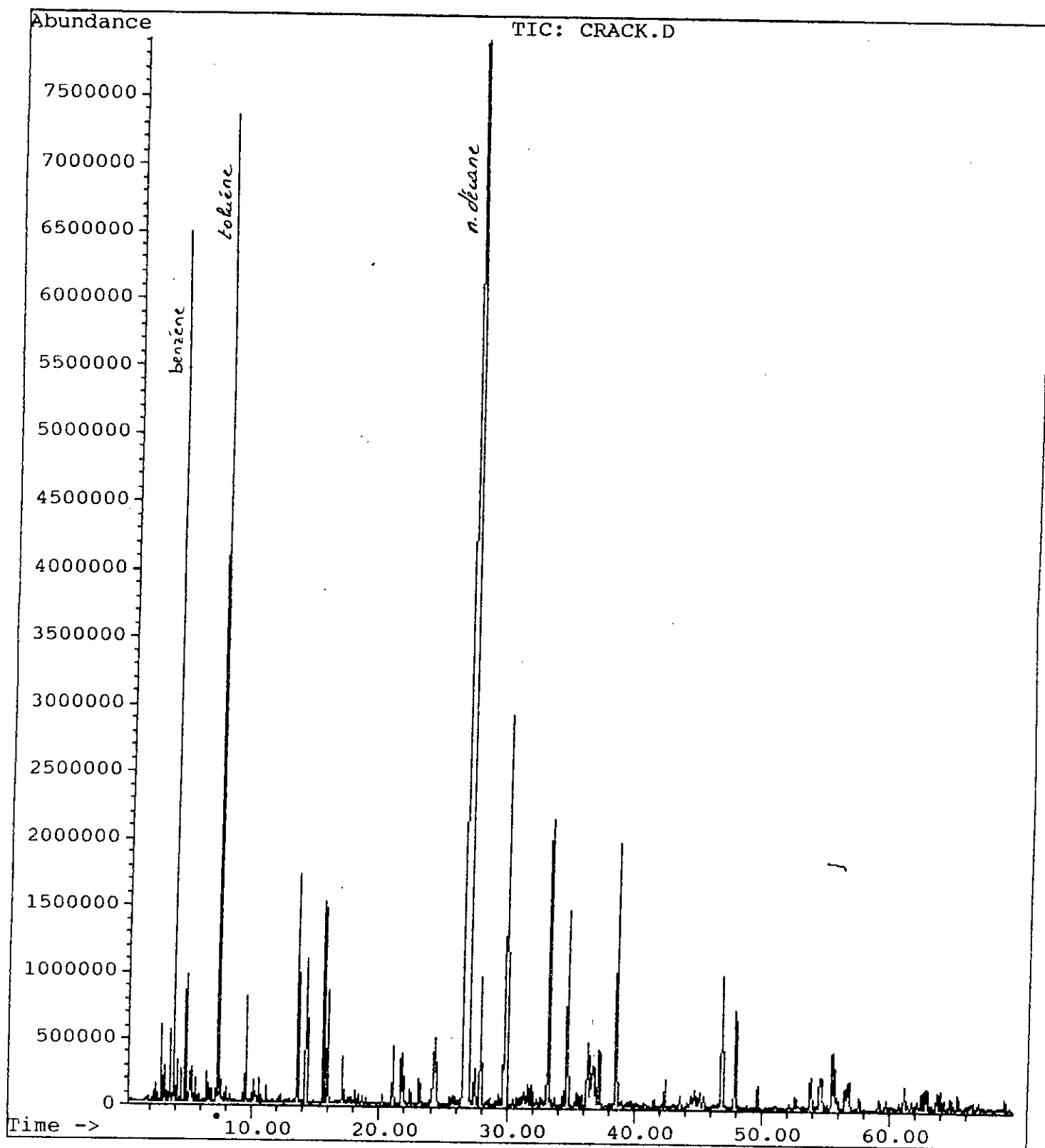


Fig VI.4 : Chromatogramme du mélange de molécules sondes en présence de catalyseur KSM2Cu (T=500°C, VVH=1h )

File: D:\CHEMPC\DATA\CRACK2.D  
Operator:  
Date Acquired: 5 Jun 94 2:28 pm  
Method File Name: DEFAULT.M  
Sample Name: FRACTION GAS OIL  
Misc Info:  
Bottle Number: 1

