

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

THESE

Présentée à  
L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Pour l'obtention de  
GRADE DE MAGISTER

Spécialité : *Génie chimique*

Option : *Catalyse*

Par

M<sup>r</sup> SELMI EL HACHEMI

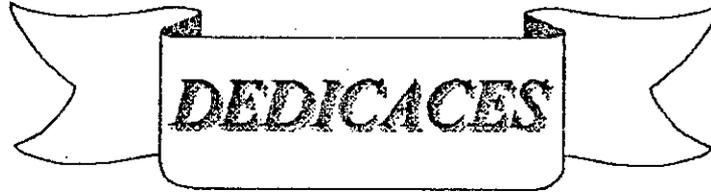
*Ingénieur en génie chimique E.N.P.*

SUJET

**ETUDE DES CATALYSEURS A BASE DE BENTONITE ET  
DE KIESELGUHR POUR LE CRACKING CATALYTIQUE  
DE COUPES LOURDES DES PETROLES ALGERIENS.**

Soutenue le juin 1996 devant la commission d'examen

M <sup>r</sup>	M. H. GUERMOUCHE	Professeur U.S.T.H.B	Président
M <sup>me</sup>	R. DERRICHE	Chargée de cours	Examinatrice
M <sup>me</sup>	F. MOHELLEBI	Chargée de cours	Examinatrice
M <sup>r</sup>	E. SALHI	Maître de conférence	Examinateur
M <sup>r</sup>	C.E. CHITOUR	Professeur E.N.P.	Rapporteur



DEDICACES

*À ma mère et mon père avec mon infinie reconnaissance pour leurs sacrifices dévoués.*

*À mes soeurs et mes frères pour leur souhaiter beaucoup de succès*

*À mes amis et qui me sont chers*

*Je dédie ce travail qui couronne mes longues années d'étude et de persévérances.*



Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au département de génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, dans le cadre des travaux du laboratoire de Valorisation des énergies fossiles, sous la direction de Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR, qui m'a guidé dans cette tâche avec une bienveillante attention en ne cessant de me prodiguer de précieux conseils et connaissances, qu'il soit vivement remercié..

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur M. H. GUERMOUCHE pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury; ainsi à Madame F. MOHELLEBI, Madame R. DERRICHE et Monsieur E. SALHI qui ont accepté de participer à la critique de ce travail en siégeant dans le jury.

Je tiens à remercier Madame MEFTI et Monsieur AHMED ZAID pour leur aide et leurs conseils.

Ma reconnaissance, aussi, à M<sup>elle</sup> H. DIDAOUI, M<sup>elle</sup> N. SKANDER, M<sup>r</sup> B. MELOUANI, M<sup>r</sup> A. M. BENAZOU, M<sup>r</sup> A. RAHIM, M<sup>r</sup> M. ZAZI et Monsieur SALHI qui m'ont apporté une aide technique durant ce travail.

Je remercie enfin mes camarades de thèse, ainsi que tous ceux que j'ai approché durant cette étude dont la sympathie m'a été extrêmement précieuse.

# SOMMAIRE

## Partie théorique

Introduction	1
<b>Chapitre I: GENERALITES SUR LA CATALYSE ET LES CATALYSEURS</b>	<b>2</b>
I-1) Généralités	2
I-2) Principes et types de la catalyse	2
I-2-1) Principe	2
I-2-2) Types de catalyse	3
I-3) Cinétique apparente des réactions chimiques dans les milieux catalytiques poreux	6
I-3-1) Influence de la diffusion	
I-3-2) Détection de l'étape limitative de l'acte catalytique.	10
I-4) Classification des catalyseurs	10
I-4-1) Les métaux	12
I-4-2) Les oxydes d'éléments à valence variable	12
I-4-3) Les oxydes d'éléments à valence fixe	13
<b>Chapitre II : LES SUPPORTS UTILISES ET LEURS PROPRIETES</b>	<b>14</b>
II-1) Généralités sur les argiles	14
II-2) Classification des argiles	14
II-2-1) Argiles phylliteuses	14
II-2-2) Les argiles fibreuses	15
II-3) La bentonite	15
II-3-1) Composition et structure des bentonites	15
II-3-2) Propriétés de la bentonite	18
II-4) Le Kieselguhr	18
II-4-1) Origine et composition	18
<b>Chapitre III : PREPARATION DES CATALYSEURS</b>	<b>19</b>
III-1) Préparation des supports	19
III-1-1) Activation thermique	19
III-1-2) Activation chimique	19
III-2) Dépôts d'un composé métallique sur un support	20
III-3) Imprégnation du support	20
III-3-1) Imprégnation sans interaction	21

III-3-2) Imprégnation avec interaction

22

**Chapitre IV: LES CATALYSEURS**

**25**

IV-1) Propriétés et caractéristiques d'un catalyseur	25
IV-1-1) L'activité	25
IV-1-2) La sélectivité	25
IV-1-3) La stabilité	25
IV-1-4) La morphologie	
IV-1-5) Critères de sélection d'un catalyseur	26
IV-2) Désactivation du catalyseur	26
IV-2-1) Origine du coke	27
IV-2-2) Hydrocarbures précurseurs de coke, nature du coke	27
IV-3) Empoisonnement du catalyseur	27
IV-4) Régénération du catalyseur	28

**Chapitre V : CARACTERISATION DES CATALYSEURS  
PREPARES**

**29**

V-1) La spectroscopie infrarouge	29
V-2) Etude des catalyseurs par diffraction des rayons X	29
V-3) Mesure de l'acidité des catalyseurs	30
V-4) Mesure des surfaces spécifiques	30
V-4-1) Théorie de « BRUNAUER-EMMET-TELLER » B.E.T.	32
V-4-2) Calcul de l'épaisseur $t$ de la couche adsorbée	32
V-4-3) Calcul du volume microporeux	33

**Chapitre VI : LE CRACKING**

**35**

VI-1) Introduction	35
VI-2) Craquage thermique	35
VI-3) Craquage catalytique	35
VI-3-1) Mécanisme des réactions	36
VI-3-2) Craquage des principales classes d'hydrocarbures	36
VI-3-3) Cracking du gas-oil	37
VI-3-4) Thermodynamique du processus de craquage	38
VI-3-5) Paramètres qui influent sur le cracking catalytique	39
VI-3-6) Les procédés industriels de cracking catalytique	42



IV-4) Distillation A.S.T.M. du gas-oil	112
IV-5) Craquage des fractions issues de la distillation du gas-oil avec le KBACr	116
IV-5-1) Calcul des indices d'octane des essences	119
IV-5-2) Calcul des tensions de vapeur des essences	119
<b>Chapitre V : CRAQUAGE CATALYTIQUE DU RESIDU HRS 162</b>	<b>126</b>
V-1) Essai de craquage catalytique	126
V-2) Caractérisation de la recette liquide	129
<b>Conclusion générale</b>	<b>131</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>132</b>
<b>Annexes</b>	<b>137</b>

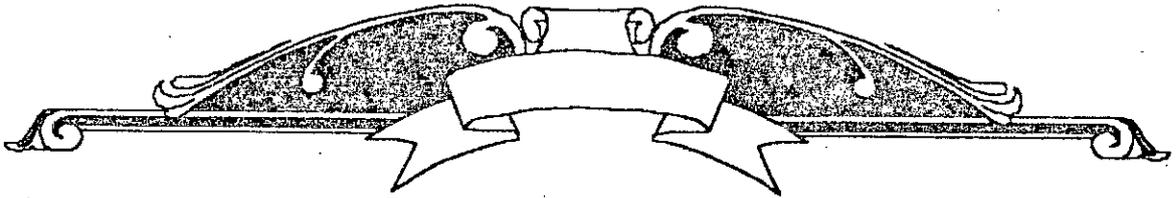
## ETUDE DES CATALYSEURS A BASE DE BENTONITE ET DE KIESELGUHR POUR LE CRACKING CATALYTIQUE DE COUPES LOURDES DES PETROLES ALGERIENS

ملخص : لقد حضرنا محفزات على أساس كل من البنتونيت و الكيسلفور ، منشطة بحامض الكلور و مشربة بالنيكل و الحديد و الكروم .  
لقد أنجزت بعض المميزات الفيزيوكيماوية للمحفزات ثم إنتقلنا إلى التكسير الحفزي للجزيئات النموذجية و التي بعد التحليل مكنتنا من إختيار أحسن محفز لتكسير زيت الفاز .

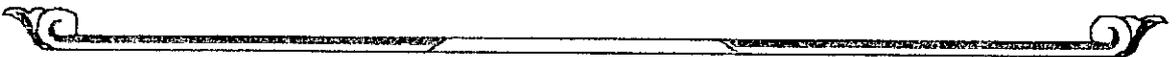
**Résumé :** Le travail élaboré concerne la préparation de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr activés à l'acide chlorhydrique et imprégnés aux sels précurseurs de nickel, fer et chrome. La caractérisation physico-chimique a été effectuée. Des tests de cracking catalytiques des molécules sondes ont été menés, les meilleurs catalyseurs ont été retenus pour le cracking du gas-oil et du résidu HRS162 .

**Abstract :** In our work, we have elaborated some supports based on kieselguhr and bentonit, acid treatment and incorporation of metal such nickel, iron and chromium have been realised for our supports. Characterisation for catalysts have been effected, catalytic cracking of models molecules have been leaded, to select the bests catalysts for gas-oil and residus HRS 162 cracking.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique



# PARTIE THEORIQUE



## NOTATIONS :

A.S.T.M. : Normes établies par l'American Society of Testing Materials;

$n^{20}$  : indice de réfraction à 20°C ;

P.A. : Point d'aniline;

$d^{20}$  : Densité à 20°C ;

%A : Pourcentage en carbone aromatique ;

%O : Pourcentage en carbone oléfinique ;

%P : Pourcentage en carbone paraffinique ;

%N : Pourcentage en carbone naphthénique ;

$R_L$  : Rendement massique en liquide ;

$R_G$  : Rendement massique en gaz;

$R_C$  : Rendement massique en coke ;

$d_L$  : Densité de la recette liquide ;

$d_G$  : Densité des gaz ;

$d[A^\circ]$  : Distance interréticulaire en Å°;

Int : Intensité des pics;

$t_r$  : Temps de rétention en minutes;

$T_{eb}$  : Température d'ébullition en °C;

$I_K$  : Indice de Kovatz ;

$T_K$  : Température trouvée par la méthode de Kovatz en (°C);

$V_{ads}$  : Volume adsorbé dans les conditions normales de température et de pression;

$V_M$  : Volume de la monocouche dans les conditions normales de température et de pression;

$t$  : Epaisseur de la couche adsorbée ;

NO : Indice d'Octane ;

% ess : Pourcentage en essence ;

P.A.F : Perte au feu .

## Introduction

La demande en produits pétroliers est caractérisée dans les pays industrialisés, et notamment aux Etats Unis par une diminution de la consommation de coupes lourdes et une augmentation de la consommation de carburants.

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

L'objectif de notre étude est de valoriser des fractions lourdes tels que (gas-oil, résidu de pétrole) pour l'obtention des quantités supplémentaires d'essence à haut indice d'octane, dont la demande est de plus en plus croissante. Nous avons mis en oeuvre le craquage catalytique en utilisant des catalyseurs obtenus à partir de matières premières disponibles dans le pays (la bentonite et le kieselguhr).

La première partie de cette étude a été consacrée à la préparation des catalyseurs utilisant un support mixte (bentonite/kieselguhr) de rapport massique (30/70) sur lesquels ont été déposés des métaux (Fe, Ni, Cr). La caractérisation des catalyseurs est effectuée, plusieurs méthodes ont été utilisées (Infrarouge, Rayons X, Indice d'acidité, Taux d'imprégnation, Méthode B.E.T).

Dans la deuxième partie, des tests catalytiques sur des molécules sondes : n-dodécane, la décaline et le cumène qui simulent les trois familles d'hydrocarbures (paraffines, naphènes et aromatiques) ont été fait. Le but est d'approcher les catalyseurs présentant les meilleures activités (rendements et pourcentages en aromatiques élevés) dans les conditions opératoires optimales.

Dans la troisième partie, les catalyseurs les plus performants retenus ont été utilisés pour le craquage de charges lourdes tel que le gas-oil Algérien de Hassi-Messaoud, les 9 fractions pétrolières issue de sa distillation et enfin un résidu lourd du pétrole HRS 162.

Les rendements et les performances des essences (NO) ont été comparés pour les différents catalyseurs.

# **Chapitre I : GENERALITES SUR LA CATALYSE ET LES CATALYSEURS**

## **I-1) Généralités :**

La catalyse est le moyen le plus efficace d'accélérer la plupart des réactions chimiques. Le domaine d'application des procédés catalytiques s'étend de plus en plus. L'emploi des catalyseurs permet de réaliser une vitesse de réaction des milliers, voire des millions de fois plus élevée. Certains procédés industriels ne sont devenus possibles que grâce à l'utilisation de catalyseurs. Les productions chimiques les plus récentes ont pour base, dans 90% des cas, des procédés catalytiques.

La catalyse n'est pas uniquement le moyen d'accroître le rendement des appareils, c'est aussi un procédé permettant d'améliorer la qualité des produits obtenus. Par suite de l'action sélective de nombreux catalyseurs, action qui accélère la réaction de base et freine les réactions parallèles et parasites, les produits d'une transformation catalytique sont relativement plus purs. Il n'est donc plus nécessaire d'épurer systématiquement et de concentrer les produits de la réaction, on peut se passer d'une moindre quantité de matières premières.

La rentabilité du procédé s'en trouve considérablement améliorée.

L'efficacité économique de la catalyse se manifeste aussi dans le fait qu'un tel procédé est conduit, en règle générale, à une température plus basse, exigeant moins d'énergie.

Les catalyseurs utilisés dans les procédés catalytiques actuels représentent la plus grande partie des éléments de la classification périodique et beaucoup de leurs composés. Les catalyseurs les plus fréquemment employés par l'industrie sont platine, fer, nickel, cobalt et leurs oxydes, oxyde de vanadium, aluminosilicates, certains acides et sels minéraux.

## **I-2) Principe et types de la catalyse**

### **I-2-1) Principe :**

On appelle catalyse l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques ou leur initiation par l'action de certaines substances dites catalyseurs qui interviennent dans la réaction par une interaction chimique intermédiaire avec les réactifs, mais retrouvant leur composition chimique initiale, une fois l'acte catalytique terminé. Un catalyseur ne peut pas accélérer une réaction impossible du point de vue thermodynamique ( $\Delta G > 0$ ).

Ordinairement, un catalyseur entre plusieurs fois en interaction chimique intermédiaire avec les réactifs en formant une quantité de produits qui peut être supérieure des milliers ou plusieurs millions de fois à la masse du catalyseur.[1]

## I-2-2) Types de catalyse :

### I-2-2-1) Catalyse homogène :

Lors de la catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs appartiennent à une même phase, gazeuse ou liquide.

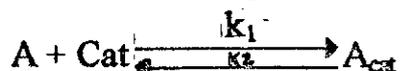
Le mécanisme de l'action catalytique lors de la catalyse homogène consiste en la formation d'intermédiaires résultant de l'interaction entre les réactifs et le catalyseur.

Soit une réaction bimoléculaire non catalytique qui suit le schéma:

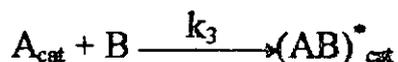


En présence d'un catalyseur Cat, la réaction se déroulera en trois étapes.

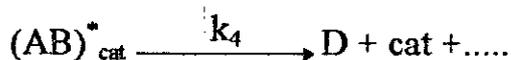
1) Formation de l'intermédiaire  $A_{cat}$  par interaction réversible entre le catalyseur et une espèce initiales :



2) Formation du complexe activé par interaction de l'intermédiaire  $A_{cat}$  avec l'autre espèce initiale :

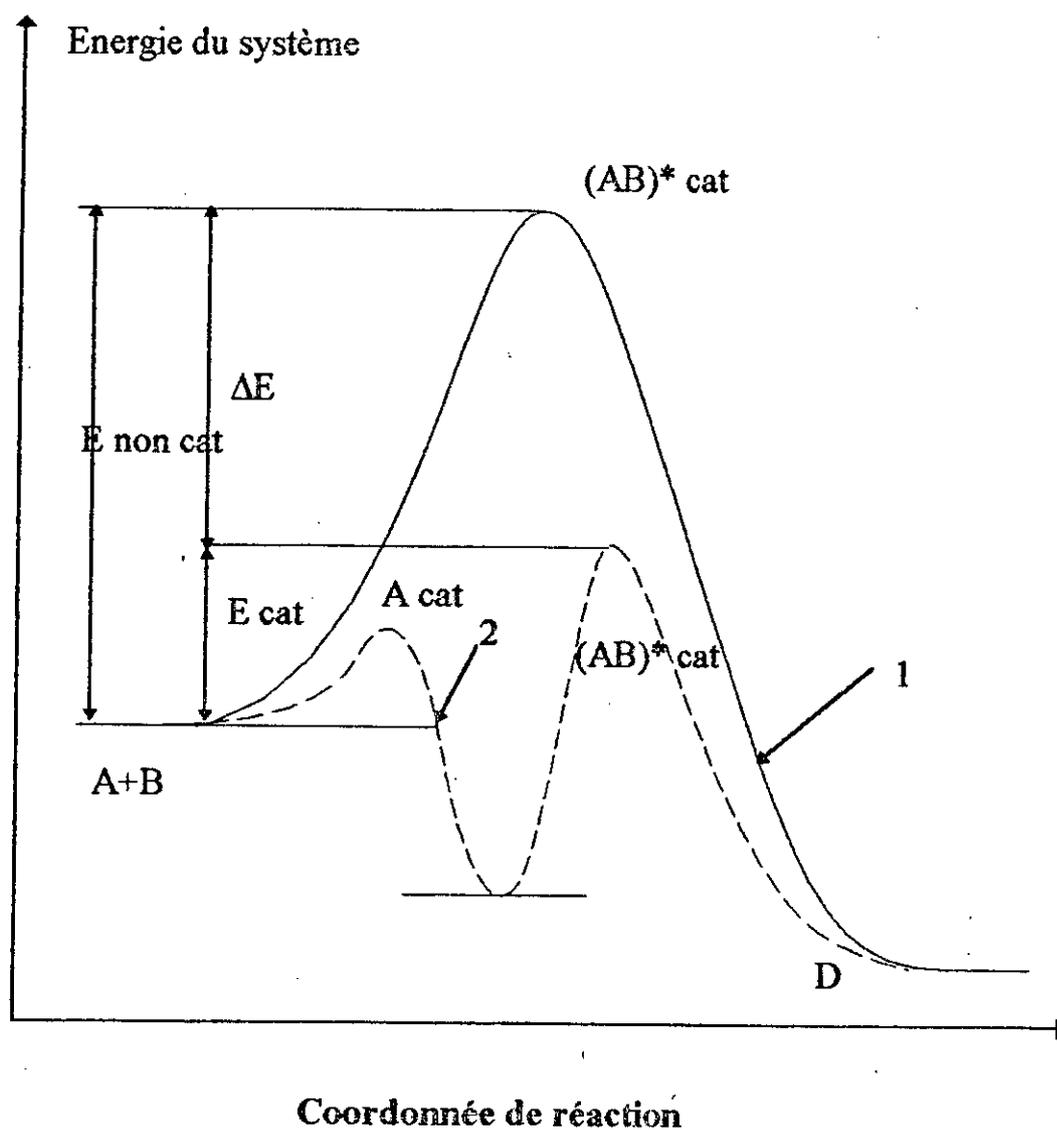


3) Formation des produits finis et régénération du catalyseur :



où  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$  sont les constantes de vitesse des réactions correspondantes.

L'abaissement de l'énergie d'activation lors du déroulement catalytique de la réaction est montré sur la figure (I-1). On peut constater qu'en présence du catalyseur la réaction emprunte une autre voie, ce qui fait baisser l'énergie d'activation du processus de  $\Delta E$ .



**Figure (I-1) : Diminution de l'énergie d'activation dans une réaction catalytique [2]**

- 1) Réaction non catalytique
- 2) Réaction catalytique

### I-2-2-2) Catalyse hétérogène :

Lorsque le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle, la catalyse correspondante est qualifiée d'hétérogène.

Dans les réactions de catalyse hétérogène, les réactifs vont réagir à la surface active d'un catalyseur en général un solide poreux[3].

L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes placées en séries (figure I-2).[4]

- Diffusion à travers la couche limite entourant les grains de solide (transfert externe).
- Diffusion au sein du solide poreux(transfert interne).
- Adsorption des réactifs.
- Réaction chimique en phase adsorbée.
- Désorption des produits.

Les étapes 3,4,5 relèvent de la cinétique chimique hétérogène.

Les étapes 1,2,6,7 relèvent de la cinétique physique.[4] [5]

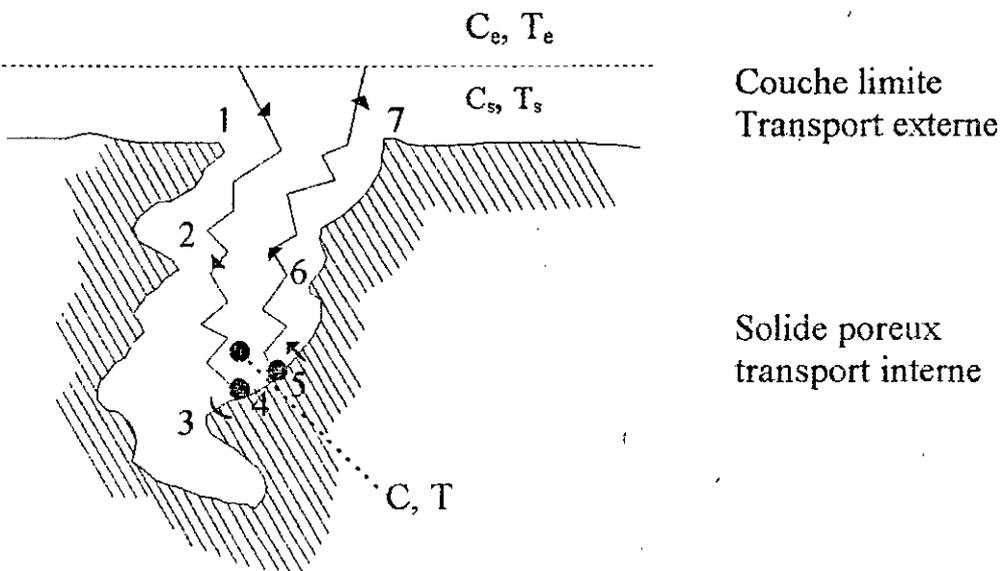


Figure (I-2) : Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène [4]

Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène :

- 1,7 : Transport externe; (extragranulaire)
- 2,6 : Transport interne; (intragranulaire)
- 3,5 : Adsorption / désorption;
- 4 : Réaction.

Concentration et température dans le fluide :

- $C_e$ ,  $T_e$  au sein du fluide interstitiel;
- $C_s$ ,  $T_s$  à l'embouchure des pores, à la surface extérieure de solide;
- $C$ ,  $T$  dans le pore au point où a lieu la réaction.

### **I-3) Cinétique apparente des réactions chimiques dans les milieux catalytiques poreux :**

Lors d'une réaction en phase fluide catalysée par 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[6].

#### **I-3-1) Influence de la diffusion :**

La diffusion est un processus 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 [7]. Selon le cas, la limitation diffusionnelle peut être soit externe soit interne.

##### **I-3-1-1) Diffusion extragranulaire :**

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 sur la figure I-3.

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 :

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

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 ou du grain.

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

$$r = K_c * C_h \quad (I-2)$$

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 :

$$r = K_s * A_s * C_h \quad (I-3)$$

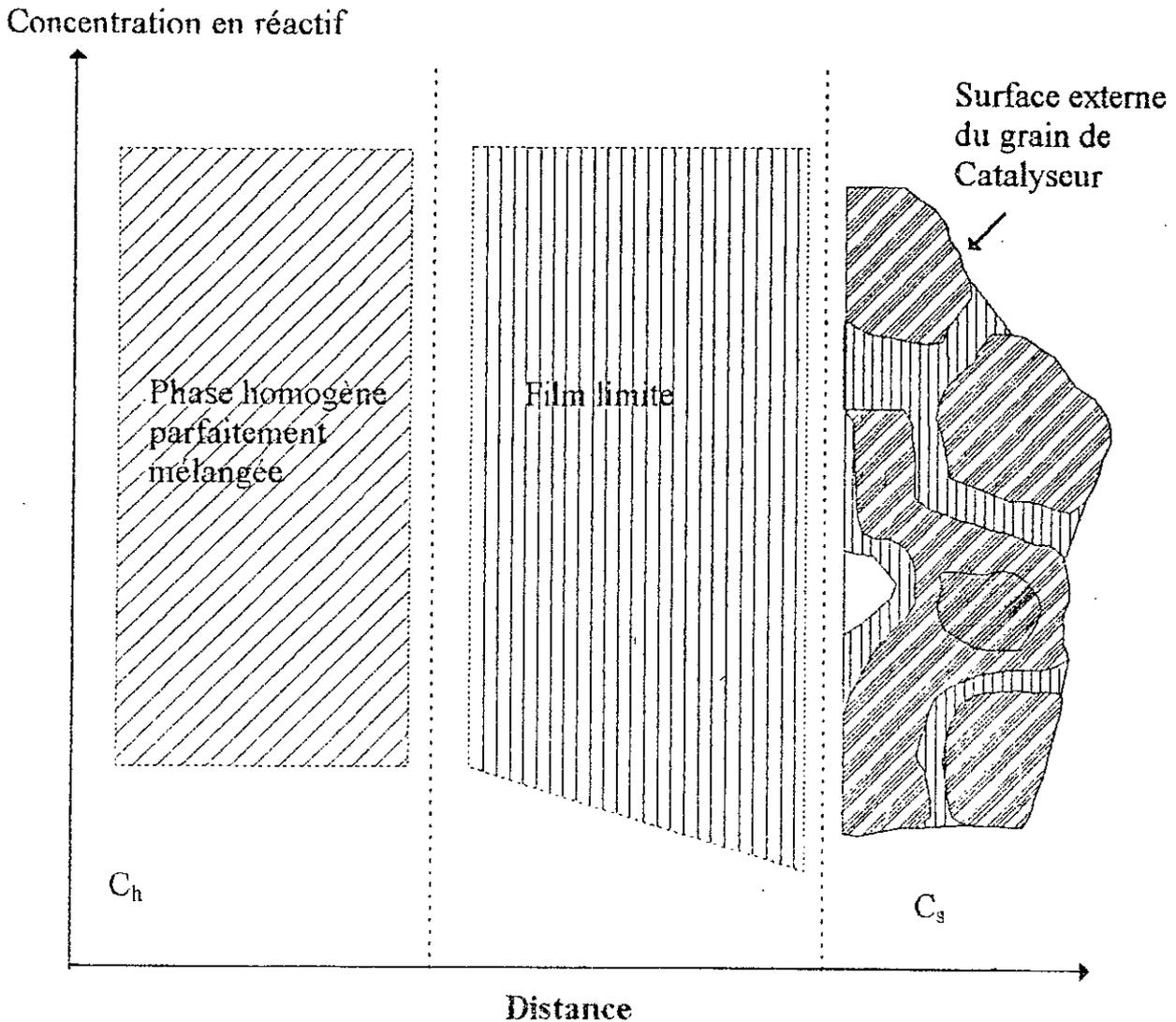


Figure I-3 : modèle de transfert extragranulaire

### I-3-1-2) Diffusion intragranulaire :

Cette diffusion a lieu dans les pores du catalyseur, elle permet aux molécules de réactifs l'accès à la surface interne (figure I-4).

Entre la surface du grain ( $C_s$ ) et l'intérieur du pore une différence de concentration ( $C_s - C$ ) 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.

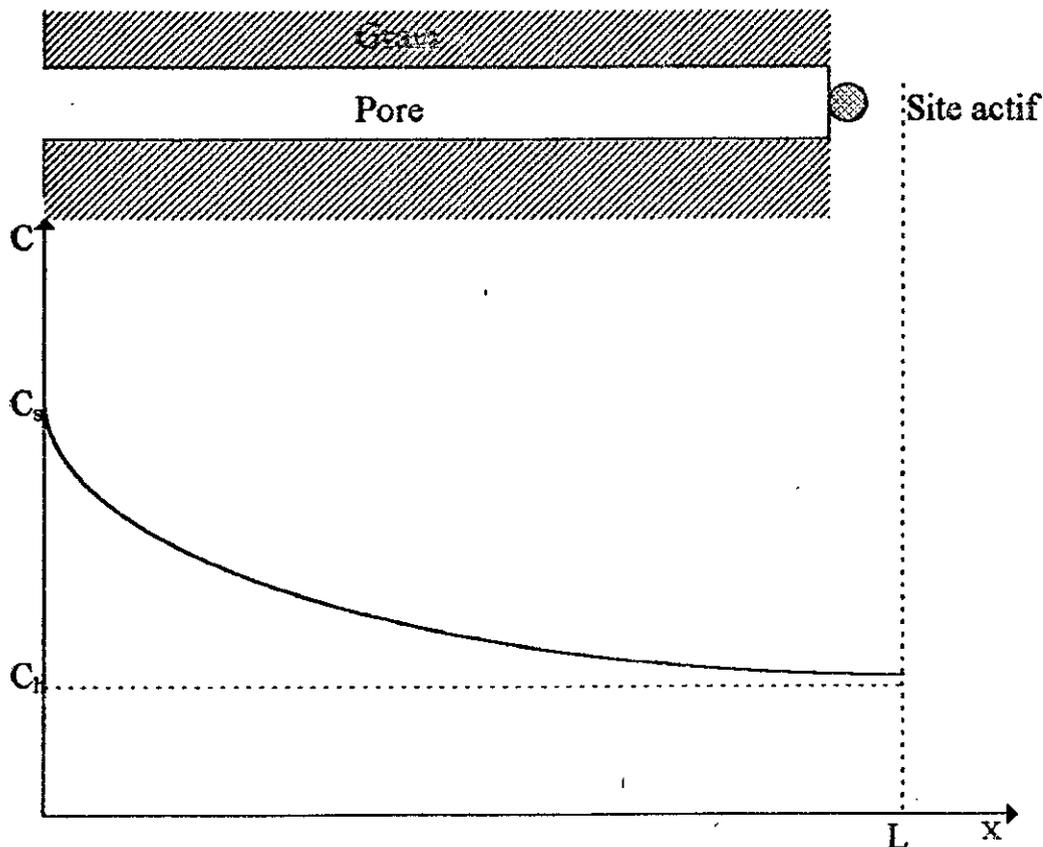


Figure I-4 : Evolution de la concentration du réactif à l'intérieur du grain du catalyseur

On définit ainsi un facteur d'efficacité  $\eta$  qui est le rapport de la vitesse observée  $r$  à celle obtenue en absence de limitation diffusionnelle intragranulaire  $r^*$ .

$$\eta = \frac{r}{r^*} \quad (I-4)$$

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 :

$$\eta_1 = \frac{3}{\phi_1} \left[ \frac{1}{\tanh \phi_1} - \frac{1}{\phi_1} \right] \quad (I-5)$$

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

$$\phi_1 = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{K_i \cdot \rho_g \cdot S}{D_e}} \quad (I-6)$$

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 [8] 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 ou la diffusion de matière et la réaction chimique ont des vitesses comparables (figure I-5).

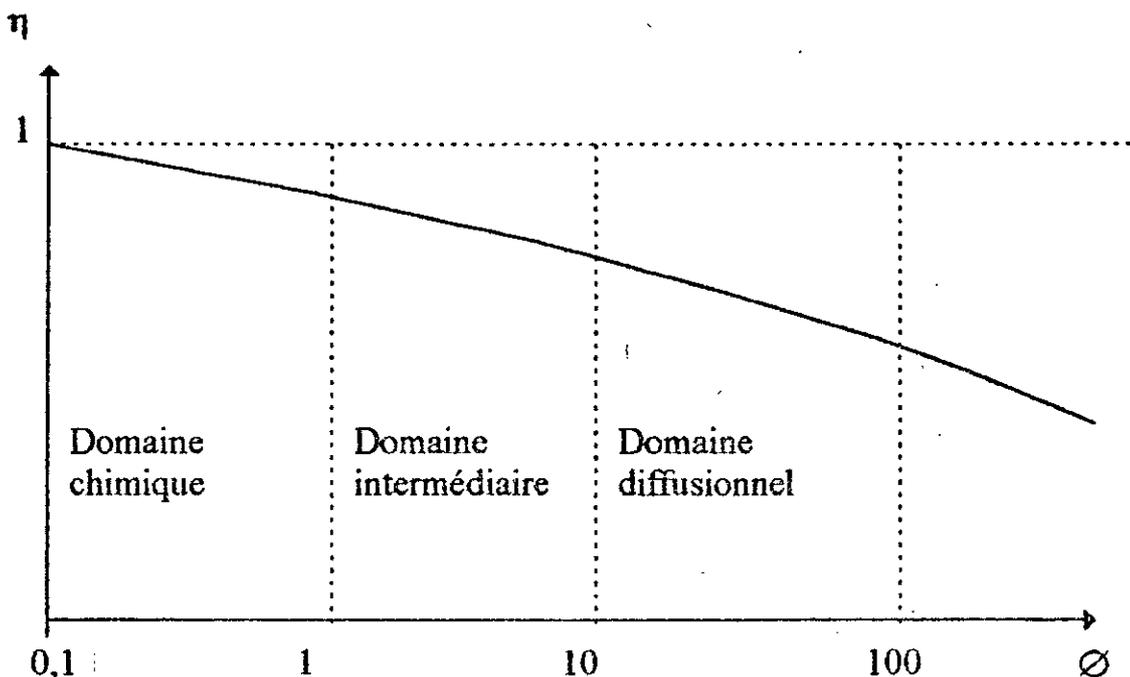


Figure I-5 : Evolution du facteur d'efficacité  $\eta$  en fonction du module de THIELE  $\phi$

### **I-3-2) Détection de l'étape limitative de l'acte catalytique**

#### **I-3-2-1) Transfert extragranulaire :**

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

$$\theta = V_s/F \quad (I-7)$$

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 (extragranulaire) (figure I-6).

#### **I-3-2-2) 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[8].

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

Si  $\Delta C_h$  varie et est proportionnelle à la dimension du grain : Ce test n'est valable que dans la mesure où on s'est assuré que le transfert extragranulaire est négligeable ( figure I-7)

### **I-4) Classification des catalyseurs :**

La catalyse a bien montré qu'il n'est pas possible de donner une solution unique et générale au problème de catalyse de contact, l'accumulation des faits expérimentaux a cependant conduit à séparer les catalyseurs connus en trois classes présentant des caractères typiques :

- A) Les métaux.
- B) Les oxydes d'éléments à valence variable.
- C) Les oxydes d'éléments à valence fixe.

Chacune de ces classes se rattache à un groupe des réactions catalysées. Hydrogénation, déshydrogénation, oxydation (classe A) et hydrogénation, déshydrogénation, alkylation (classe C).

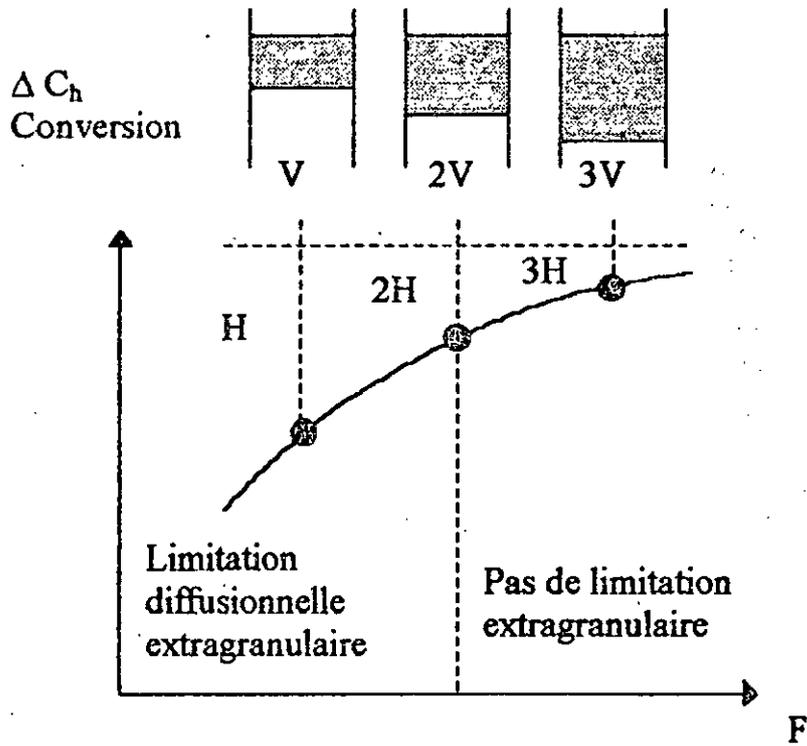


Figure I-6 : Limitations diffusionnelles externes

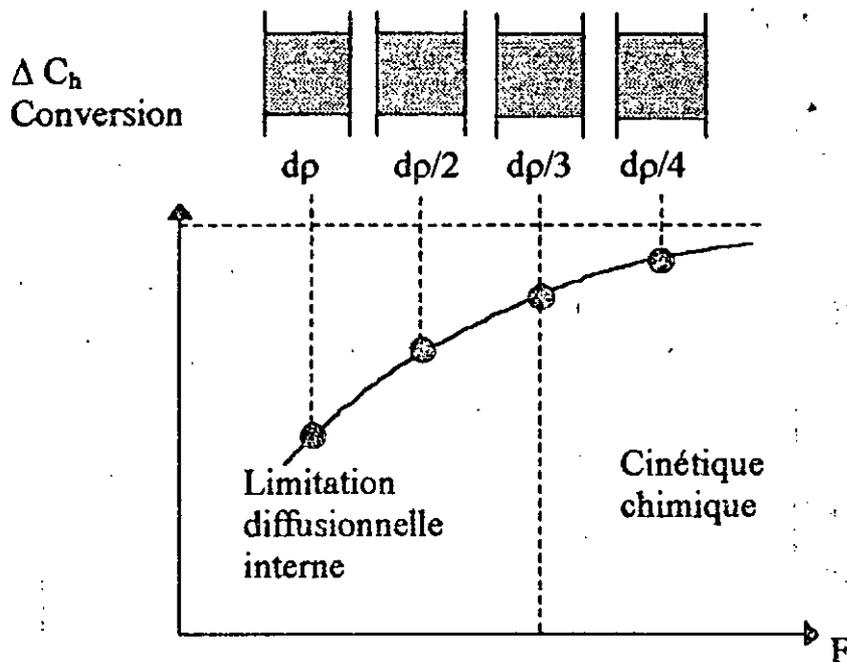


Figure I-7 : Détection des limites diffusionnelles internes

Les solides qui se rattachent par leurs propriétés à plusieurs de ces classes sont des catalyseurs bi-polyfonctionnels. On trouve dans chaque classe, des catalyseurs simples ou complexes : métaux et alliages, oxydes simples ou mixtes. [9]

#### I-4-1) Les métaux :

Les métaux purs catalyseurs; sont ceux des 4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup> période de transition, et quelques métaux IB limitrophes (Tableau I-1), les plus utilisés sont les triades du groupe VIII. Ils sont actifs

Dans les réactions d'hydrogénation, déshydrogénation, oxydation, et ils chimisorbent les mêmes gaz simples (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO,.....) [10]

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

Période	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			IB
4 <sup>ème</sup>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5 <sup>ème</sup>	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6 <sup>ème</sup>	La	Hf	Ta	W	Ra	Os	Ir	Pt	Au

Exemples :

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

L'activité catalytique décroît dans le sens suivant :

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

2) Hydrogénation du benzène vers 373 °K

Dans ce cas l'activité décroît dans le sens suivant :

Pt > Rh > Ru > Pd > Co > Ni > Fe (Cu inactif)

3) Décomposition de l'ammoniac à 673°K : L'activité décroît dans le sens suivant : Ru > Fe > Co > Ni > Rh > Re > Pt.

#### I-4-2) Les oxydes d'éléments à valence variable :

Ce sont les oxydes de métaux de transition ou de certains éléments B lourds (tableau périodique des éléments), qui présentent plusieurs degrés d'oxydation stables. Leur caractère le plus remarquable est de pouvoir, sans changer de structure cristalline, s'écarter entre certaines limites de leur composition théorique (non stoechiométrique), par perte ou gain d'oxygène avec réduction ou oxydation concomitante du cation.

Ils deviennent ainsi conducteurs d'électricité, mais avec des conductibilités beaucoup moindre que celles des métaux  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$ , on les appelle les semi-conducteurs [11].

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

TiO<sub>2</sub> < V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < MnO<sub>2</sub> < Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > NiO < CuO < ZnO.

### **I-4-3) Les oxydes d'éléments à valence fixe :**

Ce sont aussi des semi-conducteurs, oxydes solides des métaux IA, IIA, et des métaux et métalloïdes IIIB, IVB, VB légers. Les oxydes des premiers sont basiques, ceux des seconds sont acides. Ils catalysent les mêmes réactions généralement attribuables aux acides et aux bases en catalyse homogène : isomérisation, déshydratation, hydratation, alkylation, cracking...

Leurs centres actifs sont des centres acides de LEWIS et BRONSTEDT ou les centres basiques (anion). Les oxydes acides ont comme type l'alumine, mais on obtient des catalyseurs acides beaucoup plus actifs en associant l'alumine à la silice dans les oxydes mixtes amorphes, les alumino-silicates constituent donc de véritables acides solides[12].

## **Chapitre II : LES SUPPORTS UTILISES ET LEURS PROPRIETES**

### **II-1) Généralités sur les argiles :**

Les argiles sont composées d'une juxtaposition de minéraux (quartz, feldspath, mica,...) extrêmement petits, dont la taille est le plus souvent inférieure à deux microns.[13]

Les argiles sont constituées de minéraux argileux qui sont des silicates possédant un réseau cristallin ou une structure cristalline parfaitement organisée 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 grand 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) Classification des argiles :**

Une classification fut adoptée successivement par MILLOT[13], CAILLIERE[14], BRINDLEY[15], GRIM[16] et BELOV[17], en considérant les argiles comme des silicates de structure cristalline bidimensionnelle (phyliteuse ou en feuillets) ou monodimensionnelle (fibreuse).

Les argiles phylliteuses comprennent des argiles des groupes kaolinites, montmorillonitique ou illitiques.

#### **II-2-1) 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.
- Groupe illitique : feuillet à trois couches liées par l'intermédiaire d'ions.
- Groupe montmorillonitique : feuillet à trois couches faiblement liées et pouvant être séparées par un nombre variable de couches intercalaires de molécules d'eau orientées.

## II-2-2) Les argiles fibreuses :

L'élément fondamental de ces argiles est une fibre élémentaire constituée par deux rubans sépiolitiques 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-3) La bentonite :

### Historique :

La montmorillonite est l'appellation attribuée à une argile particulière découverte pour la première fois en 1847 à Montmorillon dans la Vienne (FRANCE) par DAMOUR et SELVETAT.

Ce type d'argile porte une dénomination technique et commerciale connue sous le nom de bentonite dérivant lui même du nom de Fort BENTON dans le WYOMING (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile.

Depuis lors, toute argile dont la montmorillonite constitue la principale partie minéralogique est dite bentonite et quelque soit son origine.

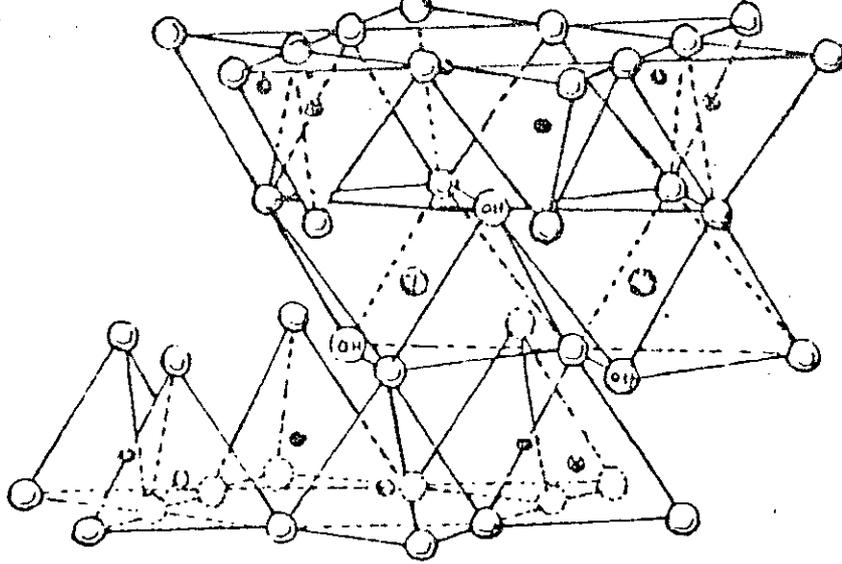
### II-3-1) Composition et structure des bentonites :

La montmorillonite est le principal constituant de la bentonite, mais d'autres minéraux argileux peuvent être présents, tels que le calcium et on parle de bentonite-Ca, Bentonite Na,...

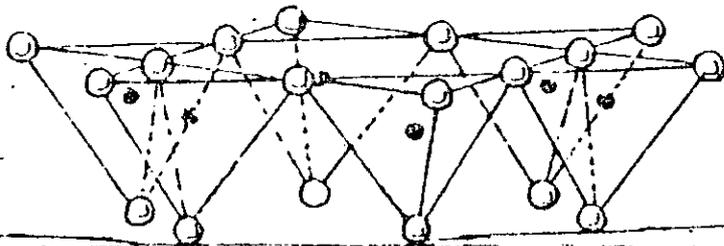
La bentonite est un minéral argileux caractérisé par des feuillets complexes à trois couches séparées par des molécules d'eau (figure II-2, a, b).

A vrai dire la structure exacte des montmorillonites reste inconnue du fait que les cristaux de celle-ci sont des particules extrêmement petites et ne donnent pas de diffraction des rayons X lorsqu'ils sont pris individuellement. Plusieurs chercheurs ont fait des suppositions pour expliquer cette structure, selon l'hypothèse de HOFFMAN, ENDELL et WILD[18] la formule brute de la maille de montmorillonite est :  $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_2$ .





cations échangeables  
x H<sub>2</sub>O



○ oxygène

⊙ OH Hydroxyle

⊕ Aluminium, Fer  
Magnésium

● et ⊙ Silicium,  
occasionnellement  
Aluminium. ↓

Figure II-2-a : Représentation schématique de la structure de la montmorillonite

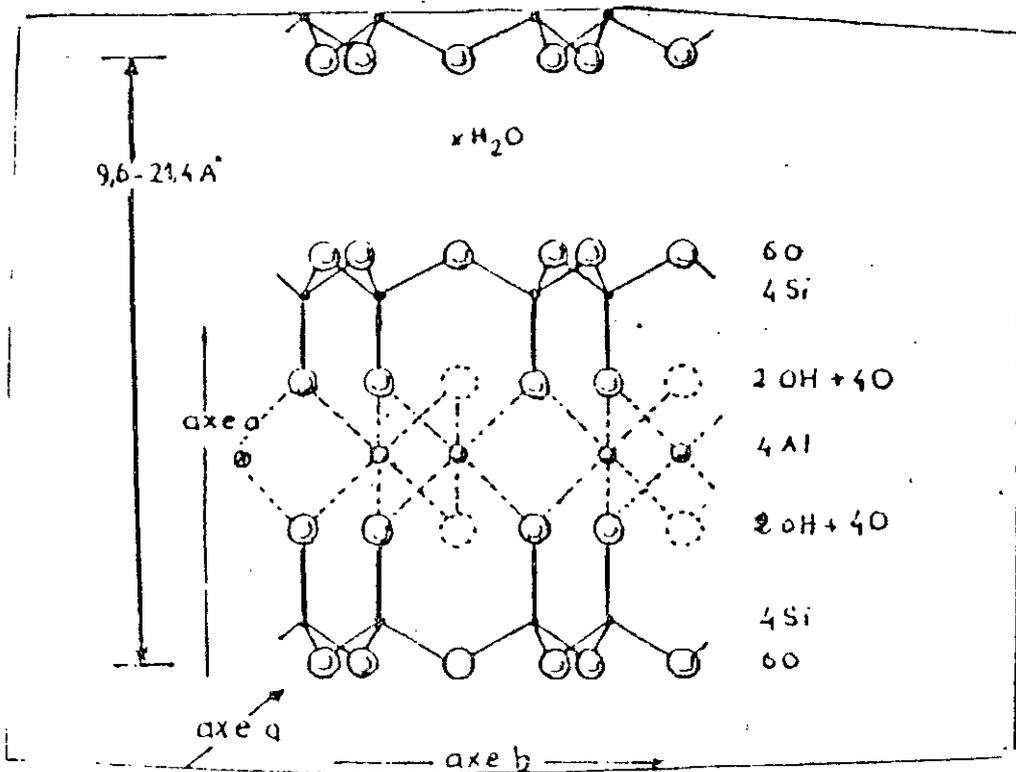


Figure II-2-b : Diagramme schématique de la montmorillonite d'après [19]

Une unité structurale de montmorillonite est constituée de feuillets dont l'arrangement fondamental est le suivant :

Une couche centrale d'octaèdre d'aluminium est disposée entre deux couches de silicium dont les sommets sont orientés vers les couches d'octaèdre (figure II-2, a, b).

Cette particularité de la structure de la montmorillonite explique la possibilité pour certaines molécules (eau, molécules organiques polaires,..) de pénétrer entre les couches et de les écarter, EDELMAN et FAVEGEC[20] ont proposé un modèle où les tétraèdres de silicium dont les couches sont dirigées dans des directions opposées, de plus des atomes d'oxygènes remplacent des groupements hydroxyles (OH) dans certains tétraèdres de silicium.

### II-3-2) Propriétés de la bentonite :

La bentonite est une roche tendre, friable ayant un aspect gras, très onctueux au toucher. Elle présente une teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu.

A cause de ses propriétés fortement adsorbantes, et décolorantes, on l'utilise en métallurgie, en savonnerie et en raffinage du pétrole [13][14].

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

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

### II-4) Le KIESELGUHR :

#### II-4-1) Origine et composition :

Le Kieselguhr est une roche blanche, plus ou moins claire, friable, très légère : elle contient environ 85% de silice hydratée, d'oxyde de fer et de matières organiques.[21]

Le Kieselguhr peut se présenter sous forme feuilletée ou compacte, on le trouve très fréquemment en liaison avec le désordre cristallin de la silice, on note une grande richesse en eau et aussi en cations étrangers en particulier des oxydes de Fer et d'aluminium.[13][14].

Le Kieselguhr absorbe fortement les liquides et, est formé particulièrement de diatomées, qui sont à l'origine du nom « Diatomite » sont les restes de plantes unicellulaires microscopiques existant sous plus de dix milles formes tridimensionnelles, composés d'une structure en silice.

Du fait de sa grande porosité, et donc sa grande capacité d'adsorption jusqu'à 80 % de son poids, est donc utilisé dans l'industrie chimique, pharmaceutique et alimentaire, on l'utilise aussi comme moyen de filtration industrielle.

## Chapitre III : PREPARATION DES CATALYSEURS

### III-1) Préparation des supports :

Les montmorillonites 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.[13].

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

- Sa capacité d'échange des cations;
- Son pouvoir gonflant,
- Son affinité adsorptionnelle aux liquides polaires.

En effet pour améliorer cette dernière, il est recommandé de procéder à une activation thermique ou chimique.

#### III-1-1) Activation thermique :

Selon certains auteurs [19], l'activation thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant et ce grâce à la libération des sites actifs occupés par l'eau d'adsorption. En effet le chauffage d'une argile à une température 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.

#### III-1-2) Activation chimique :

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

Grâce à la formule structurale proposée par THOMAS et Col [22], 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.

### III-2) Dépôt d'un composé métallique sur un support

#### Introduction :

Le but visé en déposant des éléments métalliques sur un support est, le plus souvent, de les utiliser avec le maximum d'efficacité ou, en d'autres termes, 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.

- 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 fonction catalytique à l'autre.

La répartition du métal sur le support doit donc être homogène tant à l'échelle macroscopique ( $10^3$  à  $10^6$  nm environ) qu'à l'échelle microscopique (1 à  $10^3$  nm environ).

- 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. C'est le cas de certains catalyseurs d'hydrogénation sélective.

Le choix des étapes unitaires de la préparation d'un catalyseur supporté est fait en 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 3 étapes essentielles :

- L'imprégnation du support par un précurseur métallique;
- Le séchage du support imprégné;
- La calcination finale.[23]

#### III-3) Imprégnation du support :

Les éléments métalliques sont en général introduits dans les supports poreux sous forme d'un sel ou d'un complexe organique précurseur mis en solution, le plus souvent dans l'eau.