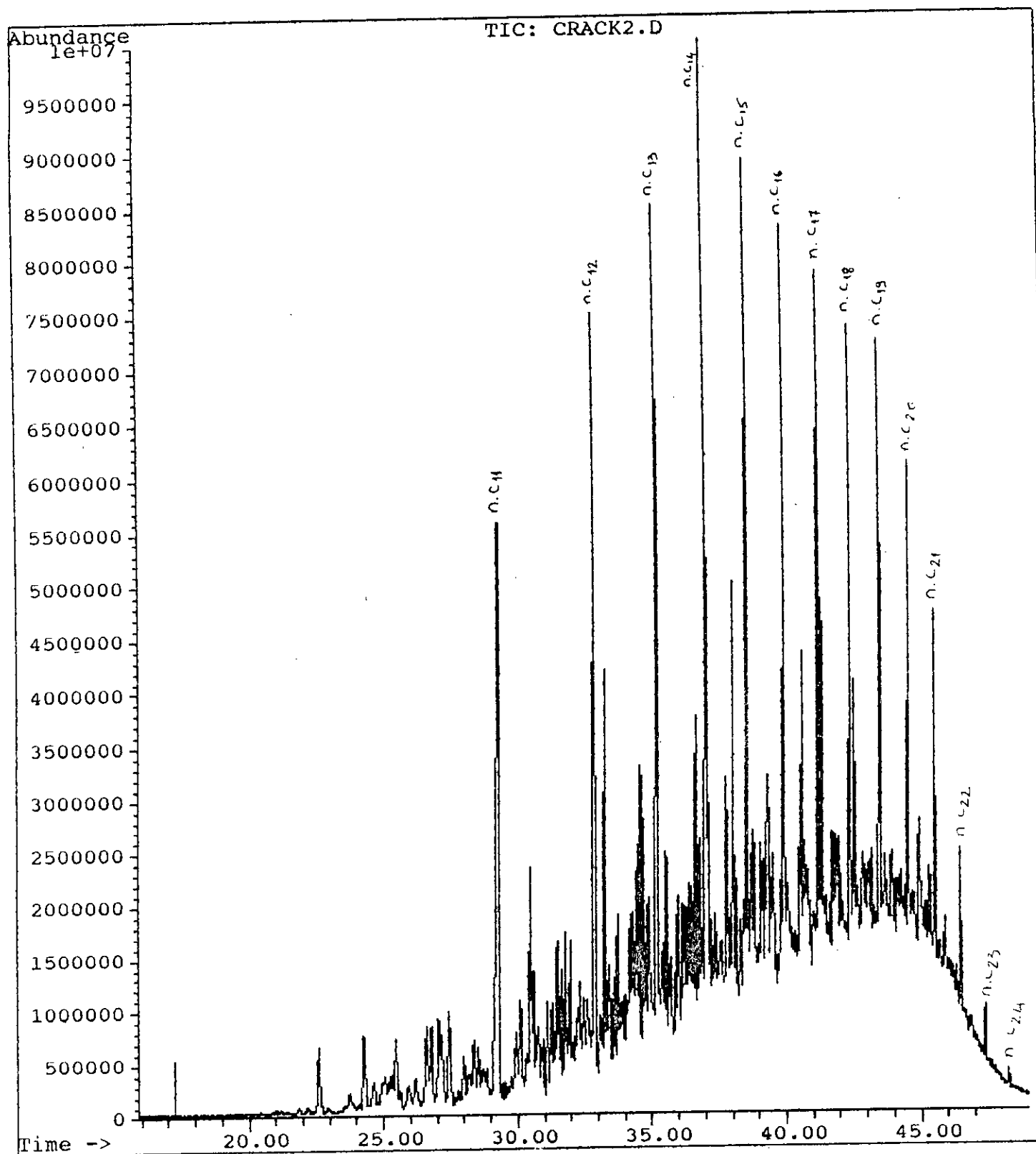


Fig VI.5 :Chromatogramme de la charge gas-oil

File: D:\CHEMPC\DATA\CRACK3.D  
Operator:  
Date Acquired: 12 Jun 94 9:53 am  
Method File Name: DEFAULT.M  
Sample Name: gasoil  
Misc Info:  
Bottle Number: 1