Le précurseur doit être choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut ainsi éviter dans la mesure du possible :

-Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risqué de frittage du métal);

-Les précurseurs contenant certains ions qui risquent de se comporter comme des poisons du catalyseur final ( chlorures , sulfates par exemple)

-Les précurseurs organiques qui laissent du coke après la calcination.

La sélection du précurseur étant faite, celui-ci peut être déposé sur le support selon deux grands types d'imprégnation[24] [25] :

-Imprégnation sans interaction;

-imprégnation avec interaction.

### **III-3-1) Imprégnation sans interaction :**

Le précurseur n'interagit pas avec le support mais reste à l'état dissous dans la solution présente dans les pores ou peut être précipité dans la porosité.

Ici encore deux cas peuvent être distingués selon que les porosités du support ne contiennent au départ que l'air ambiant ou sont préalablement remplies par le solvant de la solution d'imprégnation (l'eau le plus souvent).L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second.

#### **III-3-1-1) Imprégnation capillaire :**

Cette opération consiste à mettre la solution contenant le précurseur choisi à la concentration adéquate, au contact du support poreux préalablement séché. La solution pénètre alors dans la porosité qu'elle finit par remplir complètement. Cette imprégnation se caractérise par son exothermicité, les forces capillaires développées à la mise en contact et la vitesse à laquelle s'effectue le remplissage de la porosité [26] [27] [28].

#### **III-3-1-2) Imprégnation diffusionnelle :**

Lorsque la porosité du support est préalablement remplie avec le solvant de la solution d'imprégnation avant la mise en contact avec cette dernière, les caractéristiques définies précédemment ne sont pas valables que pour la première phase de saturation par le solvant.

La seconde phase est généralement une phase d'immersion qui consiste à plonger le support saturé de solvant dans la solution d'imprégnation.

Cette seconde phase n'est plus exothermique et ne provoque pas le développement de pressions élevées dans la porosité.

Le sel précurseur migre progressivement de la solution vers le coeur des grains de support. La force motrice à chaque instant est le gradient de concentration entre la solution extragranulaire et le front d'avancement du soluté. Le temps de

migration est évidemment beaucoup plus long que dans le cas de l'imprégnation capillaire.[29][30]

### **III-3-2) Imprégnation avec interaction :**

Le précurseur interagit avec le support et se disperse en formant des liaisons plus au moins fortes avec ce dernier.

Il se partage plus ou moins entre la solution et l'interface solide-liquide selon sa concentration, sa nature et celle du support, la surface totale présentée par le support, la température, le pH, la présence d'autres espèces réactives, 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 au moins hydrolysé;
- Le précurseur est un ion métallique complexe;
- Le précurseur est un complexe organo-métallique neutre.

#### **III-3-2-1) 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 OH<sup>-</sup>).

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 successives (répétition des étapes d'imprégnation, de séchage, etc) est envisageable pour augmenter la teneur en métal[31].

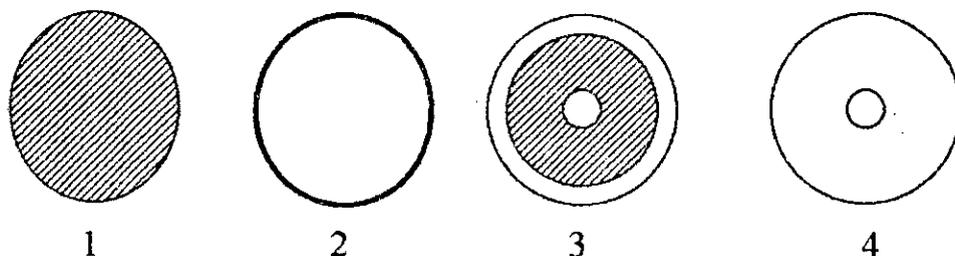
Dans le but d'obtenir une distribution uniforme du métal dans le grain , on peut agir de plusieurs façons :

- 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 [31].

### -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 très 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

Figure III-1 : Types extrêmes de distribution du métal sur le support [32]

### III-3-2-2) Formation de liaisons chimiques entre le support et le précurseur métallique

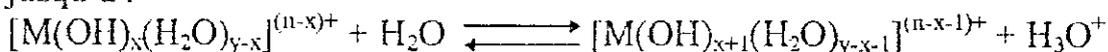
A) Le précurseur est un cation hydraté plus au moins hydrolysé :  
adsorption hydrolytique :

On qualifie une interaction ion-support à la précipitation de cations métalliques à la surface d'un solide [33].

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

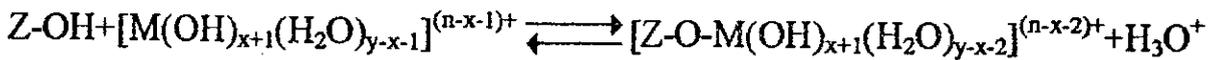


jusqu'à :

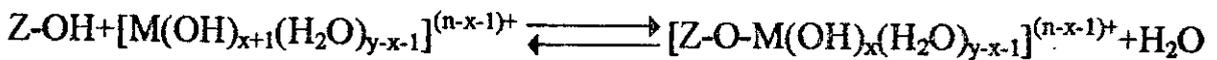


Il est observé expérimentalement que les espèces hydrolysées se fixent plus facilement sur le solide que celles non hydrolysées [28]. Les deux mécanismes suivants peuvent être proposés:

- 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 [28]. 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 :

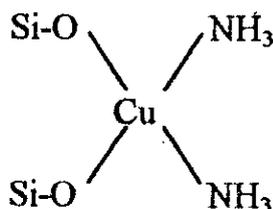
Il existe dans la littérature un certain nombre d'exemples selon lesquels des ions métalliques complexes se fixeraient sur un support en perdant un ou plusieurs ligands de leur sphère de coordination. La première observation d'adsorption d'ions par échange de ligands semble remonter à 1932, date à laquelle BERTON [34] note que les ions complexes  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  et  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  se fixent sur la silice avec le départ de deux molécules d'ammoniac.

Cet effet a été confirmé par divers auteurs :

-SMITH et JACOBSON [35] avec des cations complexes de l'ammoniac, de l'éthylène triamine des ions  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$  sur silice;

-BURWELL et Coll [36] avec le complexe  $Co(éthylène\ diamine)_2Cl_2^+$  qui se fixerait sur la silice après substitution d'un ion  $Cl^-$  par un groupement  $Si-O^-$ ;

-KOSAWA [37] propose que la silice forme des liaisons avec l'ion complexe et joue plus précisément le rôle d'un ligand avec le cation  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  pour former l'espèce :



-BENNEVIOT [38] 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 Nickel après séchage à l'air à 25° C, puis progressivement le remplacement de l'ammoniac de la sphère de complexation par de l'eau :

## **Chapitre IV :**

## **LES CATALYSEURS**

### **IV-1) Propriétés et caractéristiques d'un catalyseur :**

On distingue les propriétés fondamentales qui résultent de la définition du catalyseur, activité, sélectivité, stabilité, des autres propriétés ou caractéristiques dites secondaires ou techniques que doit, en supplément, posséder le catalyseur pour mériter le label industriel : régénérabilité, reproductibilité, caractéristiques morphologiques, mécaniques, thermiques, prix.

#### **IV-1-1) L'activité :**

Une grande activité, c'est à dire l'obtention d'une vitesse de réaction élevée, se traduira soit par une productivité élevée, un réacteur de faible volume et la mise en oeuvre d'une faible quantité de catalyseur, soit par un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères et en particulier à une température relativement basse permettant d'opérer avec une bonne sélectivité et une bonne stabilité dans un domaine thermodynamique éventuellement plus favorable.[3]

#### **IV-1-2) La sélectivité :**

Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré en réprimant les réactions parasites , concurrentes et consécutives.

#### **IV-1-3) La stabilité :**

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

- Le dépôt de coke sur certains catalyseurs;
- L'attaque des agents actifs ou du support par les réactifs, les produits ou les poisons;
- L'adsorption progressive de poisons présents dans la charge ou les produits.

#### **IV-1-4) La morphologie :**

Les caractéristiques morphologiques externes du catalyseur, c'est à dire sa forme et sa granulométrie devront être adaptées au procédé catalytique correspondant; pour un lit fluide, on utilise une poudre de forme sphéroïdale si possible pour limiter l'attrition et de répartition granulométrique bien déterminée

pour obtenir une bonne fluidisation. Dans un lit fixe, on utilise des billes, des anneaux, des pastilles, des extrudés, des écailles.[3]

#### IV-1-5) Critères de sélection d'un catalyseur :

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

- Une bonne activité catalytique;
- Une bonne sélectivité pour le produit désiré;
- Une bonne stabilité chimique vis à vis du milieu réactionnel;
- Une bonne stabilité thermique;
- Une bonne résistance mécanique ( pour les solides : résistance à l'effritement ou à l'écrasement);
- Possibilité de régénération (régénérabilité);
- Longue durée de vie (nombre élevé de régénérations);
- Longue durée de cycle (longue utilisation entre deux régénérations) [7].

#### IV-2) Désactivation du catalyseur par dépôt de coke :

La désactivation d'un catalyseur de craquage par cokage est un phénomène rapide. La figure IV-1 [39] montre que la durée pendant laquelle le catalyseur travaille de manière efficace dans le réacteur est de l'ordre de la minute, il est ensuite nécessaire de procéder à la régénération. Les fourchettes de teneurs en coke avant et après régénération sont en général respectivement les suivantes : 2 à 6 % pds et 0,05 à 0,5 % pds.

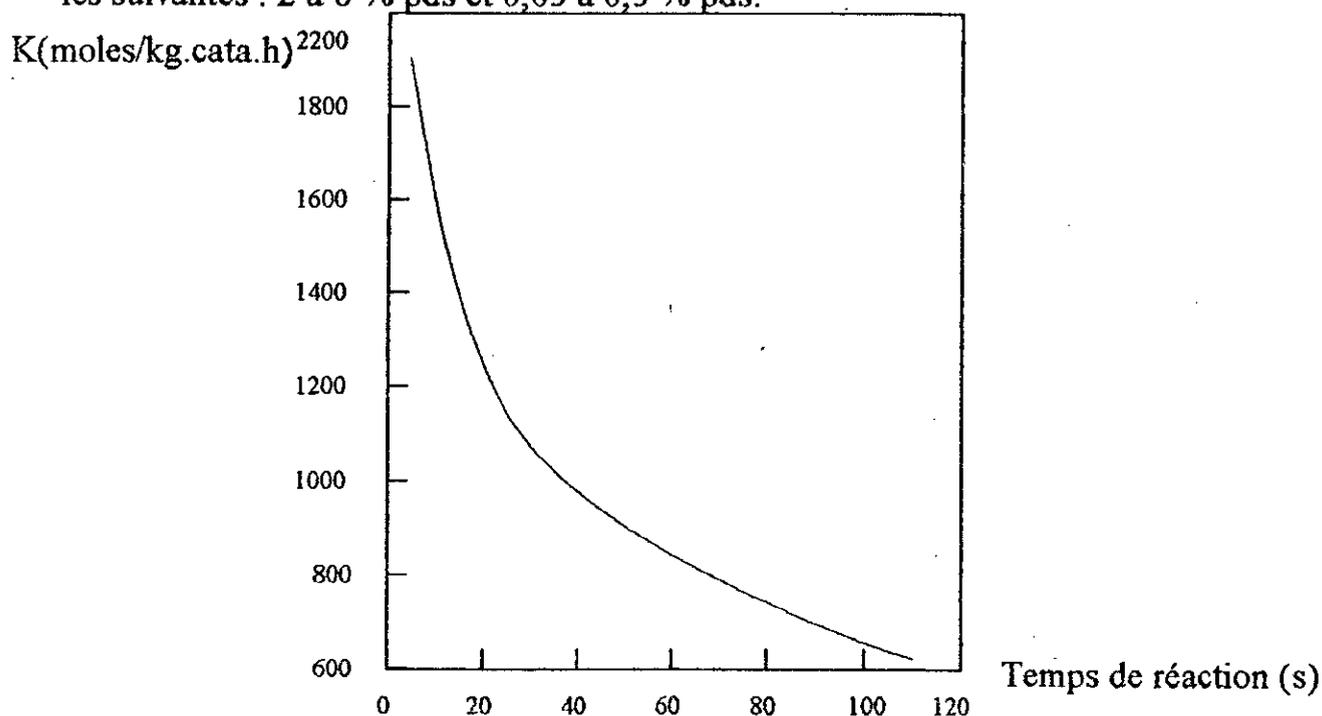


Figure IV-1: Diminution de l'activité catalytique pendant le craquage d'un gas-oil [39]

#### IV-2-1) Origine du coke :

On reconnaît généralement quatre origines distinctes pour le coke présent sur le catalyseur à l'entrée du régénérateur [40] [41].

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

#### IV-2-2) Hydrocarbures précurseurs de coke, nature du coke :

Tous les auteurs s'accordent à reconnaître [41] [42] [43] que le coke se forme plus rapidement à partir des molécules insaturées, oléfines, dioléfines et aromatiques, qu'à partir de paraffines ou des naphènes.

NACE, VOLTZ et WEEKMAN [43] ont montré que la désactivation du catalyseur est d'autant plus importante que la concentration en aromatique est plus élevée et que la formation de coke est surtout reliée aux aromatiques de haut poids moléculaires. Le coke étant une molécule de poids moléculaire élevé donc de dimensions relativement importante.

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

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

#### IV-3) Empoisonnement du catalyseur :

L'empoisonnement peut avoir essentiellement deux causes : d'une part une inhibition de la fonction acide par des composés basiques, hétérocycles azotés, métaux alcalins ou, à un degré moindre, alcalino-terreux, dont l'action principale est de diminuer l'activité du catalyseur, d'autre part le dépôt de composés métalliques Ni, V, et Cu qui influent surtout sur la sélectivité.

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

La contamination du catalyseur par des composés métalliques, de nickel et vanadium notamment, contenus dans la charge, a une incidence particulièrement importante sur les performances du catalyseur et le raffineur va évidemment chercher à en limiter la portée. Les charges de craquage contiennent toutes des teneurs plus au moins élevées de composés métalliques, notamment Ni et V, qui se déposent sélectivement sur le catalyseur au cours de la réaction. Les teneurs habituelles d'un gas-oil classique de distillation sous vide sont généralement inférieures à 1-2 ppm de Ni+V [43].

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

#### **IV-4) Régénération du catalyseur :**

Des essais de régénération ont permis de montrer que la combustion totale du coke à 500°C dans un courant d'air (4 l/h) est possible.

Une oxydation totale en CO<sub>2</sub> a été obtenue dans ces conditions en 30 minutes et la même activité catalytique initiale vis à vis de la réaction de méthylation a été retrouvée après régénération.

Le suivi de la régénération a été effectuée en analysant la teneur en CO<sub>2</sub> du gaz de combustion et celle-ci a été considérée comme totale lorsque la teneur en CO<sub>2</sub> des gaz issus du réacteur a atteint celle de l'air entrant.[44]

## **Chapitre V : CARACTERISATION DES CATALYSEURS PREPARES**

### **Introduction :**

L'interprétation des performances d'un catalyseur nécessite l'étude des caractéristiques physico-chimiques intrinsèques du solide.

### **V-1) La spectroscopie infrarouge :**

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques la plus utilisée dans le domaine de la catalyse. L'application des transformées de Fourier permet à présent d'étudier des échantillons contenant des métaux de transition (catalyseurs, complexes métalliques, etc.).[45]

Cette méthode 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.

Dans notre travail, nous avons opté pour le pastillage dans du bromure de potassium. Notons que celui-ci n'absorbe pas dans le domaine I-R.

L'absorption dans le domaine infrarouge est due à deux types de vibrations :

#### **A) Vibrations de valence :**

Elle est due au battement de deux atomes l'un par rapport à l'autre suivant la liaison qui les relie.

#### **B) Vibration de déformation :**

C'est une vibration angulaire entre deux liaisons de valence, les vibrations peuvent être de balancement, de rotation ou de torsion[46].

### **V-2) Etude 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[47][15].

Par cette méthode les analyses quantitatives sont difficilement réalisables parce qu'il n'y a pas de catalyseurs dits (standards): les intensités des pics peuvent être seulement comparées avec des échantillons.

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.

### V-3) Mesure de l'acidité des catalyseurs :

Qu'il s'agisse d'une terre ou d'un catalyseur synthétique du type Silice-Alumine, actuellement on fait appel pour la détermination de l'acidité des catalyseurs à l'affinité prononcée qu'ils présentent envers certaines bases azotées comme l'ammoniac ou la pyridine engagée en phase gazeuse[12].

On sait qu'un composé acide peut échanger avec un substrat basique soit des protons  $H^+$  (acide de BRONSTED) 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 V-1-a).

En réalité des travaux spectroscopiques récents ont permis de montrer que le motif structural élémentaire responsable de l'acidité de Bronsted manifestée par les alumino-silicates, implique plus vraisemblablement des formes cryptoniques, isomères de la précédente dans lesquelles l'aluminium et le silicium (figure V-1-b) ou le silicium, apparaissent liés à des groupements hydroxyles acides, c'est à dire susceptibles de se comporter comme des donneurs d'hydrogène. Dans ce dernier cas (figure V-1-c) 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.

D'après certains auteurs, l'acidité du catalyseur augmente avec sa teneur en alumine et son activité est proportionnelle à cette acidité.

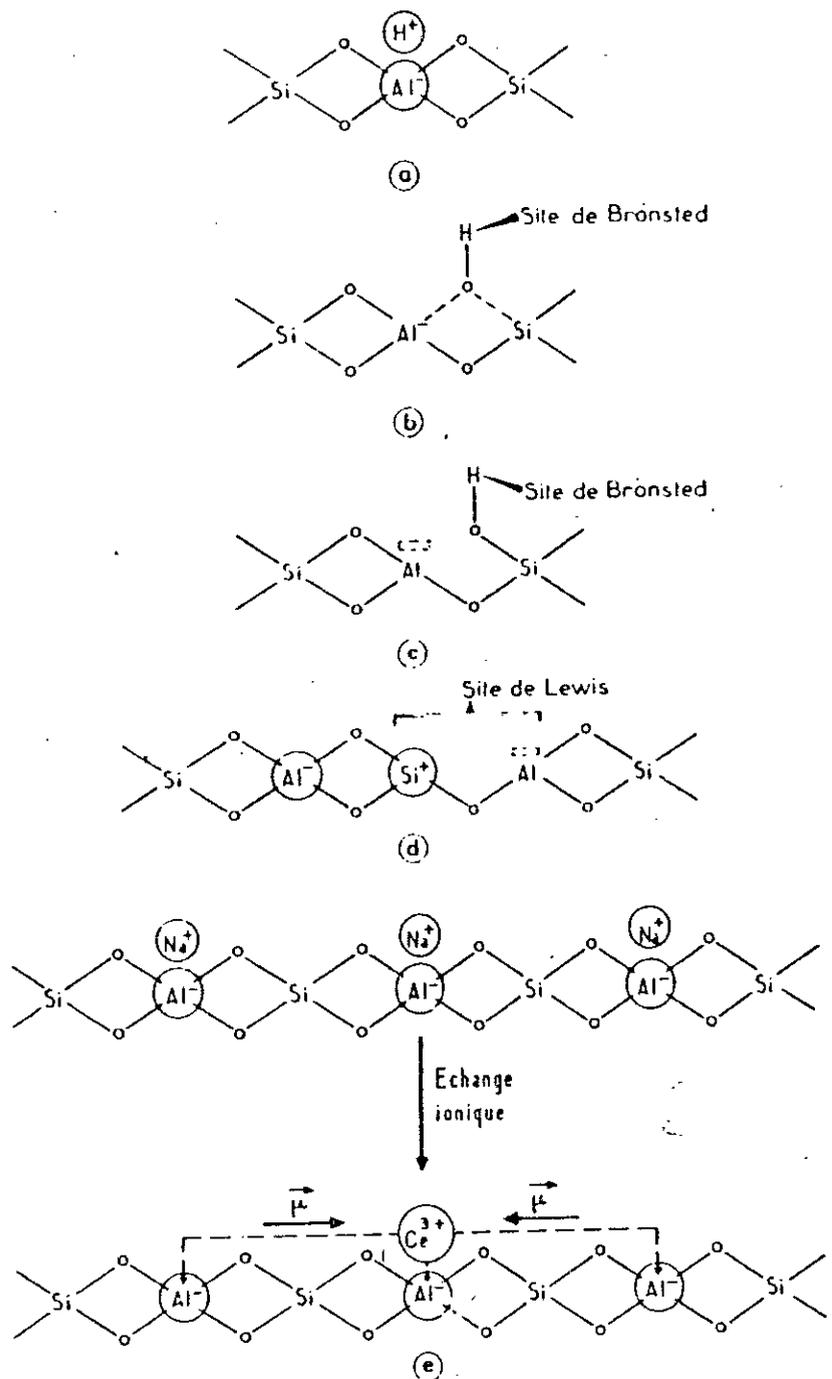
### V-4) Mesures des surfaces spécifiques

Une des applications principales de l'adsorption physique est la détermination des aires superficielles des solides finement divisés et des solides poreux.

La connaissance de l'aire massique d'un échantillon appelée couramment surface spécifique, présente une grande importance en physico-chimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides [48].

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique.

Nous nous limiterons à la seule méthode utilisée : méthode B.E.T.



**Figure V-1 : Nature des sites acides superficiels dans les catalyseurs de craquage**

#### V-4-1) Théorie de « BRUNAUER-EMMET-TELLER » (B.E.T) :

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 absorbée physiquement à une pression donnée augmente avec la température décroissante. La méthode est basée sur le recouvrement de la couche monomoléculaire, bimoléculaire[48].

Du 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.

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

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

où :

$V_m$  : est le volume 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.

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

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

Le tracé de  $P/V_{ads}(P_s - P)$  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 :

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

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 TPN).

#### V-4-2) Calcul de l'épaisseur t de la couche adsorbée :

Si on utilise l'approximation suivante : la profondeur du film adsorbé dans le pore est la même pour ce film sur une surface plane, pour n'importe quelle pression de surface, il vient :

$$t = \left( \frac{W_a}{W_m} \right) \cdot \tau \quad (V-3)$$

où  $W_a$  et  $W_m$  sont respectivement la quantité adsorbée, pour une pression relative donnée, et la quantité adsorbée pour une monocouche B.E.T. Cette équation montre que l'épaisseur du film adsorbé est un multiple de différentes couches d'épaisseur  $\tau$ .

Pour calculer l'épaisseur  $t$  de la couche adsorbée sur des solides non poreux, on utilisera l'équation proposée par HALSEY[49] :

$$t = 3,54 \left( \frac{5}{2,3 \log P_0/P} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (V-4)$$

Cette équation est valable dans le cas de l'azote à 77°K.

#### V-4-3) Calcul du volume microporeux :

Pour compléter les informations apportées par l'isotherme, LIPPENS et de BOER[50] 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[49], on obtient ainsi deux régions linéaires comme le montre la figure V-2.

L'interprétation, selon SING(51), donnée à la figure V-2 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 micropores.
- 3) La condensation capillaire a lieu au niveau de la zone transitoire.

Selon SING(51), 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).

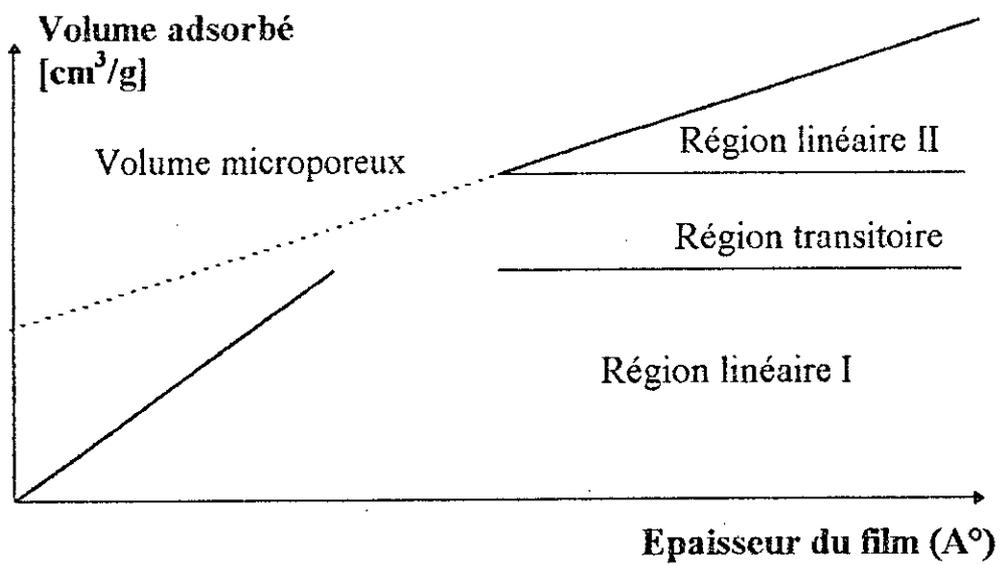


Figure V-2 : Diagramme de la méthode « t » [51][52].

**VI-1) Introduction :**

Le cracking , ou craquage des hydrocarbures est un procédé de conversion par lequel, sous l'influence de chaleur, associée ou non à des catalyseurs, on transforme un mélange d'hydrocarbures en mélange de plus faible masse moléculaire. Cette définition n'est que partiellement valable. En effet, si globalement il est possible par craquage de transformer une fraction lourde en fraction plus légère, il faut dès maintenant signaler que les réactions de scissions moléculaires s'accompagnent le plus souvent de réaction de condensation qui conduisent à des produits plus lourds que la charge.

On distingue le craquage thermique effectué sous la seule influence de la chaleur du craquage catalytique dans lequel un catalyseur rend plus aisée et plus sélective la pyrolyse des hydrocarbures.

**VI-2) Craquage thermique :**

C'est la pyrolyse de fraction pétrolière sous l'influence de la chaleur. Il s'agit d'une réaction endothermique conduisant à une forte augmentation du nombre de molécules qui sera donc favorisée par une augmentation de la température et une diminution de la pression.

Cette opération peut être pratiquée sur une grande variété de charges allant du méthane à des résidus lourds. Elle met en jeu un mécanisme radicalaire où interviennent des réactions successives (réactions primaires et réactions secondaires). [53]

**VI-3) Craquage catalytique :**

C'est grâce aux travaux de HOUDRY, entrepris en 1923, que fut développé le craquage catalytique qui se substitua au craquage thermique à partir de 1937. Depuis, le craquage catalytique est devenu le procédé de choix pour l'obtention d'essences à haut indice d'octane à partir de coupes ou de résidus lourds. Les principaux avantages du craquage catalytique sur le craquage thermique résultent d'une modification profonde du mécanisme due à l'intervention du catalyseur.

Il s'agit d'abord d'une augmentation de la vitesse permettant d'abaisser la sévérité.

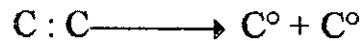
Il s'agit ensuite d'une sélectivité plus grande qui conduit:

- à une production d'un maximum d'hydrocarbures légers dans la zone des C<sub>4</sub> plutôt que l'éthylène

- à un rendement plus élevé en fraction légère des essences (C<sub>6</sub> et C<sub>7</sub>). Ces essences renferment très peu de dioléfines et les fractions plus lourdes très peu de polycycliques. Tout ceci résulte d'une diminution des réactions secondaires
- A des molécules contenant des hydrocarbures paraffiniques plus ramifiés, plus de cyclanes et plus d'aromatiques, tous ces facteurs augmentent la qualité de l'essence [53].

### VI-3-1) Mécanisme des réactions :

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



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



Ce mode de rupture demande une énergie considérable et il ne peut se produire qu'en présence des donneurs de protons H<sup>+</sup> qui sont les centres actifs du catalyseur. [54].

### VI-3-2) Craquage des principales classes d'hydrocarbures :

#### VI-3-2-1) Hydrocarbures saturés : paraffines et naphènes :

La rupture de la chaîne fermée des alkylnaphtènes est plus facile que celle des paraffines en chaîne droite.

Les paraffines isomérisées se comportent comme des alkylnaphtènes ayant le même nombre de carbone tertiaires [55][56]. Cette différence avec le craquage thermique est fondamentale. Il y'a formation soit de deux oléfines, soit d'une oléfine et d'un naphène, soit d'une paraffine et d'une cyclooléfine.

Les paraffines donnent plus de gaz que les naphènes. Ces gaz sont riches en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> et par hydrogénation partielle des isobutènes de préférence aux butènes normaux, la quantité d'isobutane est élevée.

#### VI-3-2-2) Oléfines :

Les oléfines sont plus facilement dissociables que les paraffines d'un même nombre d'atomes de carbone et s'isomérisent plus facilement que les

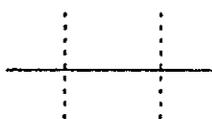
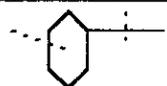
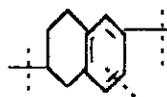
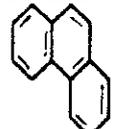
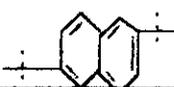
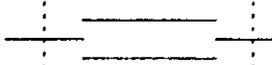
paraffines [57]. Elles subissent ensuite les réactions secondaires de polymérisation, saturation, aromatisation.

### V-3-2-3) Aromatiques :

Les noyaux aromatiques, très stables, ne s'ouvrent pas malgré l'influence du catalyseur. La séparation des chaînes alkylées a lieu au ras du noyau avec formation d'oléfines [58] [59]. Les noyaux aromatiques subissent par la suite des réactions de condensation soit entre eux, soit avec des oléfines pour former des produits lourds fortement déshydrogénés et du coke.

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

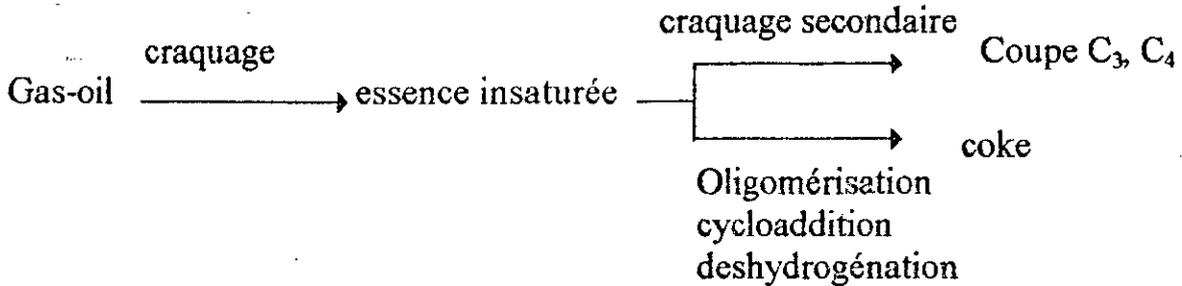
**Tableau VI-1 : Principales réactions intervenant dans le craquage catalytique des diverses familles d'hydrocarbures [12]**

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 la chaîne sont défavorisées	Paraffines et oléfines ramifiées comprenant au moins 3 atomes de carbones, peu de méthane
Naphtènes		Ruptures des cycles et des chaînes latérales	Paraffines et oléfines; un peu d'aromatiques
Naphtènes aromatiques		Ouverture du cycle naphténiq ue rupture des chaînes latérales au niveau du cycle aromatique	Paraffines, oléfines et aromatiques
Aromatique 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

### VI-3-3) Cracking du gas-oil :

Le cracking du gas-oil donne naissance à une essence insaturée qui constitue 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 [12] comme le montre le schéma suivant :



L'approche du cracking catalytique du gas-oil est très difficile à cause du grand nombre de composés et des réactions qu'il présente [60].

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 catégories : 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 inférieur à 220°C) et la partie lourde ou résidu.

Ainsi, on définit la conversion dans l'opération de cracking catalytique par la formule :  $\tau = 100 - y$

avec  $\tau$  : est le taux de conversion (rendement en essence)

$y$  : est le pourcentage en volume de l'huile distillant après 220°C.

#### VI-3-4) Thermodynamique du processus de craquage :

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

Sur le plan thermodynamique, les hydrocarbures insaturés recherchés n'apparaissent stables par rapport aux hydrocarbures saturés qui leur donnent naissance qu'à des températures relativement élevées. Ce fait est illustré par la figure VI-1 [61] qui traduit la variation, en fonction de la température, de l'énergie de formation  $\Delta G^\circ$  rapportée à un atome de carbone, de quelques composés hydrocarbonés caractéristiques.

Certains auteurs [61][62] utilisent les relations :

$$\Delta G = 18.000 - 34T \text{ cal/mol} \quad (\text{VI-1})$$

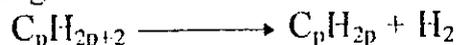
dans le cas de la pyrolyse avec coupure de liaison C-C:



qui fournit une paraffine et une oléfine ;

$$\Delta G = 30.000 - 34 T \text{ cal/mol} \quad (\text{VI-2})$$

dans le cas de la déshydrogénation :



Dans les relations (1) et (2),  $\Delta G$  est l'enthalpie libre et  $T$  la température exprimée en degré Kelvin.

il s'agit donc de réactions très endothermiques. Le cracking est ainsi plus facile que la déshydrogénation du point de vue thermodynamique[55]

A ces réactions peuvent s'ajouter des réactions secondaires de transformation des oléfines formées, comme par exemple la polymérisation pour laquelle :

$$\Delta G = -19000 + 34 T \text{ (cal/mole)} \quad (\text{VI-3})$$

qui est défavorisée par la température et, évidemment favorisée par la pression[63]

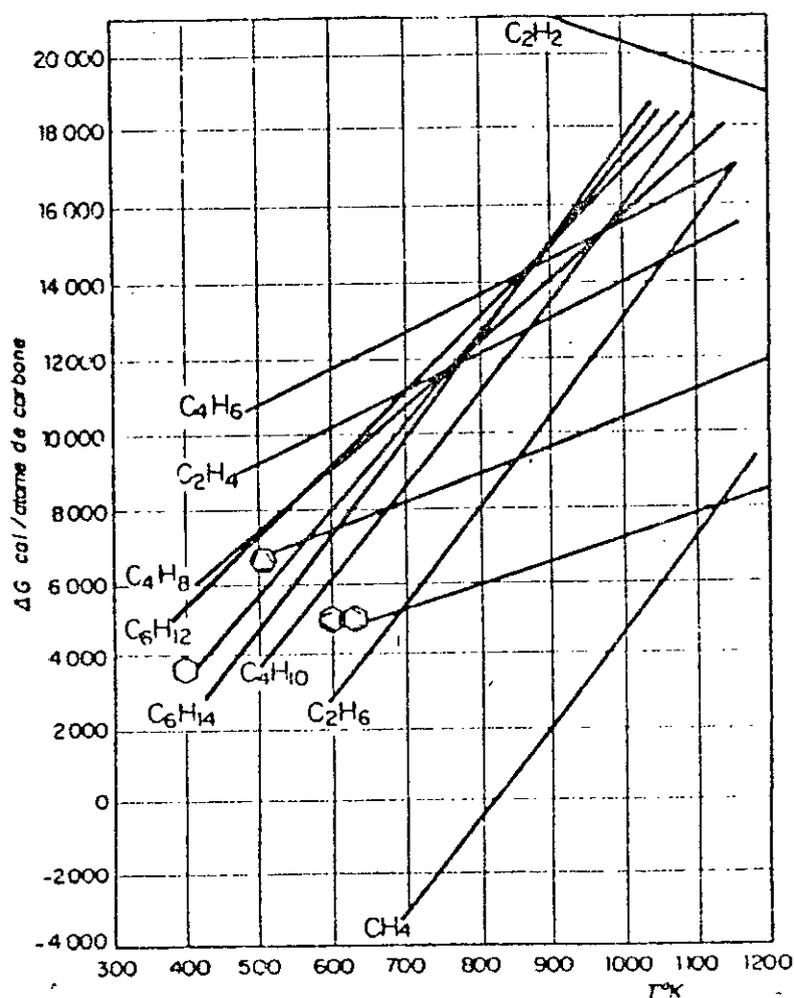


Figure VI-1 : Energie libre de la formation rapportée à 1 atome de carbone

### VI-3-5) Paramètres qui influent sur le cracking catalytique :

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

#### VI-3-5-1) La nature de la charge :

La capacité de produire beaucoup d'essence et peu de gaz schématise la qualité d'une alimentation. 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 lourde.

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 [64]. En voici un tableau illustratif

**Tableau VI-1 : Rendements en essence obtenu par le craquage de différentes coupes pétrolières**

Coupes pétrolières	coupe de distillat	% essence + gaz
naphta	120-220°C	17
pétrole	220 - 270°C	25
gas-oil léger	270 - 300	33
gas-oil lourd	300 - 325	46
distillat paraffineux	250 - 280 à 6 mmHg	85

#### VI-3-5-2) Le catalyseur :

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

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

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

A l'origine, les catalyseurs employés étaient préparés à partir d'argiles bentonites. Ces dernières étaient sélectionnées et activées chimiquement par l'acide pour leur donner l'efficacité désirée.

Dès 1939 des catalyseurs synthétiques à base de silice et d'alumine ont été fabriqués et dont l'activité est sensiblement plus grande du point de vue rendement et indice d'octane. A partir des années 60 des supports sont préparés à partir de zéolithes artificielles qui donnent une structure de tamis moléculaire. Ces catalyseurs résistent mieux aux poisons et à la température élevée. La résistance mécanique des zéolithes étant mauvaise, on ne les emploie pas à l'état pur comme catalyseurs industriels ordinairement, on les introduit 5 à 20% dans une matrice amorphe de silico-aluminate qui possède une structure suffisamment solide [65].

### VI-3-5-3) 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:

$$PPH = \frac{M_R^0}{m} \quad (VI-1)$$

où

$M_R^0$  : 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:

$$VVH = \frac{Q}{V} = PPH \frac{d_L}{d_R} \quad (VI-2)$$

où:

$Q$  : débit volumique;

$V$  : volume du lit catalytique;

$d_L$  : masse spécifique du lit catalytique;

$d_R$  : masse spécifique du réactif.

#### **VI-3-5-4) La pression**

La pression de marche ne dépasse généralement pas une atmosphère dans le cas du cracking catalytique. Bien que l'accroissement de la pression fait augmenter le pourcentage en coke, tout en diminuant l'indice d'Octane de l'essence ce qui peut être expliquée par la désorption plus lente à des pressions plus hautes des hydrocarbures non saturés résultants du processus et adsorbés sur la surface du catalyseur, ce qui favorise la formation du coke par des réactions de polymérisation et condensation et décroît la quantité d'hydrocarbures non saturés qui passe dans l'essence [66].

#### **VI-3-5-5) La température :**

Les réactions de cracking étant des réactions endothermiques , elles seront favorisées à haute température. Dans le cas du cracking catalytique les températures se situent entre 450 et 550°C.[67]

L'augmentation de température conduit généralement à :

- une augmentation de la production d'essence pourvu que la température atteinte ne provoque pas, par craquage la destruction de l'essence formée;
- des rendements en gaz et coke plus élevés;
- une conversion plus importante;
- 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 lourds.

#### **VI-3-6) Les procédés industriels de cracking catalytique :**

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

##### **V-3-6-1) Procédé à lit catalytique fixe :**

Dans le lit catalytique, l'alternance des opérations était réalisée dans le réacteur même, sans déplacement de la masse catalytique. La continuité de la production était assurée par l'emploi d'une batterie de réacteurs en parallèles dont certains fonctionnaient en cracking alors que d'autres étaient en régénération (figure VI-2-a). Le cycle d'un réacteur est d'environ 30 minutes qui se répartissent comme suit :

Passage des vapeurs à catalyser	10 minutes
Élimination des vapeurs du réacteur	5 minutes
Régénération à l'air du catalyseur	10 minutes

Abaissement de la température, purge d'air et de CO du réacteur

5 minutes

En raison des difficultés technologiques rencontrées dans l'exploitation de ces unités et leur coût opératoire élevé, on a cherché ensuite à conduire le cracking et la régénération dans des appareils séparés. Ceci implique une circulation du catalyseur entre le réacteur et le régénérateur (figure VI-2- b)

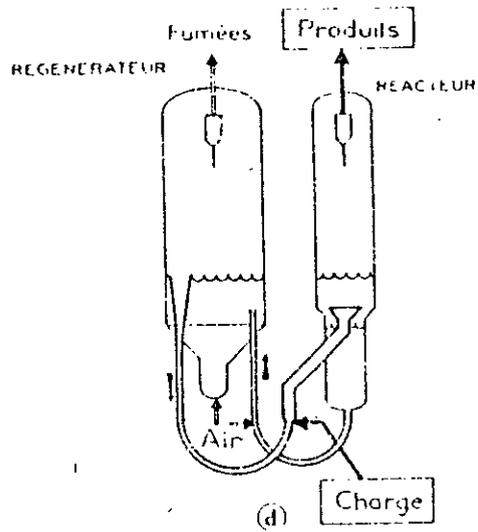
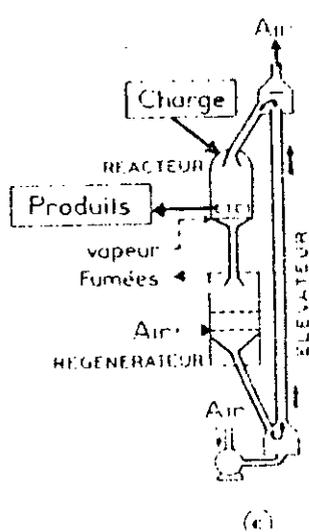
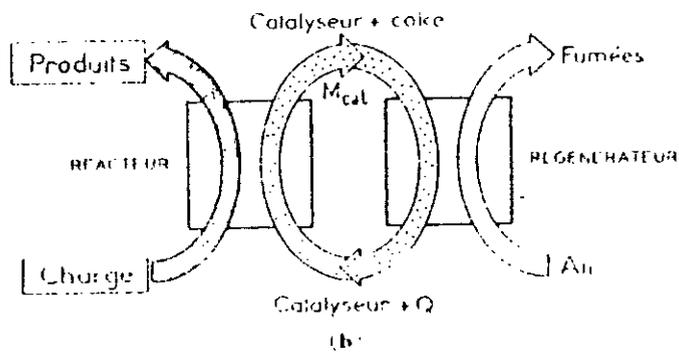
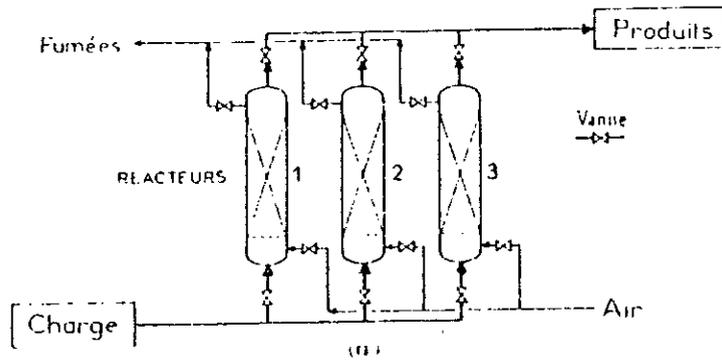
### **VI-3-6-2) Le procédé à lit mobile :**

La première installation utilisant ce procédé fût mise au point par SOCONY VACUUM en 1944. Ce système appelé TCC ou Thermoform Catalytic Cracking qui utilisait encore des granules de catalyseur de quelques millimètres de diamètre, mais cette fois le catalyseur était mobile. Il traversait le réacteur en activant le cracking, des vapeurs de matière première portées à la température convenable et on l'extrayait en continu après usage, au bas du réacteur, pour l'envoyer dans un régénérateur indépendant ou une insufflation d'air mélangé à du gaz inerte brûlait le coke qui l'enrobait et remettait le catalyseur à neuf qui ramené au sommet du réacteur par entraînement gazeux (figure VI-2)

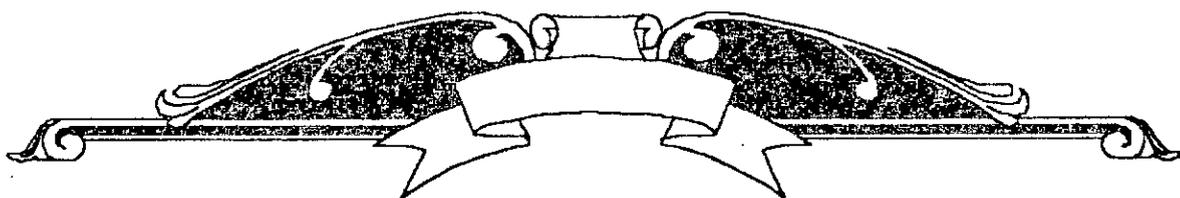
### **VI-3-6-3) Le procédé à lit fluidisé :**

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

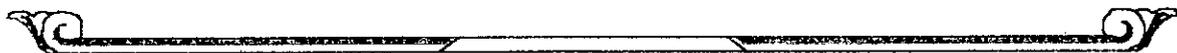
En suspension dans un gaz, l'ensemble affecte alors le comportement hydrodynamique d'un fluide d'où le nom sous lequel est désigné cette technique. La phase gazeuse est constituée dans le réacteur par la charge hydrocarbonée vaporisée et dans le régénérateur par l'air de combustion (figure VI-2-d).



**Figure VI-2 : Schémas de principe des procédés de craquage catalytique**



# **PARTIE EXPERIMENTALE**



## Chapitre I: PREPARATION DES CATALYSEURS

Le but de cette partie est l'élaboration d'un catalyseur portant, à sa surface, une densité élevée de centres actifs afin d'atteindre une vitesse de réaction suffisante par unité de surface. La texture finale du solide est fonction du support utilisé et du mode de préparation.

### I-1) Supports utilisés:

Avant d'aborder le protocole utilisé pour l'élaboration des catalyseurs, nous présentons d'abord les supports utilisés.

Les cinq échantillons de catalyseurs que nous avons préparés sont à base de bentonite Algérienne issue du gisement de MOSTAGANEM et de Kieselguhr extrait de la mine de SIG.

La composition chimique de la bentonite et du Kieselguhr nous a été fournie par l'entreprise nationale des matériaux non ferreux (ENOF)

La composition chimique pondérale de ces supports est donnée dans les tableaux suivants:

**Tableau I-1: Composition chimique de la bentonite de MOSTAGANEM**

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	TiO <sub>2</sub>	P.A.F.
65,2	17,25	2,10	3,10	1,20	2,15	0,60	0,20	8,20

Le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,77

**Tableau I-2: Composition chimique du Kieselguhr**

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	PAF
58,52	2,65	1,12	1,96	12,32	1,85	9,73	12

Le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 22,08

compte tenu des travaux déjà réalisés dans le domaine (11),(52),(68) et afin d'orienter les futures recherches vers la détermination de la composition optimale, nous avons choisi des supports dont les proportions sont les suivantes:

- 30% de bentonite
- 70% de Kieselguhr

La composition chimique du support calculée en première approximation à l'aide d'une moyenne pondérale à partir de celle de la bentonite et du kieselguhr est donnée dans le tableau I-3.

**Tableau I-3 : Composition chimique du support**

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	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	P.A.F
60,25	7,03	1,41	2,30	9,98	0,64	0,18	0,06	1,29	6,81	10,86

Le support préparé a un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,60$ . Nous constatons que ce rapport est plus proche du rapport de la bentonite que celui du Kieselguhr.

## **I-2) Préparation :**

Le Kieselguhr et la bentonite sont broyés puis tamisés de manière à retenir que les particules de diamètre inférieur à 140  $\mu$ .

Diverses activations sont réalisées dans le but d'éliminer certains constituants, tels que les calcites, les carbonates et le quartz.

Après chaque activation la pâte résultante est transformée en extrudés cylindriques de 0,8 à 1 cm de longueur, qui sont séchés et calcinés à la température désirée.

### **I-2-1) Activation thermique :**

Le support (bentonite 30%, Kieselguhr 70%) est mélangé à l'eau distillée de façon à obtenir une pâte homogène. La transformation de cette dernière en extrudés cylindriques est réalisée par un outil en forme de seringue. Ces extrudés sont repartis sur une plaque de verre et séchés à 120°C dans l'étuve pendant 12 heures et ceci dans le but d'éliminer l'eau contenue dans les pores du solide.

Le catalyseur obtenu est calciné dans un four à la température de 500°C pendant 8 heures afin de lui confier une bonne résistance mécanique.

### **I-2-2 Activation acide :**

Dans le cas de cette activation, nous mettons dans un ballon 100 g de support (bentonite 30%, Kieselguhr 70%) et 100 ml d'acide chlorhydrique dont la concentration optimum (20%) a été déterminée lors des travaux précédents. Le mélange est soumis à une agitation continue pendant 48 heures, ensuite nous procédons à une filtration pour isoler la phase solide de la phase liquide, la pâte ainsi obtenue subira un lavage avec de l'eau distillée jusqu'à élimination des ions chlorures (testés par le nitrate d'argent). La pâte finale subira les mêmes opérations d'extrusion, de séchage et de calcination qu'en activation thermique.

### **I-2-3) Imprégnation par les sels de métaux :**

Cette opération consiste à disperser un agent actif sur le support qui possède lui même une activité catalytique. Elle se fait par mouillage à partir des solutions de sels précurseurs.

L'imprégnation des supports a été réalisée à l'aide de trois solutions de sels dont les caractéristiques sont résumés dans le tableau I-4.

**Tableau I-4 : Caractéristiques des sels de métaux**

Sels	MM (g)	d	T <sub>m</sub> (°c)	T <sub>f</sub> (°c)	Solubilité	caractéristiques et propriétés
Nitrate de nickel hexahydraté Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	290,76	2,050	136,7	56,7	238,5 g/100cc d'eau	système cristallin monoclinique, couleur verte
Trinitrate de Fer nanohydraté Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	404,00	1,685	125 décomposé	47,2	soluble dans l'eau froide	système cristallin monoclinique, couleur marron
Trisulfate de dichrome hydraté Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .15H <sub>2</sub> O	662,30	1,867 à 17°c		100	soluble dans l'eau froide	système cristallin amorphe, couleur vertes, sous forme d'écailles

**Mode opératoire :**

Nous pesons 100g de support activé (70g de Kieselguhr et 30 g de bentonite) auquel on ajoute une masse de sel contenant 10g de métal dissout dans 1000cc d'eau distillée. Le mélange est soumis à une agitation continue pendant 48 heures.

Ensuite on sépare la partie solide par filtration, la pâte ainsi obtenue subira un lavage, qui a pour but principal, l'élimination des sulfates qui constituent des poisons pour le catalyseur (la partie liquide sera analysée par colorimétrie). La pâte est mise sous forme d'extrudés que l'on sèche à 120 °c pendant 12 heures.

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.

Le protocole opératoire suivi pour l'élaboration des catalyseurs est illustré dans la figure I-1.

La nomenclature des catalyseurs préparés est résumée dans le tableau I-5.

**Tableau I-5 : Nomenclature des différents catalyseurs :**

Catalyseurs	notation
catalyseur à base de 30% bentonite et 70% de Kieselguhr active thermiquement à 500° c	KB
catalyseur à base de 30% bentonite et 70% de Kieselguhr active à l'acide et active thermiquement à 500° c	KBA
catalyseur KBA imprégné avec du nickel	KBANi
catalyseur KBA imprégné avec chrome	KBACr
catalyseur KBA imprégné avec fer	KBAFe
Catalyseur KBA après cracking	KBAC

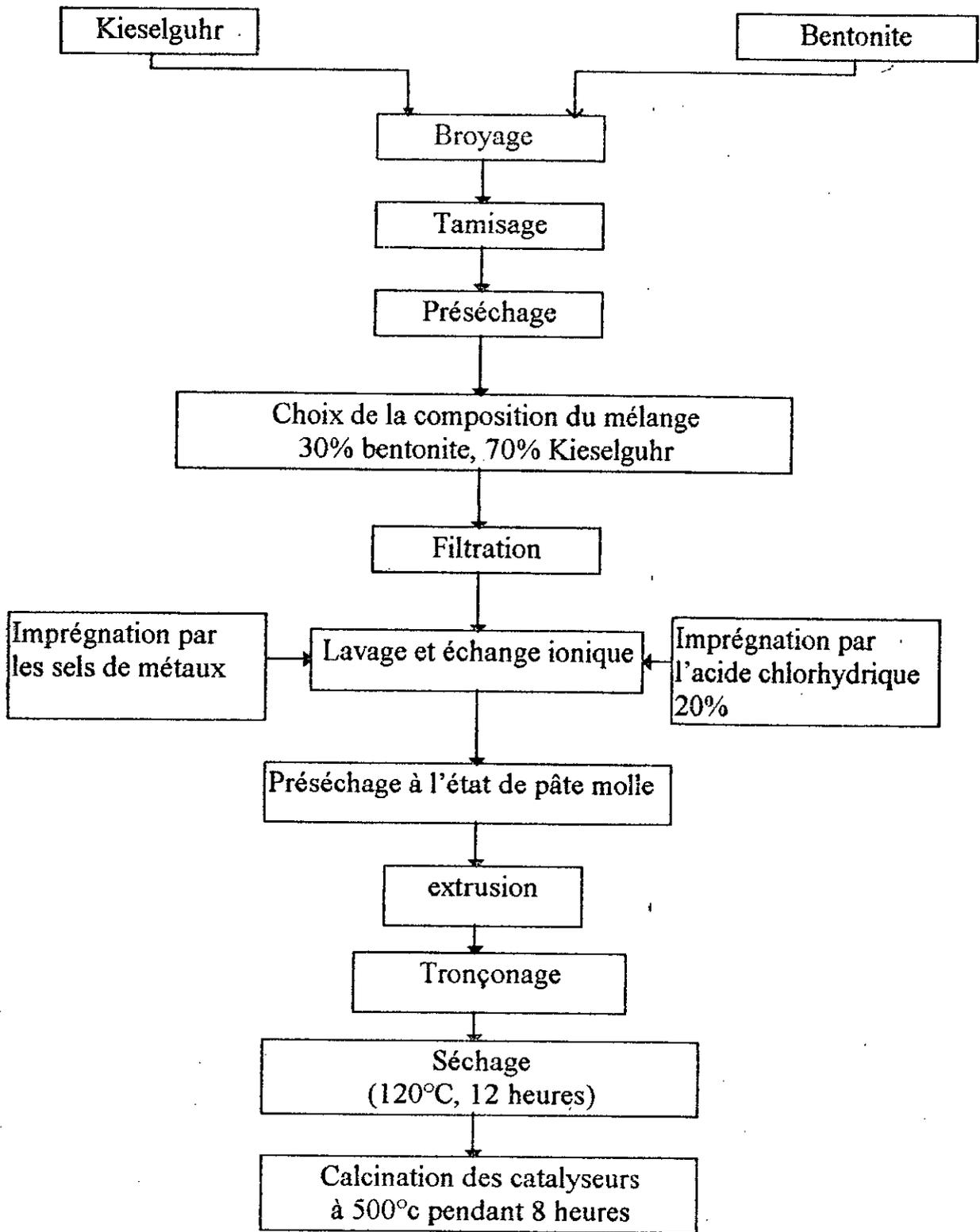


Figure I-1 : Protocole de préparation des catalyseurs

## Chapitre II: CARACTERISATION DES CATALYSEURS

### Introduction :

L'interprétation des performances d'un catalyseur nécessite l'étude des caractéristiques physico-chimiques intrinsèques du solide.