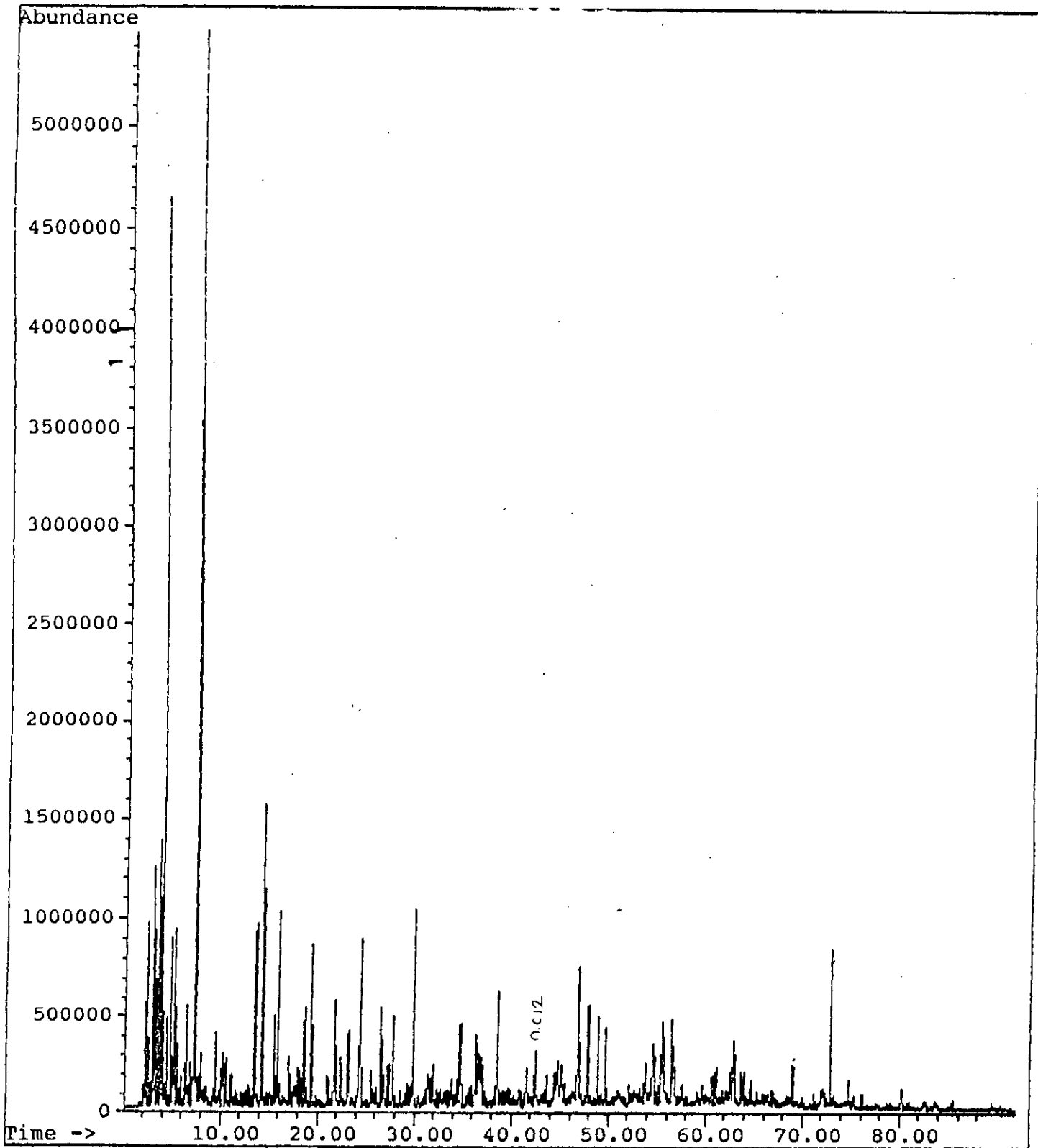


Fig VI.6 : Chromatogramme du gas-oil après cracking en présence du catalyseur KSM2Ni (VVH=1h<sup>-</sup>, T=500°C)