Dans notre cas, nous avons procédé aux analyses suivantes :

L'analyse par spectroscopie infrarouge qui permet d'obtenir des informations globales sur les groupements fonctionnels du solide;

- Les mesures d'acidité des catalyseurs;
- La mesure du taux de fixation du métal sur le catalyseur;
- La mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T.
- Etude des catalyseurs par les RX.

### II-1) La spectroscopie infrarouge

#### II-1-1) Appareillage :

L'appareillage utilisé est un spectromètre à transformée de FOURIER (FTIR) de marque PHILIPS, de type PU9800

La source de rayonnement est assurée par un élément au laser à la place du filament de NERNST. L'acquisition des données est assurée par un micro-ordinateur incorporé au spectromètre.

#### II-1-2) Interprétation des différentes bandes d'absorption

Les spectres IR permettent de vérifier qu'il s'agit bien de la calcite, par la présence d'une bande à  $2380 \text{ cm}^{-1}$  et du quartz par les bandes d'absorption à  $875$  et  $675 \text{ cm}^{-1}$ .

- Le spectre Si-O se situe entre  $900$  et  $1250 \text{ cm}^{-1}$  [46], ce spectre confirme sa présence par la bande  $1125 \text{ cm}^{-1}$ , nous remarquons que son intensité est forte pour la majorité des catalyseurs.
- Nous observons aussi sur les spectres dans la région des faibles fréquences, une série de bandes situées à  $700$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$  toutes caractéristiques de vibrations Si-O (quartz).
- Pour tous les catalyseurs, nous constatons l'apparition d'une bande d'absorption à  $400 \text{ cm}^{-1}$  qui est l'indice de la présence du magnésium.
- Dans le cas des montmorillonites, les vibrations de déformation de Si-O-Al se manifestent par un pic à  $550 \text{ cm}^{-1}$ . sur nos spectres cette bande apparaît très faiblement.[46]
- Nous observons également deux bandes d'absorption situées entre  $3200$  et  $3800 \text{ cm}^{-1}$  et entre  $1600$  et  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , la première correspond aux OH de

constitution du squelette silicaté et la deuxième est due à l'eau absorbée entre les feuillets[14]. Pour les spectres correspondent aux catalyseurs activés thermiquement on remarque une atténuation des pics entre 3200 et 3800  $\text{cm}^{-1}$ .

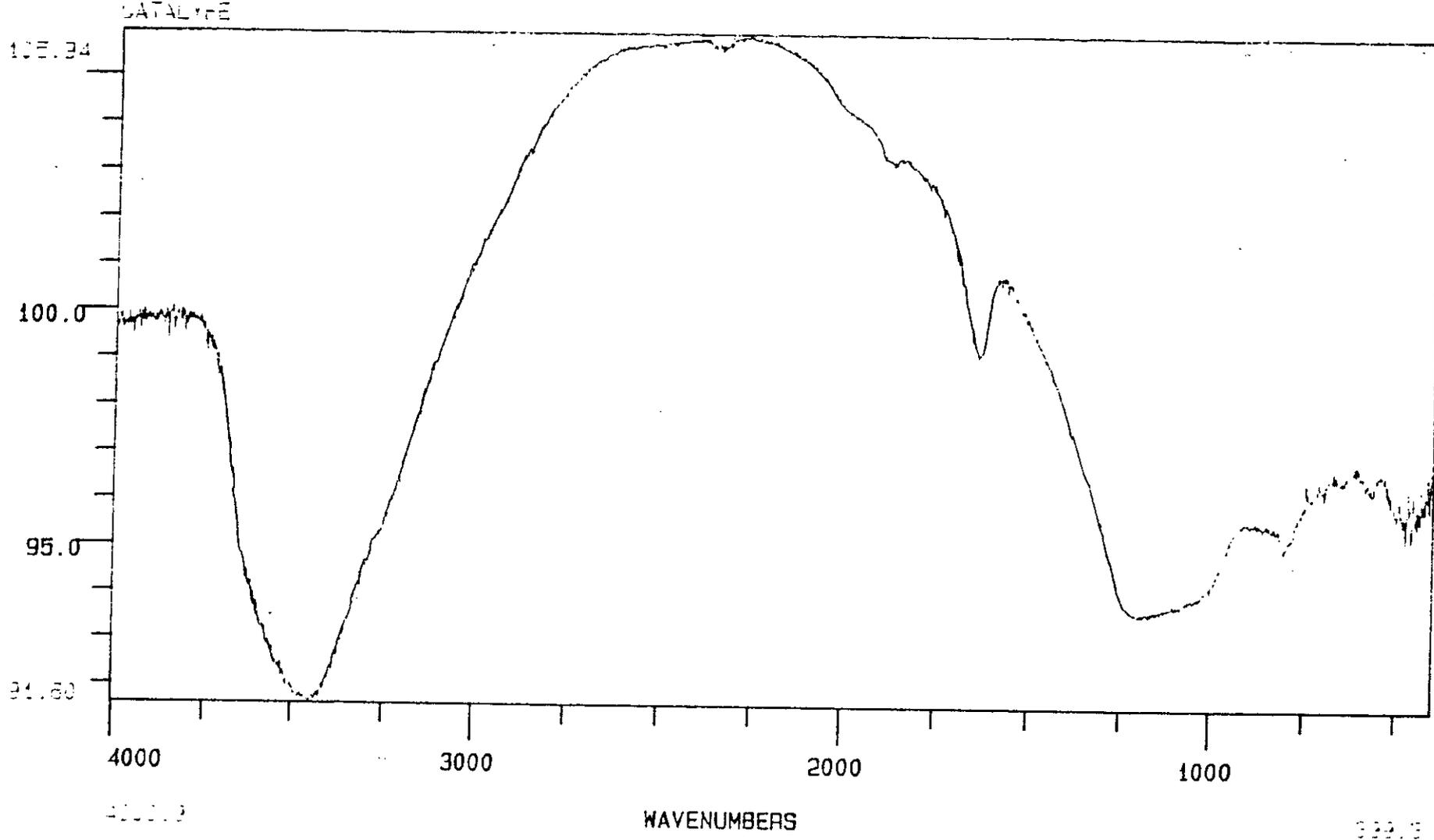
**Le tableau II-1 : Les différentes bandes d'absorption IR pour les différentes catalyseurs**

Bandes d'absorption $\text{cm}^{-1}$	Bentonite / Kieselguhr	KB	KBA	KBANi	KBACr	KBAFe	Attribution des groupes
3435	TF	F	F	F	F	F	OH libre
2355	Tf	Tf	-	-	-	-	Calcite
1650	F	F	F	F	F	F	H <sub>2</sub> O entre les feuillets
1125	TF	F	F	F	f	F	Si-O
820	F	Tf	Tf	Tf	Tf	Tf	Quartz
720	F	f	F	F	f	f	Quartz
500	f	Tf	f	f	Tf	Tf	Si-O-Al
400	F	F	F	f	F	F	Si-O-Hg

T : très , f : faible, F : fort.

Les spectres des différents catalyseurs sont donnés dans les figures II-1, II-2, II-3,II-4,II-5 et II-6.

% TRANSMITTANCE



Name : CATALYFE  
High : 4000.9  
Low : 399.3

Time : 14:56:46  
Res : 2.0  
Apod : NORMAL

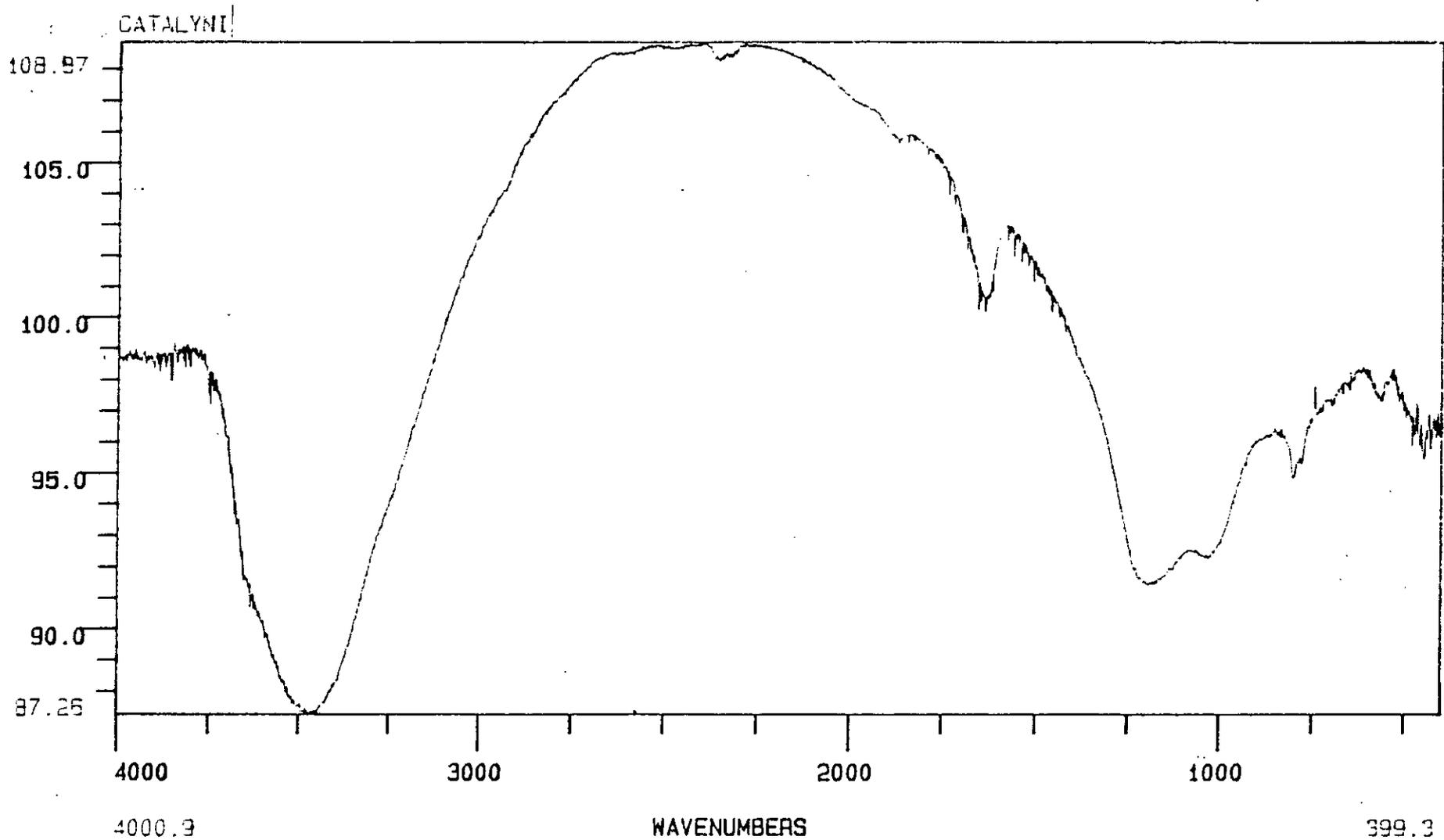
Date : 29:01:1995  
Scans: 10  
Int : 0

HISTORY :  
SMO 5 FLA 1

TEXT :  
Catalyseur KBAFe  
Spectre de l'échantillon dans KBr.

Figure II-1:

% TRANSMITTANCE



Name : CATALYNI  
 High : 4000.9  
 Low : 399.3

Time : 15: 05: 33  
 Res : 2.0  
 Apod : NORMAL

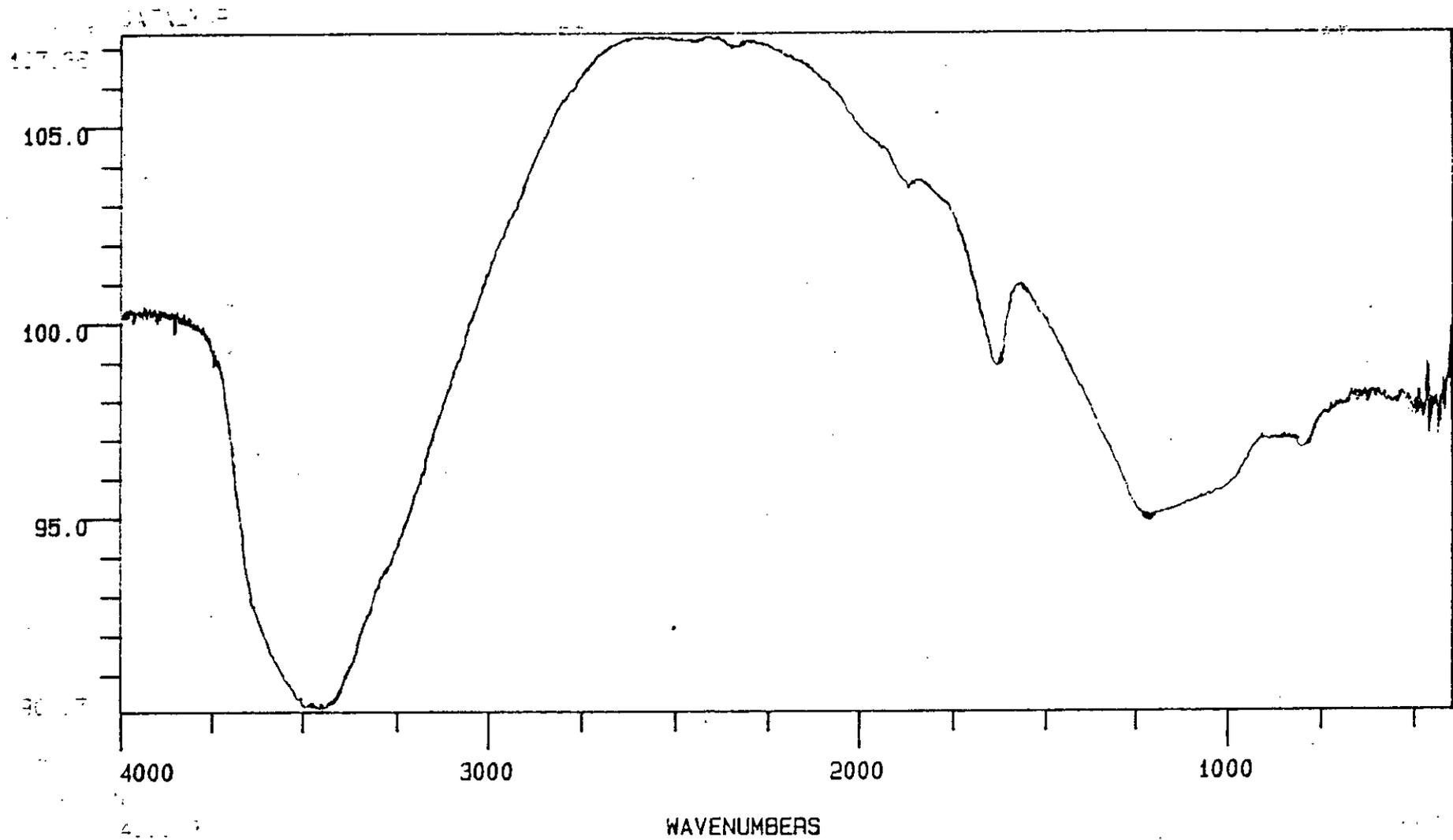
Date : 29: 01: 1995  
 Scans: 10  
 Int : 0

HISTORY :  
 SMO 5 FLA 1

TEXT :  
 Catalyseur KBANi  
 Spectre de l'échantillon dans KBr.

Figure II-2:

ES  
% TRANSMITTANCE



Name : CATALYCR  
High : 4000.9  
Low : 399.3

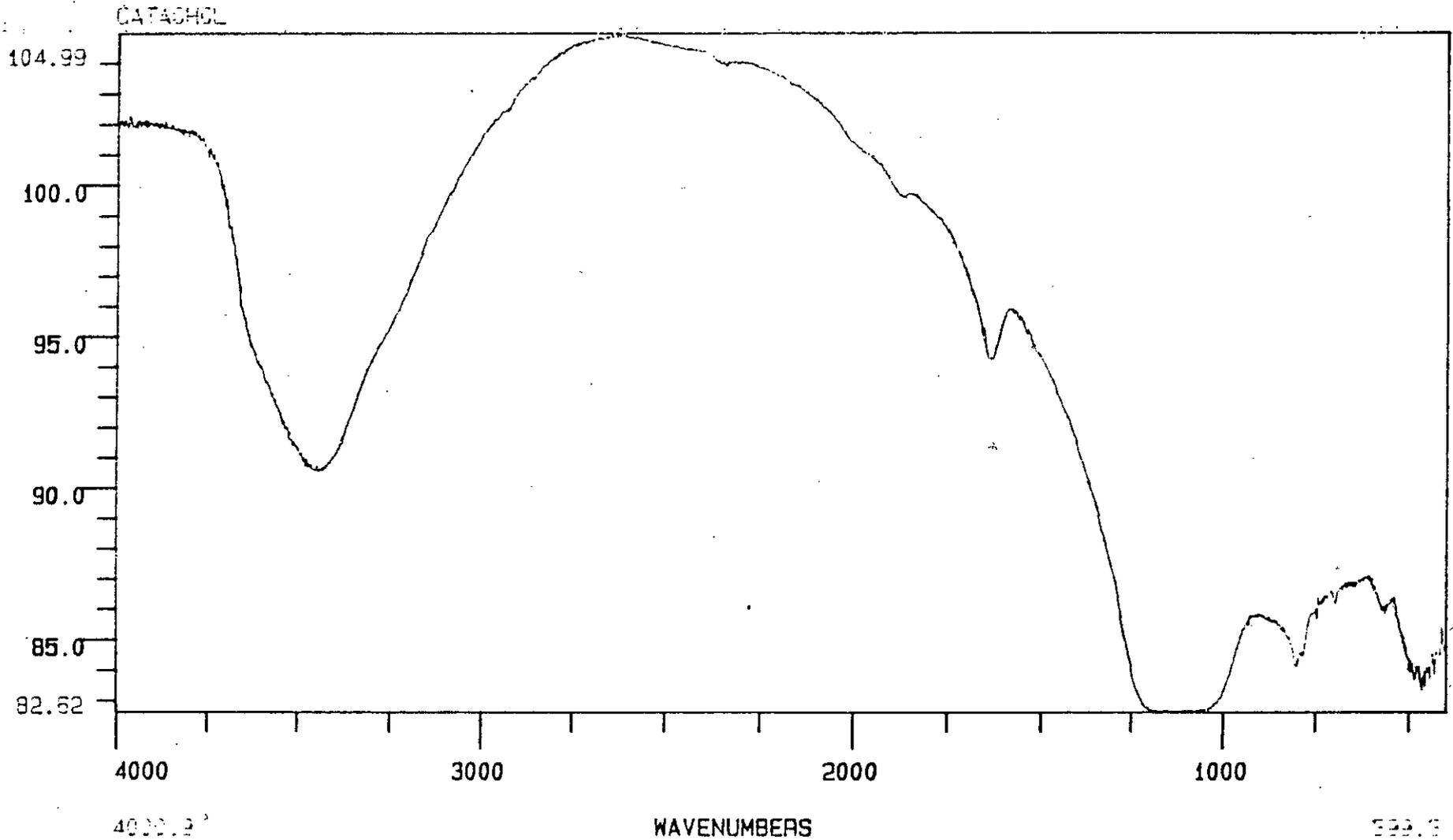
Time : 14: 47: 30  
Res : 2.0  
Apod : NORMAL

Date : 29: 01: 1995  
Scans: 10  
Int : 0

HISTORY :  
SMD 5 FLA 1

TEXT :  
Figure II-3: Catalyseur KBACr  
Spectre de l'échantillon dans KBr.

34  
% TRANSMITTANCE



Name : CATAHCL  
High : 4000.9  
Low : 399.3

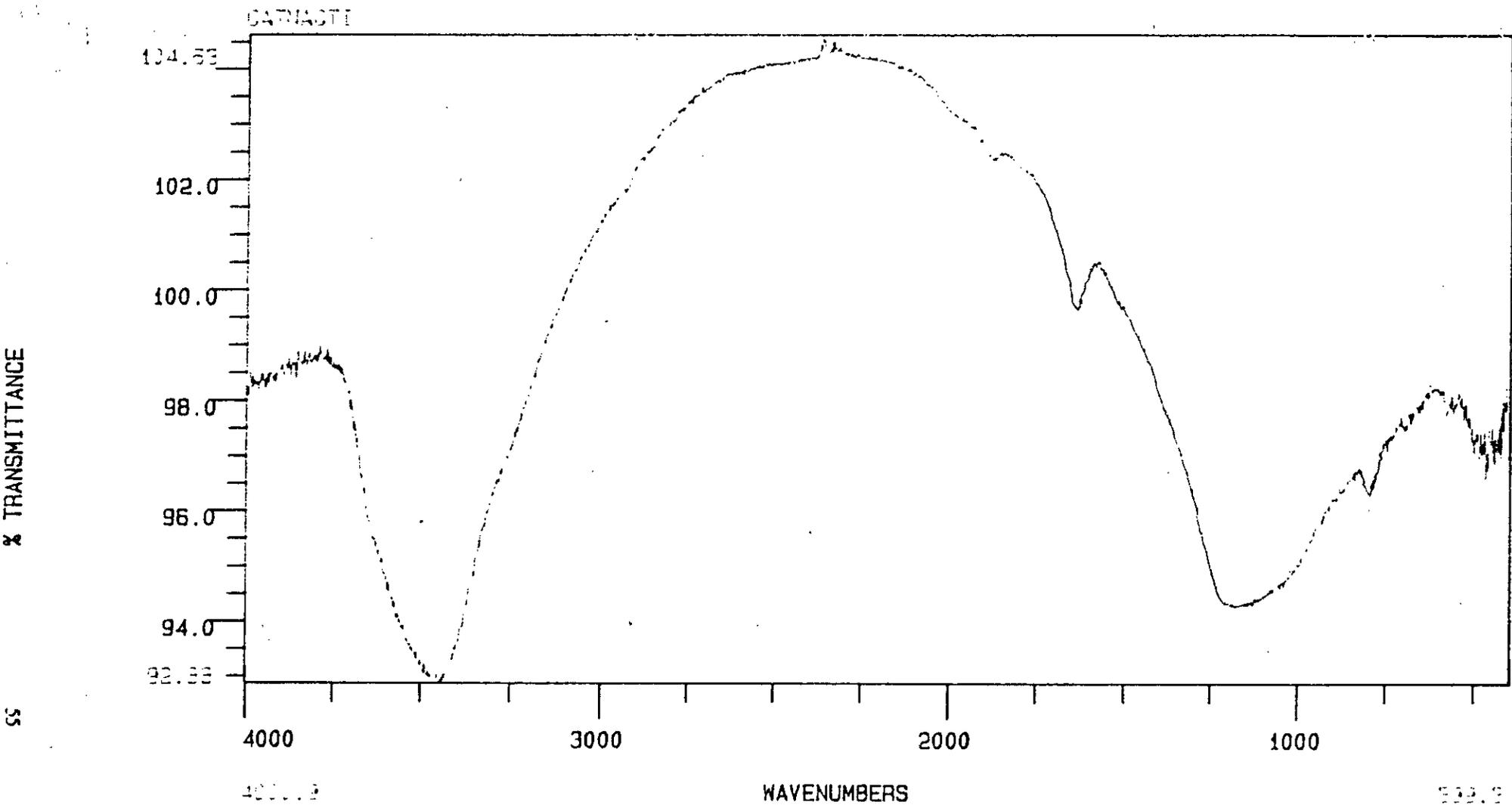
Time : 14: 29: 34  
Res : 2.0  
Apod : NORMAL

Date : 29: 01: 1995  
Scans: 10  
Int : 0

HISTORY :  
SMO 5 FLA 1

TEXT :  
Catalyseur active avec HCl a 20% KBA  
Spectre de l'échantillon dans KBr.

Figure 4:



Name : CATNACTI  
 High : 4000.9  
 Low : 399.3

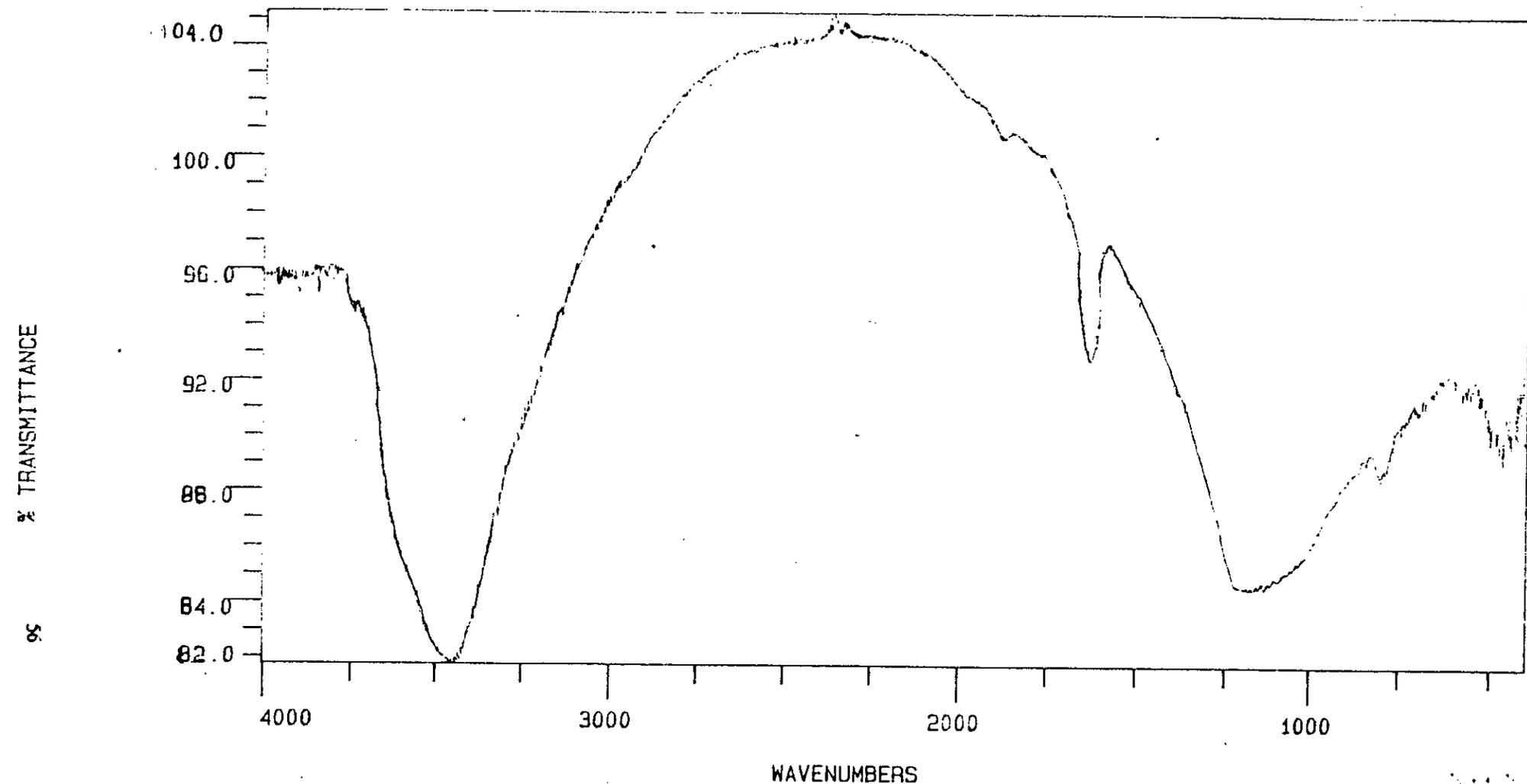
Time : 14:37:44  
 Res : 2.0  
 Apod : NORMAL

Date : 29:01:1995  
 Scans : 10  
 Int : 0

HISTORY :  
 SMO 5 FLA 1

TEXT :

Figure II-5: Catalyseur non active avec HCl KB  
 Spectre de l'échantillon dans KBr.



Name : *but + kies*  
 High : 4000.9  
 Low : 399.3

Time : 14:09:54  
 Res : 2.0  
 Apod : NORMAL

Date : 29:01:1995  
 Scans: 10  
 Int : 0

HISTORY :

TEXT :

Figure II-6: catalyseur à base de 30% bentonite et 70% de Kieselguhr non activé thermiquement

## II-2) Mesure de l'acidité des catalyseurs :

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

### II-2-1) Principe :

L'argile ayant un caractère acide réagissant avec la butylamine, l'excès de base est dosée par l'acide  $\text{HClO}_4$ .

Réactifs et appareillage :

- $\text{HClO}_4$  : 1 N;
- Butylamine : 0,1 N (dans le benzène)
- Rouge de méthyl;
- Butanol;
- Microburette, pipette, erlenmeyer, agitateur magnétique.

### Mode opératoire :

Peser environ 0,1 g de catalyseur dans un tube à essai, verser 5 ml de butylamine 0,1 N préparé dans le benzène, fermer hermétiquement et porter à agitation continue pendant 15 heures, temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'absorption de la base.

Transvaser les solutions dans un erlenmeyer de 200 ml, ajouter 5 ml de butanol et titrer à l'aide d'une microburette par  $\text{HClO}_4$  (acide perchlorique) 0,1 N préparé dans du butanol.

### Méthode de calcul :

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

$$IA = \frac{N_1 V_1 - N_2 V_2}{m} \quad [\text{meq H}^+/\text{g cat}]$$

où

IA : Indice d'acidité exprimé en milliéquivalent gramme de proton  $\text{H}^+$  par gramme de catalyseur;

$N_1, V_1$  : sont respectivement, la normalité et le volume de la base;

$N_2, V_2$  : sont respectivement, la normalité et le volume de l'acide;

m : masse du catalyseur.

## II-2-2) Résultats :

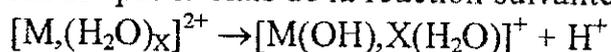
Le dosage d'acidité des différents échantillons nous a permis d'accéder aux résultats illustrés dans le tableau suivant :

**Tableau II-2 : Acidité des différents supports**

Catalyseurs	Bentonite	Kieselguhr	KB	KBA	KBANi	KBACr	KBAFe
IA[méq H+/ g catalyseur	0,195	0,213	0,198	3,811	3,120	2,963	3,200

### Commentaire :

Le traitement à l'acide ainsi que l'imprégnation par les métaux sont basés sur un phénomène d'échange ionique. Il y'a donc concurrence pour l'occupation des sites libérés par les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{++}$  initialement contenu dans les argiles. L'acidité est différente d'un support à l'autre, la plus grande valeur est enregistrée pour le catalyseur KBA n'ayant subi qu'un traitement à l'acide, suivi par les catalyseurs KBANi, KBAFe et KBACr traités à l'acide et imprégnés par les métaux. Ceci est probablement dû au remplacement des ions monovalents ( $\text{Na}^+$ ) par des ions divalents ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), les ligands ainsi insérés peuvent libérer par la suite des protons  $\text{H}^+$  par le biais de la réaction suivante [31]:



## II-3) Mesure du taux d'imprégnation :

Nous avons réalisé des imprégnations par des solutions contenant des cations métalliques, après filtration, les filtrats recueillis ont été analysés par colorimétrie.

### II-3-1) Analyse des filtrats par colorimétrie :

C'est une méthode d'analyse qui nous a permis de déterminer la quantité du métal qui a été fixée sur le support lors de l'agitation; connaissant la quantité initiale du métal dans le mélange, on peut déduire par analyse du filtrat la quantité non adsorbée par le support et cela après avoir tracer la courbe d'étalonnage après dilution.

L'analyse des trois filtrats par colorimétrie donne les résultats suivants :

**Tableau II-3 : pourcentages de transmission**

Echantillon	Filtrat du Nickel	Filtrat du Fer	Filtrat du Chrome
% de transmission	86	81	28
numéro du filtre	66	53	42

**Courbes d'étalonnage :** nous prenons une masse connue du métal contenu dans le sel et nous procédons à des dilutions successives.  
Les résultats obtenus pour chaque métal sont regroupés dans les tableaux suivants :

**Tableau II-4 : Pourcentage de transmission après dilutions successives pour chaque métal**

Volume de dilution (ml)	Chrome (3g) filtre n°42		Nickel (2g) filtre n°66		Fer(3g) filtre n°53	
	% transmission	concent. calculée (g/l)	% transmission	concent. calculée (g/l)	% transmission	concent. calculée (g/l)
100	5	30	45	20	42	30
200	7	15	67	10	57	15
300	12	10	75	6.67	64	10
400	20	7.5	80	5	71	7.5
500	26	6	84	4	76	6
600	31	5	88	3.34	80	5
700	38	4.28	90	2.86	82	4.28
800	41	3.75	91	2.50	83	3.75
900	45	3.33	93	2.22	84	3.33
1000	48	3	93.5	2		

Après avoir tracer les courbes d'étalonnage , nous lisons graphiquement les valeurs des concentrations finales pour chaque métal ( figure II-7).

Pour déterminer la quantité de métal fixée sur le support, nous retranchons la concentration finale de la concentration initiale avant d'être en contact avec le support.

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

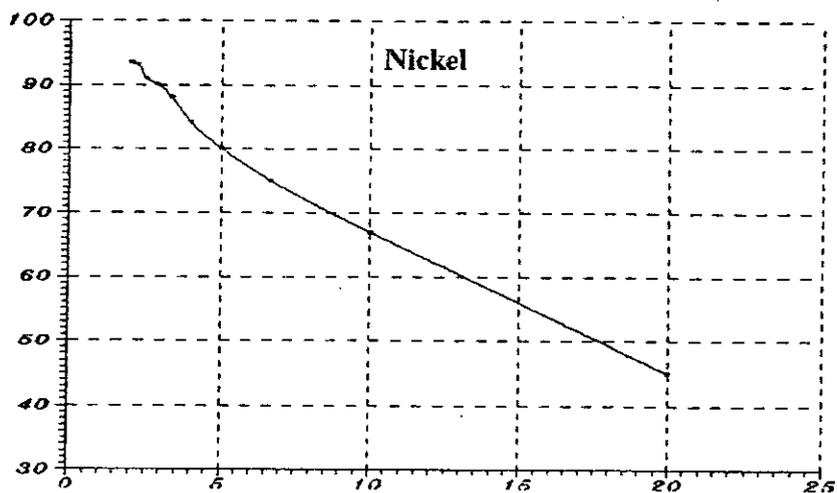
**Tableau II-5 : Taux d'imprégnation par les métaux**

Métal	Ni	Fe	Cr
Taux d'imprégnation	64,5	52	44,5

### Interprétation :

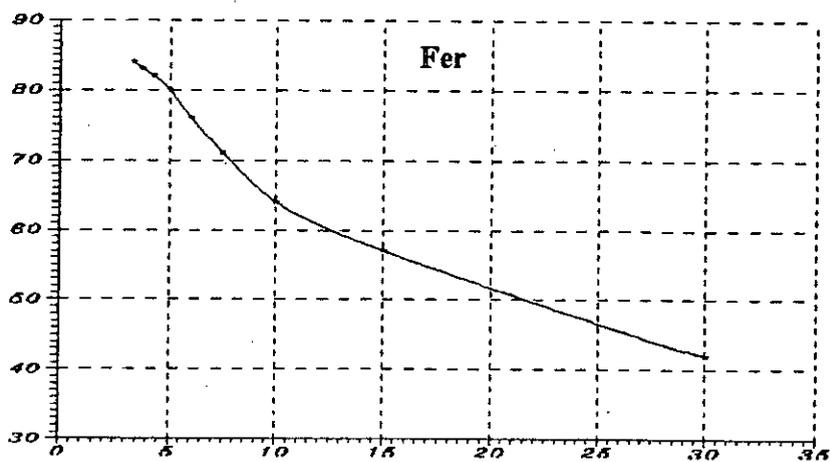
D'après les résultats trouvés, nous remarquons que le taux d'imprégnation du complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{15}]^+$  est faible par rapport à ceux des complexes  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ , cela proviendrait du fait que ces derniers sont moins volumineux ce qui facilite leurs insertions et par conséquent leurs fixations. On note également que le taux de fixation des métaux est étroitement lié à la nature du support.

% transmission



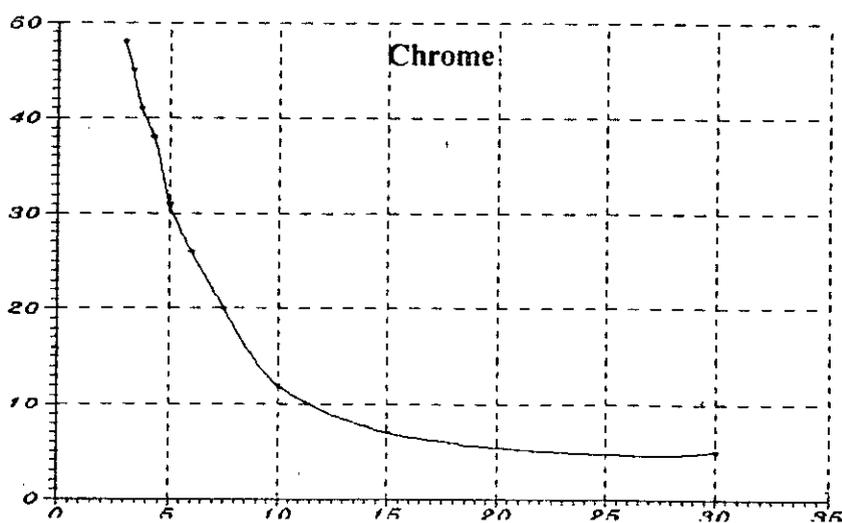
Concentration g/l

% transmission



Concentration g/l

% transmission



Concentration g/l

Figure II-7 : Courbes d'étalonnage des différents métaux

## II-4) Mesure de la surface spécifique des catalyseurs préparés :

### II-4-1) Appareillage :

L'appareillage utilisé est de type : AREAMETER STROMLEIN INSTRUMENTS, ce dernier est constitué d'un assemblage de plusieurs composants ayant chacun une fonction spécifique (figure II-8); parmi lesquels nous pouvons distinguer :

- Système collecteur et vanne;
- Système de vide (d'évacuation);
- Capteur de pression;
- Contrôle de dégazage;
- Système de chauffage;
- Mesure de basse température;
- Contrôle de température.

### II-4-2) Résultats et discussions

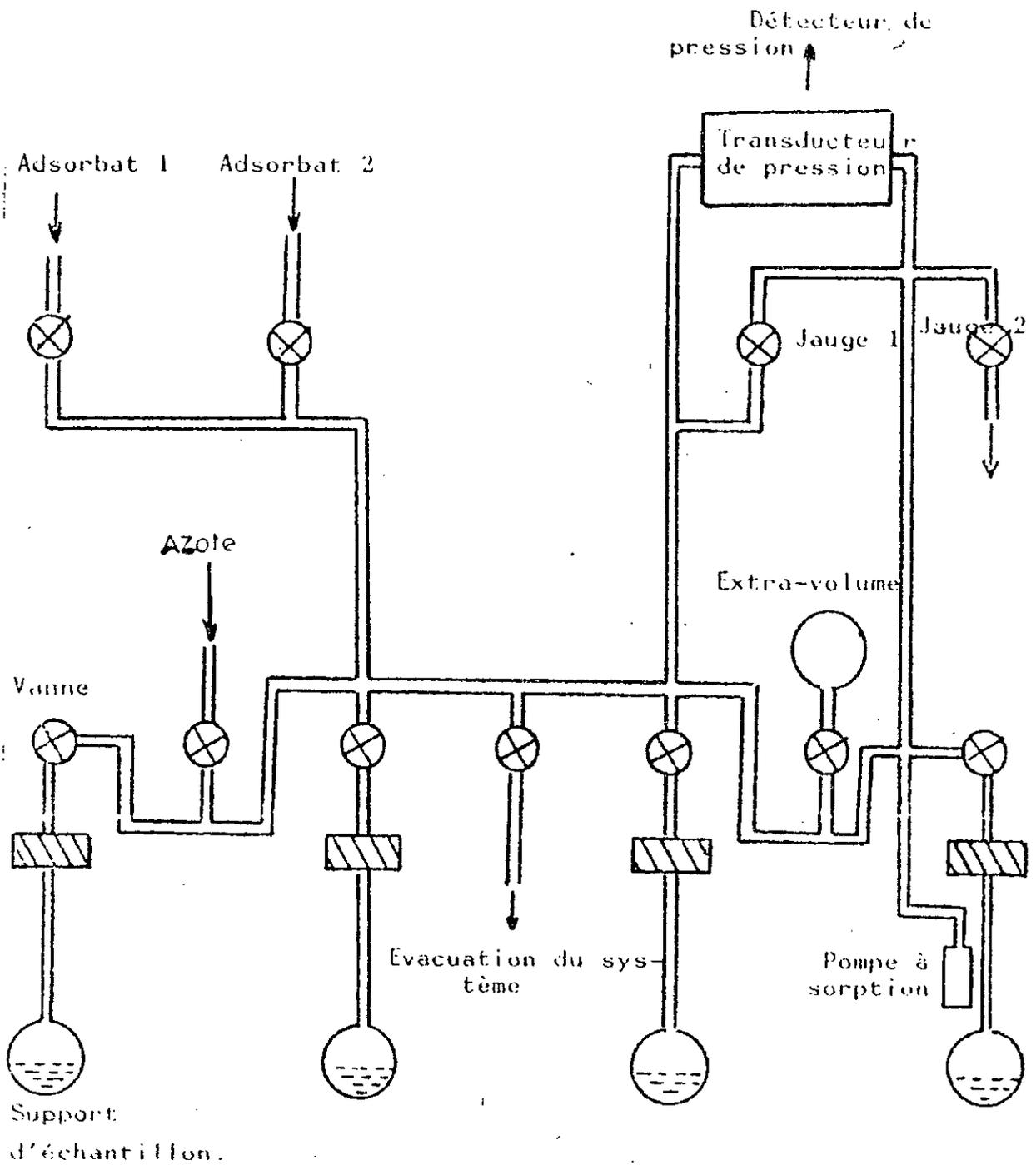
Après un dégazage continue qui dure toute une nuit (environ 12 heures), on fait adsorber sur une masse de catalyseur donné une quantité d'azote à 77K en faisant varier la pression.

L'adsorption de l'azote sur les catalyseurs préparés a donné les résultats suivants:

**Tableau II-6 : Adsorption de l'azote sur les différents catalyseurs**

Catalyseurs	$V_{ads}[cm^3/g]$	$P/P_0$	Catalyseurs	$V_{ads}[cm^3/g]$	$P/P_0$
KB	12,55	0,010	KBA	26,81	0,023
	19,61	0,108		59,64	0,081
	21,85	0,217		91,38	0,167
	23,59	0,279		94,25	0,204
	25,26	0,321		97,72	0,283
KBAFe	51,66	0,005	KBANi	9,47	0,009
	90,45	0,087		18,83	0,059
	106,00	0,202		23,50	0,174
	117,82	0,271		26,25	0,263
	123,30	0,304		28,12	0,327
KBACr	12,59	0,008	KBAC	6,69	0,031
	25,047	0,054		8,847	0,092
	31,24	0,166		10,57	0,126
	34,91	0,255		12,34	0,223
	38,22	0,312		14,60	0,268

Les isothermes d'adsorption  $V_{ads} = f(P/P_0)$  pour les différents catalyseurs sont représentés par les figures suivantes :



**Figure II-8 : Appareil d'adsorption**

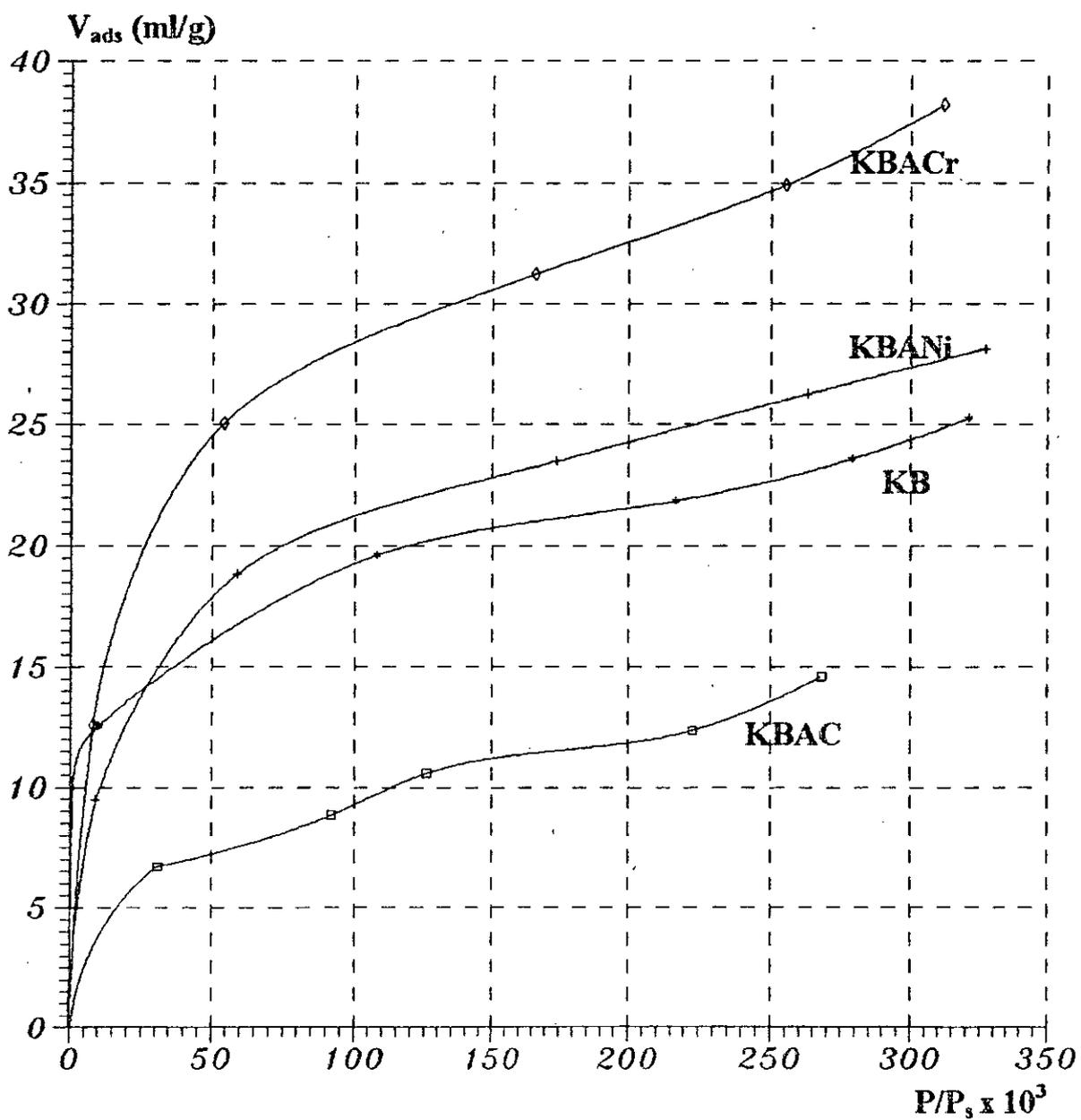


Figure II-9 : Isothermes d'adsorption de l'azote sur les catalyseurs (KB,KBAC,KBANi,KBACr)

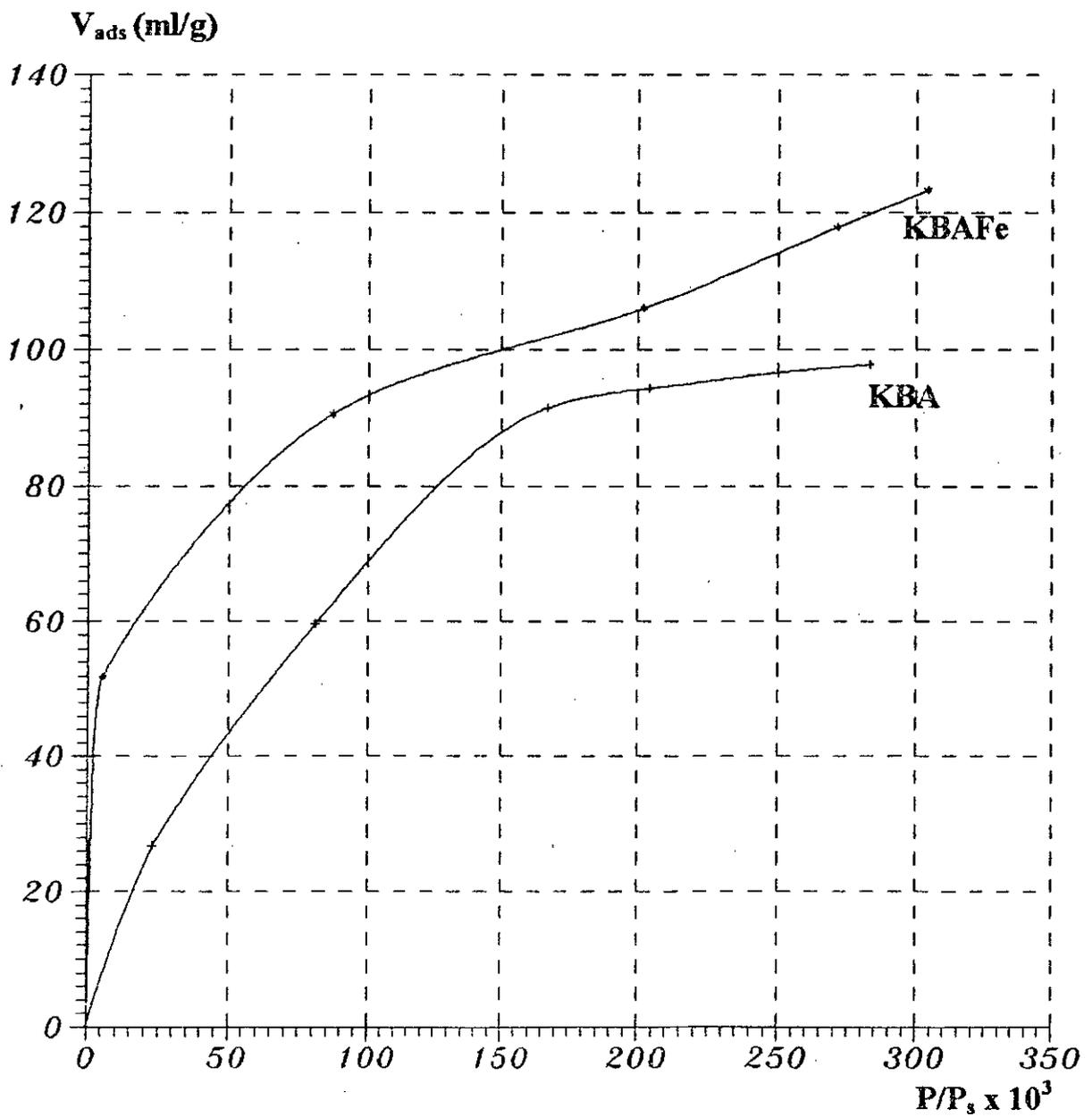


Figure II-10 : Isothermes d'adsorption de l'azote sur les catalyseurs (KBA, KBAFe)

## Interprétation :

L'examen des isothermes d'adsorption de l'azote sur les catalyseurs préparés montrent qu'elles appartiennent à l'isotherme de type II, la majorité des courbes présentent un point d'inflexion au fur et à mesure que la pression relative augmente. Ceci indique que la première couche est saturée et il y'a formation de polycouches, après la monocouche..

La mesure des aires spécifiques des catalyseurs par la méthode B.E.T. nécessite le traçage des courbes  $P/P_s = f(P/P_s / V(1-P/P_s))$  qui sont représentées par les figures II-11.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II-7 : Détermination des surfaces spécifiques**

Catalyseur	KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr	KBAC
Surfaces spécifiques (m <sup>2</sup> /g)	75,1	91,3	87,0	249,1	117,9	48,3
V <sub>m</sub> (ml/g)	17,1	22,1	19,1	87,0	26,3	10,8

## Commentaire :

D'après les résultats, nous constatons que le catalyseur (KBAC) présente la plus faible surface spécifique et ceci était prévisible du fait que ce dernier contient du coke et d'autre particules qui se sont déposés sur les sites actifs, ce qui provoque une diminution de sa surface spécifique comparée à celle qu'il possède initialement qui était de l'ordre de 91,3 m<sup>2</sup>/g.

Pour les autres catalyseurs , nous remarquons que l'activation chimique et l'imprégnation par les sels précurseurs ont fait augmenter les surfaces et ceci est probablement dû à l'élimination des impuretés tels que la calcite et le quartz qui étaient contenu dans les pores et ceci sans modifier la structure de l'échantillon.

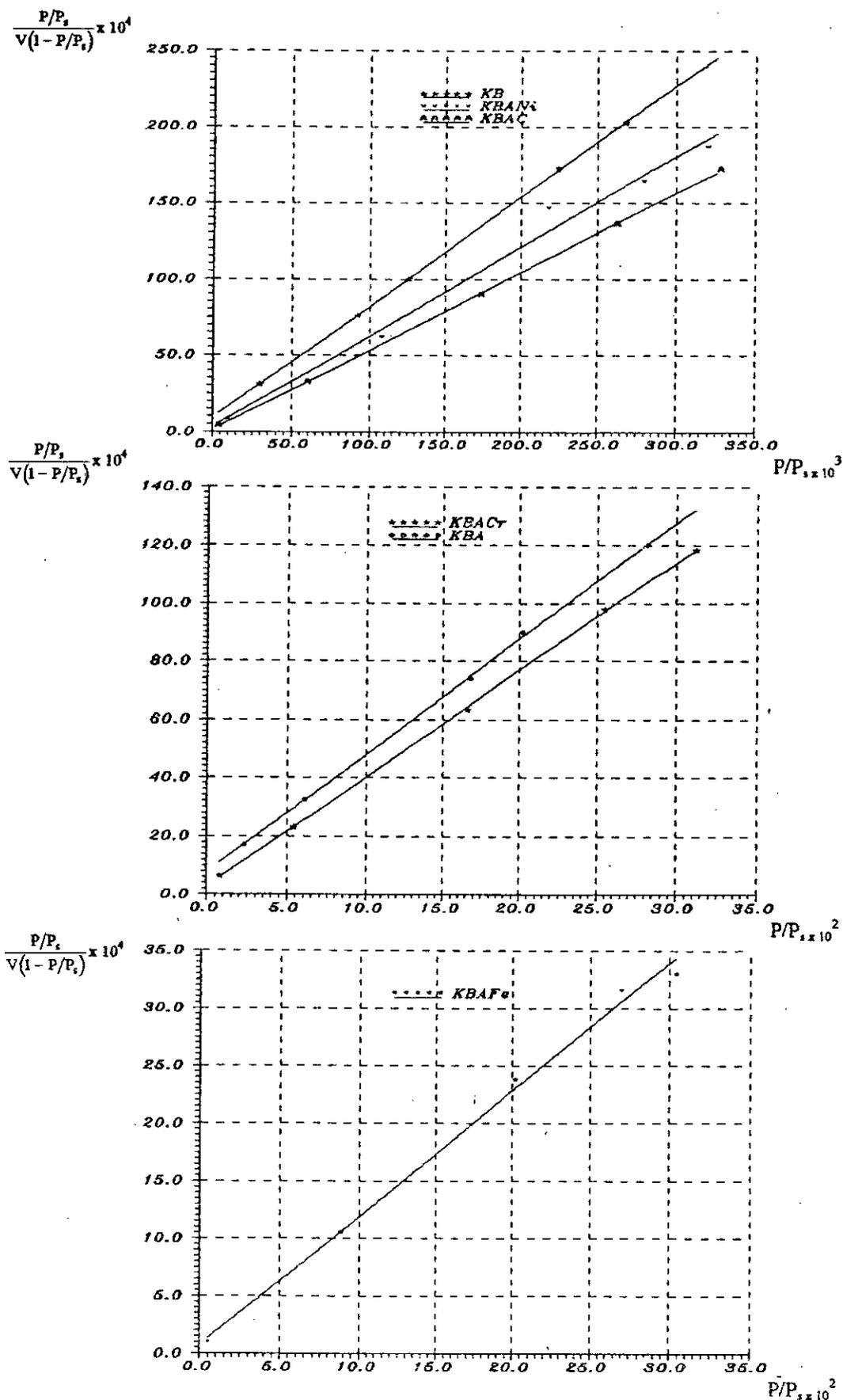


Figure II-11 : Droites B.E.T. des différents catalyseurs

**Détermination du volume microporeux :** Pour avoir une idée sur la texture du catalyseur, il peut être intéressant de connaître le volume microporeux. Pour cela, nous avons fait appel à l'équation proposée par HALSEY[49] qui nous permet d'accéder aux valeurs de l'épaisseur « t » de la couche adsorbée pour l'ensemble des catalyseurs préparés.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau II-8 : Epaisseur « t » de la couche adsorbée**

Catalyseurs	$V_{ads}$ (ml/g)	t(A°)
KB	12,55	2,76
	19,61	3,51
	21,85	3,98
	23,59	4,23
	25,26	4,39
KBAFe	71	2,64
	96	3,40
	111	3,8
	117,8	4,0
	123	4,30
KBANi	9,47	2,73
	18,83	3,24
	23,50	3,81
	26,25	4,17
	28,12	4,42
KBACr	12,59	2,71
	25,04	3,21
	31,24	3,77
	34,91	4,13
	38,22	4,36
KBA	15,61	2,78
	24,67	3,56
	27,29	3,97
	29,50	4,23
	30,23	4,41
KBAC	10,22	3,26
	13,08	3,78
	14,56	4,05
	15,63	4,23
	16,44	4,39

Le tracé des diagrammes « t » pour les différents catalyseurs élaborés est présenté sur les figures II-12,13,14

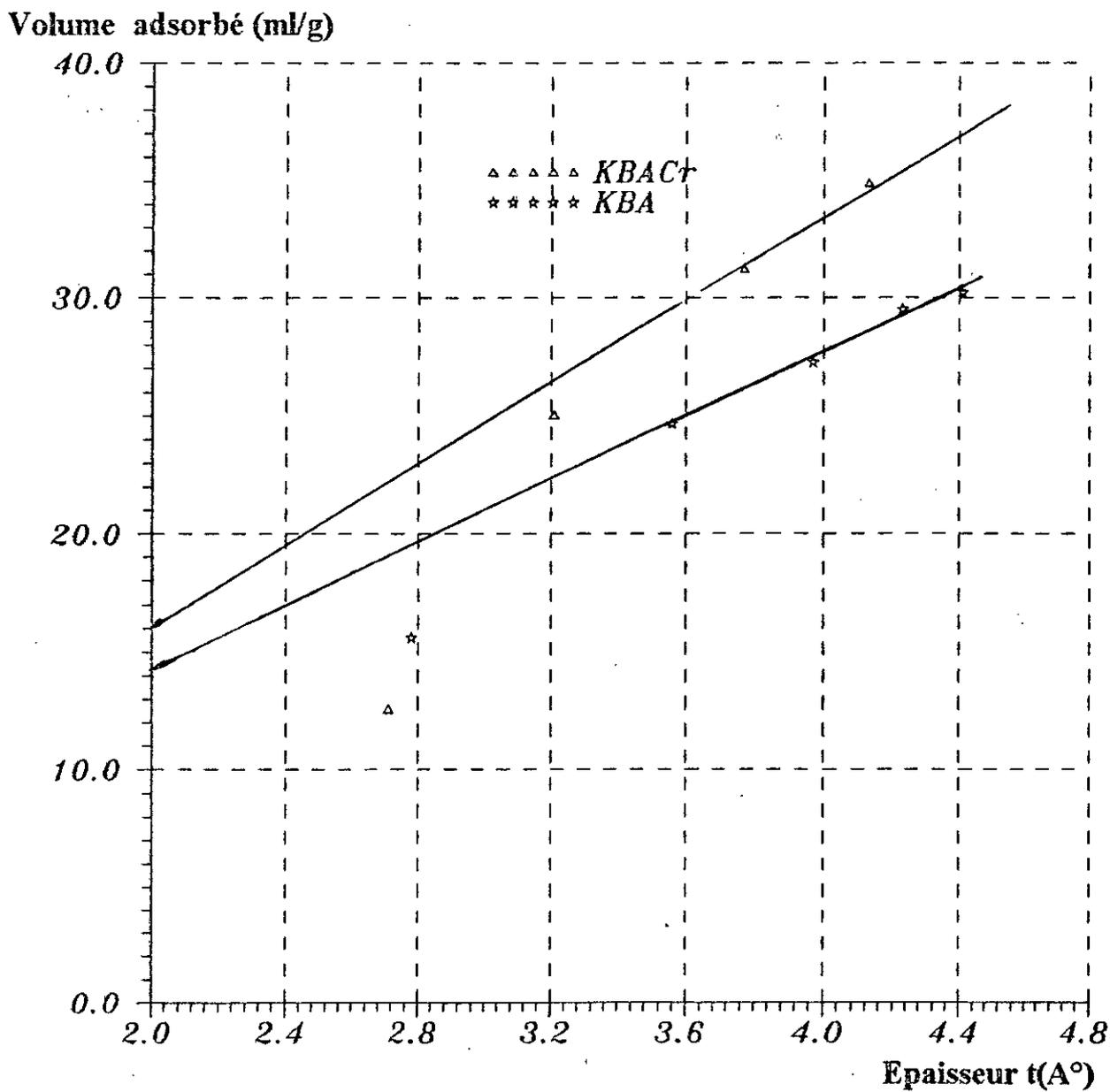


Figure II-12 : Diagramme de la méthode « t » pour les catalyseurs KBA, KBACr

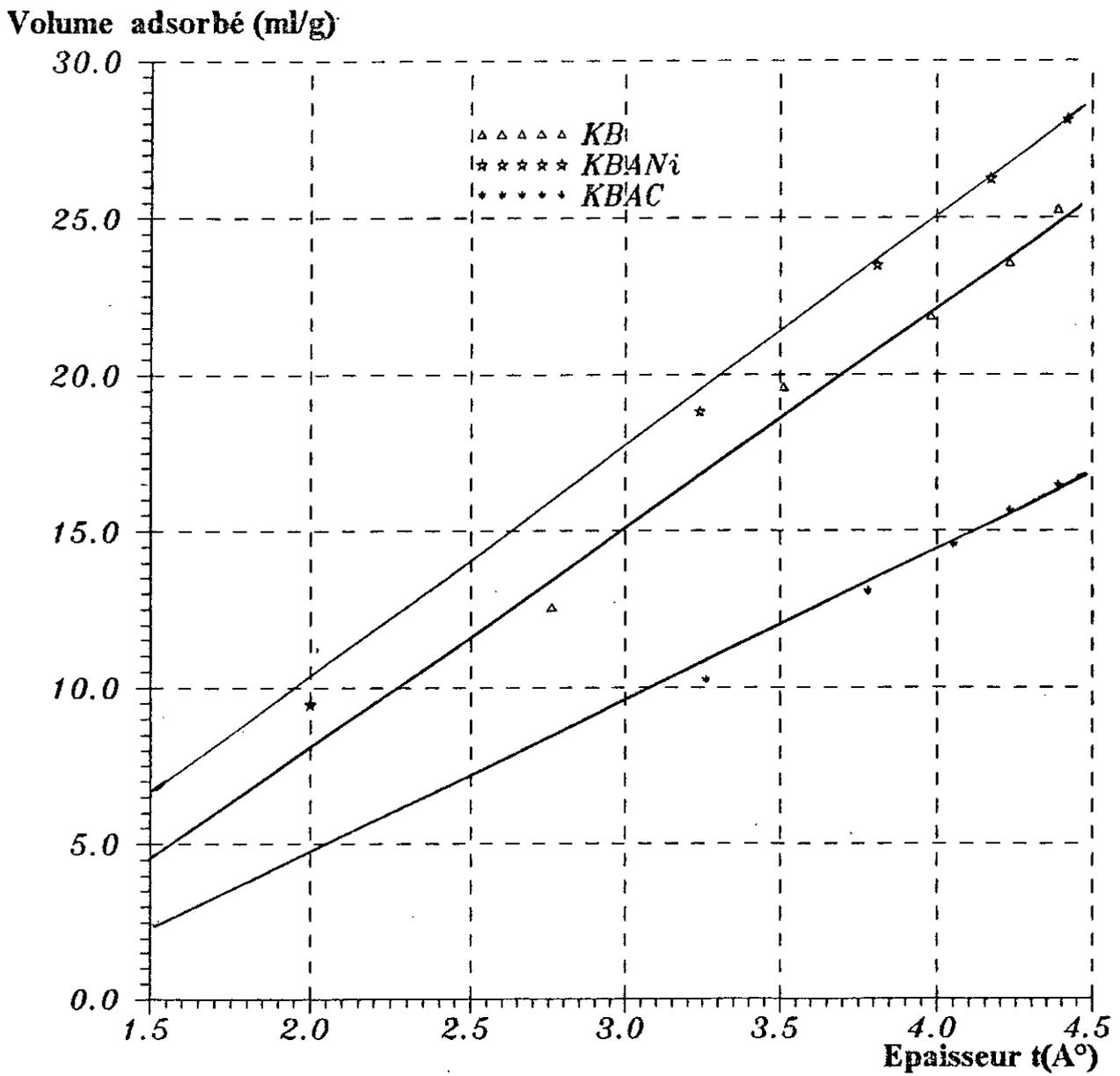


Figure II-13 : Diagramme de la méthode « t » pour les catalyseurs KB, KBANi,KBAR

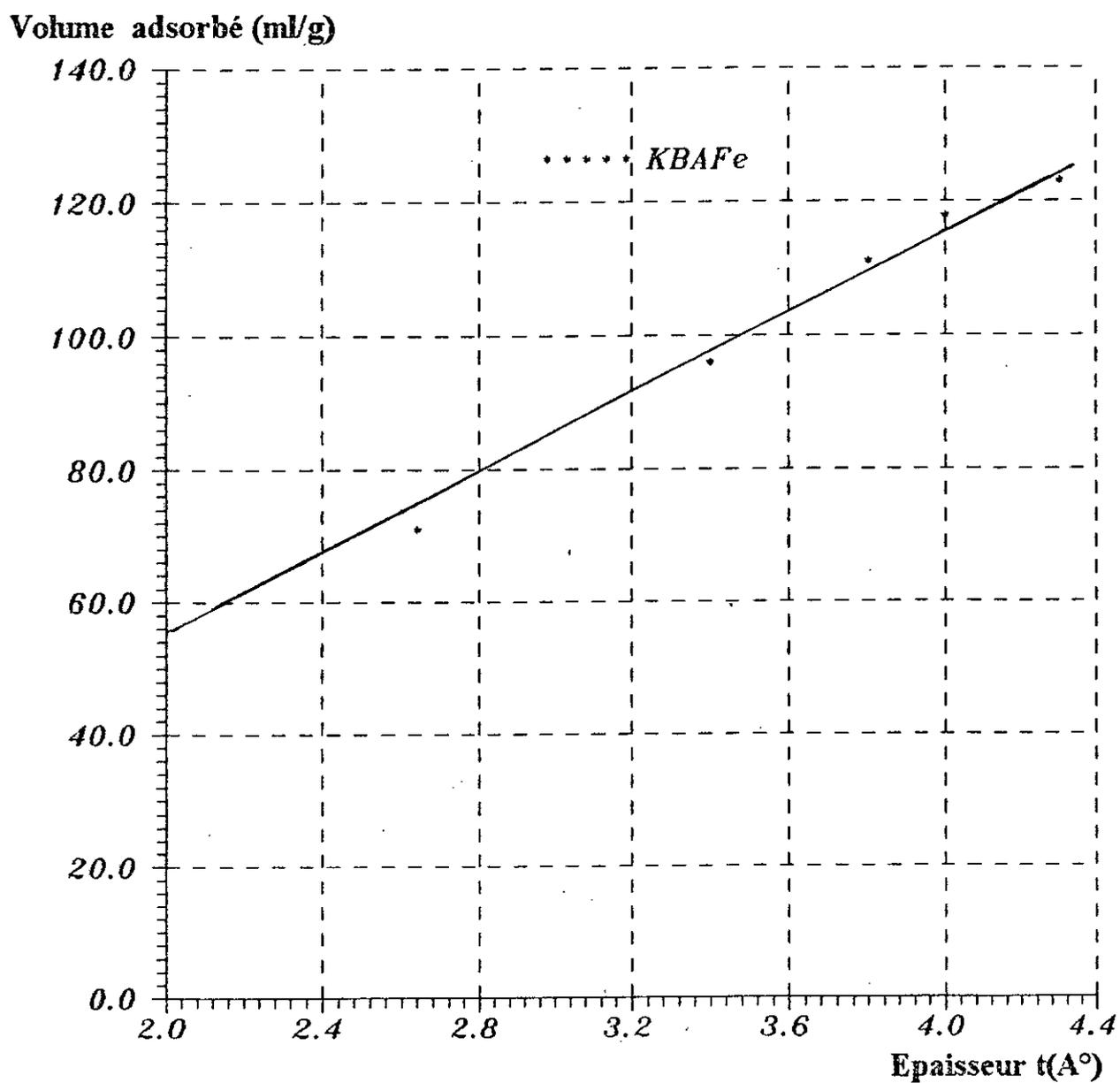


Figure II-14 : Diagramme de la méthode « t » pour les catalyseurs KBAFe

Les valeurs des volumes microporeux calculés sont résumés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II-9 : Volumes microporeux des catalyseurs préparés**

Catalyseurs	KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr	KBAC
$V_{mp} \cdot 10^2 (\text{cm}^3/\text{g})$	0,70	2,20	1,05	8,5	2,50	0,38

**Commentaire :**

Après extrapolation de la zone linéaire II, on trouve pour le catalyseur KB un volume de l'ordre de  $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  qui est très faible comparé aux autres catalyseurs. Les catalyseurs activés à l'acide et imprégnés par le fer présentent les plus grands volumes microporeux et ceci prouve que la texture du support à un rôle important dans la distribution des pores.

**II-5) Etude des catalyseurs par diffraction des RX :**

Dans le but d'identifier les constituants présents dans les catalyseurs , nous avons fait appel à la méthode de diffraction des rayons X.

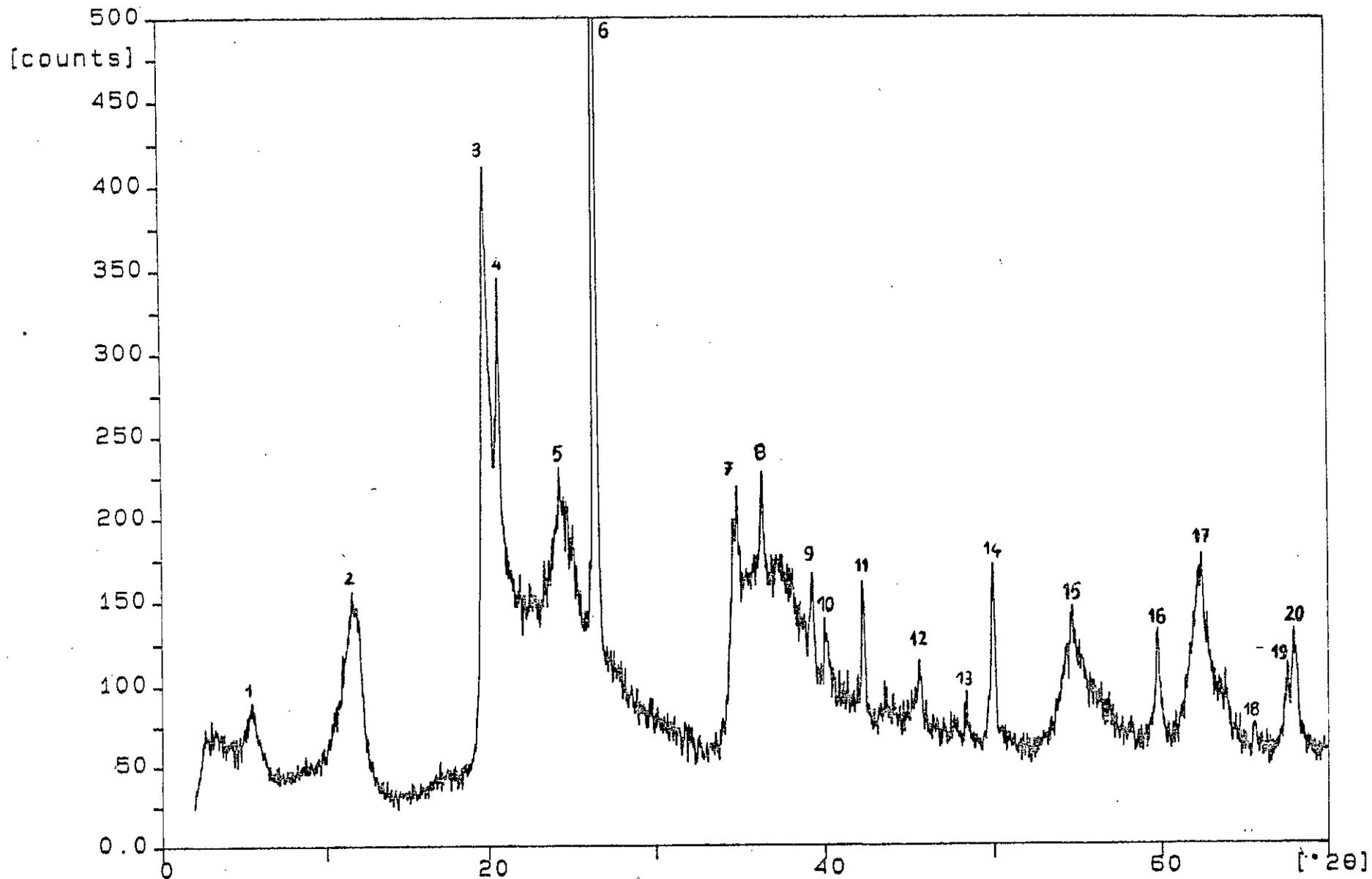
L'appareillage utilisé est un diffractomètre de poudres type PHILIPS PW 1710, le rayonnement est du type  $\text{CuK}_\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ .

Les échantillons sont contenus dans un porte échantillon situé au centre d'un goniomètre. Les diagrammes des poudres ont été enregistrés sur les échantillons après calcination, en explorant un domaine angulaire compris en 0 et 80 degrés ( $2\theta$ ).

Les spectres RX de nos catalyseurs sont donnés sur les figures II-15, II-16 et II-17.

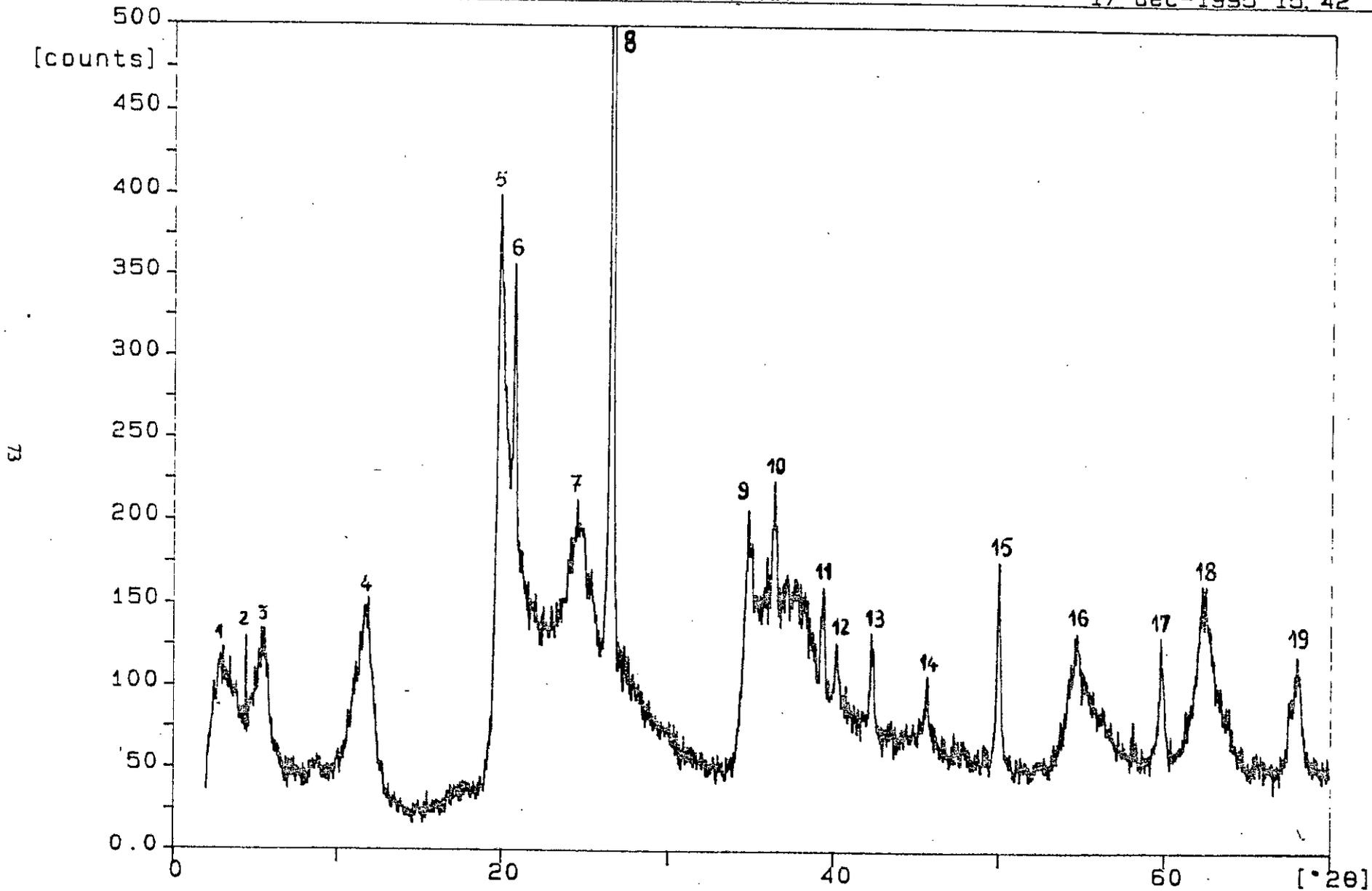
L'examen des diffractogrammes des catalyseurs préparés a conduit aux résultats suivants :

72



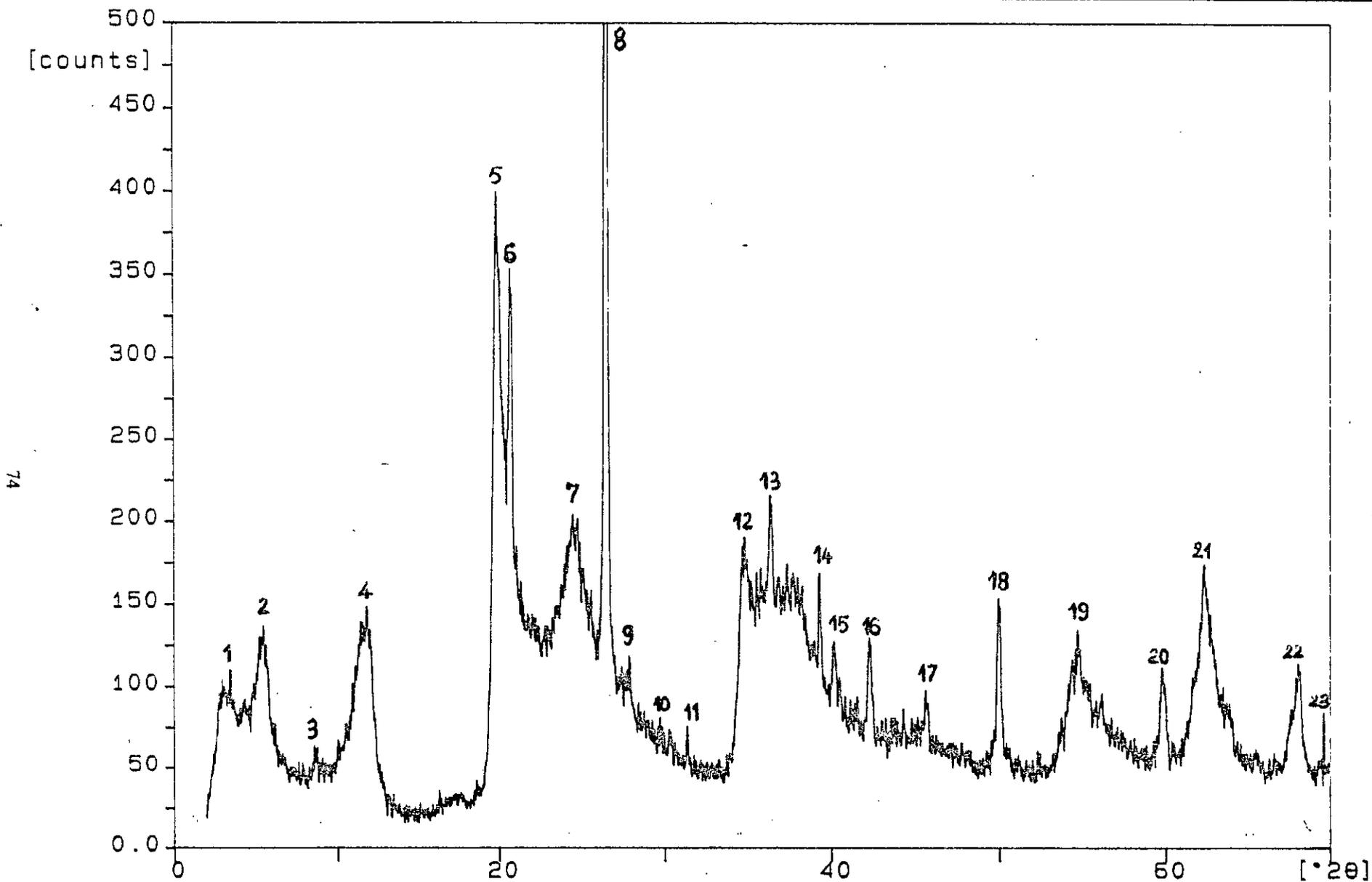
CATALYNT.SM

Figure II-15 : Diffractogramme RX du catalyseur KBANi



CATALYCR SM

Figure II-16: Diffractogramme RX du catalyseur KBACr



CATALYFE.SM

Figure II-17: Diffractogramme RX du catalyseur KBAFe

## Commentaire :

L'utilisation des rayons X, nous a permis d'identifier et de confirmer quelques composés qui sont présents en grande concentration dans nos catalyseurs ainsi que la structure cristalline de la maille en prenant en référence les fiches A.S.T.M. Les composés mis en évidence par diffraction des rayons X sont :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KAl}_2(\text{Si}_2\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$ ,  $\text{KAl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAlO}$ ,  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ...

On a retrouvé presque tous les composés donnés par l'analyse chimique. Les pics intenses représentent les composés à forte concentration particulièrement  $\text{SiO}_2$ . Tous les composés sont caractérisés par une cristallisation assez marquée. Il n'existe aucun composé amorphe[15].

Nous remarquons que les paramètres de la maille hexagonale de  $\text{SiO}_2$  présente des tolérances assez larges de tel sorte qu'on a un doublet de la famille des plans (100), (001) et (010) du composé  $\text{SiO}_2$ .

L'écart des paramètres se traduit par un élargissement des pics de diffraction, par un déplacement vers la gauche ou vers la droite des paramètres interréticulaires « d » ou par les angles de diffraction.

Cet élargissement des pics est dû principalement à une affinité microscopique des grains.

La connaissance des distances interréticulaires, des plans de diffraction et la géométrie de la maille, nous a permis également d'accéder au calcul des paramètres de la maille. Les résultats trouvés correspondent à ceux donnés par les fiches.

Les trois diffractogrammes des trois catalyseurs (figure II-15, II-16 et II-17) présentent une ressemblance et montrent qu'il s'agit bien d'alumino-silicates. Les composés à faible proportion tel que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  ne peuvent être mis en évidence par diffraction des rayons X car ils ne sont pas suffisamment cohérents ou bien il faudrait que la rotation  $\theta/2\theta$  s'effectue en plusieurs heures.

D'autres techniques expérimentales tel que la microdiffraction des électrons peut mettre en évidence la maille cristalline des composés en faible proportions.

Dans les tableaux II-10, II-11 et II-12, nous constatons un écart entre les distances interréticulaires mesurées et les distances données par les fiches A.S.T.M.

Tableau II-10 : Analyse radiocristallographique du catalyseur (KBAFe)

n°=pic	d mesurée	d théorique	Plan de diffraction	maille cristalline	composés	numéro de la fiche (A.S.T.M.)	a,b,c selon ASTM	a,b,c calculés
1	30,49	-	-	-	-	-		
2	15,75	-	-	-	-	-		
3	10,13	10,0	(001)	monoclinique	$KAl_2(Si_2AlO_{10})(OH)_2$	2-0462	a=5,2; b=9,0; c=10,01	
4	7,38	7,36	(002)	hexagonal	Mg-Fe-SiO <sub>2</sub>	22-710		
5	4,48	4,50	-	-	KAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-0878		
6	4,26	4,26	(100)	hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913, c=5,405	a=b=4,919;c=5,433
7	3,63	3,63	(112)	monoclinique	$KAl_2(Si_2AlO_{10})(OH)_2$	2-0462	a=5,2; b=9,0; c=10,01	
8	3,35	3,35	(003)/(002)	monoclinique	$KAl_2(Si_2AlO_{10})(OH)_2$	2-0462	a=5,2,b=9,0,c=10,1	
9	3,21	3,21	113	monoclinique	Mg-Al-O	10-238		
10	2,94	2,96	220	cubique	Mg-Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	17-465	a=b=c=8,397	a=b=c=8,315
11	2,84	2,82	020,220	monoclinique	Mg-Al-O	10-238		
12	2,59	2,59	301	tetragonal	Mg-Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20-660	a=b=7,956; c=11,745	a=b=7,96; c=11,99
13	2,46	2,46	-	-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-895		
14	2,29	2,28	102	hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913 c=5,405	a=b=4,919; c=5,433
15	2,24	2,24	111	hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913,c=5,405	a=b=4,919;c=5,433
16	2,13	2,13	230	orthorombique	3Al <sub>2</sub> O <sub>3,2</sub> SiO <sub>2</sub>	15-776		
17	1,99	1,99	400	tetragonal	MgO-13Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-660	a=b=7,956 c=11,745	a=b=7,96; c=11,99
18	1,82	1,82	112	hexagonal	SiO <sub>2</sub>	(5-0490)	a=b=4,913 c=5,405	a=b=4,919; c=5,433
19	1,67	1,67	202	hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913;c=5,405	a=b=4,919;c=5,433
20	1,54	1,54	411	orthorombique	3Al <sub>2</sub> O <sub>3,2</sub> SiO <sub>2</sub>	15-776		
21	1,48	1,47	-	-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-895		
22	1,37	1,37	203	hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913;c=5,405	a=b=4,919;c=5,433
23	1,35	1,35	301	tétragonal	TiO <sub>2</sub>	21-1276	a=b=4,5933;c=2,9592	

Tableau II-11: Analyse radiocristallographique du catalyseur (KBACr)

n° pic	d mesurée	d théorique	Plan de diffraction (hkl)	maille cristalline	composés	numéro de la fiche A.S.T.M.	a, b, c selon la fiche A.S.T.M.	a, b, c calculés
1	38,97	-	-	-	-	-	-	-
2	19,87	-	-	-	-	-	-	-
3	16,02	-	-	-	-	-	-	-
4	7,50	7,50	101	Tetragonal	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-394	a=b=7,943; c=23,50	-
5	4,48	4,50	-	-	KAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-0878	-	-
6	4,26	4,26	100	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913; c=5,405	a=b=4,915; c=5,430
7	3,61	3,61	115	Tetragonal	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-394	a=b=7,943; c=23,50	-
8	3,35	3,34	101	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913; c=5,405	a=b=4,915; c=5,430
9	2,57	2,57	-	-	KAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(4-0878)	-	-
10	2,49	2,48	102,006	Hexagonal	MgFeSiO <sub>2</sub>	22-710	a=b=3,075; c=14,673	-
11	2,46	2,46	-	-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-895	-	-
12	2,24	2,24	111	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913; c=5,405	a=b=4,920; c=5,427
13	2,13	2,13	230	Orthorombrique	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	15-776	-	-
14	1,99	1,99	400	Tetragonal	MgO.13Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-660	a=b=7,956 ; c=11,745	-
15	1,82	1,82	112	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913; c=5,405	a=b=4,920; c=5,427
16	1,67	1,67	202	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913; c=5,405	a=b=4,920; c=5,427
17	1,54	1,54	411	Orthorombrique	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	15-776	-	-
18	1,49	1,48	002	Tetragonal	TiO <sub>2</sub>	21-1276	a=b=4,5933; c=2,9592	-
19	1,37	1,37	203	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913; c=5,405	a=b=4,920; c=5,427

Tableau II-12 : Analyse radiocristallographique du catalyseur (KBANi)

n° pic	d mesurée	d théorique	Plan de diffraction (hkl)	maille cristalline	composés	numéro de la fiche A.S.T.M.	a,b,c selon la fiche A.S.T.M.	a,b,c calculés
1	15,96	-	-	-	-	-	--	
2	7,37	7,36	002	Hexagonal	Mg-Fe-SiO <sub>2</sub>	22-710	a=b=3,075;c=14,673	a=b=3,091;c=14,738
3	4,48	4,50	-	-	KAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-0878	-	-
4	4,29	4,26	100	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913;c=5,405	a=b=5,052; c=5,227
5	3,65	3,66	004	Hexagonal	MgFeSiO <sub>2</sub>	22-710	a=b=3,075;c=14,673	-
6	3,35	3,34	101	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913;c=5,405	a=b=5,052; c=5,227
7	2,57	2,57	-		KAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-0878	-	-
8	2,46	2,46	-		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-895	-	-
9	2,28	2,28	102	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913;c=5,405	a=b=4,931; c=5,418
10	2,24	2,23	111	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913;c=5,405	a=b=4,931; c=5,418
11	2,13	2,13	230	Orthorombique	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	15-776	-	-
12	1,98	1,99	400	Tetragonal	MgO 13Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-660	a=b=7,956;c=11,745	-
13	1,88	1,88	400	Orthorombique	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	15-776	-	-
14	1,82	1,82	112	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913;c=5,405	a=b=4,921; c=5,428
15	1,67	1,67	202	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913;c=5,405	-
16	1,54	1,53	110	Hexagonal	MgFeSiO <sub>2</sub>	22-710	a=b=3,075;c=14,673	a=b=3,091; c=14,738
17	1,48	1,47	-		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-895	--	-
18	1,42	1,41	440	Tetragonal	MgO 13Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-660	a=b=7,956;c=11,745	-
19	1,38	1,39	460	Tetragonal	MgO 13Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-660	a=b=7,956;c=11,745	-
20	1,37	1,37	203	Hexagonal	SiO <sub>2</sub>	5-0490	a=b=4,913;c=5,405	a=b=4,921; c=5,428

## **Chapitre III: CRAQUAGE CATALYTIQUE DES MOLECULES SONDES**

### **III-1) Description de l'appareillage**

L'installation que nous avons utilisé pour la mise en oeuvre des réactions catalytiques au laboratoire (figure III-1 ) comprend trois parties principales :

#### **III-1-1) La section d'alimentation :**

Composée d'un réservoir et d'une pompe doseuse. Le liquide est introduit à l'aide de la pompe doseuse, un étalonnage de celle-ci a été effectué pour chaque charge.

#### **III-1-2) La section réactionnelle :**

Elle comporte un réacteur tubulaire en acier inoxydable, son volume interne est de 93 cc et son diamètre intérieur de 0,9 cm. Le chauffage étant assuré par un four tubulaire relié à un régulateur de température et un thermocouple intégré.

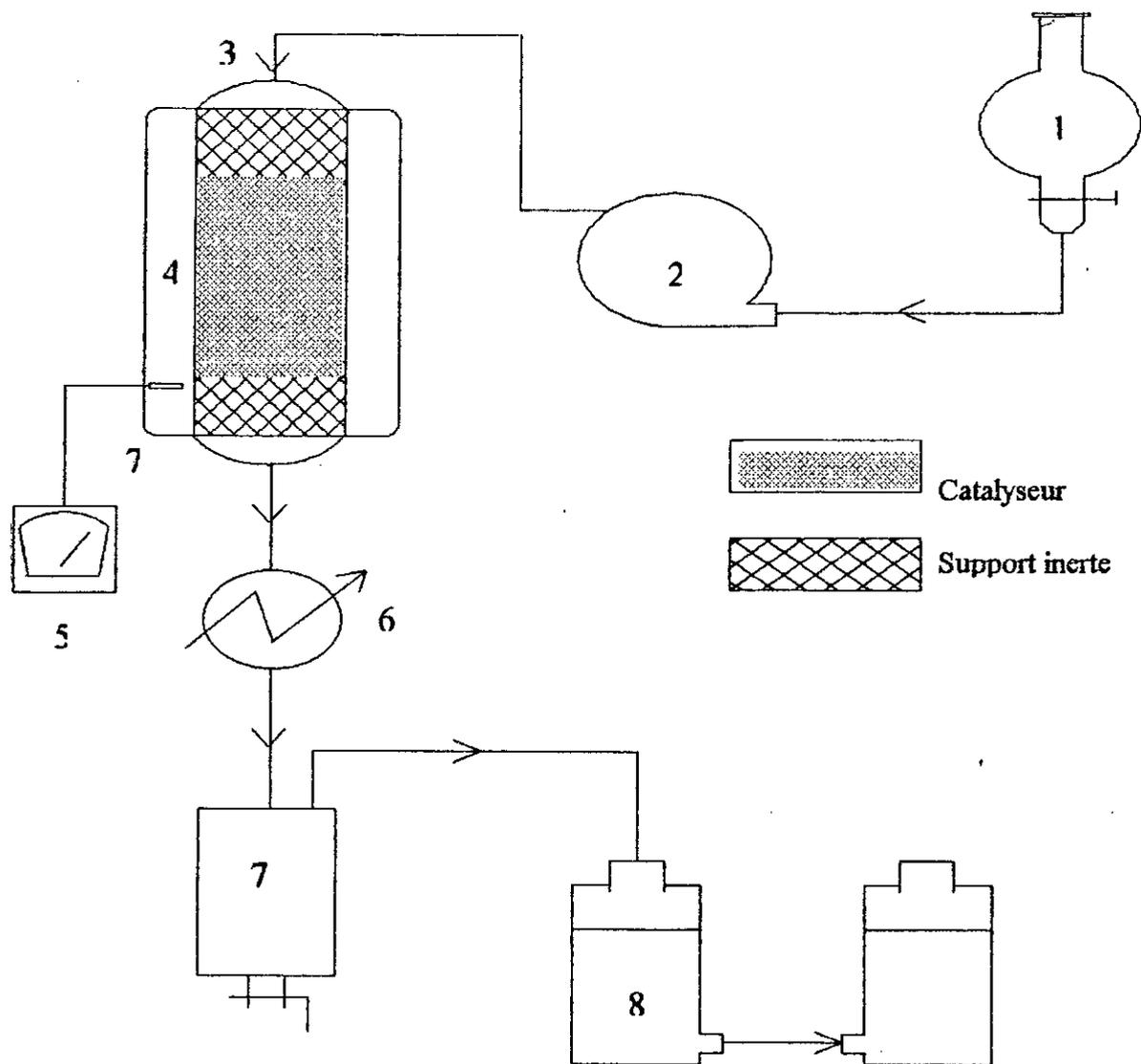
#### **III-1-3) La section de récupération :**

Prévue pour la séparation des effluents liquides et gazeux. A la sortie du réacteur, les produits de réactions sont condensés à travers un condenseur tubulaire à eau puis récupérés dans un flacon, les gaz non condensés sont piégés grâce à un système de vases communicants.

#### **III-1-4) Mode opératoire :**

Les différentes opérations sont les suivantes:

- 1) Remplir le réacteur (3) de catalyseur et de support inerte, le fermer et le placer ensuite dans le four (4).
- 2) Raccorder le réacteur au réfrigérant (6) par le bas, et par le haut au refoulement de la pompe (2).
- 3) Raccorder ensuite le flacon de récupération des produits liquides (7) au réfrigérant (6).
- 4) Mettre le four (4) en marche et régler la température désirée, puis mettre le réfrigérant en marche.
- 5) Régler la pompe pour l'obtention du débit désiré.
- 6) Dès que la température désirée est atteinte et stabilisée, relier le système de vases communicants (8) au flacon de récupération (7).
- 7) Mettre la pompe (2) en marche .
- 8) Au cours de l'expérience, régler le niveau d'eau dans les vases (8) pour



1 Récipient d'alimentation  
 2 Pompe doseuse  
 3 Réacteur  
 4 Four tubulaire

5 Affichage de température  
 6 Réfrigérant  
 7 Recette des produits liquides  
 8 Recette des produits gazeux

**Figure III-1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la réaction du cracking catalytique**

travailler à pression atmosphérique.

- 9) Dès que le temps de réaction est écoulé, arrêter la pompe.
- 10) Débrancher le four.
- 11) Arrêter le réfrigérant quelques minutes après.
- 12) Noter le volume de liquide et de gaz.
- 13) Attendre que le réacteur se refroidit pour le démonter et le vider.
- 14) Déduire la masse du coke.

### III-1-5) Remplissage du réacteur :

Pour assurer un bon transfert de chaleur et de matière à l'intérieur du réacteur, le catalyseur est mélangé avec de la brique réfractaire qui joue le rôle du support inerte. L'ensemble est placé dans le réacteur de la façon suivante : (figure III-2 ).

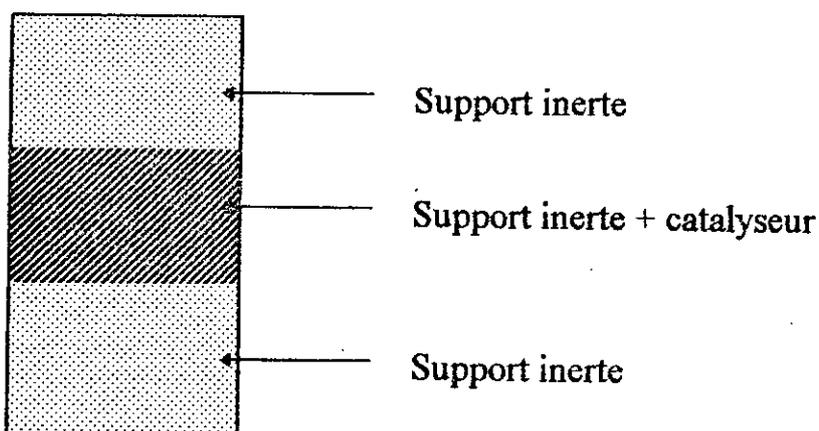


Figure III-2 : Remplissage du réacteur

### III-1-6) Conditions opératoires

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

- Température : 500°C;
- Vitesse spatiale VVH = 1 h<sup>-1</sup>;
- Volume du lit catalytique : 20 cc.

Ces conditions ont été inspirées de la bibliographie et des travaux précédents réalisés dans le laboratoire de valorisation des énergies fossiles [11] [52][68].

### III-2) Cracking des molécules sondes :

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

Dans le but de voir l'effet des catalyseurs préparés sur la transformation (cracking) des hydrocarbures, nous avons opté pour trois molécules sondes représentatives de ces trois familles : le n-dodécane, le cumène et la décaline. (leur intervalle de température étant supérieur à 100 °c).

Les caractéristiques physico-chimiques des trois molécules sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau III-1: Propriétés physico-chimiques des molécules sondes**

Hydrocarbure	MM(g)	T <sub>eb</sub> (°c)	d	n	PA(°c)	Pureté(%)
n-dodécane	170,00	216,3	0,748	1,4132	81	98
Décaline	148,00	186	0,87	1,4753	65	98
Cumène	120,20	150	0,862	1,4091	20	99

Pour comparer les capacités sorptionnelles des différents catalyseurs nous avons été amené à évaluer le taux de conversion pour chaque charge.

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 :

$$T_{\text{conv}} = C_0 - C_f$$

ou C<sub>0</sub> : % massique initial de l'hydrocarbure introduit;

C<sub>f</sub> : % massique final du produit n'ayant pas réagi.

### III-2-1) Craquage du n-dodécane

#### Tests catalytiques :

Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite précédemment aux conditions opératoires retenues (T= 500°C et WH = 1 h<sup>-1</sup>), en utilisant les différents catalyseurs élaborés. Le volume de la charge introduite est de 20 cc. Les résultats des tests de cracking sont rapportés dans le tableau suivant :

**Tableau III-2 : Résultats du cracking du n-dodécane**

catalyseurs	R <sub>L</sub>	R <sub>G</sub>	R <sub>C</sub>	d <sub>G</sub>	d <sub>L</sub>	n <sup>20</sup>	PA(°c)	%poids pertes	%final	conv
KB	64.90	19.78	3.80	1.345	0.7468	1.4253	76	11.52	43.05	56.95
KBA	66.68	26.97	4.13	\	0.7389	1.4308	72	2.22	20.45	79.55
KBANi	65.04	19.78	1.88	\	0.7485	1.4341	77	13.30	39.31	60.70
KBAFe	70.12	17.08	2.10	\	0.7493	1.4293	75	10.70	49.73	50.30
KBACr	69.98	24.27	3.70	\	0.7478	1.4286	78	2.05	30.30	69.70

où :

$$R_L : \text{rendement massique en liquide} = \frac{\text{masse du liquide en gramme}}{\text{masse de la charge en gramme}} \times 100$$

$R_G$  : rendement massique en gaz ;

$R_C$  : rendement massique en coke ;

$d_G$  : densité des gaz ;

$d_L$  : densité de la recette liquide .

- La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit sont données dans le tableau suivant :

**Tableau III-3 : Composition et nature chimique**

Catalyseur	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	%O	%P
KB	-	27.36	7.90	9.44	6.08	3.51	2.76	43.05	0.20	7.53	92.47
KBA	1.17	28.32	1.65	3.34	25.40	9.33	10.33	20.45	-	7.60	92.40
KBANi	0.82	18.53	1.83	5.25	24.05	5.98	4.4	39.31	-	4.07	95.93
KBAFe	6.23	14.86	0.38	4.24	17.81	2.41	1.64	49.73	1.36	6.41	93.60
KBACr	-	12.22	4.91	9.14	33.92	7.39	1.43	30.30	0.22	14.94	85.06

où : %O : pourcentage en oléfine ; %P : pourcentage en paraffines

#### Commentaire :

D'après les résultats, nous remarquons que du point de vue conversion, les catalyseurs KBA et KBACr sont les meilleures et aussi sélectifs (% oléfines élevés) cependant ces derniers produisent beaucoup de gaz et de coke.(figures III-3,III-4 et III-5).

D'autre part, on note un meilleur rendement en liquide pour les catalyseurs KBAFe et KBACr. Ce dernier donne un pourcentage important en oléfines.

Connaissant les composition en C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> et C<sub>11</sub> , on peut avoir une idée sur les gaz probablement formés comme le montre le tableau ci-dessous :

**Tableau III-4 : Quantité de gaz formée pour chaque catalyseur**

Gaz probables Catalyseurs	butane	propane	éthane	méthane
KB	1	2	3	4
KBA	4	1	3	2
KBANi	3	1	2	4
KBAFe	2	1	3	4
KBACr	2	1	3	4

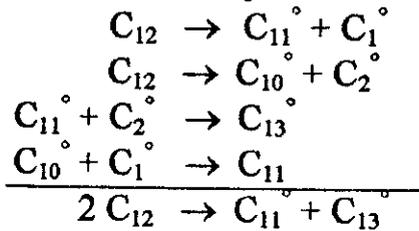
**Remarque :** Les indices (1), (2), (3) , (4) montrent les quantités des gaz dans l'ordre.

Mis à part le catalyseur KB(non traité) les quatre autres catalyseurs donnent toujours des quantités importantes de C<sub>3</sub> (propène, propane), donc

l'acidité favorise la coupure en C<sub>9</sub>, les deux catalyseurs KBACr/KBAFe donnent globalement les mêmes gaz avec des quantités croissantes dans le même sens C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>. Le catalyseur à l'acide favorise plutôt les quantités dans l'ordre C<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub> par contre le KBANi donne une proportion dans l'ordre C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>1</sub>. Ces résultats nous permettent de proposer le mécanisme suivant :



Enfin l'existence de C<sub>13</sub> ne serait pas impossible si on envisage deux radicaux libres de la forme



**Choix des catalyseurs les plus performants :** Pour pouvoir classer les catalyseurs par ordre d'efficacité, nous avons tenu compte des quatre paramètres qui sont : la conversion, le % en oléfines, la surface spécifique et l'acidité. Les deux premiers paramètres sont en rapport direct avec la qualité de l'essence par compte les deux derniers tiennent compte des capacités sorptionnelles du catalyseur. Cette classification est possible, si nous supposons que chaque paramètre contribue avec le même poids.

A) En considérant tous les paramètres, nous aurons le tableau suivant :

**Tableau III-5: Classement des catalyseurs**

Position Paramètres	1	2	3	4	5
Conversion	KBA	KBACr	KBANi	KB	KBAFe
% en oléfines	KBACr	KBA	KB	KBAFe	KBANi
surfaces spécifiques	KBAFe	KBACr	KBA	KBANi	KB
Acidité	KBA	KBAFe	KBANi	KBACr	KB
Résultat	KBA	KBACr	KBAFe	KBANi	KB

Le catalyseur KBA semble donc au vu de ces tests être le meilleur des catalyseurs pour les paraffines.

B) En considérant les deux premières paramètres, on aura le tableau suivant :

**Tableau III-6 : Classement des catalyseurs**

Position Paramètres	1	2	3	4	5
Conversion	KBA	KBACr	KBANi	KB	KBAFe
% oléfines	KBACr	KBA	KB	KBAFe	KBANi
Résultat	KBACr/KBA	-	KB	KBANi	KBAFe

Dans ce cas, nous constatons que les catalyseurs KBACr et KBA sont les meilleurs.

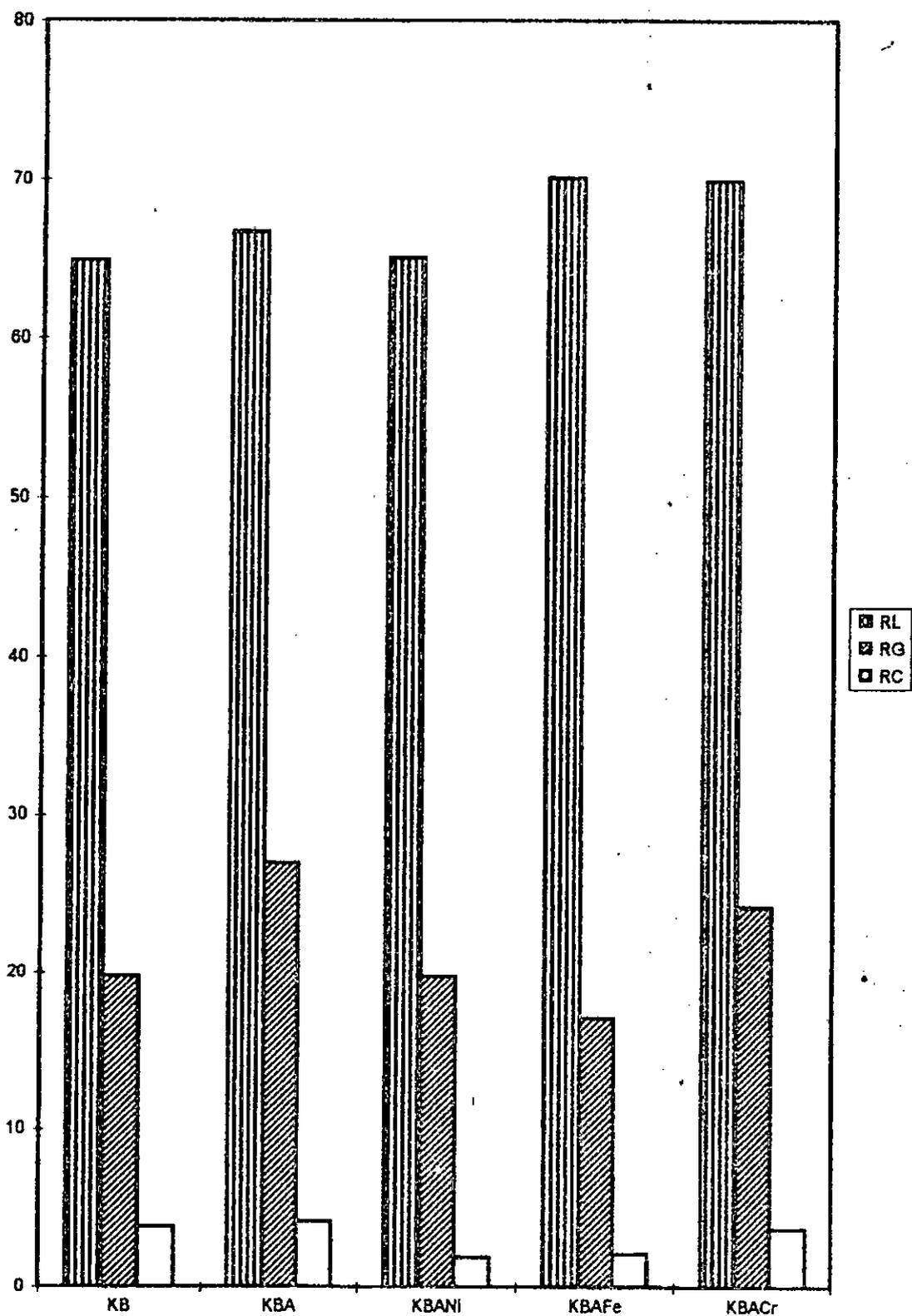


Figure III- 3 : Rendements en gaz, liquide et coke pour chaque catalyseur

CONVERSION

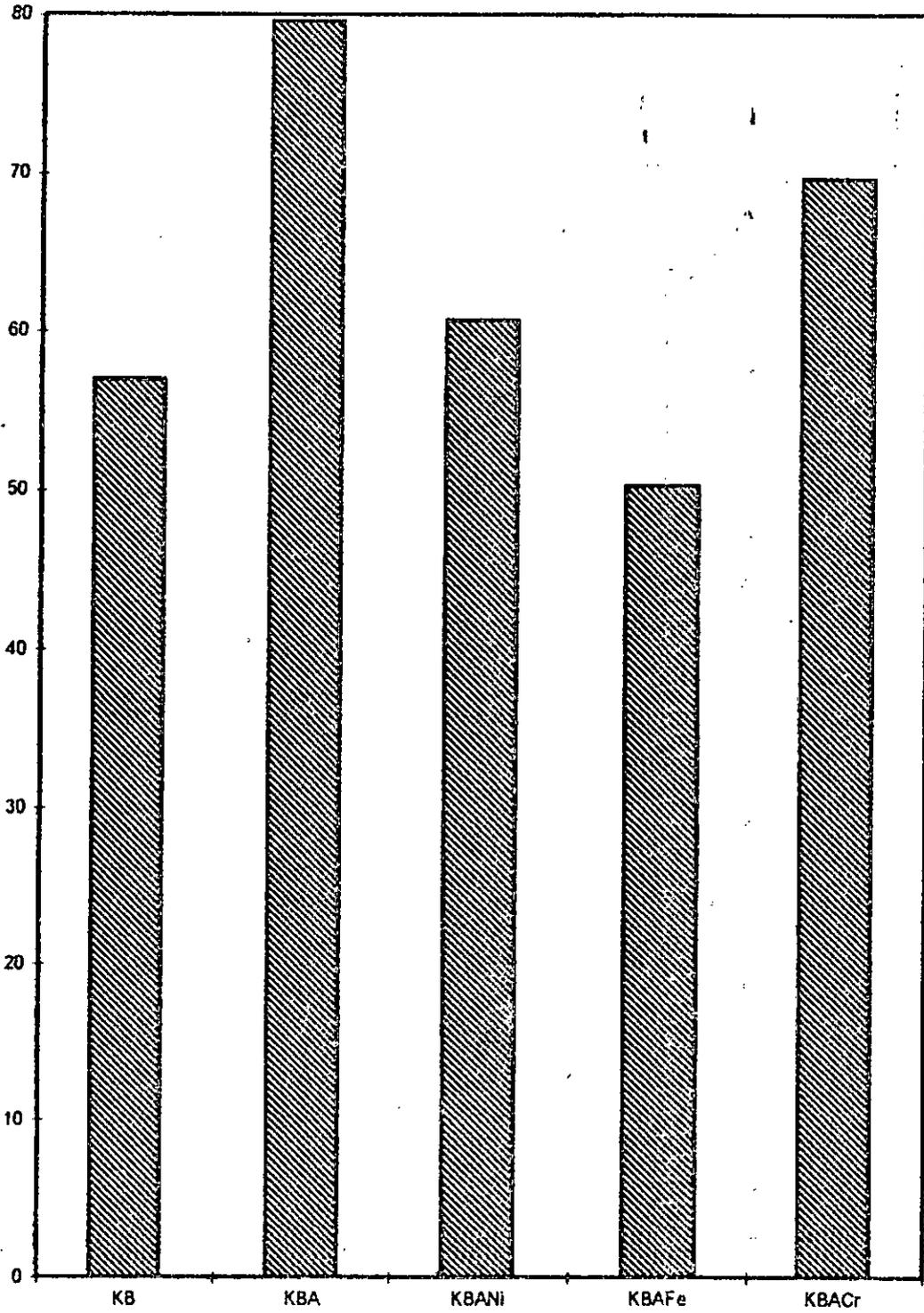


Figure III-4 : Conversion obtenue pour chaque catalyseur.

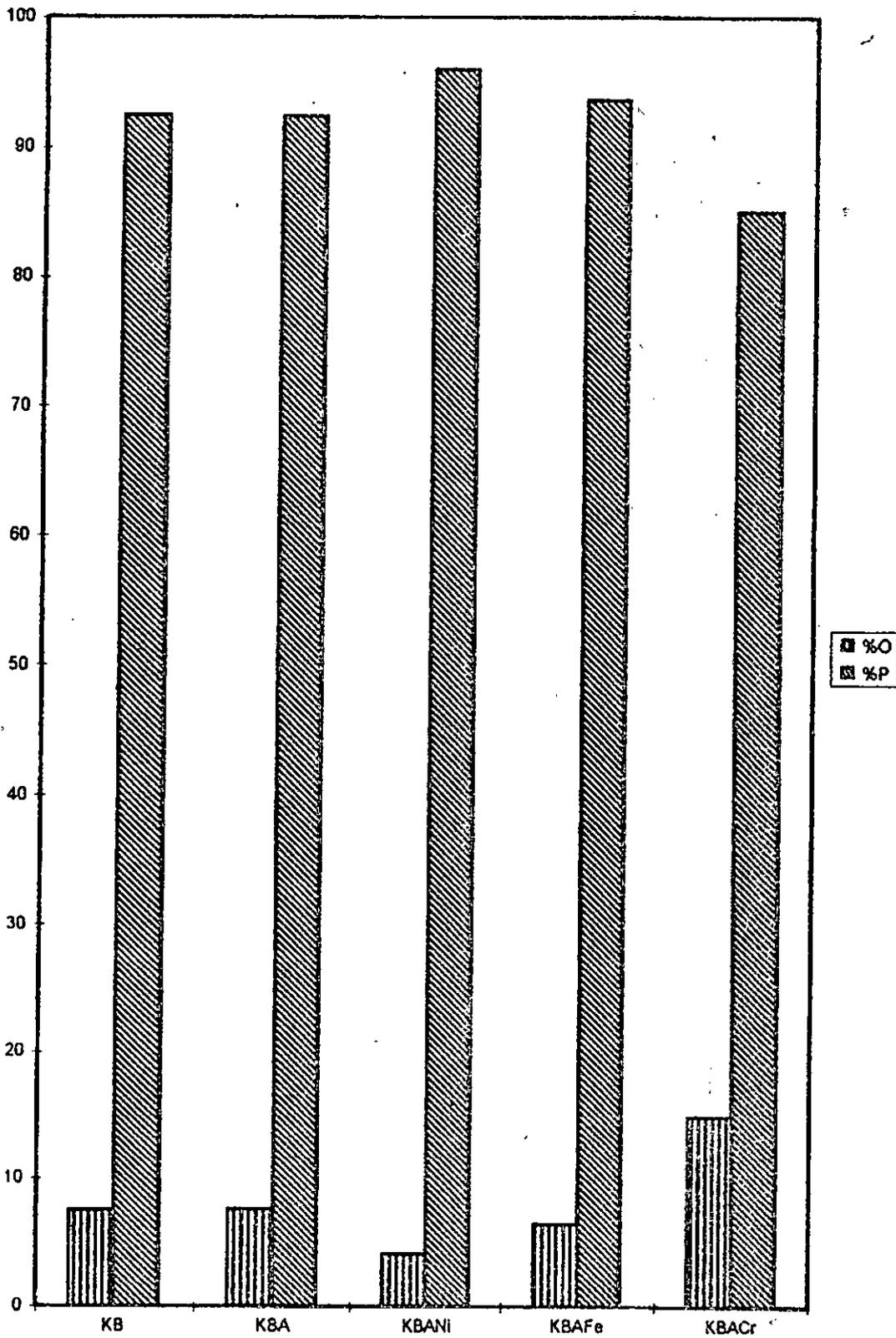


Figure III-5 : Rendements en oléfines et paraffines.

### III-2-2) Cracking de la décaline :

Une charge de 20 cc de décaline, de pureté 98% et de densité 0,885 est craquée dans l'installation décrite précédemment dans les mêmes conditions opératoires que le dodécane en utilisant les différents catalyseurs.

**Tableau III-7 : Résultats des tests catalytiques :**

Catalyseurs	R <sub>L</sub>	R <sub>G</sub>	R <sub>C</sub>	d <sub>liq</sub>	% pertes	% final	conversion
KB	44.91	37.97	15.80	0.883	1.30	14.5	83.5
KBA	36.10	36.50	23.67	0.761	3.73	26.7	71.3
KBANi	24.80	67.23	5.93	0.878	2.03	8.7	89.3
KBAFe	11.86	61.19	24.97	0.759	2.65	3.2	94.8
KBACr	75.25	16.33	6.10	0.888	2.32	12.7	85.3

- La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit, sont donnés dans le tableau suivant:

**Tableau III-8: composition et nature chimique du produit**

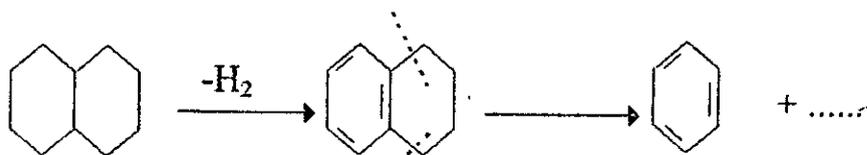
catal	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	O	P	N	A	O+A
KB	25.04	3.33	17.47	4.07	16.80	16.84	3.04	10.37	17.52	21.77	18.37	40.76	58.60
KBA	18.17	1.49	21.42	4.07	28.40	23.85	-	-	22.00	5.27	27.64	44.51	66.51
KBANi	59.35	-	22.97	1.81	8.73	2.53	-	4.07	21.84	4.65	8.73	64.22	86.10
KBAFe	51.08	0.39	39.04	3.48	4.71	0.39	-	-	36.31	1.35	3.38	58.05	94.40
KBACr	3.97	7.52	0.46	1.61	30.97	31.97	0.53	15.70	2.27	11.78	13.72	65.86	68.10

#### Commentaire :

- Le calcul de la conversion a montré la plus grande capacité des catalyseurs imprégnés aux sels de métaux à transformer la décaline, ainsi la conversion est presque totale avec le catalyseur KBAFe, ceci est probablement dû à une adsorption plus aisée de cette dernière (figure III-6).

La figure III-7 a montré que les plus grands rendements en gaz sont obtenus à partir des catalyseurs KBAFe et KBANi et les plus grands taux en liquide à partir des catalyseurs KB et KBACr, on peut noter aussi que les catalyseurs KB, KBA et KBAFe donnent des % en coke très importants.

- Le craquage de la décaline donne des C<sub>6</sub> à tendance aromatique et des C<sub>8</sub> à tendance oléfinique dans des proportions importantes pour tous les catalyseurs, ainsi en identifiant les produits, on a constaté que les constituants majoritaires sont : le benzène, le diméthyl 2,4 hexène, ce qui nous suggère le mécanisme suivant :



Les rendements en oléfiniques et en aromatiques sont représentés sur la figure III-8 ou nous pouvons remarquer que les meilleurs rendements sont fournis par les catalyseurs KBANi et KBAFe.

**Classement des catalyseurs :**

Pour classer les catalyseurs, on refait le même calcul que celui du dodécane

**A) En considérant quatre paramètres :**

**Tableau III-9 : Classement des catalyseurs**

Position	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Paramètres					
surface spécifique	KBAFe	KBACr	KBA	KBANi	KB
Acidité	KBA	KBAFe	KBANi	KBACr	KB
Conversion	KBAFe	KBANi	KBACr	KB	KBA
%(O+A)	KBAFe	KBANi	KBACr	KBA	KB
Résultat	KBAFe	KBANi	KBACr	KBA	KB

Les catalyseurs au fer et au nickel semblent les meilleurs

**B) En considérant deux paramètres :**

**Tableau III-10 : Classement des catalyseurs**

Position	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Paramètres					
Conversion	KBAFe	KBANi	KBACr	KB	KBA
%(O+A)	KBAFe	KBANi	KBACr	KBA	KB
Résultat	KBAFe	KBANi	KBACr	KB/KBA	-

En considérant deux paramètres (conversion et %(O+A)), on retrouve le même résultat que précédemment.

CONVERSION

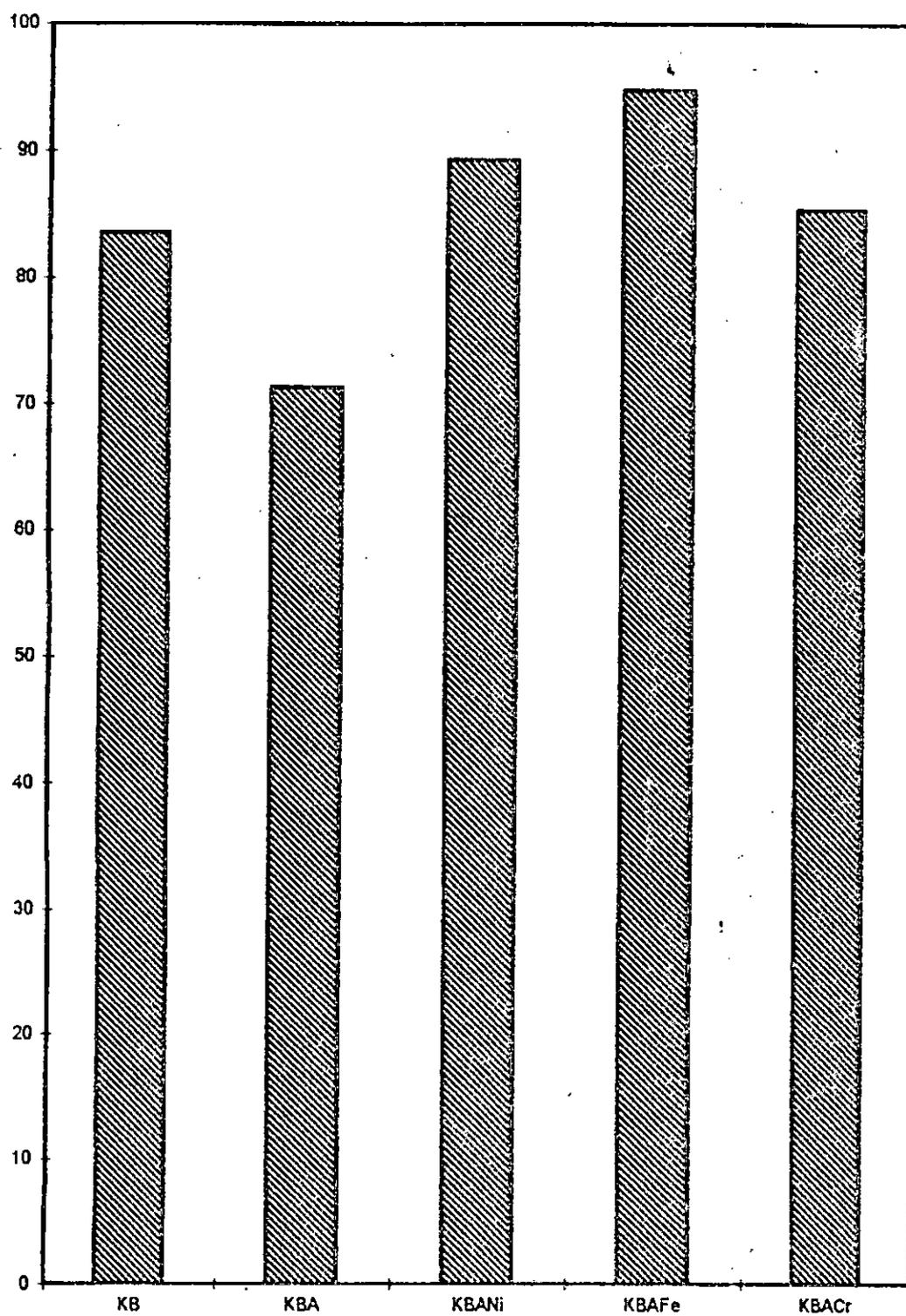


Figure III-6 : conversion de chaque catalyseur

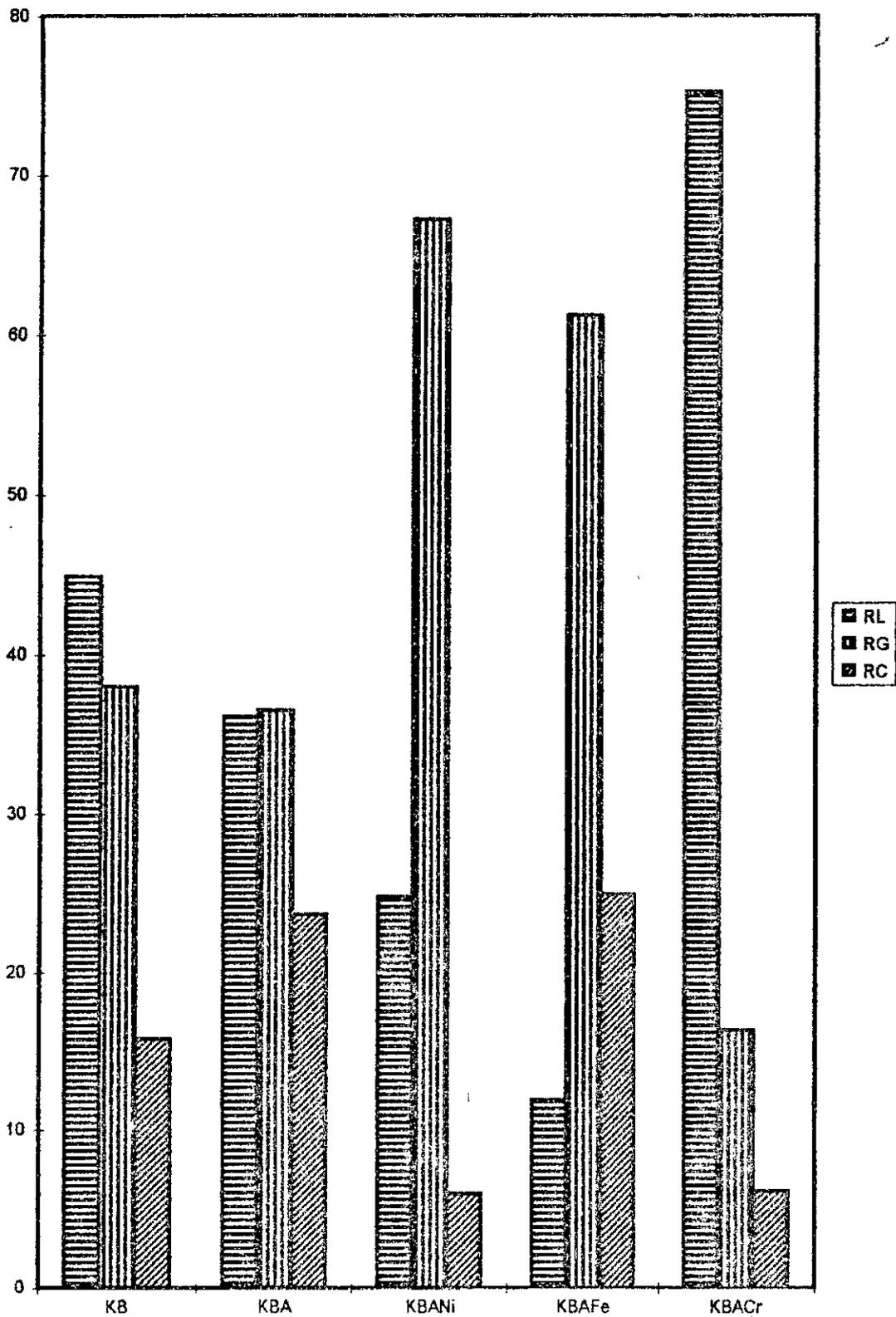
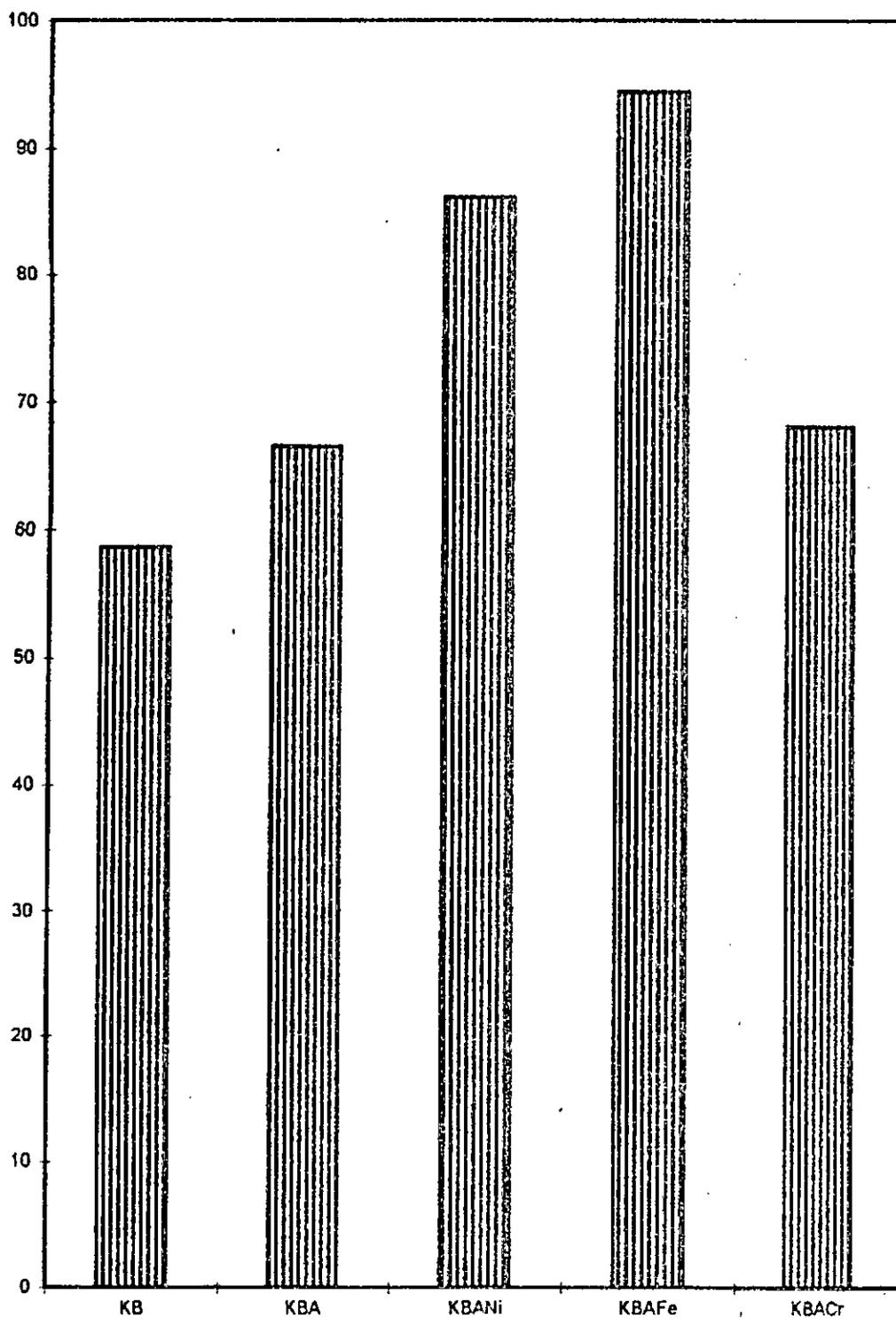


Figure III-7 : Rendements en gaz liquide et coke

% O+A



**Figure III-8 : Rendement en oléfines et aromatiques des différents catalyseurs**

### III-2-3) Craquage du cumène :

Une charge de 20 cc de cumène de pureté 99% et de densité 0.862 est craquée dans les mêmes conditions opératoires que précédemment en utilisant les différents catalyseurs.

Les résultats des tests sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau III-11: Résultats des tests catalytiques**

Catalyseurs	R <sub>L</sub>	R <sub>G</sub>	R <sub>C</sub>	d <sub>Liq</sub>	%pertes	%final en cumène	conversion
KB	70.3	15.21	3.10	0.8661	11.30	19.51	80.49
KBA	71.30	12.48	4.51	0.8784	11.68	17.42	82.58
KBANi	68.83	17.16	5.20	0.8791	8.80	17.10	82.90
KBAFe	63.72	22.62	6.17	0.8789	7.48	20.68	79.32
KBACr	74.20	9.75	4.15	0.8821	11.90	17.37	82.63

- La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit, sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau III-12 : composition et nature chimique du produit**

Catalyseur	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	A	P	O
KB	-	1.22	47.81	1.20	21.79	18.95	0.86	8.17	92.18	6.62	1.20
KBA	0.25	20.30	30.40	2.25	19.65	25.00	0.51	1.64	71.22	25.98	2.80
KBANi	0.75	37.50	22.67	0.80	17.17	19.33	1.02	0.22	84.36	12.15	3.49
KBAFe	-	41.21	34.07	0.20	9.45	11.50	1.10	2.47	86.44	11.25	2.31
KBACr	-	55.12	23.31	0.10	3.71	2.68	0.97	4.11	78.89	16.46	4.65

#### Commentaires :

- Du point de vue conversion, nous constatons que les catalyseurs imprégnés au chrome et au nickel favorisent la transformation du cumène (figure III-9).
- Le catalyseur(KBACr) présente un faible rendement en gaz et un meilleur rendement en liquide. Le plus grand taux en coke est observé pour les catalyseurs (KBAFe) et (KBANi) (figure III-10).
- nous constatons que la densité des différents produits de cracking a augmenté par rapport à celle de la charge, ce qui n'était pas prévisible pour un craquage catalytique, mais parfaitement justifiable, en effet lors de l'identification des produits , on a trouvé des aromatiques en C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> , C<sub>9</sub> et C<sub>10</sub> comme le benzène et le toluène dont la densité est supérieure à celle de l'hydrocarbure (cumène).
- Le tableau III-12 donne le plus grand pourcentage en oléfine pour le catalyseur à base de chrome (KBACr).

D'après les résultats, les fortes proportions en benzène sont observés pour les catalyseurs KBAFe et KBACr, ce qui laisse supposer la réaction de désalkylation suivante.

CONVERSION

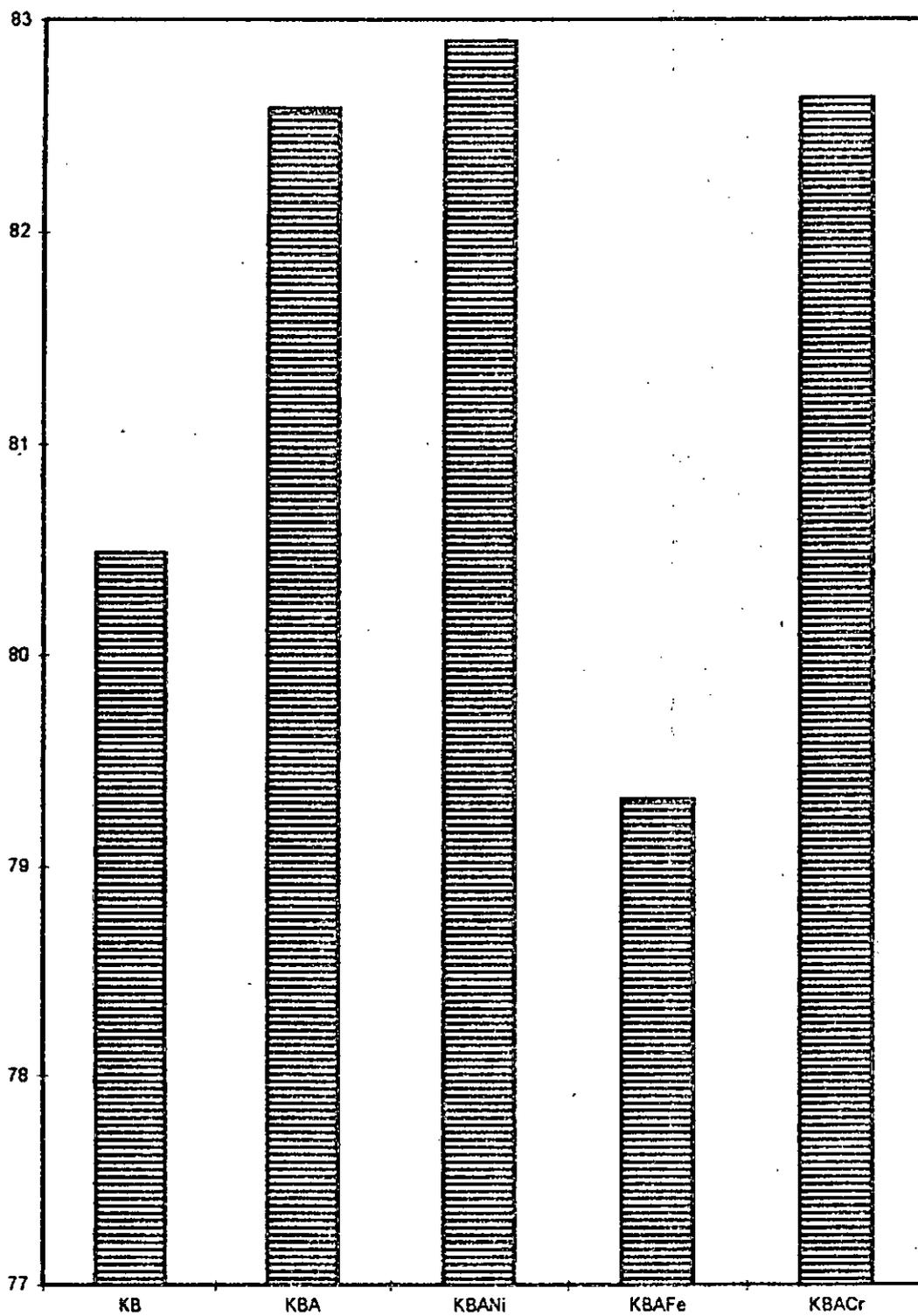
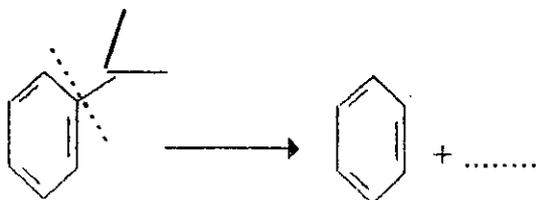


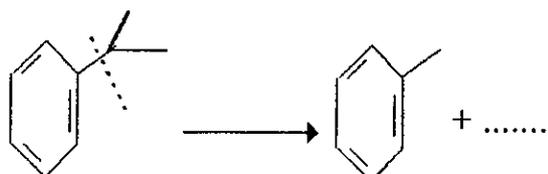
Figure III-9 : Conversion des différents catalyseurs -



Figure III-10 : Présentation des différents rendements



- Tous les catalyseurs donnent des quantités en toluène moins importante que le benzène, l'apparition du toluène peut s'expliquer par le mécanisme suivant :



- Les pourcentages en oléfines sont représentés par la figure III-11 :

### Classement des catalyseurs

A) En considérant quatre paramètres :

Tableau III-13 : Classement des catalyseurs

Position	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Paramètres					
surface spécifique	KBAFe	KBACr	KBA	KBANi	KB
Acidité	KBA	KBAFe	KBANi	KBACr	KB
Conversion	KBANi	KBACr	KBA	KB	KBFe
%(O+A)	KBACr	KBANi	KBAFe	KBA	KB
Résultat	KBACr	KBANi	KBA/KBAFe	-	KB

D'après ces résultats , on constate que le catalyseur KBACr est le meilleur.

B) En considérant deux paramètres :

Tableau III-14 : classement des catalyseurs

Position	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Paramètres					
Conversion	KBANi	KBACr	KBA	KB	KBAFe
%(O+A)	KBACr	KBANi	KBAFe	KBA	KB
Résultat	KBACr/KBANi		KBA	KBAFe	KB

Dans ce cas les catalyseurs KBACr et KBANi sont les plus performants :

Pourcentages en oléfines

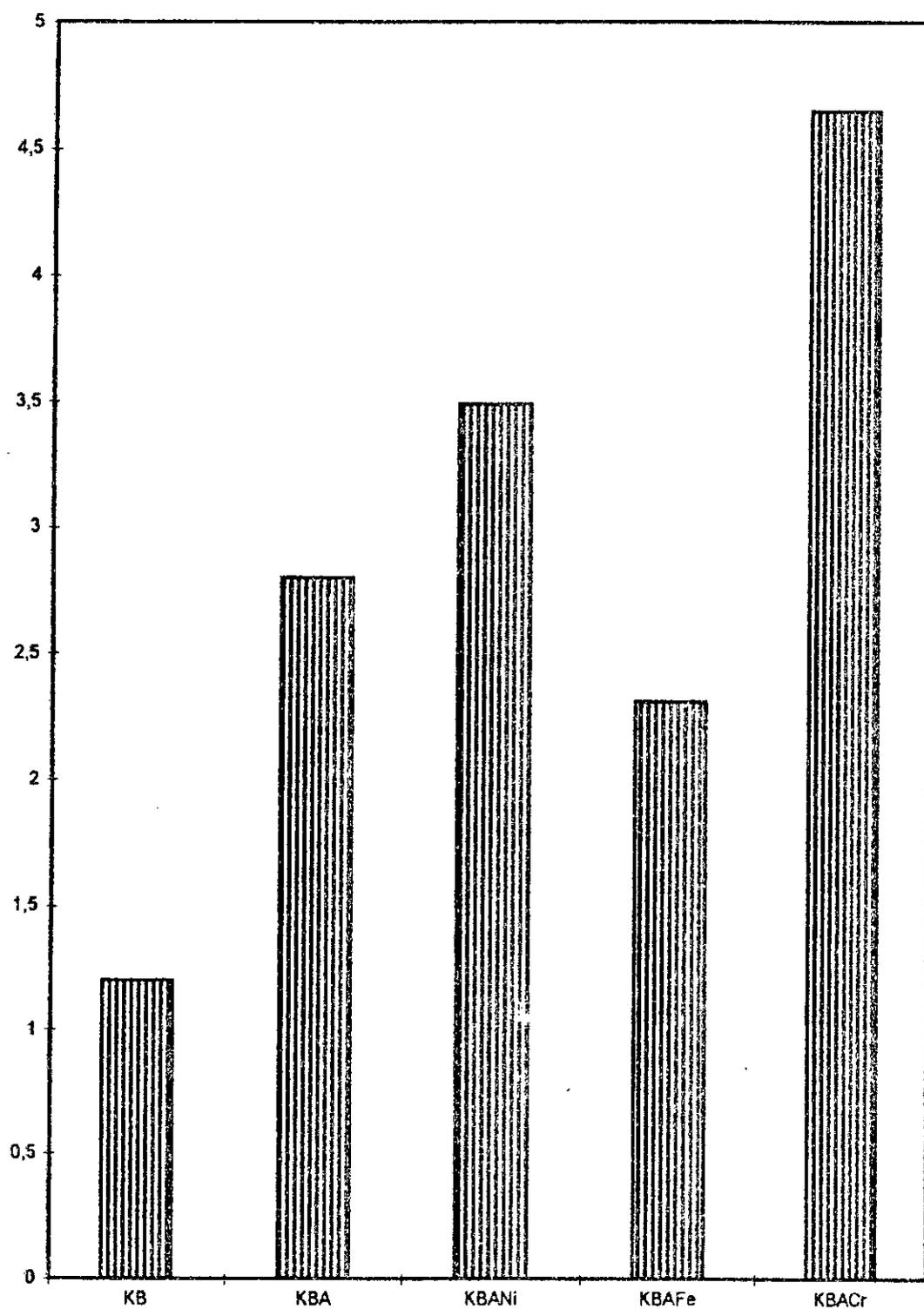


Figure III-11 : Pourcentages en oléfines de chaque catalyseur

## Récapitulation

**Tableau III-15 : Catalyseur choisi pour chaque charge**

Charge	4 paramètres	2 paramètres
Dodécane	KBA	KBACr/KBA
Décaline	KBAFe	KBAFe
Cumène	KBACr	KBACr/KBANI

### III-2-4) Conclusion :

Les tests de cracking catalytique des trois charges ont mis en oeuvre les cinq catalyseurs dans le but de mettre en évidence les performances de chacun d'eux.

- Le catalyseur produisant le maximum de liquide et le minimum de gaz et de coke est le KBACr.

En tenant compte de deux paramètres (conversion, % en oléfines), nous constatons que le catalyseur imprégné au chrome est le plus sélectif surtout pour le n-dodécane et le cumène, par contre le KBAFe est plus actif pour la transformation de la décaline.

- En considérant quatre paramètres (surface spécifique, acidité, conversion, % en oléfines), on remarque que les catalyseurs KBA, KBAFe, KBACr sont respectivement actifs pour les paraffines, naphènes et aromatiques.

- Enfin nous pouvons classer nos catalyseurs de la façon suivante :

1) KBACr 2) KBA et KBAFe 3) KBANI

Les trois premiers seront gardés pour la suite.

## Chapitre IV: LE CRAQUAGE CATALYTIQUE DES COUPES PETROLIERES

### IV-1) Craquage catalytique du gas-oil avec les catalyseurs KBA, KBAFe, KBACr :

Après avoir effectuer le cracking des molécules sondes et avoir choisi les meilleurs catalyseurs, il est important de généraliser les résultat pour des charges pétrolières réelles pouvant par suite du craquage donner lieu à des coupes légères du type essence.

La charge que nous avons craqué est un gas-oil issu du brut de Hassi-Messaoud, ses caractéristiques mesurées selon le normes d'analyse AFNOR sont les suivantes :

-Densité	: 0,8372
-Indice de réfraction	: 1,4659
-Point d'aniline	: 66°C
-Point d'éclair	: 67°C
-Point d'écoulement	: -13°C.

L'application de la méthode n.d.pA a donné la composition chimique globale des trois familles d'hydrocarbures : aromatiques, naphènes et paraffines.

$$\left\{ \begin{array}{l} \% \text{ CA} = 14,7 \\ \% \text{ CN} = 28,8 \\ \% \text{ CP} = 56,5 \end{array} \right.$$

L'analyse de ce gas-oil par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse [11] a donné la composition chimique suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \% \text{ CA} = 27,95 \\ \% \text{ CN} = 9,58 \\ \% \text{ CP} = 62,17 \end{array} \right.$$

La différence importante entre les deux types d'analyse, laisse à penser que la méthode n.d.pA ne peut pas discriminer entre un naphène très substitué et une chaîne paraffinique.

La charge est de nature paraffinique, le point d'aniline confirme bien cette tendance d'où le grand écart observé.

La composition chimique de la fraction essence contenue dans le gas-oil est la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \% \text{ CP} = 71,32 \\ \% \text{ CA} = 23,82 \\ \% \text{ CN} = 4,92 \end{array} \right.$$

## Tests catalytiques :

Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite précédemment aux conditions opératoires choisies, le volume de la charge introduite est de 20 cc. La fraction liquide récupérée a été analysée dans un premier temps par la méthode n.d.pA, les résultats des tests de cracking sont rapportés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau IV-1 : Craquage du gas-oil avec le KBACr, KBA et KBAFe**

Catalyseur	R <sub>G</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>C</sub>	Pertes	n <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	PA(°c)	%A	%N	%P
KBACr	25.30	68.36	3.27	3.07	1.4673	0.8325	61	20.0	25.0	55.0
KBA	29.72	62.20	5.03	3.05	1.4698	0.8331	60	22.6	22.0	55.4
KBAFe	27.30	69.96	1.35	1.40	1.4695	0.8309	58	24.0	21.5	54.5

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

La conversion peut être calculée comme suit :

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

ou comme réalisé industriellement :  $\tau = 100 - \% \text{ distillant après } 221^\circ\text{c}$ .

Le rendement en essence est calculé par la formule :

- Rendement en 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 nC<sub>12</sub>.

Après analyse des recettes liquides par chromatographie, nous avons déterminé la composition chimique des essences (constituants éluants avant 220°c) ainsi que les conversion, les résultats sont regroupés ci-dessous.

**Tableau IV-2 : Composition des différentes essences issues du craquage du gas-oil**

Catalyseur	%C <sub>5</sub>	%C <sub>6</sub>	%C <sub>7</sub>	%C <sub>8</sub>	%C <sub>9</sub>	%C <sub>10</sub>	%C <sub>11</sub>	%C <sub>12</sub>	%A	%P	%N	%O	conv	%ess /prd
KBACr	1.44	9.4	12.1	7.6	14.9	32.4	7.6	13.0	38.9	28.9	9.9	22.3	60.3	51.2
KBA	5.9	12.9	6.43	11.4	11.2	16.0	13.8	22.4	35.4	37.0	10.1	17.5	50.0	31.6
KBAFe	7.95	20.8	6.5	12.3	13.9	20.9	12.4	5.3	26.1	42.8	9.3	21.8	56.5	47.7
GO avant cracking	-	3.6	4.9	6.3	1.8	54.7	23.3	5.4	27,9	62,5	9,6	-	-	13.6

## Commentaire :

La charge du gas-oil est de nature paraffinique a donné par un cracking catalytique des pourcentages élevés en aromatiques et en oléfines notamment pour le catalyseur à base de chrome KBACr (38,9%) ( figure IV-1), le rendement en liquide est important pour le catalyseur KBAFe, par contre le taux de gaz est faible pour le KBACr ( figure IV-2). du point de vue conversion, le KBACr est le meilleur (figure IV-3).

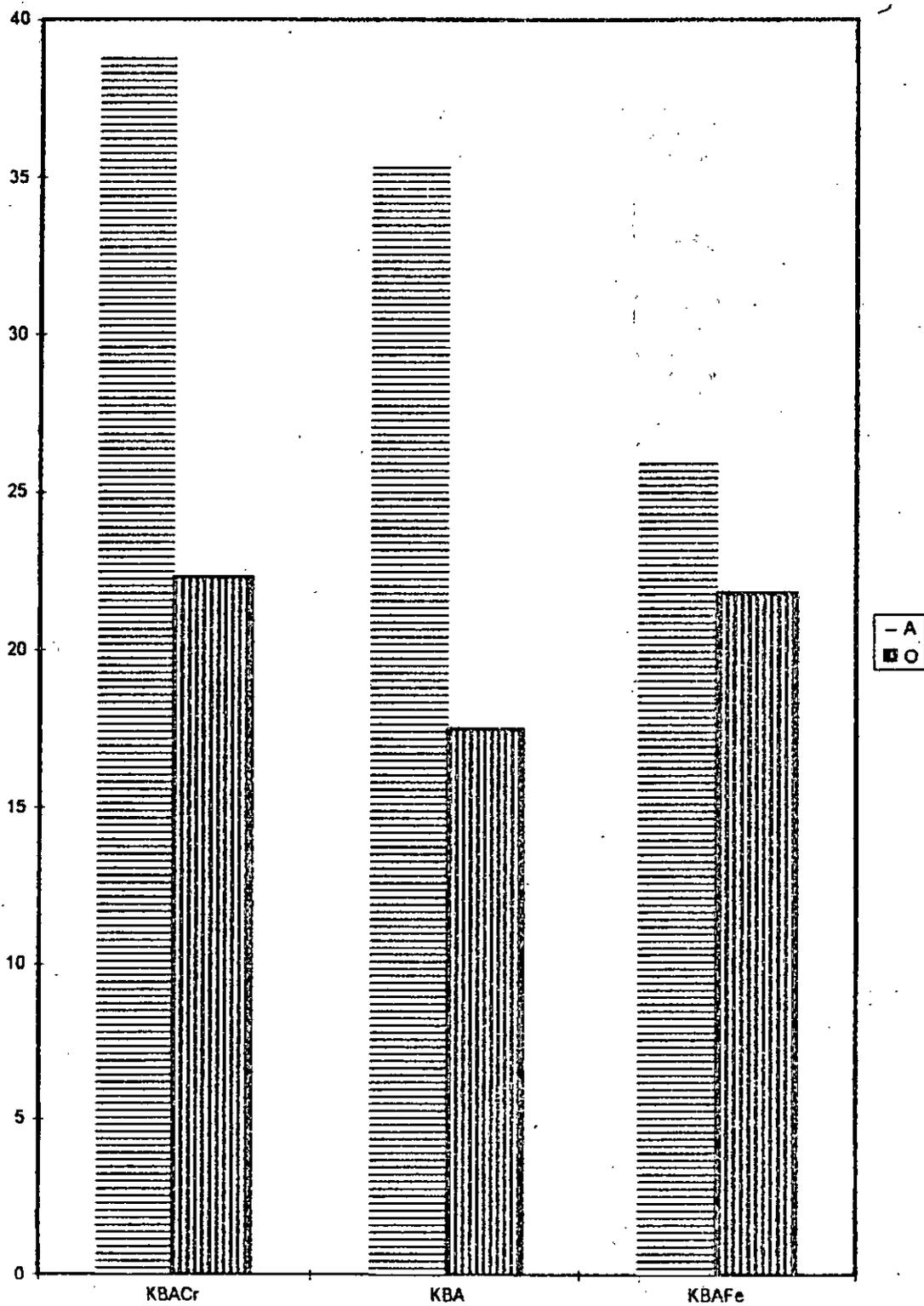


Figure IV-1 : Pourcentages en aromatiques et oléfines

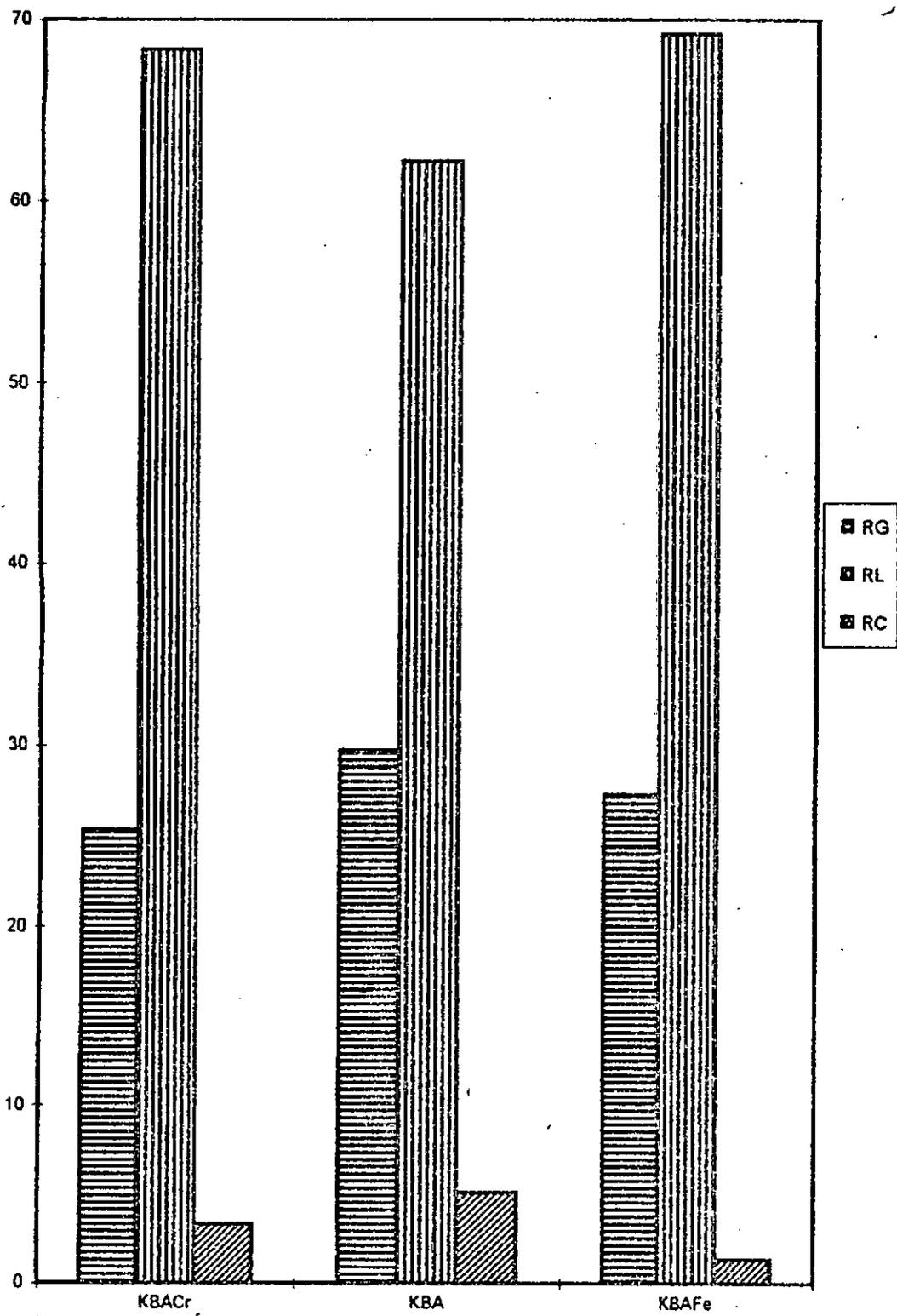


Figure IV-2 : Présentation des différents rendements

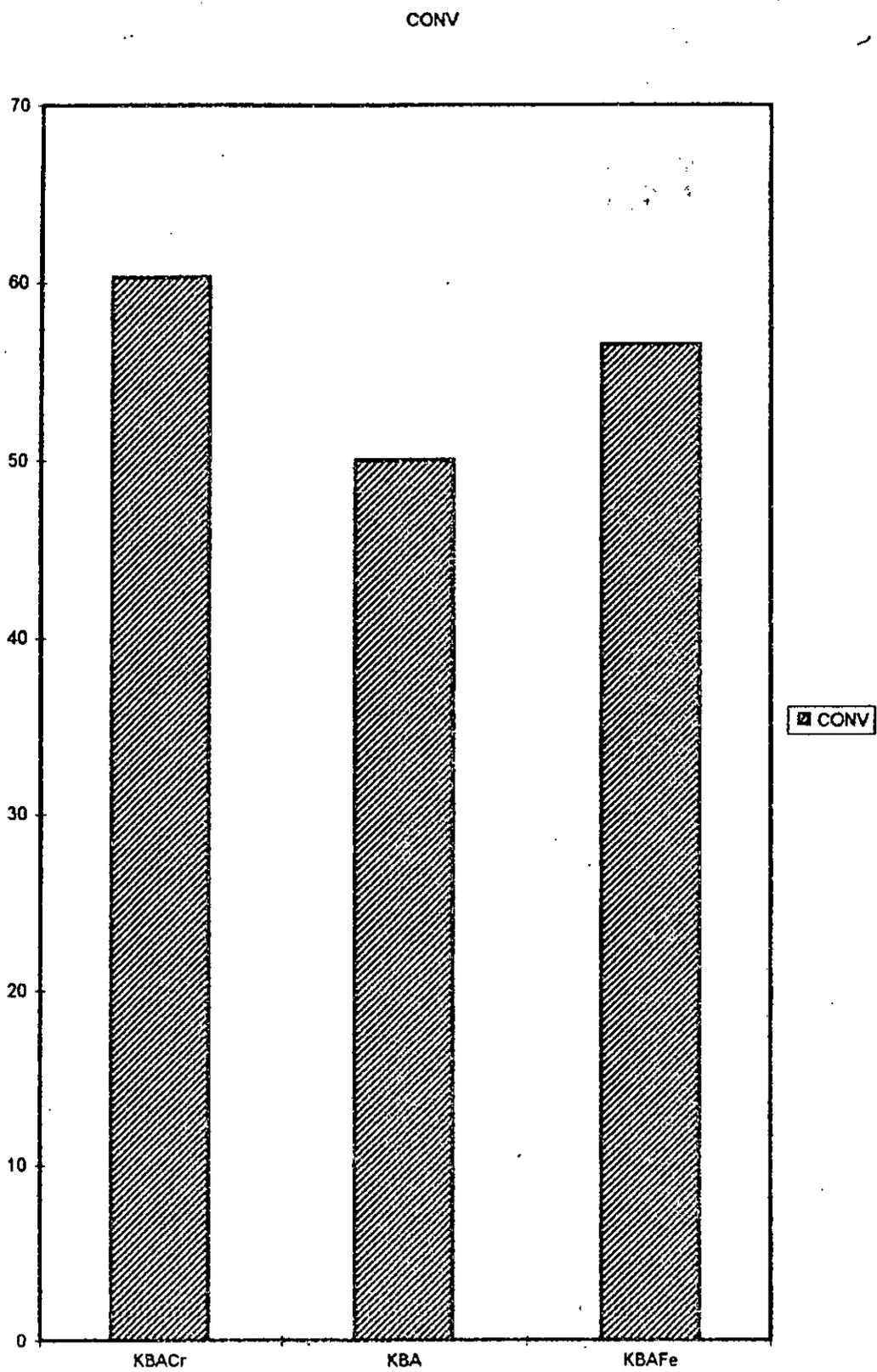


Figure IV-3 : Conversion des différents catalyseurs

Connaissant la température d'ébullition des produits identifiés, nous avons pu tracer les courbes de distillation A.S.T.M. des essences issues du cracking (figure IV-4) sur cette figure, nous remarquons le gain en essence pour chaque charge.

La quantité d'essence obtenue après craquage ramenée dans les mêmes conditions que celle existant potentiellement dans le gas-oil (13,6 %), est pour le KBACr de 51,2 donc environ 37,6% supérieure à celle existant dans le gas-oil.

#### IV-2) Calcul du nombre d'octane :

Dans le but d'évaluer qualitativement les essences, il nous a paru intéressant de mesurer l'indice d'octane.

Les performances d'une essence dépendent avant tout de sa composition, de sa stabilité chimique et du pouvoir indétonant. [69].

Le pouvoir indétonant est la caractéristique qualitative la plus importante d'un carburant, on caractérise le pouvoir indétonant des essences à l'aide de l'indice d'octane : plus cet indice est élevé, plus l'essence est indétonante (de bonne qualité).

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. Son calcul est effectué en considérant les indices individuels ( $NO_i$ ) des constituants éluants avant le n-12.

En supposant que le nombre d'octane est une propriété additive en volume, nous pouvons écrire :

$$NO = \frac{\sum V_i \cdot NO_i}{\sum V_i}$$

avec  $V_i$  : % en volume du constituant  $i = X_i / d_i$   
 $X_i$  : % en masse du constituant  $i$   
 $d_i$  : densité du constituant  $i$

Les tableaux IV-3, IV-4, IV-5 montrent les différentes étapes suivies pour la détermination des indices d'octane.

**Tableau IV-3 : Détermination du NO du gas-oil craqué avec le KBACr**

Numéro du pic	$X_i$	$d_i$	$NO_i$	$V_i$	$NO_i \cdot V_i$	$\Sigma V_i$	$\Sigma NO_i \cdot V_i$
1	1,44	0,678	62	2,12	131,68	2,12	131,68
2	1,97	0,625	102,5	3,15	323,08	5,27	454,76
3	2,84	0,671	73,5	4,23	311,08	9,50	765,85
4	3,32	0,691	88,6	4,67	414,15	14,17	1180,0
5	1,33	0,691	90	1,92	173,23	16,09	1353,23
6	2,90	0,867	111,7	3,34	373,24	19,43	1726,47
7	0,86	0,699	70,3	1,23	86,50	20,66	1812,47
8	0,32	0,690	75	0,46	34,78	21,12	1847,75
9	0,70	0,867	102,6	0,81	82,87	21,93	1930,63
10	0,79	0,861	112	0,92	102,76	22,85	2033,40
11	1,00	0,864	116,2	1,16	134,55	24,01	2167,95
12	2,15	0,705	20	3,05	61,00	27,06	2228,94
13	1,60	0,801	85	2,00	169,80	29,28	2384,06
14	1,67	0,865	100	1,93	193,06	31,21	2577,12
15	0,64	0,689	90	0,93	83,60	32,14	2660,72
16	5,00	0,707	90	7,07	636,50	39,21	3297,21
17	1,10	0,890	> 120	1,23	148,31	40,44	3445,52
18	1,52	0,890	97	1,71	165,66	42,15	3611,18
19	3,50	0,865	104,7	4,04	423,64	46,19	4034,82
20	0,16	0,890	105,3	0,18	18,93	46,37	4053,75
21	0,27	0,851	101	0,32	32,04	46,70	4085,80
22	0,61	0,864	100,3	0,71	70,81	47,41	4156,61
23	0,25	0,871	101,2	0,29	29,04	47,70	4185,66
24	1,00	0,865	100	1,15	115,00	47,70	4300,66
25	0,50	0,865	100,9	0,58	58,35	48,28	4359,01
26	0,34	0,865	100	0,39	39,30	48,67	4398,31
27	1,12	0,865	90	1,29	116,53	49,96	4514,84
28	3,00	0,870	90	3,45	310,34	53,41	4825,18
29	0,25	0,865	90	0,29	26,01	53,70	4851,19
30	0,40	0,879	100	0,45	45,51	53,70	4896,70
31	0,45	0,729	90	0,62	55,55	54,32	4952,25
32	0,18	0,850	100	0,21	21,17	54,53	4973,42
33	1,46	0,850	100	1,72	171,76	56,25	5145,18
34	0,80	0,758	80	1,05	84,21	57,3	5229,39
35	4,41	0,890	> 90	4,85	445,95	62,25	5675,34
36	1,00	0,971	98,5	1,03	101,44	63,28	5776,78

**Tableau IV-4 : Détermination du NO du gas-oil craqué avec le KBAFe**

Numéro du pic	$X_i$	$d_i$	$NO_i$	$V_i$	$NO_i \cdot V_i$	$\Sigma V_i$	$\Sigma NO_i \cdot V_i$
1	0,736	0,656	80	1,12	89,75	1,12	89,75
2	0,317	-	-	1,12	89,75	1,12	89,75
3	0,368	0,678	85	0,54	46,13	1,66	135,90
4	0,555	0,656	90	0,85	76,14	2,51	212,03
5	0,464	0,656	90	0,71	63,66	3,22	275,70
6	0,730	-	-	0,71	63,66	3,22	275,70
7	0,990	0,625	102,5	1,59	162,36	4,80	438,05
8	0,335	0,690	101,3	0,48	49,18	5,29	487,23
9	0,444	0,630	98,9	0,70	69,70	6,00	556,94
10	1,090	0,678	87,05	1,61	189,95	7,60	696,90
11	0,619	0,675	70	0,92	64,20	8,52	761,08
12	0,368	0,691	75	0,53	39,94	9,05	801,02
13	0,305	0,749	-	0,53	39,94	9,05	801,02
14	0,457	0,754	85	0,61	51,52	9,65	852,54
15	0,326	0,691	88,6	0,47	41,80	10,13	894,34
16	0,350	0,885	114,8	0,39	45,40	10,52	939,74
17	0,675	0,678	73,50	0,99	73,17	11,52	1012,91
18	0,930	0,691	44,4	1,34	59,75	12,86	1072,67
19	0,321	0,885	0	0,47	0,00	13,33	1072,67
20	0,778	0,678	70	1,12	78,59	14,45	1151,25
21	0,401	-	-	1,12	78,59	14,45	1151,25
22	0,401	0,867	111,7	0,46	51,66	14,92	1202,92
23	1,546	0,700	86	2,21	189,94	17,13	1392,85
24	0,710	0,699	70,3	1,015	71,40	18,14	1464,26
25	0,326	0,690	85	0,47	40,16	18,62	1504,42
26	0,543	0,691	>80	0,78	62,86	19,40	1567,29
27	0,550	0,880	100	0,62	62,50	20,03	1629,80
28	1,389	0,801	85	1,73	147,40	21,80	1777,20
29	0,584	0,689	90	0,85	76,30	22,61	1853,50
30	0,630	0,689	90	0,91	82,30	23,52	1935,76
31	0,475	0,718	< 0	0,66	0,00	24,18	1935,76
32	0,353	0,698	90	0,50	45,51	24,70	1981,27
33	0,353	0,890	> 120	0,39	47,60	25,08	2028,90
34	0,330	0,890	106	0,37	39,30	25,46	2068,17
35	0,364	0,890	105	0,41	42,94	25,87	2111,12
36	1,243	0,890	97	1,39	135,47	27,26	2246,60
37	0,521	0,865	104,7	0,60	63,06	27,86	2309,65
38	0,702	0,76	< 0	9,23	0,00	28,78	2309,65
39	0,466	0,851	101	0,55	55,30	29,33	2364,96
40	0,457	0,865	100,9	0,53	53,31	29,90	2418,30
41	0,713	0,865	90	0,82	74,20	30,70	2492,45
42	0,314	0,870	90	0,36	32,07	31,04	2524,52
43	1,107	0,740	< 0	1,50	0,00	32,54	2524,52
44	0,493	0,879	100	0,56	56,09	33,10	2580,61
45	0,312	0,729	90	0,43	38,52	34,53	2619,13
46	0,445	0,850	100	0,52	52,35	34,05	2671,50
47	0,419	0,850	100	0,49	49,30	34,55	2720,77
48	0,332	0,758	80	0,44	35,04	35,00	2755,81
49	0,772	0,748	90	1,031	92,90	36,02	2848,70
50	1,697	0,971	98,5	1,740	172,15	37,76	3020,85

**Tableau IV-5 : Détermination du NO du gas-oil craqué avec le KBA**

Numéro du plc	$X_i$	$d_i$	$NO_i$	$V_i$	$NO_i \cdot V_i$	$\Sigma V_i$	$\Sigma NO_i \cdot V_i$
1	0,436	0,656	80	0,66	53,17	0,66	53,17
2	0,372	0,656	90	0,56	51,03	1,23	104,21
3	0,672	0,656	90	1,02	92,20	2,25	196,40
4	0,534	-	-	1,02	92,20	2,25	196,40
5	0,216	0,690	101,3	0,31	31,71	2,57	228,11
6	0,275	0,630	98,9	0,44	43,17	3,00	271,28
7	0,679	0,678	87,05	1,00	87,18	4,00	358,46
8	0,321	0,675	70	0,47	33,29	4,48	391,75
9	0,250	0,749	-	0,47	33,29	4,48	391,75
10	0,963	0,678	73,50	1,42	104,40	5,90	496,15
11	0,230	0,691	87,75	0,33	29,21	6,23	525,35
12	0,696	0,691	44,4	1,00	44,72	7,24	570,07
13	0,445	0,684	0	0,65	0,00	7,89	570,07
14	0,239	0,693	70	0,34	24,14	8,24	594,22
15	0,312	0,867	111,7	0,36	40,20	8,60	634,41
16	0,202	0,690	75,10	0,29	22,00	8,90	656,40
17	1,172	0,700	86	1,674	144,00	10,56	800,39
18	0,226	0,710	71,4	0,32	22,73	10,88	823,12
19	0,217	0,699	70,3	0,31	21,82	11,20	844,94
20	0,711	0,690	85	1,03	87,60	12,22	932,53
21	0,411	0,691	> 80	0,59	47,60	12,82	980,11
22	0,472	0,880	100	0,54	53,64	13,35	1033,75
23	1,032	0,801	85	1,29	109,51	14,64	1143,26
24	0,206	0,689	90	0,30	26,91	14,94	1170,17
25	0,210	0,689	90	0,30	27,43	15,25	1197,60
26	0,437	0,718	< 0	0,60	0,00	15,85	1197,60
27	0,622	0,689	90	0,90	81,25	16,76	1278,85
28	0,469	0,698	90	0,67	60,47	17,43	1339,32
29	0,261	0,890	> 120	0,29	35,19	17,72	1374,51
30	0,503	0,890	106	0,565	59,90	18,30	1434,42
31	1,071	0,890	105	1,203	126,35	19,50	1560,77
32	0,242	0,890	97	0,27	26,37	19,76	1587,15
33	1,123	0,700	75	1,60	120,32	21,37	1707,47
34	0,551	0,865	104,7	0,64	66,70	22,00	1774,16
35	0,824	0,76	< 0	1,08	0,00	23,09	1774,16
36	0,360	0,851	101	0,423	42,72	23,51	1816,90
37	0,575	0,865	100,9	0,66	67,07	24,18	1883,96
38	0,235	0,865	90	0,27	24,45	24,45	1908,41
39	0,642	0,740	< 0	0,87	0,00	25,32	1908,41
40	1,019	0,879	100	1,16	115,93	26,47	2024,34
41	0,396	0,879	100	0,45	45,05	29,93	2069,40
42	0,303	0,729	90	0,41	37,41	27,34	2106,80
43	0,855	0,850	100	1,00	100,60	28,35	2207,39
44	0,812	0,758	80	1,07	85,70	29,42	2293,08
45	0,719	0,748	90	0,96	86,51	30,38	2379,60
46	1,463	0,971	98,5	1,50	148,40	31,90	2528,00

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau IV-6 : Indices d'octane des essences issues du cracking du gas-oil avec les catalyseurs KBA, KBACr, KBAFe**

Catalyseurs utilisées	KBA	KBACr	KBAFe
Indices d'octane	84,8	89,6	83,9

**Commentaire :**

D'après ces résultats, nous constatons que l'essence issue du craquage catalytique en présence du catalyseur KBACr présente l'indice d'octane le plus élevé par rapport aux autres essences et ceci est dû à sa teneur élevée en aromatiques et en oléfines.

**IV-3) Calcul de la tension de vapeur :**

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

La tension de vapeur des coupes pétrolières légères est mesurée indirectement par l'essai de la tension de vapeur REID (T.V.R.). La valeur de la T.V.R. mesurée à 37,8 °c, exprimée en pression relative, est due pour une part à l'air emprisonné initialement dans l'appareil et pour le reste aux fractions les plus volatiles de la coupe pétrolière qui sont vaporisées dans la bombe REID, (normes AFNOR NF M07-007).

La connaissance de la tension de vapeur est très importante, car elle indique, d'une manière indirecte, la teneur en produits légers qui conditionnent la sécurité au cours du transport, les pertes au stockage et la volatilité des essences. Le calcul des tensions de vapeur R.E.I.D. de nos essences a été effectué par deux méthodes.

1) Par l'abaque à partir des points A.S.T.M. 5% et 20% distillés[54].

(figure IV-4 )

2) Par la propriété d'additivité de la tension de vapeur :

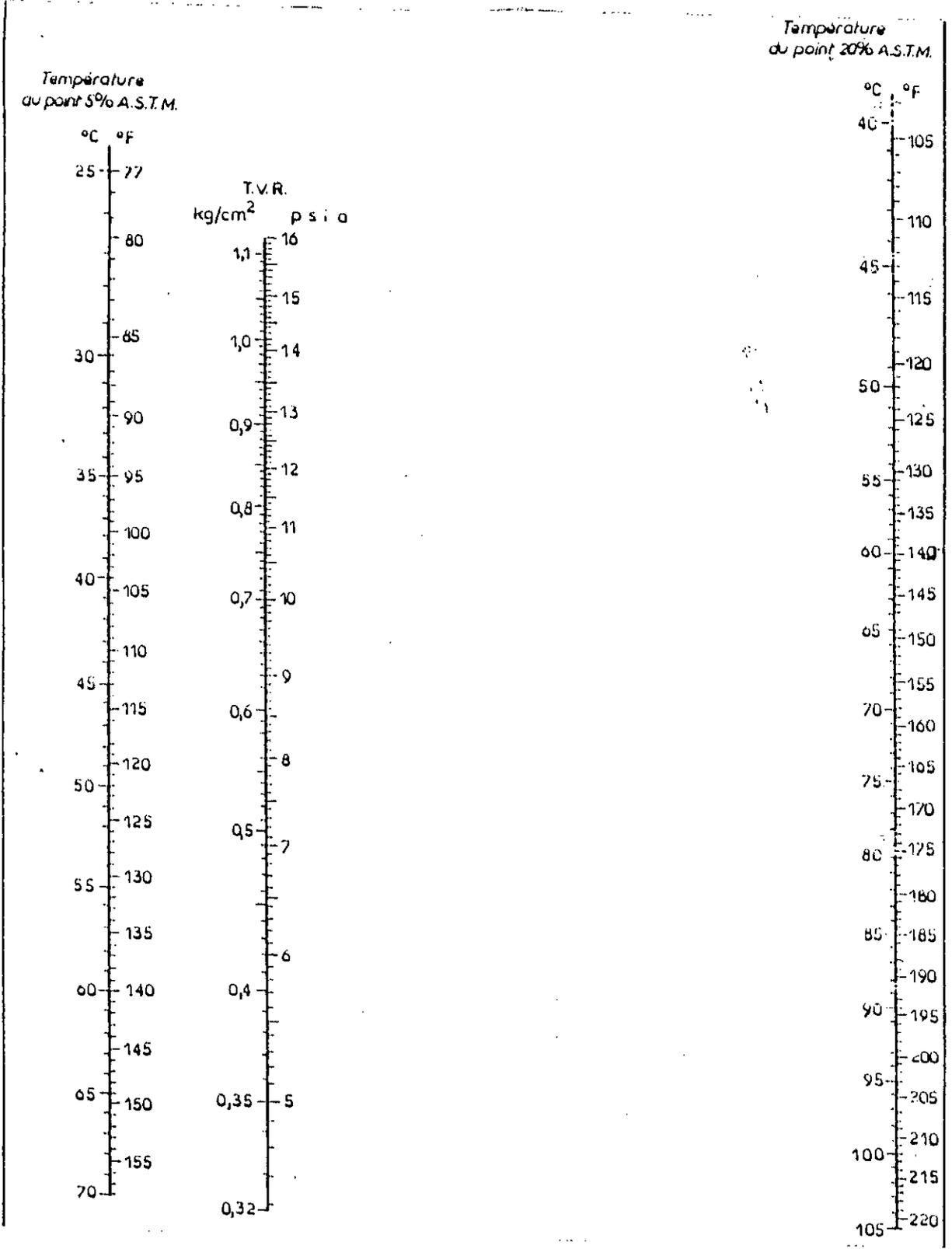
$$(T.V.R.)_m = \frac{\sum n_i \cdot (T.V.R.)_i}{\sum n_i}$$

où :

$(T.V.R.)_m$  : Tension de vapeur Reid de l'essence;

$(T.V.R.)_i$  : Tension de vapeur Reid du constituant i;

$n_i$  : Pourcentage molaire du constituant i.



**Figure IV.4 : Détermination des tensions de vapeur des essences**

Les calculs concernant la détermination de la tension de vapeur des essences sont donnés dans les tableaux IV-7,IV-8.

Les résultats sont présentés dans le tableau IV-9.

**Tableau IV-7 : Calcul de la tension de vapeur de l'essence issue du craquage catalytique du gas-oil avec le catalyseur KBACr**

$t_i(\text{mm})$	$n_i$	$TV_i$	$\Sigma n_i$	$\Sigma n_i TV_i$
2,25	2,05	700,05	2,05	1435,10
2,30	2,29	548,24	4,34	2690,57
2,40	3,29	467,30	7,63	4227,98
2,60	3,38	452,28	11,01	5756,70
2,90	1,18	106,10	12,19	5881,89
3,00	3,15	58,95	15,34	6067,59
3,15	0,77	30,60	16,11	6091,15
3,50	0,66	20,50	16,77	6104,68
3,55	0,74	17,6	17,51	6117,70
3,60	0,94	15,07	18,45	6131,87
3,70	1,67	12,16	20,12	6152,17
3,80	1,38	13,08	21,50	6170,22
3,85	1,24	-	-	-
4,25	0,53	6,53	22,03	6173,68
4,58	3,51	9,85	25,54	6208,26
4,65	0,91	6,53	26,45	6214,20
5,00	1,26	9,70	27,71	6226,42
5,10	2,53	4,73	30,24	6238,39
5,62	0,45	7,70	30,69	6241,85
6,08	0,74	7,70	31,43	6247,55
6,20	0,37	-	-	-
6,75	0,75	3,80	32,18	6250,40
6,90	2,02	3,80	34,20	6250,40
7,58	0,27	3,80	34,47	6258,08
8,30	0,86	0,76	35,33	6259,11
9,05	0,47	0,67	35,80	6259,76
9,25	2,72	-	-	-
9,65	0,78	0,30	36,58	6260,31

**Tableau IV-8 : Calcul des tensions de vapeur des essences issues du cracking du gas-oil avec les catalyseurs (KBA, KBAFe)**

tr(mm)	$n_i$ (KBA)	$n_i$ (KBAFe)	$TV_i$	$\Sigma n_i$ (KBA)	$\Sigma n_i$ (KBAFe)	$\Sigma n_i TV_i$ (KBA)	$\Sigma n_i TV_i$ (KBAFe)
5,70	0,62	-	773	0,62	-	486,99	-
5,76	-	1,05	773	0,62	1,05	486,99	811,65
6,42	0,84	-	689,65	1,46	1,05	1066,29	811,65
6,49	0,70	-	689,65	2,16	1,05	1549,05	811,65
6,56	-	0,63	548,24	2,16	1,68	1549,05	1157,04
6,62	-	0,85	548,24	2,16	2,53	1549,05	1623,04
6,73	0,62	-	548,24	2,78	2,53	1888,96	1623,04
6,79	-	1,15	548,24	2,78	3,68	1888,96	2253,52
7,37	-	0,51	548,24	2,78	4,19	1888,96	2533,12
8,06	0,81	-	305,50	3,59	4,19	2136,41	2533,12
8,10	-	1,29	305,50	3,59	5,48	2136,41	2927,22
8,50	-	0,72	278,88	3,59	6,2	2136,41	3128,01
8,78	-	0,54	261,20	3,59	6,74	2136,41	3269,06
10,06	1,17	0,82	159,60	4,76	7,56	2323,15	3399,93
11,17	-	0,93	123,10	4,76	8,49	2323,15	3514,41
11,72	0,69	-	123,10	5,45	8,49	2408,08	3514,41
12,27	0,44	-	89,2	5,89	8,49	2447,33	3514,41
12,34	-	0,68	87,4	5,89	9,17	2447,33	3573,85
12,49	-	0,42	87,4	5,89	9,59	2447,33	3610,55
14,10	-	0,43	51,95	5,89	10,02	2447,33	3635,90
15,29	1,04	1,37	32,20	6,93	11,39	2480,82	3680,02
17,28	0,63	0,62	30,60	7,56	12,01	2500,10	3698,99
18,06	0,32	0,42	22,78	7,88	12,43	2507,39	3708,56
21,10	0,36	0,42	12,16	8,24	12,85	2511,77	3713,66
21,70	0,82	1,10	11,15	9,06	13,95	2520,91	3725,93
23,70	-	0,44	9,90	9,06	14,39	2520,91	3730,28
23,80	0,44	-	9,90	9,50	14,39	2525,26	3730,28
24,55	0,033	-	9,90	9,53	14,39	2525,60	3730,28
28,18	0,390	-	5,20	9,92	14,39	2527,62	3730,28
29,70	0,80	0,88	4,75	10,72	15,27	2531,42	3734,46
30,10	0,38	0,39	4,72	11,10	15,66	2533,21	3736,31
30,80	0,58	0,50	4,44	11,68	16,16	2535,79	3738,53
31,35	0,27	0,35	7,70	11,95	16,51	2537,87	3741,22
33,29	0,31	-	7,70	12,26	16,51	2540,26	3741,22
33,59	-	0,34	7,70	12,26	16,85	2540,26	3743,84
36,10	-	0,48	3,80	12,26	17,33	2540,26	3745,66
36,77	0,41	0,71	2,10	12,67	18,04	2541,12	3747,15
37,30	0,27	0,33	3,80	12,94	18,37	2542,14	3748,41
38,70	0,29	0,30	3,80	13,23	18,67	2543,24	3749,66
39,10	0,33	0,32	1,50	13,56	18,99	2543,74	3750,14
41,70	0,42	0,45	0,70	13,98	19,44	2544,03	3750,46
42,36	1,14	1,32	0,50	15,12	20,76	2544,60	3751,11

**Tableau IV-9 : Tensions de vapeur REID des essences issues du cracking du gas-oil avec les catalyseurs KBA, KBACr, KBAFe**

Catalyseur	KBA	KBAFe	KBACr
Par l'abaque (Kg/cm <sup>2</sup> )	0,33	0,37	0,30
Par la loi d'aditivité (Kg/cm <sup>2</sup> )	0,228	0,245	0,232

**Interprétation :**

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les tensions de vapeur de nos essences sont relativement faibles par rapport aux spécifications de tension de vapeur Reid des essences qui exigent une limite à ne pas dépasser : 800 g/cm<sup>2</sup> en hiver et 350g/cm<sup>2</sup> en été. Ces valeurs faibles sont dûes probablement à leur teneur élevée en carbone aromatique. Pour remédier à ce problème il est nécessaire de rajouter à nos essences un mélange de butane et d'isobutane.

Les tensions de vapeurs calculées par la deuxième méthode sont inférieures à celles de la première et ceci est dûe probablement à la négligence des faibles pourcentages (inférieurs à 0,4 %).

**IV-4) Distillation ASTM du gas-oil :**

Dans le but de comprendre comment les différentes fractions participent au craquage global des gaz -oil, il nous a prévu intéressant de distiller le gas-oil en une dizaine de fractions.

La distillation ASTM a été effectuée dans un appareil normalisé, selon la norme AFNOR, NF M07-002.

L'appareillage consiste en un ballon de 100 cc que l'on chauffe dans des conditions normalisées. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube baignant dans la glace puis recueillis dans une éprouvette graduée(figure IV-6). Les températures initiales, finales ainsi que celles correspondant à la distillation 10,20, .....cc sont notées.

Dans le but de récupérer des quantités suffisantes de chaque fraction (environ 250 cc), nous avons été amené à répéter l'opération de distillation plusieurs fois. Les résultats moyens de la distillation sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau IV-10 : Distillation ASTM du gas-oil selon la norme NFMO 7-002**

% Volume	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
P <sub>i</sub> - P <sub>f</sub>	186-240	240-252	252-260	260-268	268-278	278-285	285-292	293-334	334-360

**Remarque :** Les points initiaux et finaux ( $P_i$ ,  $P_f$ ) représentent des valeurs moyennes.

**Commentaire :**

D'après la courbe de distillation (figure IV-5), le pourcentage volumique distillant avant 220°C est inférieur à 10%, ce qui montre que le gas-oil étudié peut être considéré comme étant une charge lourde dont le cracking donnera un pourcentage en essence ( $P_f < 220^\circ\text{C}$ ) élevée.

- Pour déterminer la composition du gas-oil ainsi que celle des différentes fractions issues de sa distillation ASTM, nous avons utilisé la méthode n.d.pA, cette dernière nécessite la mesure de l'indice de réfraction, la densité à 20°C et le point d'aniline.

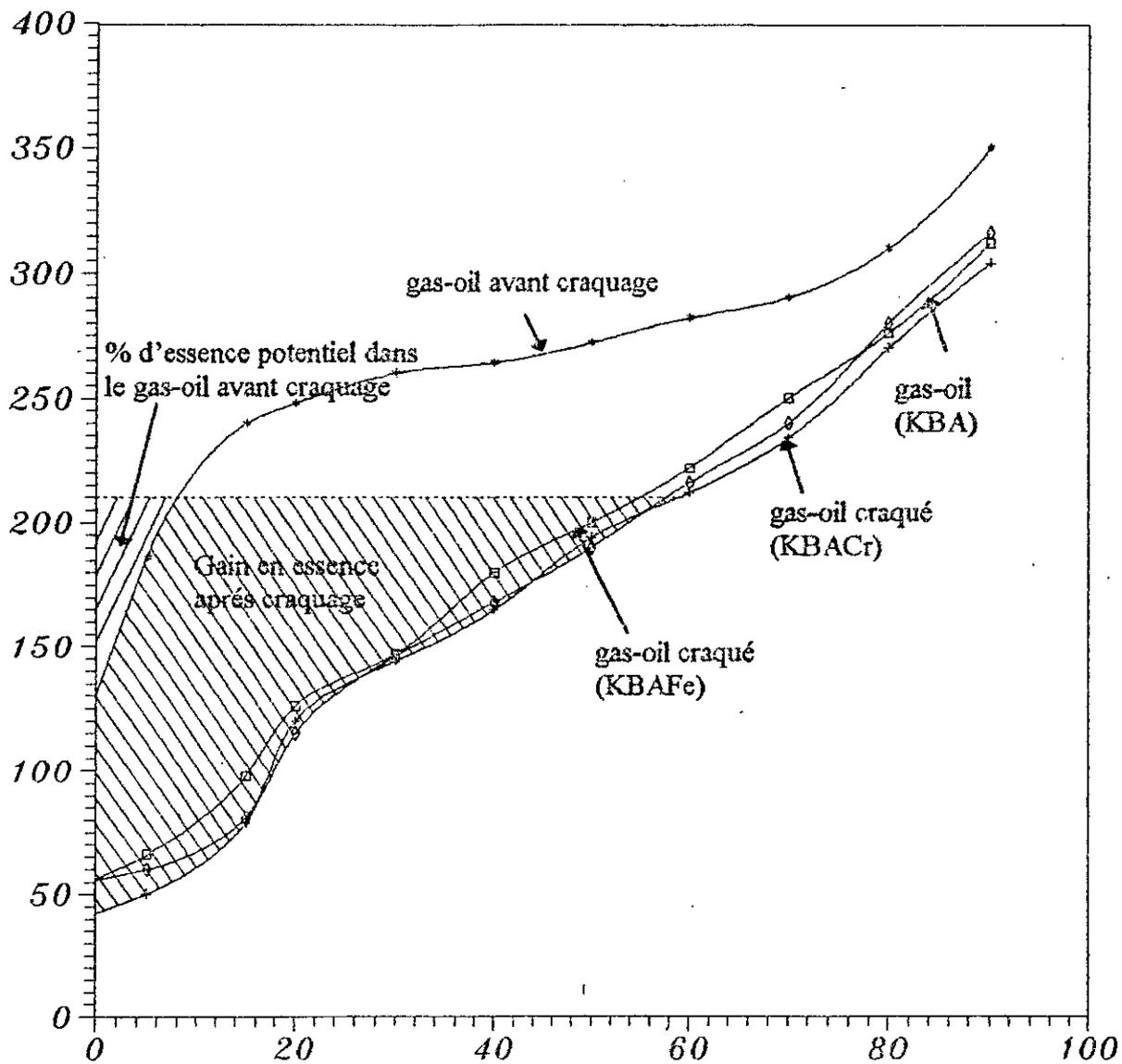
Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau IV-11 : Composition par famille des différentes fractions**

Fractions	$P_i$ - $P_f$	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	PA(°C)	%CA	%CN	%CP
10%	186 240	1.4457	0.7972	63	13.5	28.3	58.2
20%	240 252	1.4556	0.8163	64	14.5	28.4	57.1
30%	252 260	1.4596	0.8249	67	13.7	27.9	58.4
40%	260 268	1.4623	0.8287	71	13.4	25.0	61.6
50%	268 278	1.4642	0.8340	70	13.2	26.9	59.9
60%	278 285	1.4670	0.8385	75	12.4	24.0	63.6
70%	285 292	1.4699	0.8436	78	12.1	22.3	65.6
80%	292 334	1.4734	0.8510	82	11.0	21.2	67.8
90%	334 360	1.4823	0.8654	88	11.6	16.5	71.9
gas-oil	186 360	1.4659	0.8372	66	14.7	28.8	56.5

**Commentaire :**

Le tableau ci-dessus, montre que toutes les fractions issues de la distillation A.S.T.M. du gas-oil sont de tendance paraffinique et que le pourcentage en paraffines augmente avec le poids moléculaire de la charge. Le pourcentage bas en aromatique justifie bien le point d'aniline élevé, pour produire le maximum d'essence à haut indice d'Octane (%CA élevé) il est nécessaire de procéder à un cracking catalytique de ces fractions.



FigureIV-5: Courbes de distillation du gas-oil et des essences issues du craquage du gas-oil

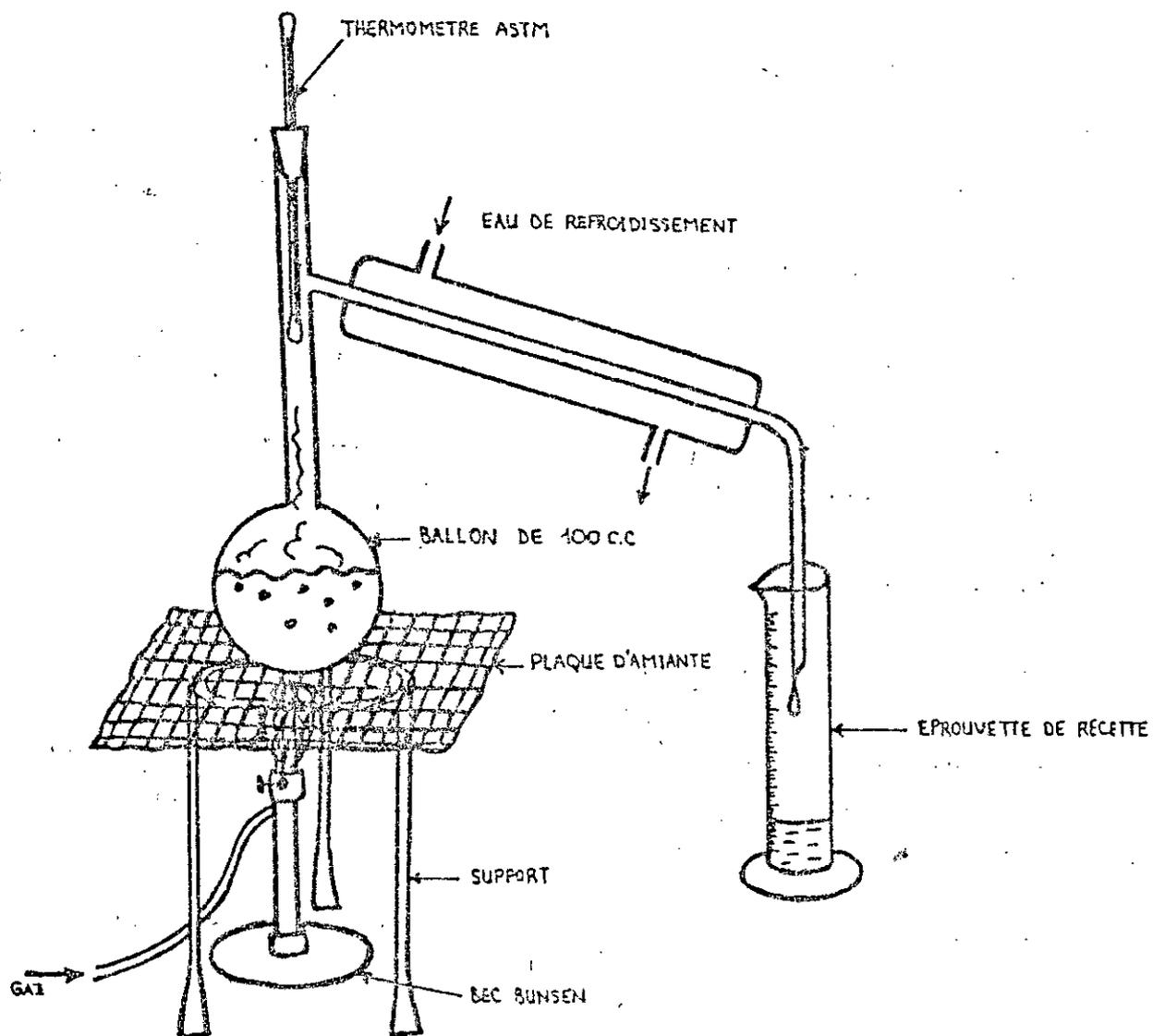


Figure IV-6 : Appareil de distillation ASTM

#### IV-5) Craquage des fractions issues de la distillation du gas-oil avec le KBACr :

Afin de reconstituer le cracking global du gas-oil, les différentes fractions issues de la distillation A.S.T.M. du gas-oil ont été craquées en utilisant le catalyseur à base de chrome (KBACr), qui présente la plus grande conversion et le plus grand rendement en oléfines et aromatiques.

#### Tests catalytiques :

Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite précédemment en utilisant les mêmes conditions opératoires, le volume de la charge introduite est de 20 cc.

Les tests catalytiques ont donné les résultats suivants :

**Tableau IV-12 : Cracking des différentes fractions avec KBACr**

Charge	R <sub>G</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>C</sub>	Pertes	n <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	PA(°c)	%A	%N	%P
F 10%	16.03	74.93	1.60	7.44	1.4582	0.7965	54	29.7	12.2	58.1
F 20%	18.94	72.28	1.37	7.41	1.4611	0.8138	57	23.6	20.8	55.6
F 30%	25.27	69.37	1.02	4.34	1.4633	0.8175	56	24.5	20.9	54.6
F 40%	23.93	65.84	1.86	8.37	1.4751	0.8236	57	37.0	9.1	62.1
F 50%	26.20	70.00	2.31	1.49	1.4686	0.8280	59	26.9	15.0	58.1
F 60%	21.65	67.90	2.17	8.28	1.4774	0.8373	66	26.6	10.8	62.6
F 70%	26.30	63.80	4.97	5.14	1.4862	0.8408	71	22.2	13.3	64.5
F 80%	26.87	60.93	5.29	6.91	1.4829	0.8466	70	26.7	8.1	65.2
F 90%	37.30	48.78	6.38	7.54	1.4866	0.8443	69	32.0	0.8	67.2

Le gain en aromatique est en moyenne de 12 % pour chaque fraction.

Après analyse des recettes liquides par chromatographie en phase gazeuse, nous avons déterminé la composition, % en essence ainsi que la conversion. Les résultats sont regroupés ci-dessous :

**Tableau IV-13 : Composition des différentes essences issues du cracking catalytique avec le KBACr**

Fract	% ess / produit	conv	%A	%P	%N	%O	%C <sub>6</sub>	%C <sub>7</sub>	%C <sub>8</sub>	%C <sub>9</sub>	%C <sub>10</sub>	%C <sub>11</sub>	%C <sub>12</sub>
10%	75.5	72.6	22.6	44.3	16.6	16.5	48.4	14.7	14.2	12.3	6.7	2.2	1.5
20%	42.9	50.0	62.5	19.8	9.5	8.2	-	21.8	5.6	10.2	26.6	23.8	12.0
30%	43.2	55.2	31.6	44.7	6.3	17.4	21.3	11.7	19.0	12.5	13.5	9.7	12.3
40%	40.8	50.8	34.0	26.4	19.8	19.8	13.4	8.0	19.1	12.3	14.0	19.4	13.7
50%	41.7	55.4	34.0	49.3	7.7	9.0	4.4	2.4	39.1	22.0	23.3	4.0	4.8
70%	30.2	45.5	42.2	35.6	6.86	15.3	20.2	3.3	11.5	3.9	24.6	19.9	16.6
80%	33.5	47.3	40.1	29.7	17.8	12.4	1.5	12.3	36.6	27.9	18.7	2.2	0.8
90%	26.8	50.4	30.3	31.6	9.2	28.9	-	16.7	23.1	33.9	13.9	9.2	3.2

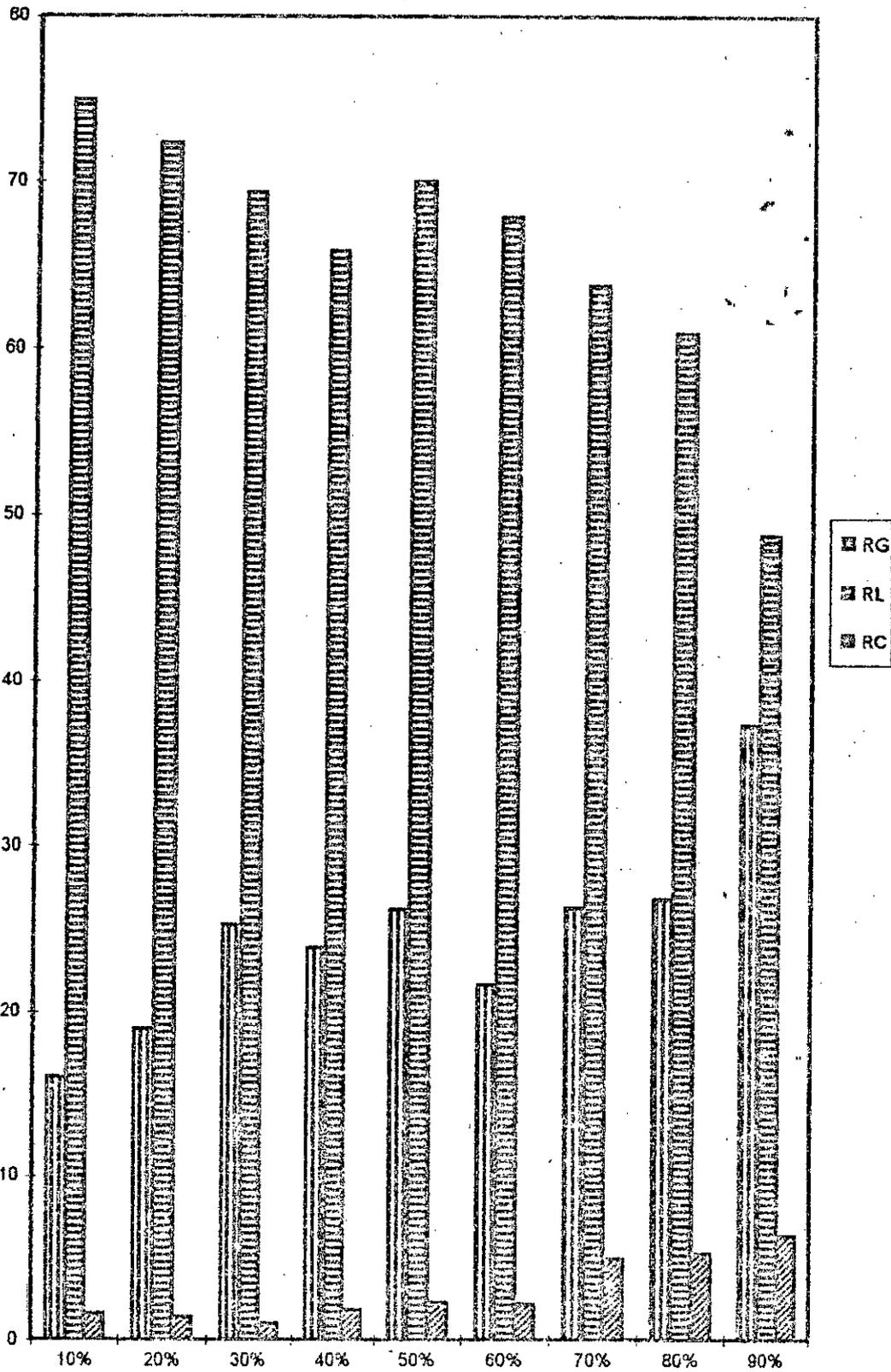


Figure IV-7 : Présentation des différents rendements.

CONVERSION

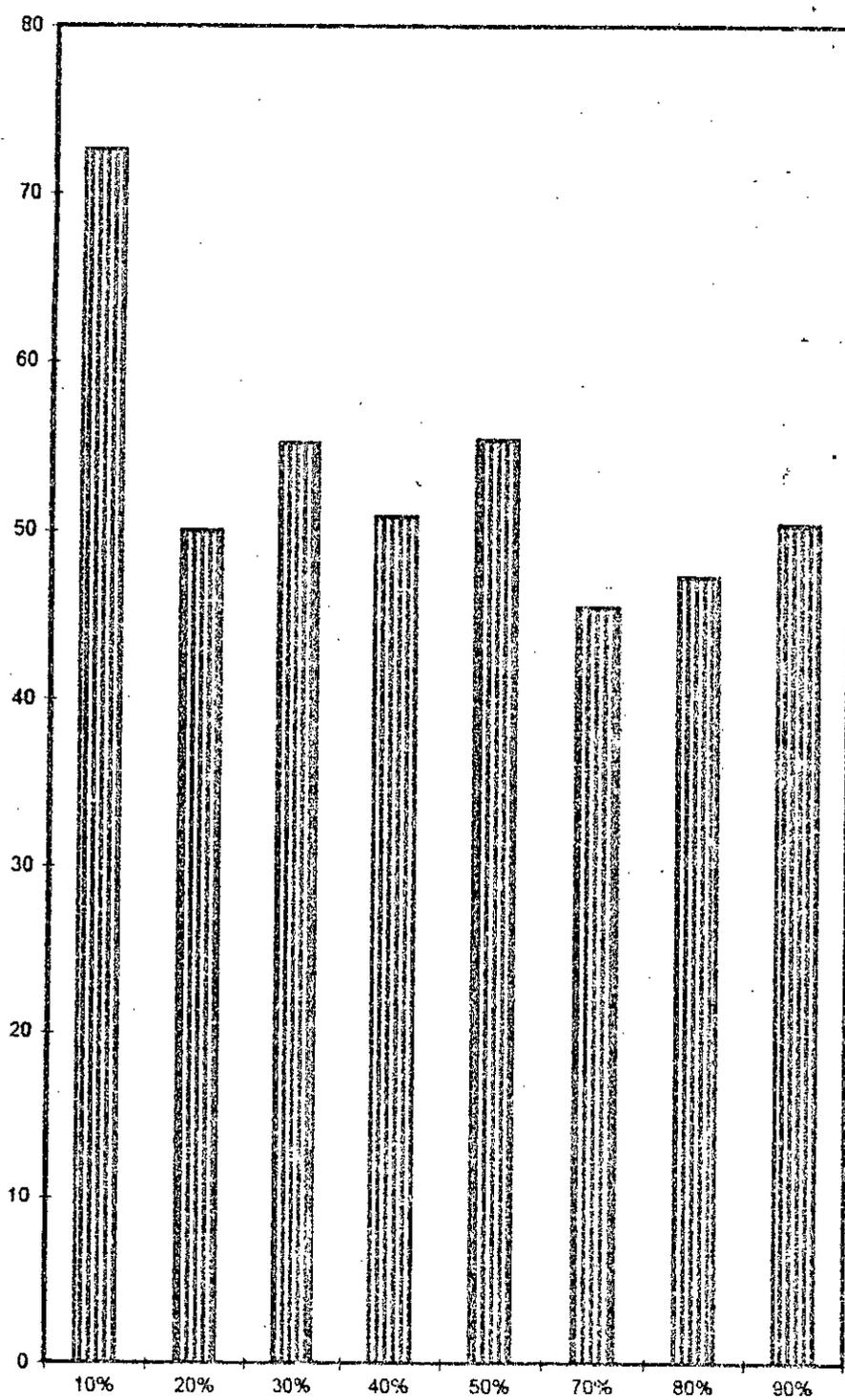


Figure IV-3: Conversion des différentes fractions

### Commentaire :

D'après le tableau IV-12, nous constatons que plus la densité de la charge augmente plus le rendement en liquide diminue (figure IV-7).

Du point de vue conversion, la fraction 10% est la meilleure et ceci était prévisible car cette dernière est riche en hydrocarbures légers (figure IV-8). Le plus grand pourcentage en oléfines est donné par la fraction (90%) la plus lourde.

### IV-5-1) Calcul des indices d'octanes des essences :

Le calcul des indices d'octane se fait de la même manière que précédemment les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau IV-14 : Indices d'octane des essences issues du craquage catalytique des fractions pétrolières avec le catalyseur KBACr**

Fractions craqués	10%	20%	30%	40%	50%	70%	80%	90%
NO	79,6	80	83,0	84,7	83,8	87,3	86,9	90,5

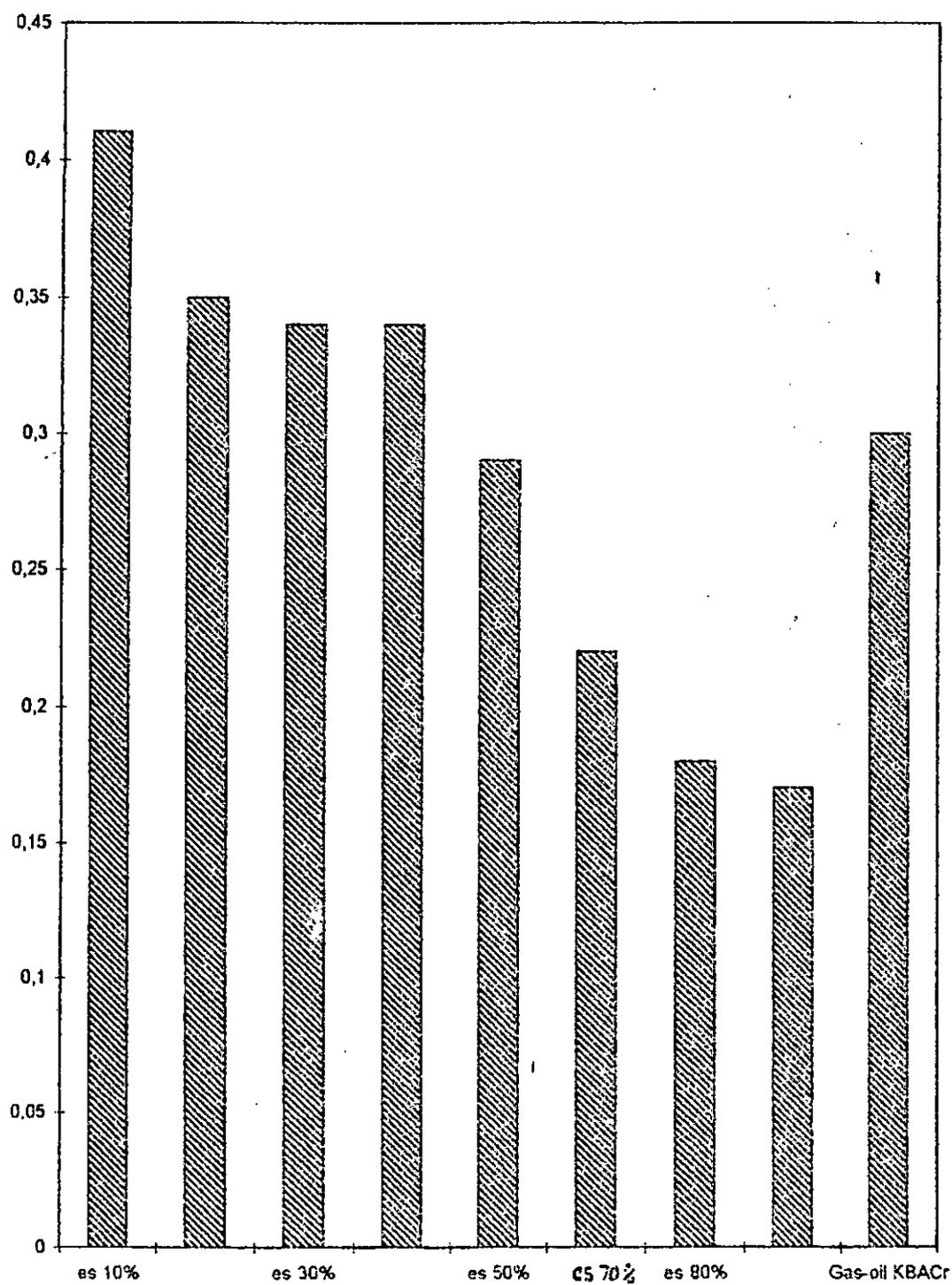
### Commentaire :

Les résultats montrent que la qualité de l'essence augmente avec le poids moléculaire de la fraction et ceci peut s'expliquer par le fait que les fractions lourdes craquées présentent un grand pourcentage, en aromatiques et en oléfines relativement aux autres fractions ce qui fait augmenter l'indice d'octane. Globalement on peut dire qu'à partir de la fraction 40%, les essences sont de bonne qualité car elles peuvent être améliorées par la suite en rajoutant des additifs (MTBE).

Les tableaux concernant la détermination des indices d'octane des différentes essences sont donnés en annexe.

### IV-5-2) Calcul des tensions de vapeur des essences :

Le calcul des tensions de vapeurs REID des essences issues du craquage catalytique des différentes fractions avec le catalyseur (KBACr) a donné les résultats suivants :



**Figure IV-9 : Tensions de vapeur REID des différentes essences craquées avec le catalyseur KBACr**

**Tableau IV-15 : Tensions de vapeur REID des essences issues du craquage des fractions pétrolières avec le catalyseur KBACr**

essences	ess 10%	ess 20%	ess 30%	ess 40%	ess 50%	ess 70%	ess 80%	ess 90%
Par l'abaque (5%,20%)	0,41	0,35	0,34	0,34	0,29	0,22	0,18	0,17

**Commentaire :**

Contrairement à l'indice d'octane, nous remarquons que les tensions de vapeur diminuent avec le poids moléculaire de la fraction et ceci était prévisible (figure IV-9).

D'autre part à partir de la fraction 30%, les valeurs trouvées sont faibles par rapport aux spécifications des essences.

Les courbes de distillation des différentes essences sont représentées par les figures suivantes :

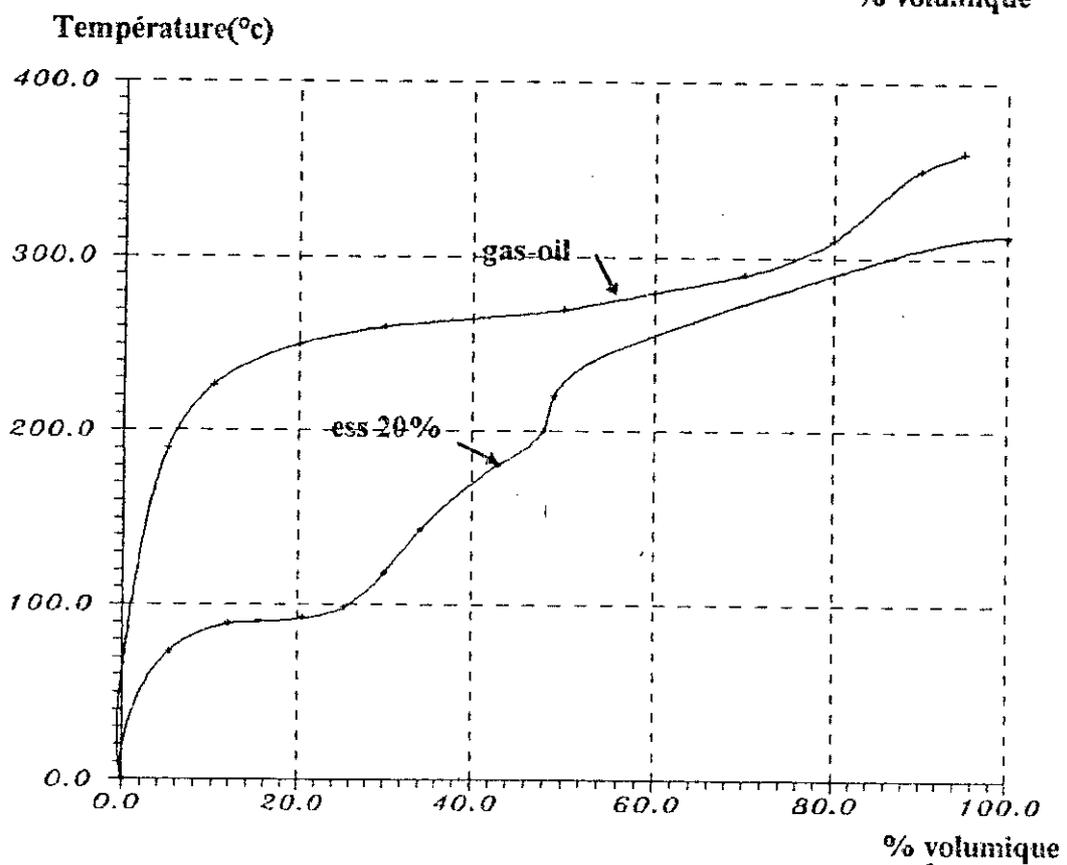
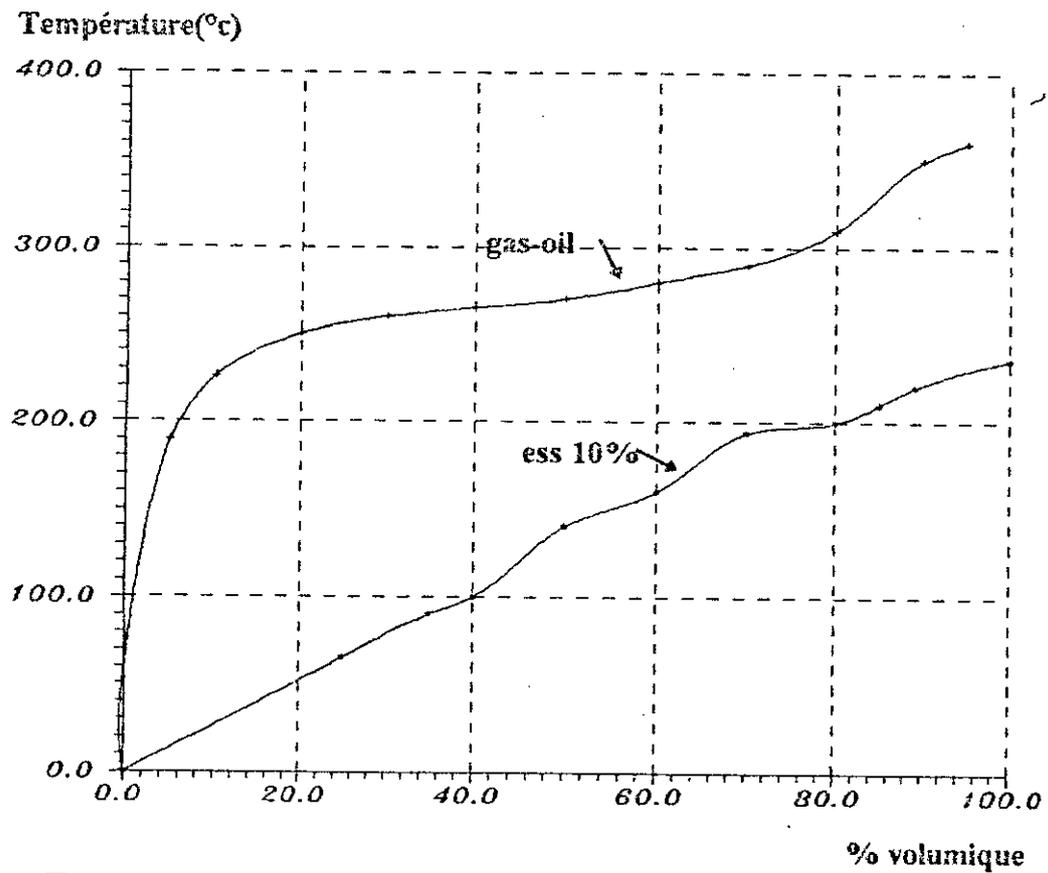


Figure IV-10 : Courbes de distillation des essences issues du cracking des fractions 10 et 20 %

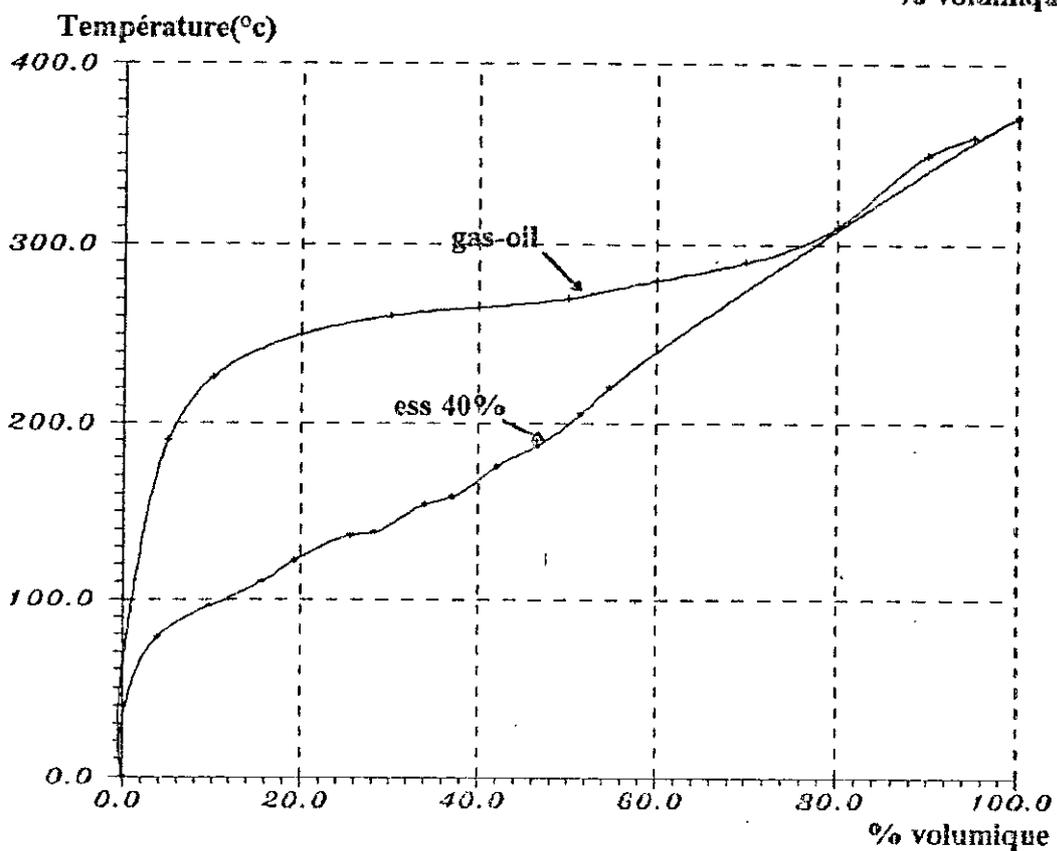
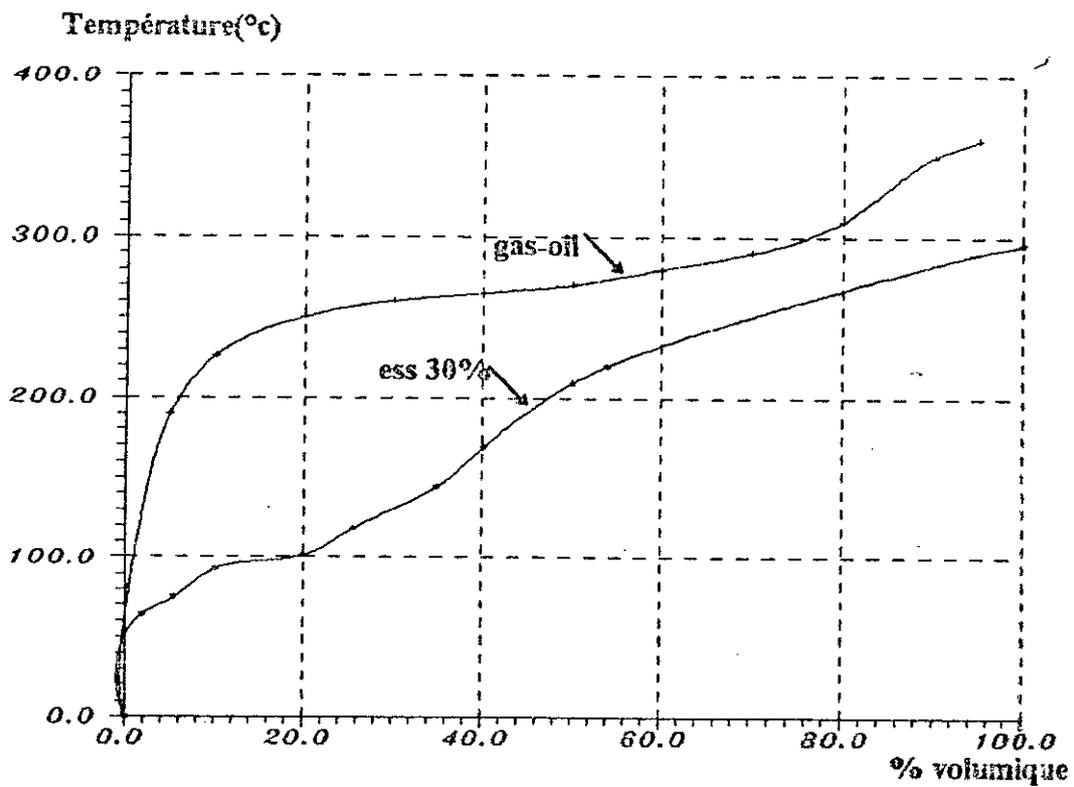


Figure IV-11 : Courbes de distillation des essences issues du cracking des fractions 30 et 40 %

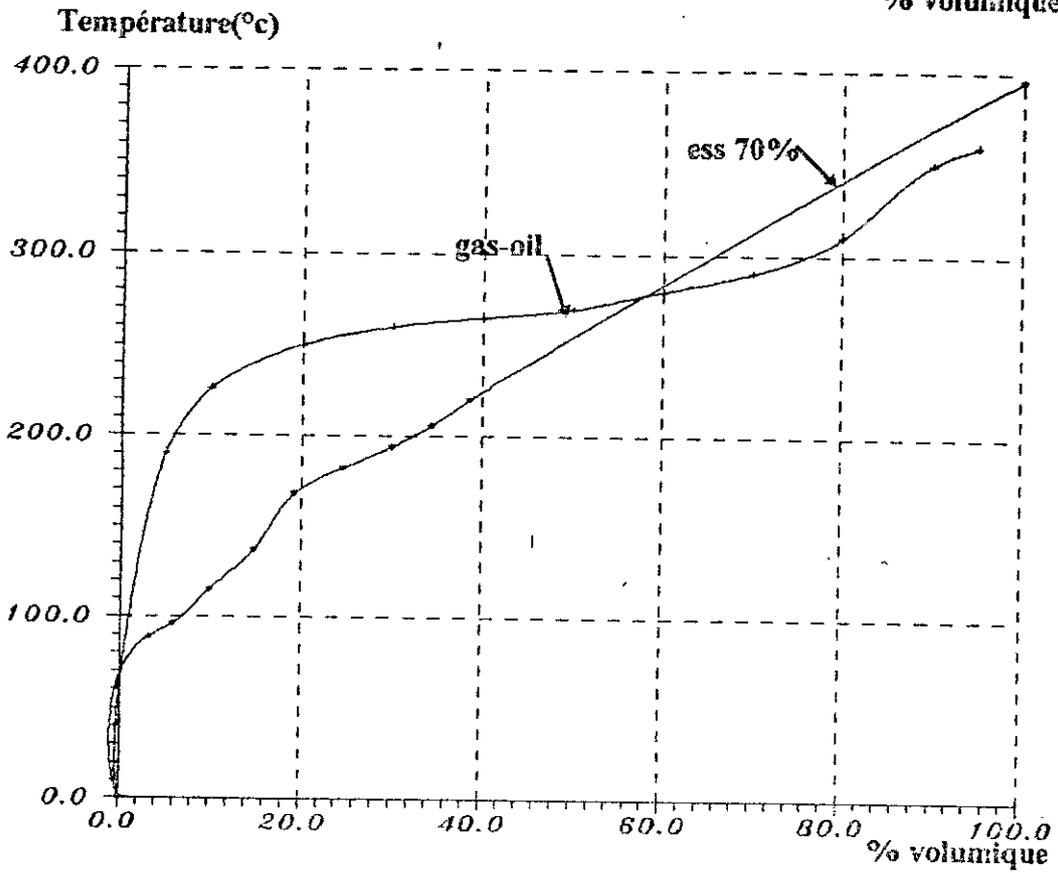
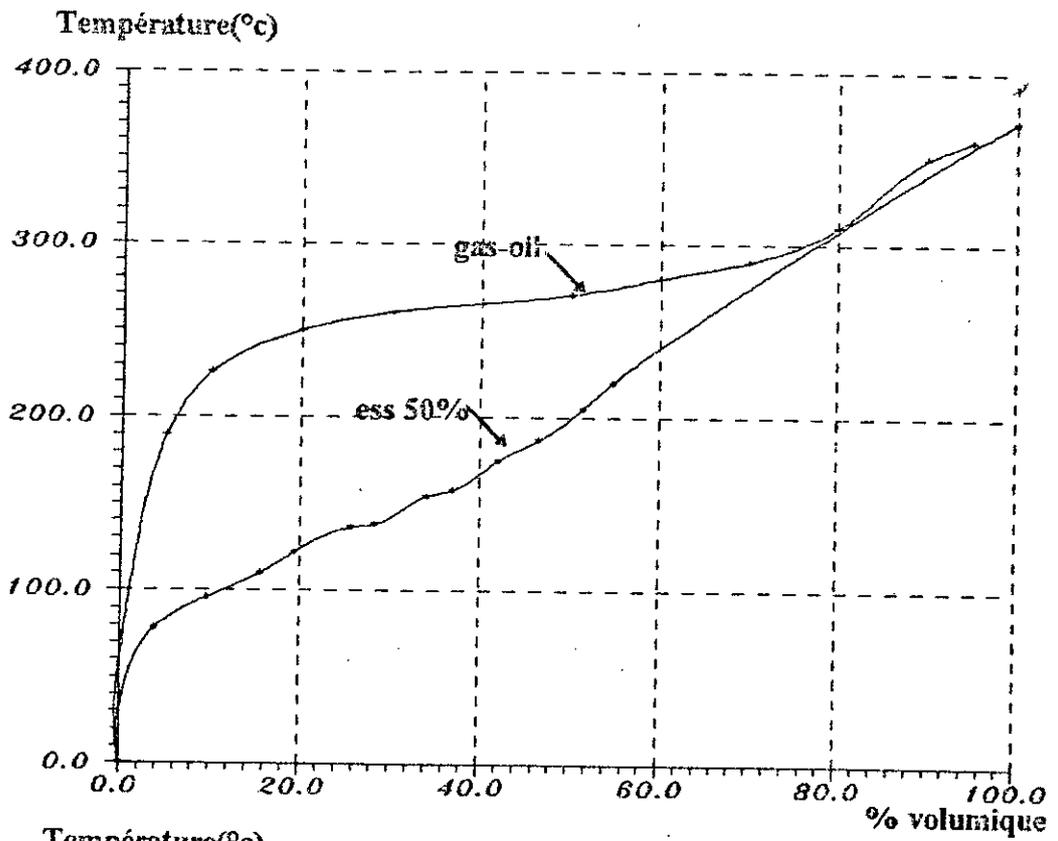


Figure IV-12 : Courbes de distillation des essences issues du cracking des fractions 50 et 70 %

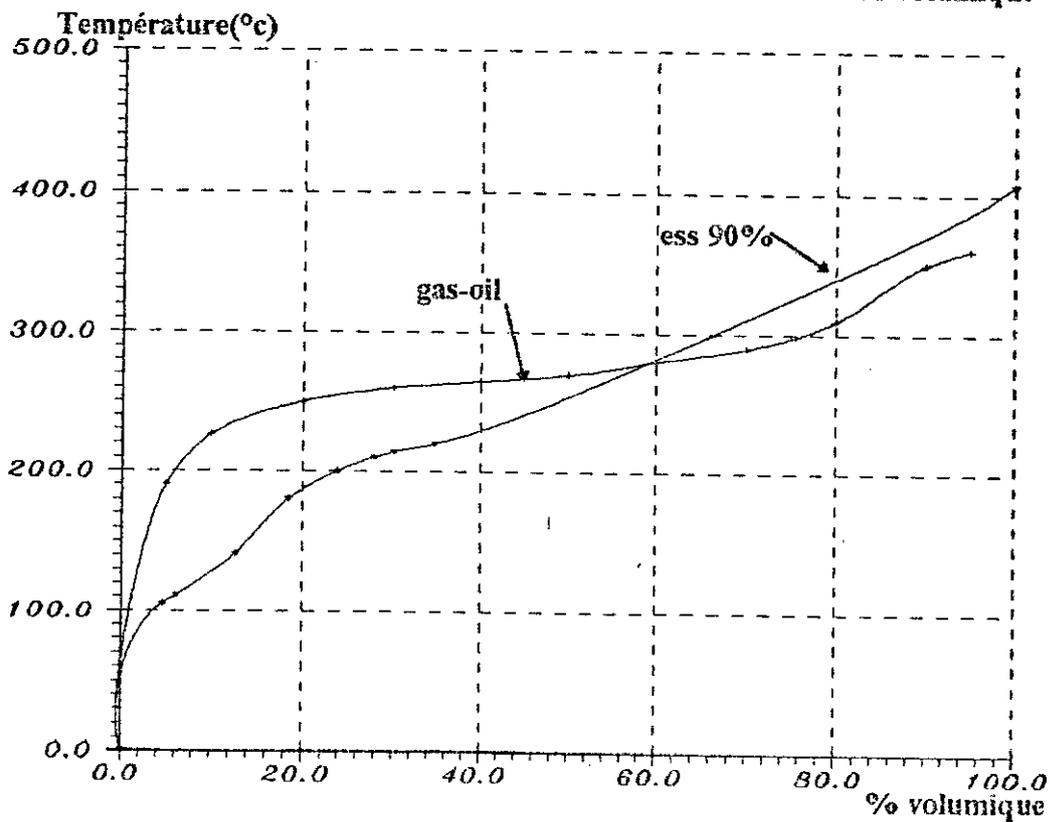
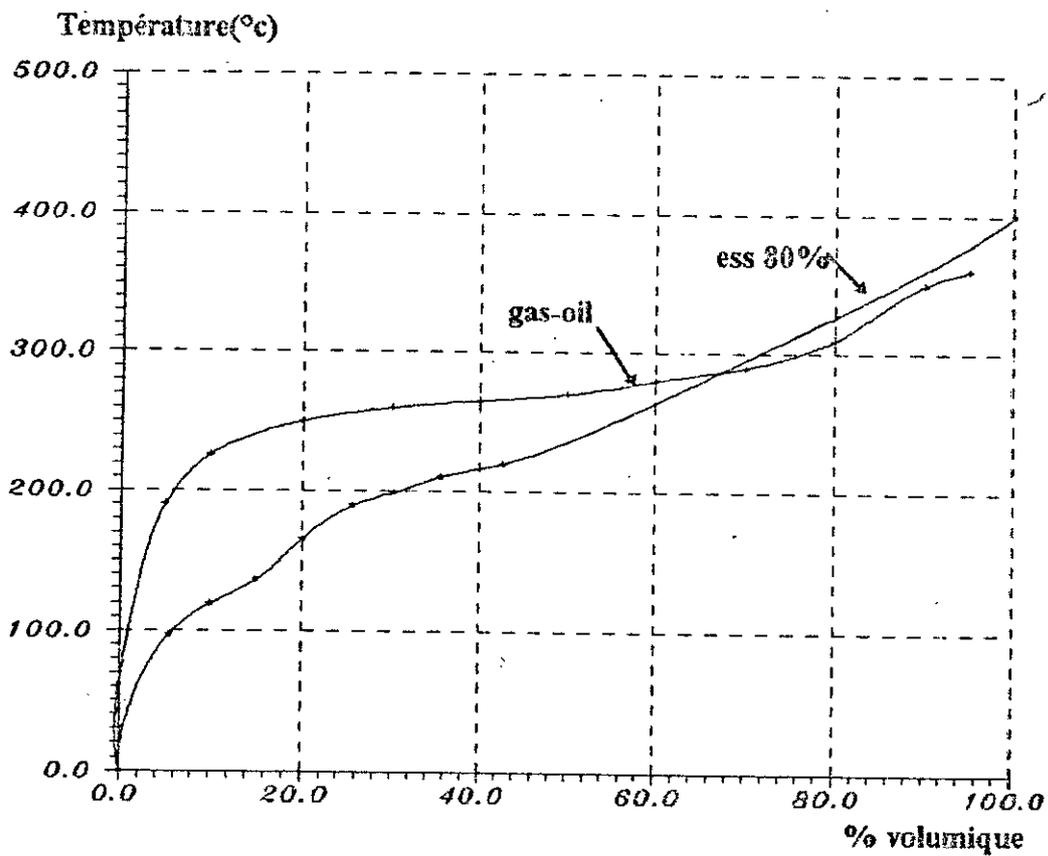


Figure IV-13: Courbes de distillation des essences issues du cracking des fractions 80 et 90 %

## Chapitre V : CRAQUAGE CATALYTIQUE DU RESIDU HRS 162

Avant de procéder au craquage catalytique du résidu HRS 162, nous avons procédé à l'analyse de ces propriétés spécifiques conformément aux normes d'analyses AFNOR.

Les caractéristiques de la charge sont données dans le tableau suivant :

**Tableau V-1: Caractéristiques du résidu HRS 162**

Caractéristiques charge	densité	point (°c) d'écoulement	% carbone couradson (%Pds)	viscosité à 40 °c (cst)	couleur
Résidu HRS 162	0,9192	32	1,92	197,4	noir

### V-1) Essai de craquage catalytique :

L'appareillage utilisé pour le craquage catalytique du résidu HRS 162 est le même que précédemment mais à part l'adjonction d'un ruban chauffant dans la zone reliant la pompe au réacteur tubulaire et ceci pour éviter le bouchage de la tuyauterie. du fait de sa viscosité qui est très élevée, la manipulation avec un tel résidu nécessite un préchauffage à une température de l'ordre de 60°C avant de le faire passer à travers la pompe doseuse.

Le craquage catalytique d'une charge de 20cc à une température de 500°C, une VVH = 1h<sup>-1</sup> et en mettant en oeuvre les trois catalyseurs (KBACr, KBA, KBAFe) a donné les résultats suivants :

**Tableau V-2 : Résultats des tests catalytiques**

Catalys.	R <sub>G</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>C</sub>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	PA(°c)	%CA	%CP	%CN	% pertes
KBACr	35,85	25,84	9,80	0,8638	1,4880	67	24,9	59,2	15,9	28,51
KBA	34,40	28,30	22,20	0,8670	1,4872	62	24,1	53,7	22,2	15,10
KBAFe	30,00	33,47	20,10	0,8791	1,4887	64	19,0	51,4	29,63	16,43

### Commentaire :

D'après le tableau ci-dessus, nous constatons que le pourcentage en pertes est assez important et ceci est dû probablement à la viscosité du résidu et à une certaine quantité qui est restée à l'intérieur de la pompe surtout aux endroits froids, ce qui nécessitent un nettoyage de la pompe après chaque test.

L'analyse de la recette liquide montre une diminution de la densité par rapport à la charge pour tous les catalyseurs et ceci est prévisible pour un craquage.

Conversion

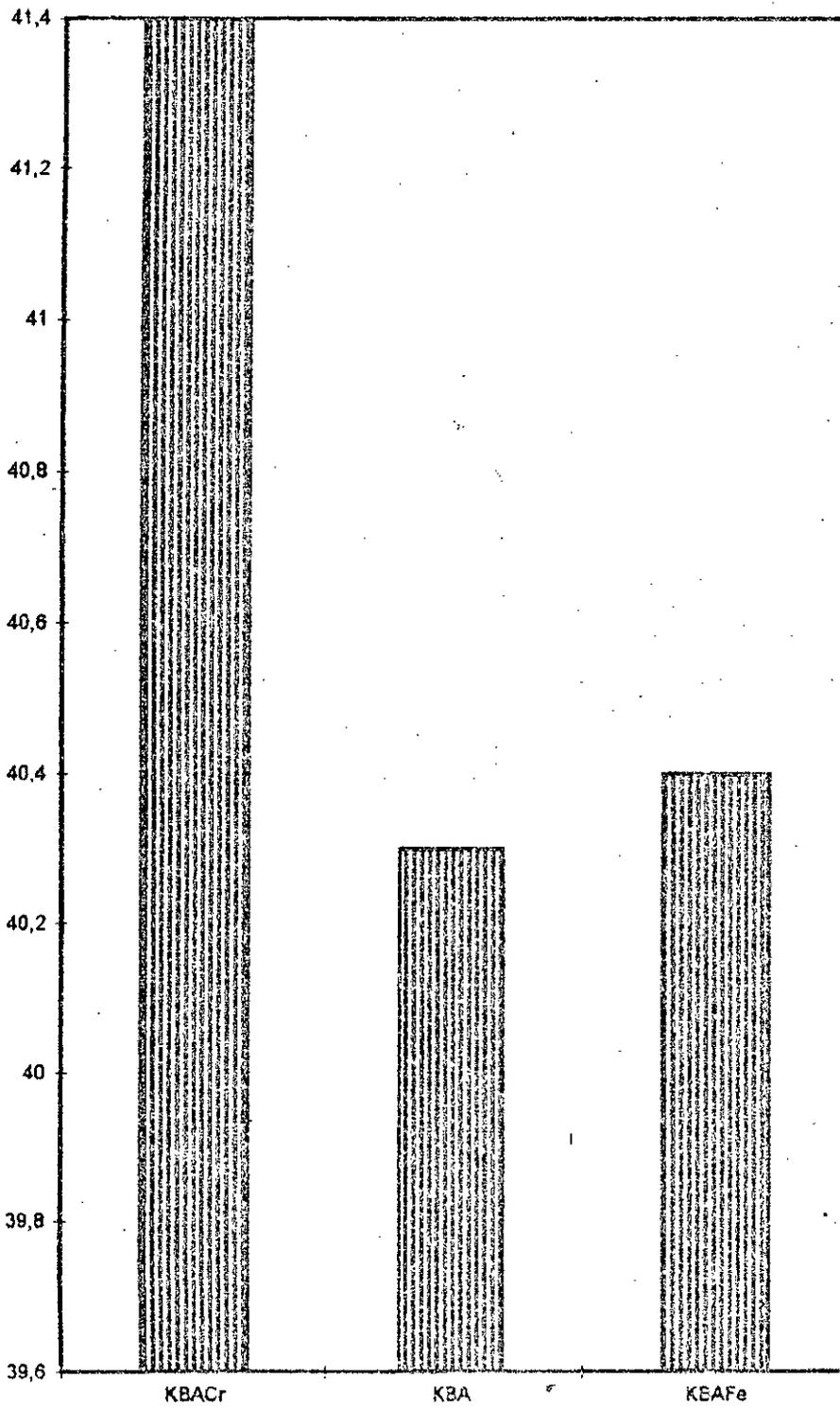


Figure V-1 : Conversion pour différents catalyseurs.

NO



Figure V-2 : Indice d'octane pour différents catalyseurs

La méthode n.d.pA montre que les charges issues du craquage catalytique sont de tendance paraffine.

## V-2) Caractérisation de la recette liquide :

Après analyse des recettes liquides par chromatographie en phase gazeuse, nous avons déterminé les compositions chimiques des essences (constituants éluants avant 220°C). Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau V-3 : Composition chimique de l'essence :**

Cata.	%C <sub>5</sub>	%C <sub>6</sub>	%C <sub>7</sub>	%C <sub>8</sub>	%C <sub>9</sub>	%C <sub>10</sub>	%C <sub>11</sub>	%C <sub>12</sub>	%A	%P	%N	%O
KBACr	-	14.7	-	16.6	3.8	43.1	17.1	4.9	53.6	36.8	9.2	0.4
KBA	0.7	11.3	4.4	17.9	13.5	24.3	19.8	8.1	39.7	29.1	10.2	21.0
KBAFe	-	10.1	11.1	21.7	21.6	16.6	12.2	6.7	25.7	46.4	4.4	23.4

La conversion, l'indice d'octane et la tension de vapeur sont donnés ci-dessous:

**Tableau V-4 : Caractérisation des essences issues du craquage du résidu HRS 162**

Catalyseurs	% essence/produit	Conversion	Indice d'octane	TVR par l'abaque (5%;20%)
KBACr	21,4	41,4	94,2	< 0,14
KBA	20,8	40,3	90,1	0,16
KBAFe	31,1	40,4	87,5	0,17

### Commentaire :

- L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que la recette liquide est de tendance aromatique contrairement à la méthode n.d.PA.
- Nous constatons que les catalyseurs KBA et KBAFe donnent des pourcentages élevés en oléfines et le catalyseur KBACr favorise la formation des produits aromatiques (Tableau V-3).
- Le cracking de résidu HRS 162 donne des taux de conversions faibles (figure V-1) comparé aux autres charges, mais les essences produites présentent des indices d'octane élevés (figure V-2) et des TVR faibles ceci sans additifs c'est à dire que l'essence obtenue n'est pas mauvaise mais elle peut être améliorée par l'ajout d'additifs et ceci confirme bien l'étude réalisée précédemment sur les fractions pétrolières issues de la distillation A.S.T.M. du gas-oil.

Les courbes de distillation des essences issues du craquage catalytique du résidu HRS 162 comparées avec celle de l'essence issue du craquage du gas-oil (KBACr) sont présentées dans la figure V-3.

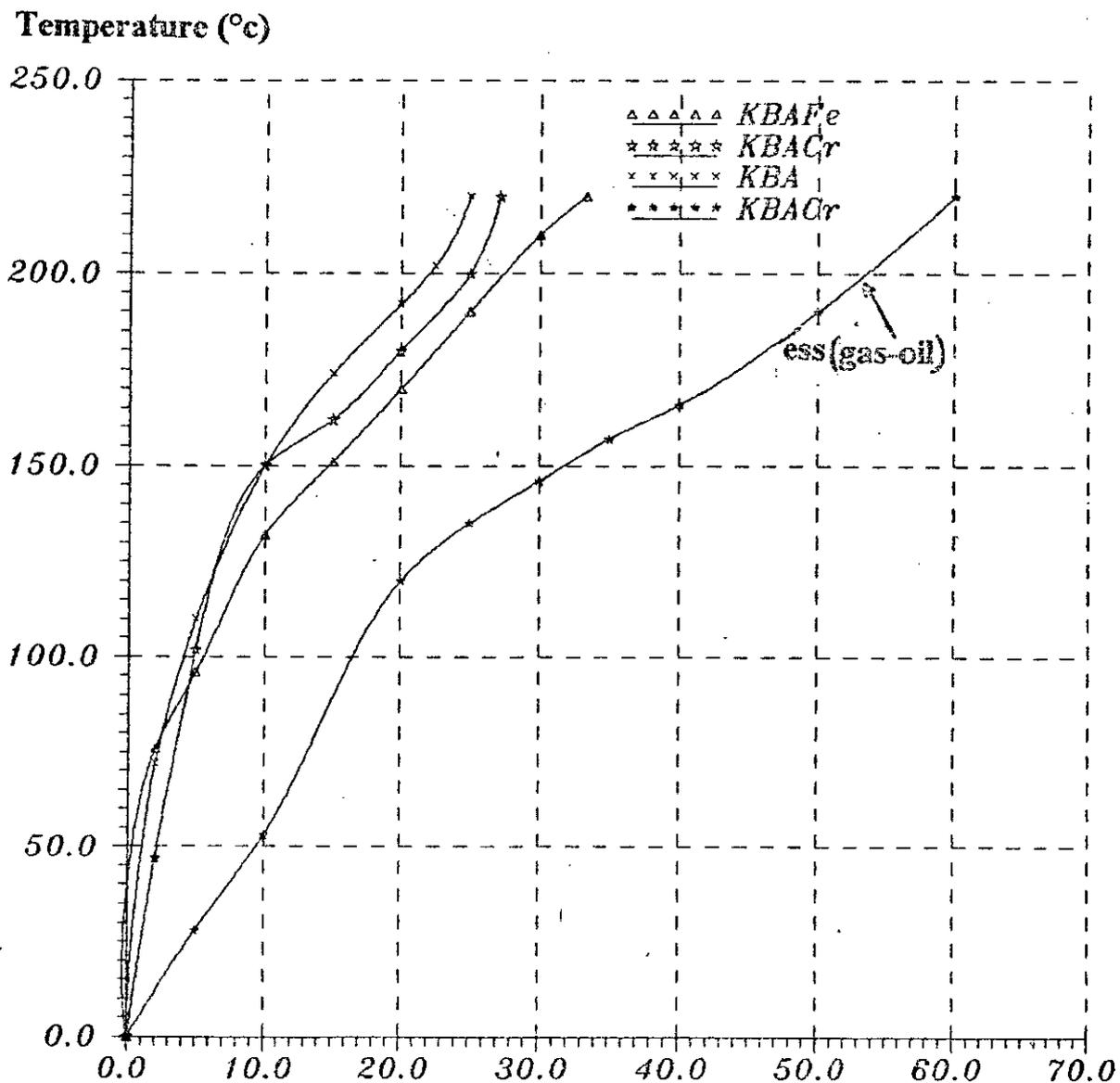


Figure V-3 : Courbes de distillation des essences du craquage catalytique du résidu HRS 162 avec les catalyseurs KBA, KBACr, KBAFe. Comparaison avec l'essence issue du craquage du gas-oil (KBACr)

## CONCLUSION GENERALE :

Dans le travail que nous avons entrepris, nous avons pu élaboré des catalyseurs à partir de matières premières locales tel que le Kieselguhr et la bentonite et qui ont permis de convertir des coupes pétrolières lourdes à poids moléculaires élevées (résidu HRS 162, gas-oil) en fractions légères dont le pourcentage et la qualité d'essence sont appréciables.

Les tests catalytiques effectués avec les molécules sondes, nous ont permis de sélectionner les catalyseurs les plus performants.

Le cracking du gas-oil a donné des conversions de l'ordre de 60% et des indices d'octane proches de 90 et ceci sans additifs.

Lors du cracking des fractions issues de la distillation A.S.T.M. du gas-oil, nous avons constaté que les fractions légères se convertissent mieux par rapport aux fractions lourdes, par contre ces dernières l'emportent du point de vue qualité (NO élevé) et ceci s'est confirmé lors du craquage du résidu HRS 162. En effet, nous avons obtenu des conversions faibles mais des indices d'octane de l'ordre de 94,2.

Une voie de continuation possible, serait d'élaborer d'autres catalyseurs avec le même support mais avec une composition différente et avec d'autres métaux.

## BIBLIOGRAPHIE

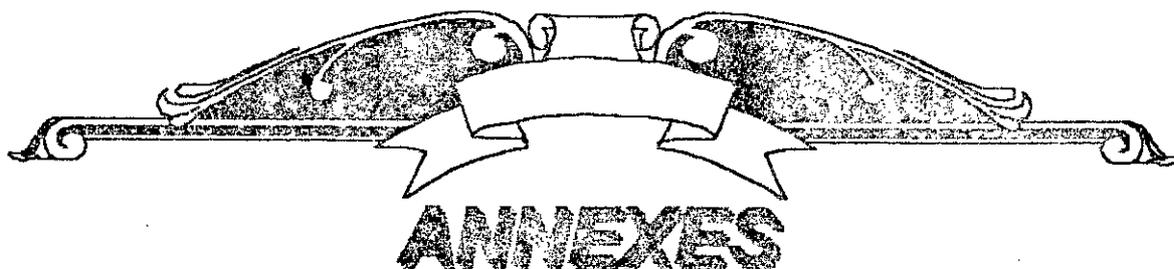
- [1] **I. MOUKHLENOV, A. GORSTEIN** « Principes de technologie chimique », Edition Mir, Moscou, 1986.
- [2] **Michel BOUDART** « Cinétique des réactions en catalyse hétérogène », Edition Masson, Paris, 1982.
- [3] **J. F. LEPAGE** « Catalyse de contact », Edition Technip, Paris, 1978.
- [4] **J. VILLERMAUX** « Génie de la réaction chimique et fonctionnement des réacteurs », Edition Lavoisier, Paris, 1982.
- [5] **J.E. GERMAIN** « Catalyse de contact » Technique de l'ingénieur J 1180 et J 1182, (1992).
- [6] **G.A. L'HOMME** « Ind. Chem. Belge. T.35 P291, (1970).
- [7] **A. AZOUZ.** « Cinétique chimique », Edition Berti, Alger, 1991.
- [8] **C. E. CHITOUR** « Chimie des surfaces. introduction à la catalyse », Edition O.P.U., Alger, 1981.
- [9] **B. DENINE** « Fabrication des catalyseurs de cracking à base de métaux déposés sur différents supports », Thèse de magister, E.N.P, (1991).
- [10] **J.E. GERMAIN** « Catalyse hétérogène », Edition Dunod, Paris, 1959.
- [11] **N. ACHAIBOU, S. OUARET,** « Elaboration de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr applications en cracking catalytique des hydrocarbures et du gas-oil », Projet de fin d'études, E.N.P, 1994.
- [12] **D. DECROOCQ** « Le craquage catalytique des coupes lourdes », Edition Technip, Paris, 1978.
- [13] **J. MILLOT** « Géologie des argiles », Edition Masson, Paris, 1963.
- [14] **S. CAILLERE** « Minéralogie des argiles », Edition ENRA et Masson, Paris, 1963.
- [15] **G. W. BRINDLEY** « X.ray identification of clays minéraux », Min. Soc. Great Britain, Londres, 1951.

- [16] R. E. GRIM J. Géol, 50, 225 (1942).
- [17] BELOV « Structure des cristaux ioniques et des phases métalliques. Acad. Sci. 123, 16. (1930).
- [18] U. HOFFMAN, MENDELL, D. WILD « Cristal structure and quellues on montmorillonite and holisite », Edition Z. Kris, 1930.
- [19] H. VAN OLPHEN « An introduction to clay colloïd chemistry », Edition Awilay Interscience, 1977.
- [20] EDELMAN and FAVEJEC « On the cristal structure of montmorillonite and holisite », Edition Kris, 1930.
- [21] A. BENDJAMA « Etude des bentonites Algériennes , Application à la décoloration des huiles minérales », Thèse de magister, E.N.P., 1981.
- [22] C. THOMAS, T. HECHEYAND et G. STECKER « Ind. Eng. Chem., 42 (5), 760 ,(1950).
- [23] ANONYME « Revue de l'institut français du pétrole » n°3, Edition Technip, Mai/Juin 1984.
- [24] MONTARNAL R « Rapports internes, I.F.P. n°21073 et 21074 , Edition Technip, 1980.
- [25] J.F. LEPAGE et coll « Catalyse de contact », Collection recherches et témoignages », Edition Technip, Paris, 1978.
- [26] MARCILLY C., « Cours de DEA sur la préparation des catalyseurs solides, ENSPM, rapports internes IFP , n°28577,30077(1982).
- [27] P. LEROUX, « Préparation des catalyseurs métalliques supportés, cycle de perfectionnement des catalyseurs industriels, centre de perfectionnement des industries chimiques (ENSIC), Nancy, nov(1988).
- [28] J.R. ANDERSON « Structure of metallic catalyst » Academic press, London ,(1975).
- [29] R. PATERSON « An introduction to ion exchange » Academic, press, London (1970).

- [30] P.B. WETZ, H. ZOLLINGER « Trans, Faraday Soc, 63, 1815, 1823 (1967).
- [31] C. MARCILLY et J.P. FRANCK « La préparation des catalyseurs » 2<sup>ème</sup> partie, revue I.F.P., vol 39, n°3 (juin 1984).
- [32] A.V. NEIMARK, L.I. KHEIFETS, V.B. FENELONOV « Ind. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 439-450, (1981).
- [33] M. Michel, J. P. BRUNELLE « Théorie des métaux et catalyse » CNRS, 22-26 sept, fascicule 1, 11-133 (1975).
- [34] R. BERTON Acad. Sci., 195, 384, (1932).
- [35] G.W. SMITH, H.W. JACOBSON « J. Phys. chem., 60, 1008, (1966).
- [36] R.L. BURWELL, R.G. PEARSON, G. HALLER, S. PCHOCK « Inorg. Chem » 4, 11, 23, (1966).
- [37] A. KOSAWA « J. inorg. nucl. chem., 21, 315 (1965).
- [38] L. BONNEVIOT « Thèse Doctorat d'état, Paris, Sept (1983).
- [39] Nace (D-M) Symp A.C.S. HOUSTON., Feb 22-27, 1970, A55-66.
- [40] C. MARCILLY « Evolution en cours de fonctionnement du catalyseur industriel de craquage de coupes lourdes », Revue de l'I.F.P. (Sept-Oct 1980).
- [41] VENUTO (P.B.) et HABIB (E.T.) « Catalysis. Rev, Sci. Eng. 18 (1), 1-150 (1978).
- [42] EBERLY, Jr, KIMBERLIN et DRUSHEL « Symp. A.C.S. Atl city (1965).
- [43] VOLTZ, NACE, WGEKMAN « J.r. I.E.C., P.R.D. (1971).
- [44] C. LACROIX, A. DELUZARCHE, AKIENNEMANN, A. BOYER, « Etude de l'alkylation du toluène en éthylbenzène et styrène », Journal de chimie-physique, 1984.
- [45] A. ROCHEFORT et F. LE PENTIER, « Les petites particules métalliques supportées », Revue de l'I.F.P. Vol 46, n°2, Mars-avril 1991.

- [46] **K.NAKAMOTO**, « Infrared spectra and coordination compounds », Edition John, Wiley and Sons Inc (1966).
- [47] **A.P. ROLLET et R.B. BOUAZIZ** « Analyse thermique », Tome 1, Edition Gauthier Villars, (1972).
- [48] **C. E. CHITOUR** « Physico-chimie des surfaces », Edition O.P.U., Alger, 1992.
- [49] **G.D. HALSEY** « J. Chem. 16,931, (1948).
- [50] **B.C. LIPPENS, J. H. DE BOER**, « Studies on pore systems in catalysis V.The method journal of catalysis », USA, 4,319-322,(1965).
- [51] **GREGG S.J. SING, K.S. ,** « Adsorption surface area and porosity », Edition Academic. Press, New York (1967).
- [52] **N. KERRI**, « Contribution à l'élaboration de catalyseurs à base de bentonite et de Kieselguhr appliqués au craquage catalytique du gas-oil », Thèse de magister, E.N.P., (1994).
- [53] **LEFEBVRE** « Chimie des hydrocarbures », Edition Technip, Paris (1978).
- [54] **WUITHIER**, « Raffinage et génie chimique, Tome 1 », Edition Technip,Paris,1972.
- [55] **GREENSFELDER B. S. et VOGUE**, « Ind. Eng. Chem. 37, p 1038, (1945).
- [56] **GREENSFELDER B. S. , VOGUE et GOOD**, « Ind. Eng. Chem., p 1168, (1945).
- [57] **EGLOF( G), MORELL J.C., THOMAS C.L. et BLOCH**, « J. Am. Chem. Soc. », (1939) .
- [58] **HEENSEL R.**, « Advances in catalysis and related subjects p 179-197 » Academics. Press., New York (1951).
- [59] **HANSFORD (R-C)**, « Physical chemistry of the hydrocarbons, p 187 » Academic. Press, New-york (1953)
- [60] **L. OLEVEIRA** « Catalytic cracking kinetic models parameter estimation and model evaluation », Ind. Eng. Chem. vol 28 n°3, 264-271 (1989).

- [61] **A. CHAUVEL, G. LEFEBVRE, C. RAIMBAULT**, « Production d'oléfinés et d'aromatiques, le vaporcraquage et les BTX », Edition Technip (1980).
- [62] **J. VIDAL**, « Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique Tome 2, Edition Technip, 1974.
- [63] **P. LEPRINCE et Coll**, « Procédés de pétrochimie », Edition Technip (1971).
- [64] **C.E. CHITOUR** « Raffinage du pétrole Tome 1 », Edition O.P.U., Alger, 1983.
- [65] **V. PROSKOURIAV et A. DRABKINE**, « La chimie du pétrole et du gaz », Edition Mir, Moscou, 1983.
- [66] **S. RASEEV**, « Raffinage moderne du pétrole », UNESCO, Bucarest, (1969).
- [67] **X. NORMAND**, « Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole Tome 1 », Edition Technip, Paris, 1977.
- [68] **S. BENYAHIA, H. YAKOUB**, « Contribution à l'élaboration d'un catalyseur de cracking à base de bentonite et de Kieselguhr », Projet de fin d'étude, E.N.P, 1993.
- [69] **J. C. GUIBET**, « Carburants et moteurs », Tome 1, Edition Technip (1987).
- [70] **PERRY and CHILTON**, « Chemical Engineering Hand Book », Edition Mac Graw Hill, New York, (1984).
- [71] **REID R. C., PRAUNSNITZ J.M., POLING B. E.**, « The properties of gas and liquids », Edition Mac Graw Hill N.T 4 th Ed, 1987.



◊ *Annexe I* : Détermination de certaines grandeurs physiques de la charge et des produits de craquage

◊ *Annexe II* : Analyse par chromatographie en phase gazeuse

◊ *Annexe III* : Identification des produits de cracking

◊ *Annexe IV* : Calcul des indices d'octane des essences issues du cracking catalytique



## Détermination de certaines grandeurs physiques de la charge et des produits de craquage

### 1) La densité :

La densité mesurée à la température  $t$ , est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon au poids du même volume d'eau pris à  $4^{\circ}\text{C}$ , 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 :

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

ou  $K$  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 A.P.I. qu'il définit par :

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{SpGr } 60 / 60^{\circ}\text{F}} - 131,5$$

Pour la détermination de cette propriété nous avons utilisé la méthode du pycnomètre.

### 2) Le point d'aniline :

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

### 3) L'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  $20^{\circ}\text{C}$  ( $289,3 \mu\text{m}$ ), 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 la suite, le faisceau lumineux rencontre moins de molécules sur son trajet et l'indice est plus faible, l'effet de la température est donné par la relation suivante

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

ou  $K=0,0004$

L'essai de l'indice de réfraction fait l'objet de la norme A.S.T.M. D1218 (réfractomètre d'ABBE).

## 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'éluion du produit entre deux alcanes normaux pris comme références. Elle est basée sur le fait de l'existence d'une relation linéaire entre  $\log tr$  (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 ( $tr$ ), 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.

## 2) Conditions opératoires :

- Appareils utilisés : - PVE UNICAM 304 C  
- Chromatographie Hewlett packard 5710 A.
- Colonne : Colonne capillaire OV(101) (25 m de longueur et 0,32 mm de diamètre)
- Détecteur à ionisation de flamme (FID)
- Gaz vecteur : Azote
- Température de l'injecteur : 300°C
- Température du détecteur : 350°C
- Température de la colonne : 60 à 280°C (8°C/min) [HP5710 A]  
45 à 280°C (4°C/min) [HP5710 A]  
60 à 250°C (2,5 °C/min) [PVE UNICAM 304]
- Volume injecté : 0,1 µl

Les valeurs d'étalonnage sont données dans le tableau VI-1, et les courbes dans les figures VI-1,2).

Tableau VI-1 : Etalonnage par la méthode de KOVATZ.

n-alcanes	$tr(mn)$ [8°/min]	$tr(mn)$ [4°/mn]	$tr(mn)$ [2°/mn]	$I_K$	$T_{eb}(°C)$
nC6	2,50	3,86	8,50	600	68,7
nC8	3,20	5,56	18,00	800	125,7
nC9	3,95	7,55	24,46	900	150,5
nC10	5,20	11,30	30,80	1000	174,1
nC12	9,40	22,64	42,36	1200	216,3
nC14	15,20	30,41	52,54	1400	252,3
nC16	21,40	35,11	61,30	1600	284,5

On injecte nos molécules sondes ainsi que nos fractions pétrolières et produits de craquage 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  $I_K = f(T_{eb})$ , nous déterminons leurs températures de KOVATZ. En se référant aux données de la littérature [54], [70], [71], nous déterminerons la nature et le nom de l'hydrocarbure.

**log tr**

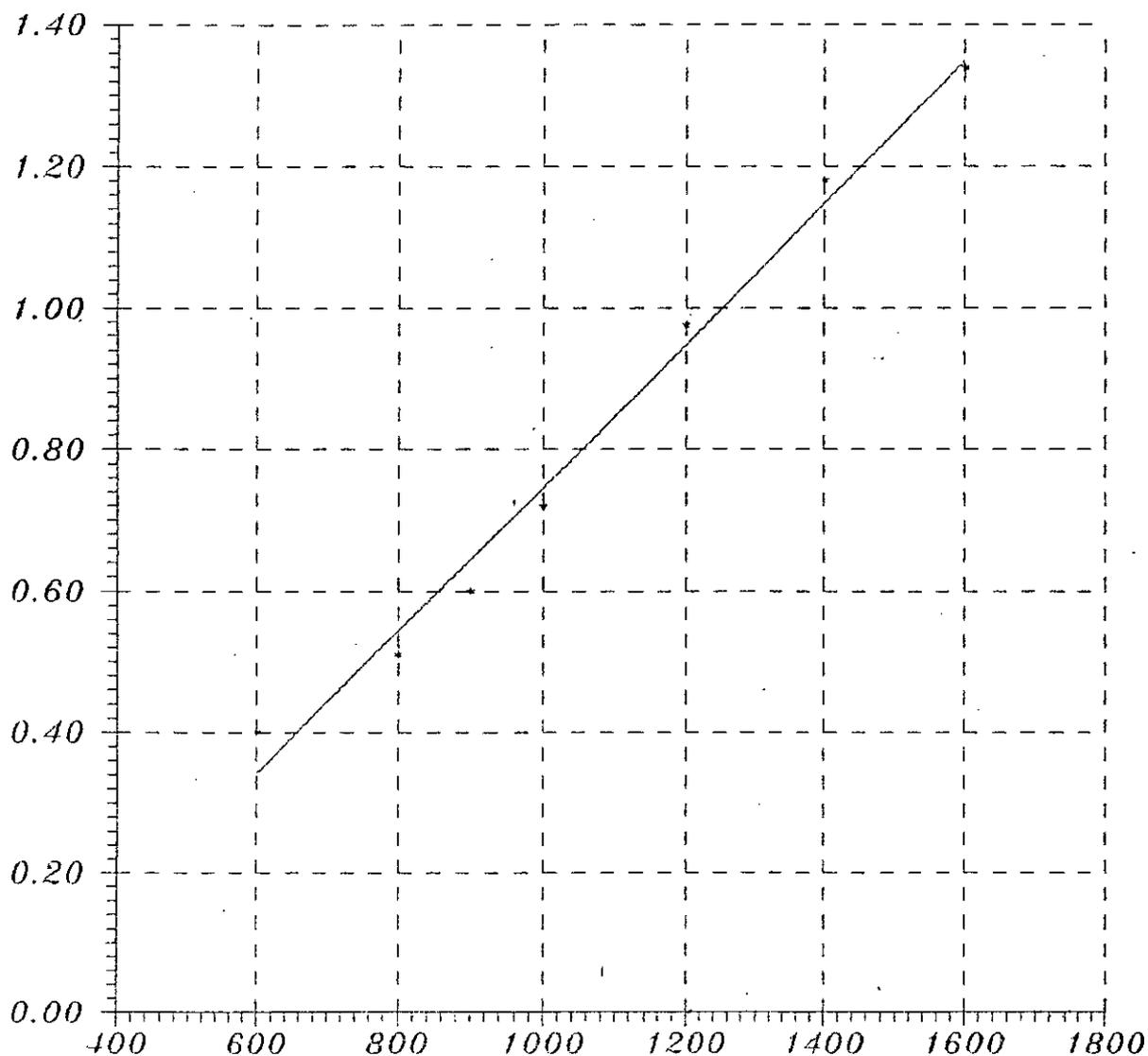


Figure VI-1 : Variation de log tr en fonction de l'indice  $I_K$

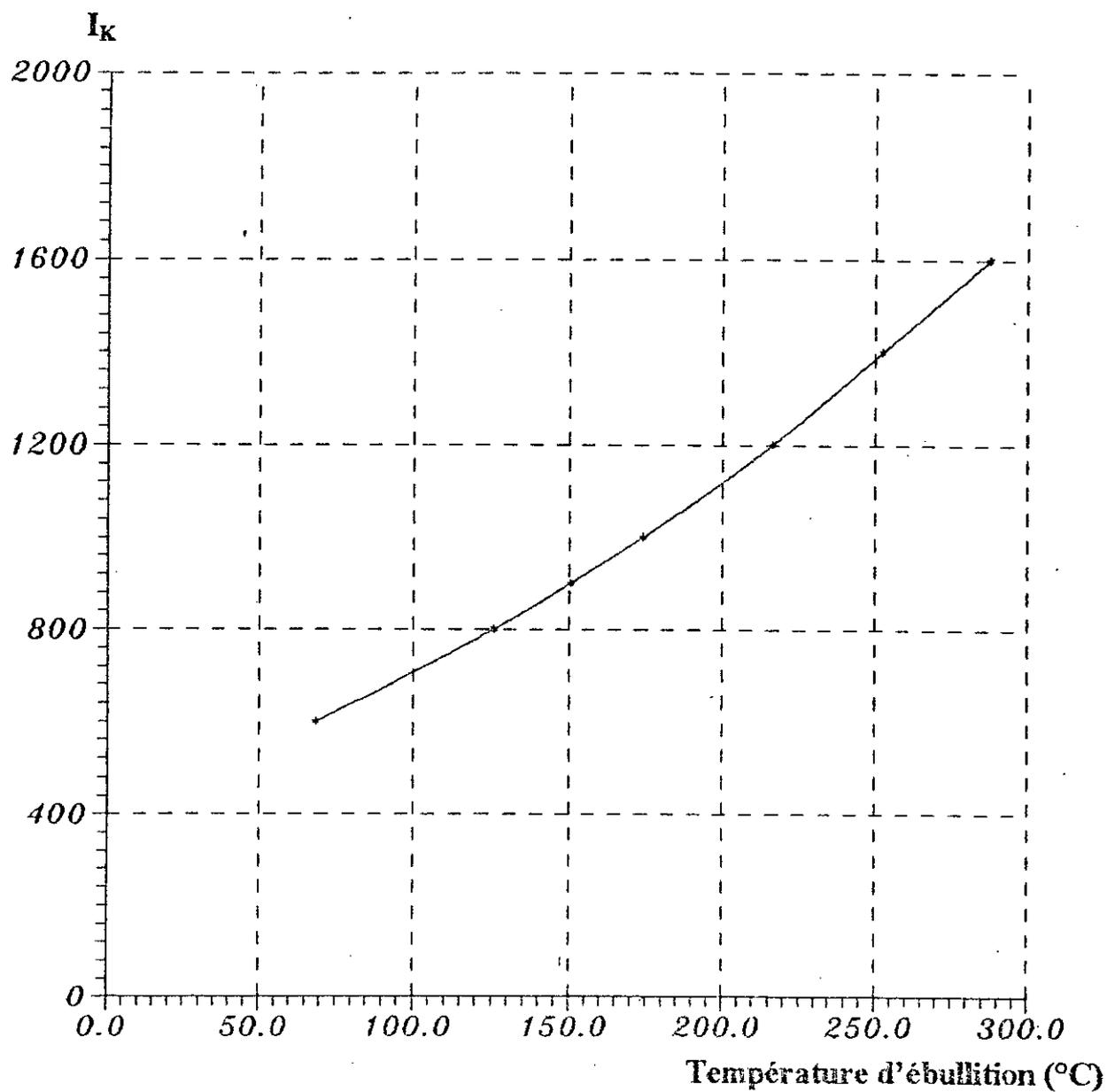


Figure VI-2 : Courbe d'étalonnage de KOVATZ

Tableau III-1 : Identification des produits du cracking du n-dodécane

n° pic	tr(mm)	lgtr	I <sub>x</sub>	% aire					Constituants possibles	T <sub>K</sub> (°c)	Teb(°c)	n c	nat chis
				KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr					
1	2,15	0,332	476,6	-	-	-	1,91	-	trans 2 pentene	35,54	36	5	O
2	2,20	0,342	495,3	-	1,17	0,82	4,32	-	n Pentane	38,87	36,04	5	P
3	2,30	0,362	532,7	10,73	-	-	9,30	-	néohexane	49,52	49,70	6	P
4	2,35	0,373	553,3	-	-	-	-	1,39	Dimethyl 2,3 butène 1	55,38	55,67	6	O
5	2,45	0,389	583,2	0,38	3,08	-	-	-	hexene	63,9	63,7	6	O
6	2,50	0,401	600	16,25	25,24	18,53	5,56	10,83	n-hexane	70,30	68,74	6	P
7	2,60	0,41	622,4	4,46	-	-	-	3,67	Dimethyl 3,3 pentene 1	75,10	77,21	7	O
8	2,70	0,431	661,7	-	-	0,80	-	-	Methyl 2 cis hexene 3/ methyl 4 hexene 1	86,3	86/86,73	7	O
9	2,75	0,44	676,6	0,93	1,65	1,03	0,383	0,41	methyl 3 hexane	91,07	91,85	7	P
10	2,80	0,447	691,6	2,51	-	-	-	0,83	Ethyl 2 pentene 1 ou methyl 3 trans hexene 2/ methyl 3 cis hexene 2	94,80	94	7	O
11	2,85	0,455	706,5	-	3,34	5,25	-	-	Trimethyl 2,2,4 pentane	99,06	99,24	8	P
12	2,90	0,462	719,6	-	-	-	2,82	1,07	Dimethyl 5,5 hexene 1	102,80	102,50	8	O
13	3,00	0,473	747,7	9,44	-	-	1,42	8,07	Dimethyl 2,5 hexane / trimethyl 2,2,3 pentane	108,65	109,10/ 109,84	8	P
14	3,35	0,525	822	0,37	3,68	2,26	-	-	trimethyl 2,3,5 hexane	131,00	131,34	9	P
15	3,40	0,531	828,6	-	0,85	1,08	-	-	dimethyl 2,2 heptane	132,60	132,69	9	P
16	3,45	0,536	834	4,60	5,07	17,81	-	-	Dimethyl 2,2 ethyl 3 heptane	133,90	133,83	9	P
17	3,65	0,562	862,6	-	15,60	-	3,43	33,92	Dimethyl 3,4 heptane	140,86	140,60	9	P
18	3,70	0,568	869,2	0,86	-	-	14,38	-	methyl 4 octane	142,45	142,48	9	P
19	3,80	0,582	884,6	0,25	0,20	2,90	-	-	nonène	146,20	145,00	9	O
20	4,05	0,607	909,2	-	4,20	-	-	0,39	Trimethyl 2,5,5 heptane	152,12	152,80	10	P
21	4,20	0,623	922,5	-	0,35	0,68	-	-	trimethyl 2,4,5 heptane	155,3	155,68	10	P
22	4,50	0,654	948,3	3,33	-	3,71	-	-	methyl 2 ethyl 3 heptane	161,6	161,20	10	P
23	4,60	0,663	955,8	-	-	1,23	-	-	Dimethyl 3,4 octane	163,4	163,40	10	P
24	4,80	0,681	970,80	0,18	0,83	0,36	-	-	Methyl 3 nonane	167,04	167,80	10	P
25	4,90	0,690	978,3	-	-	-	2,41	-	Methyl 3 nonane	168,85	167,80	10	P
26	4,95	0,695	982,5	-	3,95	-	-	7,00	décène	169,90	172	10	O
27	6,25	0,796	1062,2	2,17	6,11	1,25	-	-	methyl 1 décane	187,20	186,50	11	P
28	6,35	0,803	1067,7	-	-	0,37	-	-	undecene	188,40	189	11	O
29	6,60	0,819	1080,15	-	-	-	-	0,31	undecene	191,0	189	11	O
30	6,70	0,826	1085,6	-	0,30	-	0,38	-	undecene	192,16	189	11	O
31	6,75	0,829	1087,9	0,49	1,98	-	-	0,67	n-undecane	192,65	195,94	11	P

**Tableau III-1 : Identification des produits du cracking du n-dodécane(suite)**

n° pic	tr(mm)	lgtr	I <sub>K</sub>	KB	% aire				Constituants possibles	T <sub>K</sub> (°c)	Teb(°c)	n c	nat chi
					KBA	KBANi	KBAFe	KBACr					
32	6,90	0,840	1083	-	1,16	0,33	0,38	-	n-undécane	194,50	195,94	11	P
33	8,00	0,903	1145,5	-	-	0,40	-	0,11	methyl 4 décane	204,80	203	11	P
34	8,20	0,914	1154	-	-	-	-	0,34	Dimethyl 3,4 décane / dimethyl 2,3 décane	206,61	205/206	12	P
35	8,40	0,924	1161,9	-	0,78	-	0,44	-	Dimethyl 2,3 décane	208,25	206	12	P
36	8,60	0,934	1166,5	0,10	-	2,05	0,44	-	Dimethyl 2,3 décane	209,9		12	
37	8,80	0,944	1177,4	-	-	-	-	-	Dodécène	211,54	213	12	O
38	8,95	0,952	1183,6	-	-	-	1,30	0,67	Dodécène	212,85	213	12	O
39	9,20	0,964	1197,60	43,05	20,45	39,31	49,73	30,30	n-dodécane	215,82	216,34	12	P
40	9,90		1222	0,20	-	-	1,36	0,22	-	220,22	220	13	

Tableau III-2 : Identification des produits de cracking de la décaline

n° pic	I <sub>k</sub>	T <sub>k</sub> (°c)	% aire					Constituants possibles	Teb(°c)	n c	nat chi
			KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr				
1	522	53	0,105	-	-	-	-	Methyl 4-pentène 1	53,87	6	O
2	526	55	-	0,158	-	0,286	0,304	Methyl 3-pentène 1	54,18	6	O
3	540	58	9,023	0,375	-	-	0,236	Diméthyl 2,3 butane	57,98	6	P
4	550	59	-	-	-	0,125	0,47	Methyl 4 trans 2 pentane	58,61	6	O
5	584	68	0,302	0,2	-	0,136	0,355	n hexane	67,74	6	P
6	592	70	-	-	-	0,273	-	Methyl 3 trans 2 pentène	70,44	6	O
7	614	77	-	0,541	-	0,107	0,893	Diméthyl 2,3 pentène 1	77,48	7	O
8	634	80	15,61	17,44	59,35	50,26	2,73	Benzène / Cyclohexène ou diméthyl 2,4 pentene	80,1 , 80,73 ou 80,5	6,6 7	A,N P
9	664	88	3,18	0,95	-	0,18	0,68	Diméthyl 1,1 cyclopentane/ Methyl 4 trans 2 hexene	87,85/87,56	7/7	N/O
10	692	95	0,143	-	-	0,105	0,264	Methyl 2 hexène 2	95,41	7	O
11	709	99	0,101	0,122	-	-	0,760	Triméthyl 2,2,4 pentane	99,24	8	P
12	746	106	-	-	-	-	5,68	Methyl benzène	110,63	7	A
13	760	112	16,34	20,76	21,63	35,25	-	Diméthyl 2,4 hexène 1	111,2	8	O
14	770	114	0,621	0,236	-	-	-	Methyl 4 cis 2 heptène	114	8	O
15	792	118	0,198	-	-	-	-	Cis 1 trans 2 diméthyl cyclopentane	118	8	N
16	832	131	0,312	0,301	0,217	0,195	0,46	n propyl cyclopentane / ethyl 3 cyclohexène	131,2/131,6	8	N
17	868	138,5	-	-	1,123	3,59	-	Diméthyl 1,4 benzène	138,35	8	A
18	886	143	1,91	3,036	0,587	1,211	1,105	Diméthyl 2 octane / ethyl 3 heptane	143,25/143	9	P
19	900	147	1,31	1,54	-	-	0,69	Triméthyl 2,4,6 heptane / Diméthyl 2,2 ethyl hexane	147,6/147	10	P
20	922	152	1,95	2,92	1,22	2,27	0,51	isopropyl benzène	152,4	9	A
21	946	159	0,207	0,132	-	-	-	n-propyl benzène	152,39	9	A
22	964	164	0,25	-	-	-	0,105	Diméthyl 2,3 octane/ Methyl 3 ethyl 3 heptane	164,41/163,8	11/10	P
23	1004	172	0,16	0,177	-	-	0,106	phenyl 1 methyl 2 propane	172,76	10	A
24	1052	184	0,22	0,82	-	-	0,47	Trans décaline	185	10	N
25	1092	194	14,76	25,86	8,73	3,19	12,56	Cis-décaline	193,7	10	N
26	1116	200	4,57	-	-	-	7,71	Methyl 1 tert-butyl 4 benzène	200,45	11	A
27	1118	202	5,79	-	4,06	-	8,00	Diméthyl 2,3 ethyl 7 nonane	202	13	P
28	1132	205	1,66	-	-	1,52	17,14	Tétraméthyl 1,2,3,4 benzène	205,9	10	A
29	1136	206	3,04	-	-	-	0,53	Diméthyl 2,3 décane	206	12	P
30	1138	207	4,00	-	-	-	5,23	Diméthyl 1,3 n propyl 4 benzène	206,6	11	A
31	1162	216	12,60	23,85	2,53	0,39	26,74	Triméthyl 1,2,3 ethyl 5 benzène	215,8	11	A

**Tableau III-4 : Identification des produits de cracking du cumène**

n° pic	tr(mm)	I <sub>gr</sub>	I <sub>k</sub>	KB	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr	T <sub>k</sub> (°c)	T <sub>eb</sub> (°c)	Constituants possibles	n c	nat chi
1	2,20	0,342	495,3	-	0,25	0,75	-	-	35,54	36	trans 2 pentene	5	O
2	2,30	0,362	532,7	0,34	7,95	3,42	1,75	4,06	49,52	49,70	néohexane	6	P
3	2,40	0,380	566,35	0,10	3,25	3,87	2,16	8,36	59,11	60,20	methyl 2 pentane	6	P
4	2,72	0,435	669,16	0,78	9,10	30,21	37,30	42,70	82,41	80,10	Benzene	6	A
5	2,75	0,440	670,60	6,18	7,95	1,36	2,98	2,52	91,07	91,85	methyl 3 hexane	7	P
6	2,80	0,452	672,90	-	0,30	1,44	1,95	3,67	93,50	94	ethyl 2 pentene 1	7	O
7	3,00	0,477	770,7	41,63	22,15	19,87	9,14	7,12	110,80	110,62	Toluène	7	A
8	3,10	0,491	773,83	1,20	2,25	0,80	0,20	0,10	118,24	118	methyl 4 cis heptène	8	O
9	3,65	0,562	862,64	-	-	0,45	0,95	1,52	140,86	140,46	trimethyl 3,3,4 hexane	9	P
10	3,95	0,597	900,83	-	1,83	-	0,69	-	150,10	150,50	n-nonane	9	P
11	4,25	0,663	930,83	19,51	17,42	17,10	20,68	17,37	155,56	152,50	cumène	9	A
12	4,50	0,653	947,50	0,77	-	-	4,41	1,10	161,40	161,30	methyl 1 ethyl 3 benzene	9	A
13	4,65	0,667	959,17	1,51	0,40	0,16	2,72	3,72	164,22	164,72	trimethyl 1,3,5 benzene	9	A
14	5,10	0,707	992,50	10,40	-	7,85	4,20	0,50	172,28	172,76	isobutylbenzene	10	A
15	5,20	0,716	1000	-	5,00	3,05	2,72	-	174,30	174,10	n-décane	10	P
16	5,70	0,756	1031,10	3,25	6,12	6,44	2,66	0,93	180,70	181	Diethyl 1,3 benzène	10	A
17	6,00	0,778	1048,25	5,30	8,30	1,99	1,47	1,25	184,30	183,90	Diethyl 1,4 benzene	10	A
18	6,20	0,792	1059,14	-	5,58	-	0,45	-	186,60	186,50	Dimethyl 1,4 ethyl 2 benzène	10	A
19	6,45	0,809	1072,40	-	-	0,50	0,16	0,88	189,37	189	undecene	11	O
20	6,80	0,832	1090,27	0,46	-	0,30	0,47	-	193,15	192,8	methyl 1 tert butyl 4 benzene	11	A
21	7,50	0,875	1123,70	0,40	0,20	0,22	0,47	-	200,21	200	methyl 1 diethyl 3,5 benzene	11	A
22	8,00			-	0,31	-	-	0,09	208,25	206,6	Dimethyl 1,3 propyl benzene	11	A
23	9,25	0,970	1197,70	8,17	1,64	0,22	2,47	4,11	215,81	215	triethyl (1,3,5) benzene	12	A

Tableau III-4 : Identification des produits du gas-oil avant cracking

n pic	tr (mn)	lg tr	% aire	I <sub>x</sub>	T <sub>x</sub> (°c)	T <sub>ab</sub> (°c)	Constituants probables	nc	nat chi
1	2,60	0,415	0,49	631,77	75,75	75,8	Methyl 1 cyclopentane	6	N
2	2,80	0,447	0,44	691,60	94,80	91,85	Methyl 3 hexane	7	P
3	3,00	0,477	0,23	747,66	110,78	110,64	Toluène/ Dimethyl 2,5 hexane	7/ 8	A/ P
4	3,20	0,505	0,65	800	125,70	125,7	n-Octane	8	P
5	3,60	0,556	0,21	856,04	139,0	139,26	m-xylène	8	A
6	3,80	0,580	0,25	882,41	145,64	144,20	Methyl 3 octane	9	P
7	4,10	0,613	1,36	914,16	153,32	153	Trimethyl 2,4,4 heptane	10	P
8	4,70	0,672	0,48	963,33	165,22	165,7	Methyl 4 nonane	10	P
9	5,10	0,707	0,87	992,5	172,28	172,76	isobutyl benzene	10	A
10	5,20	0,756	3,49	1000	175,00	174,10	n-Décane	10	P
11	6,20	0,792	0,13	1059,14	186,58	186,5/ 185	Dimethyl 1,4 ethyl 2 benzene/decaline	10	A/ N
12	6,35	0,803	0,10	1067,70	188,38	188,41	Dimethyl 1,3 ethyl 2 benzene	10	A
13	6,50	0,813	0,68	1075,50	192	191,0/ 193	Phenyl 3 pentane / Methyl 1 tert butyl Benzene / Cis-Décaline	11 / 10	A/ N
14	7,10	0,851	2,48	1105,06	196,26	195,94	Undecane	11	P
15	8,00	0,903	0,15	1145,52	204,80	205	Dimethyl 3,4 decane	12	P
16	8,65	0,936	0,35	1170,20	208,60	207	Dimethyl 2,3 decane / tétraline	12/ 14	P/ N
17	9,40	0,959	0,23	1200	216,0	216,34	n-Dodécane	12	P
18	9,60	0,982	1,02	1208,61	217,83	217,91	Naphtalène/ Triethyl 1,2,4 Benzene	10/ 12	A

Tableau III-5 : Identification des produits de cracking du gas-oil ( KBA )

n pic	tr (mm)	lg tr	% aire	T <sub>K</sub> (°C)	I <sub>K</sub>	T <sub>m</sub> (°C)	Constituants probables	nc	nat chi
1	5,70	0,756	0,436	36,11	486,93	36	Trans 2 pentene	5	O
2	6,36	0,803	0,372	44,98	517,65	44,85	Pentadiène (1,3) E	5	O
3	6,43	0,808	0,257	46,35	520,91	46	Pentadiène (1,3) Z	5	O
4	6,73	0,828	0,949	49,70	534,0	49,70	diméthyl 2,2 butane	6	P
5	6,96	0,843	0,216	55,07	543,0	55,67	Méthyl 3 pentene 1	6	O
6	7,32	0,864	0,275	57,0	557,50	57,99	Diméthyl 2,3 butane	6	P
7	8,06	0,906	0,679	64,41	585,0	64,66	Ethyl 2 butene 1	6	O
8	8,46	0,927	0,321	68,40	598,7	68,7	n-Hexane / trans 3 hexene	6	P/O
9	8,74	0,941	0,250	71,02	607,8	71,80	Méthyl 3 cyclopentane	6	N
10	10,06	1,00	0,963	82,15	647,4	80,1	Cyclohexene/ Benzene	6	N/A
11	10,57	1,024	0,230	89,0	662,1	89,5	Méthyl 5 cis 2 hexene	7	O
12	11,72	1,069	0,696	91,17	679	90,0	Méthyl 2 hexane	7	P
13	12,27	1,088	0,445	98,75	701,92	98,44	n-Heptane	7	P
14	12,49	1,096	0,239	100,26	709,15	99,2	Trans 2 heptene /	7/	O/
						100,9	Méthyl cyclohexane	8	N
15	14,10	1,149	0,312	110,26	743,8	110,64	Toluène	7	A
16	15,01	1,176	0,202	115,36	761,4	115,65	Méthyl 2 ethyl 3 pentane	8	P
17	15,29	1,184	1,172	116,87	766,67	117,71	Méthyl 4 heptene	8	O
18	15,94	1,202	0,226	120,26	778,4	120,1	Diméthyl 1,3 cyclohexane	8	N
19	17,07	1,232	0,217	125,92	800,0	123,3	Trans 3 octene/ Octane	8	O/ P
20	17,34	1,239	0,711	127,24	802,61	128,1	Méthyl 1 cis ethyl 2 cyclopentane	8	N
21	18,06	1,256	0,411	130,45	813,72	131,34	Triméthyl 2,3,5 hexane	9	P
22	21,14	1,325	0,472	143,5	858,82	143,26	Méthyl 2 octane	9	P
23	21,76	1,337	1,032	145,70	866,67	145	Nonène	9	O
24	22,28	1,348	0,206	147,81	873,85	148	Triméthyl 2,2,5 heptane	10	P
25	22,73	1,356	0,210	149,32	880,0	148,93	Triméthyl 1,2,6 heptane	10	P
26	24,46	1,365	0,437	151,02	900	150,5	n-Nonane	9	P
27	24,80	1,376	0,622	153,09	902	153	Triméthyl 2,4,4 heptane	10	P
28	25,50	1,390	0,469	155,73	904	155,68	Triméthyl 2,4,5 heptane	10	P
29	27,24	1,435	0,261	164,22	953,10	164,72	Triméthyl 1,3,5 benzene	9	A
30	28,098	1,442	0,503	165,50	967	166	Ethyl 1 méthyl 3 benzene	9	A
31	28,18	1,450	1,071	168,50	970,0	169,3	Triméthyl 1,2,4 benzene	9	A
32	29,14	1,464	0,242	169,70	985,9	169,9	Méthyl 1 ethyl 4 benzene	9	A
33	29,79	1,474	1,123	171,58	991,2	172	Decene	10	O
34	30,19	1,480	0,511	172,72	997	173,3	sec butyl benzene	10	A
35	30,80	1,490	0,824	175,50	1000	174,1	n-Decane	10	P
36	31,44	1,497	0,360	177,42	1023,16	177,10	Méthyl 1 isopropyl 4 benzene	10	A
37	33,29	1,522	0,411	185,50	1051,41	186,5	Diméthyl 1,4 ethyl 2 benzene	10	A
37	33,70	1,527	0,364	187,10	1057,0	186,5	Diméthyl 1,4 ethyl 2 benzene	10	A
38	34,80	1,541	0,235	191,60	1072,9	192,8	Méthyl 1 tert butyl 4 benzene	11	A
39	36,77	1,569	0,642	196,42	1100	195,94	n-Undecane	11	P
40	36,93	1,567	1,019	200,0	1110	200	Méthyl 1 diethyl 3,5 benzene	11	A
41	37,41	1,573	0,396	201,93	1114,3	201,5		11	N
42	38,48	1,585	0,303	204,80	1135,71	203	Méthyl 4 decane	11	P
43	38,80	1,589	0,855	206	1142,85	206,6	Diméthyl 1,3 propyl 4 benzene / Tétraline	11	A/N
44	40,48	1,607	0,226	213,6	1175,0	213	Dodecene	12	O
45	42,36	1,621	0,719	217,42	1200	216,34	n-Dodecane	12	P
46	42,52	1,628	1,463	219,67	1212,5	217,90	Naphtalène/ Triethyl 1,2,4 Benzene	10/ 12	A/ A

Tableau III-6 : Identification des produits de cracking du gas-oil (KBAFe)

n pic	tr (mm)	lg tr	% aire	T <sub>K</sub> (°C)	I <sub>K</sub>	T <sub>db</sub> (°C)	Constituants probables	nc	nat chi
1	5,76	0,760	0,736	35,87	489,54	36	Trans 2 pentene	5	O
2	5,85	0,767	0,317	38,19	494,12	36,40	Cyclopentadiène (1,3)	5	N
3	5,93	0,773	0,368	39,32	500	40	n-Pentane	5	P
4	6,42	0,807	0,555	45,74	520,2	44,85	Pentadiene(1,3) E	5	O
5	6,49	0,812	0,464	46,70	523,53	46	Pentadiene(1,3) Z	6	O
6	6,62	0,829	0,730	50,0	534,53	49,70	Dimethyl 2,2 butane	6	P
7	6,79	0,832	0,990	50,45	536,60	49,74	Dimethyl 2,2 butane	6	P
8	7,02	0,846	0,335	53,10	545,75	55,67	Methyl 3 pentene 1	6	O
9	7,37	0,867	0,444	57,05	559,5	57,99	Dimethyl 2,3 butane	6	P
10	8,10	0,908	1,090	64,8	586,3	64,66	Ethyl 2 butane 1	6	O
11	8,50	0,929	0,619	68,7	600	68,7	n-Hexane / trans 3 hexene	6	P/O
12	8,56	0,932	0,368	69,32	602	70	Methyl 3 trans pentene 2	6	O
13	8,67	0,939	0,305	71,64	607	71,80	Methyl 3 cyclopentane	6	N
14	8,78	0,944	0,457	73,6	610	73,2	Dimethyl 2,3 butène 2	6	O
15	9,48	0,977	0,326	77,8	631,4	77,87	Trimethyl 2,3,3 butène 1	7	O
16	10,01	1,000	0,350	80,15	646,4	80,1	Benzene	6	A
17	10,07	1,003	0,675	82,72	648,4	83,3	Cyclohexène	6	N
18	11,17	1,050	0,930	91,60	679,08	90,05	Methyl 2 hexane	7	P
19	12,15	1,084	0,321	98	701,31	98,44	n-Heptane	7	P
20	12,34	1,091	0,778	99,32	705,88	99,24 99,30	Trimethyl 2,2,4 pentane / trans 2 heptene Iso-octane	8	P/O
21	12,49	1,096	0,401	100,26	709,15	100,9	Methyl cyclohexane	8	N
22	14,09	1,149	0,401	110,26	743,80	110,64	Toluène	7	A
23	15,25	1,183	1,546	116,70	766	117,71	Methyl 4 heptene	8	O
24	17,28	1,237	0,710	126,87	801,3	123,3 125,64	Trans 3 octene n-Octane	8	P/O
25	17,83	1,251	0,326	129,51	810,45	128,10	Methyl 1 cis ethyl 2 cyclopentane	8	N
26	18,00	1,255	0,543	130,26	813,07	131,34	Trimethyl 2,3,5 hexane	9	P
27	21,09	1,324	0,550	143,3	858,17	143,26	Methyl 2 octane	9	P
28	21,69	1,336	1,389	145,55	866	145	Nonène	9	O
29	23,11	1,364	0,584	147,9	875	148	Trimethyl 2,2,5 heptane	10	P
30	23,71	1,375	0,630	148,7	891,50	148,93	Trimethyl 2,2,6 heptane	10	P
31	24,46	1,388	0,475	150,36	900	150,5	n-Nonane	9	P
32	24,64	1,392	0,353	155,11	904	155,68	Trimethyl 2,4,5 heptane	10	P
33	27,60	1,441	0,353	164,36	955	164,72	Trimethyl 1,3,5 benzene	9	A
34	28,09	1,448	0,330	166,8	967,80	166	Ethyl 1 methyl 3 benzene	9	A
35	28,69	1,458	0,364	168,6	979,1	169,3	Trimethyl 1,2,4 benzene	9	A
36	29,68	1,472	1,243	170,20	991,9	169,9 172	Methyl 1 ethyl 4 benzene Decene	9 10	A O
37	30,08	1,478	0,521	173,33	998	173,3	Secbutyl benzene	10	A
38	30,80	1,488	0,702	174,5	1000	174,1	n-Decane	10	P
39	31,35	1,496	0,466	177,10	1022	177,10	Methyl 1 isopropyl 4 benzene	10	A
40	33,59	1,526	0,457	186,77	1055,9	186,5	Dimethyl 1,4 ethyl 2 benzene	10	A
41	36,09	1,557	0,713	193,1	1090,96	192,8	Methyl tert butyl 4 benzene	11	A
42	36,36	1,561	0,310	194,80	1095,50	194,5	Dimethyl 1,3 isopropyl 5 benzene	11	A
43	36,77	1,565	1,107	196,56	1100	195,94	n-Undecane	11	P
44	37,30	1,572	0,493	201,61	1112,5	200	Methyl 1 diethyl 3,5 benzene	11	A
45	38,36	1,584	0,312	205,50	1133,92	203	Methyl 4 decane	11	P
46	38,69	1,587	0,445	206,45	1139,3	206,6	Dimethyl 1,3 propyl 4 benzene	11	A
47	39,06	1,592	0,419	208,06	1148,2	206,8	Tetraline	11	N
48	39,87	1,600	0,332	213,64	1162,5	213	Dodecene	12	O
49	42,36	1,620	0,772	217,09	1200	216,34	n-Dodecane	12	P
50	42,50	1,627	1,697	218,35	1210	217,91	Naphtalene/ Triethyl 1,2,4 Benzene	10 12	A A

Tableau III-7 : Identification des produits de cracking du gas-oil (KBACr)

n pic	tr (mm)	lg tr	% aire	T <sub>K</sub> (°C)	I <sub>K</sub>	T <sub>b</sub> (°C)	Constituants probables	nc	nat chi
1	2,25	0,352	1,44	44,19	514	44,24	Cyclopentene	5	N
2	2,30	0,362	1,97	49,52	532,70	49,70	Dimethyl 2,2 butane	6	P
3	2,40	0,380	2,84	59,11	566,35	60,2	Methyl pentane	6	P
4	2,60	0,415	3,32	77,75	631,80	77,87	Dimethyl 3,3 pentene 1	7	O
5	2,90	0,462	1,33	102,80	719,63	102,0	Dimethyl 5,5 hexene 1	8	O
6	3,00	0,477	2,90	110,64	747,70	110,64	Toluene	7	A
7	3,15	0,498	0,86	121,97	786,92	121,60	Octene	8	O
8	3,40	0,531	0,32	132,61	828,6	132,69	Ethyl 3 cyclohexen Dimethyl 2,2 heptane	8/ 9	N/ P
9	3,50	0,544	0,70	136,07	842,86	136,14	Ethylbenzene	8	A
10	3,55	0,550	0,79	137,67	856,04	138	p-Xylene	8	A
11	3,60	0,556	1,00	139,26	856,04	139,14	m-Xylene	8	A
12	3,70	0,568	2,15	142,45	869,23	142,48	Methyl octane	9	P
13	3,80	0,579	1,60	145,60	882,20	145 144,5	Nonene o-Xylène	9	P/ A
14	3,85	0,585	1,67	149,97	887,90	147	Dimethyl ethyl 4 benzene	10	A
15	4,25	0,628	0,64	156,35	926,67	156,63	Trimethyl 3,3,5 heptane	10	P
16	4,58	0,661	5,00	163	954,17	163,40	Dimethyl 3,4 octane	10	P
17	4,65	0,667	1,10	164,22	959,16	164,72	Trimethyl 1,3,5 benzene	9	A
18	5,00	0,699	1,52	170,67	985,83	169,90	Methyl 1 ethyl 4 benzene	9	A
19	5,10	0,707	3,50	172,28	992,50	172,5	Isobutyl benzene /decene	10	A
20	5,35	0,728	0,16	176,07	1009,34	176,08	Trimethyl 1,2,3 benzene	9	A
21	5,45	0,736	0,27	177,40	1015,56	177,10	Methyl 1 isopropyl 4 benzene	10	A
22	5,62	0,749	0,61	179,52	1025,56	180	Tétramethyl 1,2,4,5 benzene Methyl 1 propyl benzene	10	A
23	5,70	0,756	0,25	180,67	1031,13	181	Diethyl 1,3 benzene	10	A
24	6,08	0,784	1,00	185,26	1052,92	185	Trans decaline Methyl 1 isopropyl 3 benzene	10	N/A
25	6,20	0,792	0,50	186,6	1059,14	186,50	dimethyl 1,4 ethyl 2 benzene	10	A
26	6,35	0,803	0,34	188,40	1067,70	188,41	dimethyl 3 ethyl 2 benzene	10	A
27	6,75	0,829	1,12	192,65	1087,95	192,80	methyl 1 tert butyl 3 benzene	11	A
28	6,90	0,839	3,00	194,3	1095,72	193,5 194,5	Cis décaline Dimethyl 1,3 isopropyl 5 benzene	10 11	N A
29	7,50	0,875	0,25	200,21	1123,73	200,45	Methyl 1 tert butyl 4 benzene	11	A
30	7,58	0,879	0,40	200,9	1126,85	201,5	Amylcyclohexane / Methyl 1 diethyl 3,5 benzene	11	N/A
31	7,85	0,895	0,45	203,50	1139,3	203	Methyl 4 lindane	11	A
32	8,20	0,914	0,18	206,61	1154,10	206,6	Dimethyl 1,3 propyl 4 benzene	11	A
33	8,30	0,919	1,46	207,43	1158	206,8	Tetraline Dimethyl 2,3 decane	10/ 12	N/P
34	9,05	0,957	0,80	213,7	1187,60	213	Dodecene	12	O
35	9,25	0,966	4,41	215,15	1194,6	215	Triethyl (1,3,5) benzene	12	A
36	9,65	0,984	1,00	218,17	1210,53	217,91	Naphtalene	10	A

Tableau III-8 : Identification des produits de cracking de la fraction 10%

n pic	tr (mm)	lg tr	% aire	T <sub>K</sub> (°C)	I <sub>K</sub>	T <sub>ab</sub> (°C)	Constituants probables	nc	nat chi
1	3,58	0,554	12,715	57,23	559,75	57,99	Dimethyl 2,3 butane	6	P
2	3,77	0,576	7,725	65,11	587,42	64,66 66,47	Ethyl 2 butene 1 cis 3 hexene	6 6	O O
3	3,94	0,595	2,351	71,93	611,32	71,80	Methyl 3 cyclopentene	6	N
4	4,00	0,602	7,871	74,43	620,12	75,8	Methyl 1 cyclopentene	6	N
5	4,15	0,618	5,826	80,17	640,25	80,1	Benzene	6	A
6	4,22	0,625	1,822	82,70	649,05	81,64	Dimethyl 4,4 pentene 1	7	O
7	4,36	0,639	0,428	87,70	666,67	87,85	Dimethyl 1,5 cyclopentane	7	N
8	4,49	0,652	1,209	92,36	683	92,8	Heptene 1	7	O
9	4,68	0,670	7,653	98,80	705,66	98,44 99,24	n-Heptane Trimethyl 2,2,4 pentane	7 7	P P
10	4,94	0,694	3,019	107,41	735,85	106,84	Dimethyl 2,2 hexane	8	P
11	5,08	0,706	0,447	111,72	750,94	111,2	Dimethyl 2,4 hexene 1	8	O
12	5,37	0,730	0,617	120,32	781,13	120,1	Dimethyl 1,3 cyclohexane	8	N
13	5,76	0,760	0,992	128,06	809,74	128,10	Methyl 1 cis ethyl 2 cyclopentane	8	N
14	5,87	0,769	1,556	129,47	815,60	131,20	Propyl cyclopentene	8	O
15	6,05	0,782	3,192	131,51	824	131,34	trimethyl 2,3,5 hexane	9	P
16	6,51	0,814	2,602	136,54	844,80	136,14	ethylbenzene	8	A
17	6,61	0,820	2,982	137,50	848,70	138 138,34	Methyl 2 ethyl 3 hexane p-Xylène	9 8	P A
18	7,07	0,849	0,176	142,04	867,50	142,48	Methyl 4 octane	9	P
19	7,25	0,860	0,397	143,80	874,70	143 143,26	Ethyl 3 heptane Methyl 2 octane /O-xylene	9 9	P P/A
20	8,13	0,910	0,505	151,63	907,14	152,50	Cumène	9	A
21	8,45	0,927	1,595	154,30	918,18	153 155,68	Trimethyl 2,4,4 heptane Trimethyl 2,4,5 heptane	10 10	P P
22	8,70	0,939	0,418	156,18	925,97	156,68	Trimethyl 3,3,5 heptane	10	P
23	9,08	0,958	0,723	159,17	938,31	158,54 160,31	Dimethyl 2,6 octane Tétramethyl 2,2,3,3 hexane	10 10	P P
24	9,78	0,990	2,402	164,20	959,09	164 164,72	Trimethyl 3,4,4 heptane Trimethyl 1,3,5 benzene	10 9	P A
25	10,08	1,003	2,301	166,24	967,50	166	Ethyl 1 methyl 3 benzene	9	A
26	12,00	1,08	0,870	177,90	1017,88	177,10	Methyl 1 isopropyl 4 benzene	10	A
27	16,10	1,207	1,633	195,62	1102	194,50 195,94	Dimethyl 1,3 isopropyl 5 benzene Undecane	11 11	A P
28	20,83	1,320	0,668	211,41	1176,80	213	Dodecane	12	O
29	23,33	1,368	0,521	220,27	1222,30	217,91 221	Naphtalene Hexylcyclohexane	10 12	A N

Tableau III-9 : Identification des produits de cracking de la fraction 20 %

n pic	tr (mn)	lgtr	% aire	T <sub>x</sub> (°c)	I <sub>k</sub>	T <sub>eb</sub> (°c)	Constituants probables	nc	nat chi
1	2,60	0,415	3,52	77,76	631,8	77,87	Dimethyl 3,3 pentene 1	7	O
2	3,00	0,477	5,82	110,8	747,7	110,62	Toluene	7	A
3	3,08	0,488	2,40	116,64	768,22	116,70	Dimethyl 4 cyclopentane/ Dimethyl 2,3 hexane	8	N
4	3,80	0,579	1,65	145,56	882,10	144,20	Methyl 3 octane	9	P
5	4,00	0,602	1,62	151,12	905	150,5	Nonane	9	P
6	4,10	0,613	1,64	153,33	914,2	153	Trimethyl 2,4,4 heptane / Cumène	10	P
7	4,40	0,643	0,80	159,40	939,17	158,54	Dimethyl 2,6 octane	10	P
8	4,90	0,690	0,43	168,86	978,33	169,10	Tert butyl benzene/ Trimethyl 1,2,4 benzene	10	A
9	5,00	0,699	1,15	170,67	985,83	169,90	Methyl 1 ethyl 4 benzene	9	A
10	5,40	0,732	2,51	176,73	1012,45	177,10	Methyl 1 isopropyl 4 benzene	10	A
11	5,60	0,748	3,88	179,35	1024,9	180	Tetramethyl 1,2,4,5 benzene	10	A
12	6,00	0,778	0,19	184,28	1048,25	183	Dimethyl 2,4 nonane / Diethyl 1,4 benzene	11	P
13	6,20	0,792	0,99	186,6	1059,14	186,91	Dimethyl 1,3 ethyl 4 benzene	10	A
14	6,40	0,806	0,29	188,90	1070,04	189,2	Methyl 1 tertbutyl 3 benzene	11	A
15	6,80	0,832	0,70	193,15	1090,27	193,5	Cis décaline	10	N
16	7,00	0,845	0,77	195,28	1100,4	194,5	Undécane	11	P
17	7,15	0,854	0,30	196,76	1107,40	196,8	Tétramethyl 1,2,3,5 benzene	10	A
18	7,50	0,875	0,43	200,21	1123,75	200,45	Methyl 1 tertbutyl 4 benzene	11	A
19	7,60	0,881	1,81	201,2	1128,40	202	Dimethyl 2,3 nonane	11	P
20	7,90	0,897	4,63	203,82	1140,85	203	Methyl 4 décane	11	A
21	8,50	0,929	0,69	209,07	1165,76	206,6	Methyl 1 diethyl 2,3 benzene	11	A
22	9,00	1,980	0,54	213,2	1185,20	215	Triethyl 1,2,4 benzene	12	A
23	9,55	0,980	3,75	217,5	1206,7	216,34	n-Dodécane	12	P
24	9,85	0,993	0,96	219,70	1219,14	221	Hexylcyclohexane	12	N

Tableau III-10 : Identification des produits de cracking de la fraction 30%

n pic	tr (mm)	lg tr	% aire	T <sub>K</sub> (°C)	I <sub>K</sub>	T <sub>b</sub> (°C)	Constituants probables	nc	nat chi
1	3,53	0,548	1,184	56,90	552,2	57,97	Dimethyl 2,3 butane	6	P
2	3,63	0,560	2,451	59,38	567,3	60,2	Methyl pentane	6	P
3	3,75	0,574	0,522	64,40	584,9	64	hexene	6	O
4	3,83	0,583	2,69	67,62	596,2	70,44	Methyl 3 cis 2 pentene 1	6	O
5	4,09	0,612	3,412	78,02	632,7	77,87	Dimethyl 2,3,3 pentene 1	7	O
6	4,26	0,629	2,369	81,11	654,1	80,1	Benzene	6	A
7	4,35	0,638	0,713	87,34	665,4	87,85	dDimethyl 1,5 cyclopentane	7	N
8	4,52	0,655	0,254	93,43	686,8	93,47	Ethyl 3 pentane Hptene	7	P/O
9	4,66	0,668	0,699	98,10	703,14	98,44	n-Hptane	7	P
10	4,87	0,687	2,519	104,90	727,04	106,84	Dimethyl 2,2 hexane	8	P
11	4,97	0,696	0,546	108,13	738,36	109,10	Dimethyl 2,5 hexane	8	P
12	5,20	0,716	2,254	115,30	763,52	115,61	Dimethyl 2,3 hexane	8	P
13	5,35	0,728	0,774	119,60	778,62	120,1	Dimethyl 1,3 cyclohexane	8	N
14	5,72	0,757	0,432	127,60	807,8	128,10	Methyl 1 cis ethyl 2 cyclopentane	8	N
15	6,20	0,792	0,490	133,10	830,52	133	Ethyl 4 cyclohexane	8	N
16	6,32	0,800	0,554	134,34	835,71	133,83	Trimethyl 2,3,5 hexane	9	P
17	6,51	0,813	1,177	136,40	844,15	136,14	Ethylbenzene	8	A
18	7,06	0,849	0,421	142,04	867,53	142,48	Methyl 4 octane	9	P
19	7,23	0,859	1,609	143,61	874,02	143,26	Methyl 2 octane	9	P/A
20	7,51	0,876	0,192	146,30	885,06	147	Dimethyl 1,2 ethyl 4 benzene	9	P
21	8,01	0,904	0,600	150,70	903,25	150,50	Nonane/ Isopropylbenzene	9	P/A
22	9,42	0,974	0,957	161,70	948,70	161,30	Methyl 1 ethyl 3 benzene	9	A
23	9,75	0,989	0,413	164,04	958,44	164 154,41	Trimethyl 3,4,4 heptane Dimethyl 2,3 octane	10 10	P P
24	10,15	1,006	0,450	166,71	969,50	166 166,8	Ethyl 1 methyl 3 benzene methyl 2 nonane	9 11	A P
25	10,91	1,038	1,674	171,74	990,26	172,76	isobutylbenzene	10	A
26	11,26	1,051	1,517	173,80	998,70	174,12	n-decane diethyl 1,3 cyclohexane	10	P/N
27	11,79	1,071	0,841	176,61	1011,9	176,08	Trimethyl 1,2,3 benzene	9	A
28	12,22	1,087	0,535	178,85	1022,5	178,15	methyl 1 isopropyl 2 benzene	10	A
29	12,45	1,095	0,152	179,97	1027,8	180	tétramethyl 1,2,4,5 benzene	10	A
30	13,06	1,116	0,180	182,9	1041,7	183,20	butylbenzene	11	P
31	13,91	1,143	0,259	186,67	1059,6	186,50	Dimethyl 1,4 ethyl 2 benzene	10	A
32	14,13	1,150	0,164	187,65	1064,24	186,91	Dimethyl 1,3 ethyl 4 benzene	10	A
33	14,35	1,157	0,194	188,63	1068,9	188,41	Dimethyl 1,3 ethyl 2 benzene	10	A
34	15,52	1,191	0,320	193,40	1091,40	193,50	Cis decaline Methyl 1 tert butyl 4 benzene	10	N
35	15,92	1,202	0,619	194,90	1098,7	194,50 195,94	Dimethyl 1,3 isopropyl 5 benzene undecane	10 11	A P
36	17,20	1,235	1,681	199,53	1120,5	200,45	methyl 1 tert butyl 4 benzene	11	A
37	18,04	1,256	2,893	202,47	1134,4	202	Dimethyl 2,3 nonane	11	P
38	18,32	1,263	0,690	203,40	1139,1	203	Methyl 4 decane	11	A
39	19,79	1,296	0,561	208	1160,9	206,6	Methyl-1 diethyl 2,3 benzene	11	A
40	20,24	1,306	0,534	209,45	1167,55	208,6	Dimethyl 1,3 n-propyl 4 benzene	11	A
41	21,72	1,337	0,920	213,80	1188,1	213	Dodecene	12	O
42	21,99	1,342	0,546	214,50	1191,4	215	Triethyl 1,3,5 benzene	12	A
43	22,36	1,349	0,618	215,50	1196,0	216,34	n-Dodecane	12	P
44	22,75	1,357	0,625	217,21	1205,1	217 217,91	Triethyl 1,2,4 benzene Naphtalene	12 10	A A

Tableau III-11 : Identification des produits de cracking de la fraction 40 %

n pic	tr (mn)	lgtr	% aire	T <sub>K</sub> (°C)	I <sub>K</sub>	T <sub>ab</sub> (°C)	Constituants probables	nc	nat chi
1	3,59	0,555	1,266	57,60	561	57,99	Dimethyl 2,3 butane	6	P
2	3,77	0,576	0,380	65,11	587,42	64,66	Ethyl 2 butene 1/hexene	6	O
3	4,00	0,602	1,475	74,43	620,12	73,23	Dimethyl 2,3 butene 2 / Methyl cyclopentane	6	O/ N
4	4,11	0,614	2,340	75,15	622,64	75,80	Methyl 1 cyclopentene	6	O
5	4,44	0,647	0,861	90,57	676,73	90,05	Methyl 2 hexane	7	P
6	4,60	0,663	2,411	96,30	696,85	96,01	Ethyl 3 pentene / Cis 3 heptene	7	O
7	4,84	0,685	3,412	104,9	724,52	104,81	Trimethyl 1,1,2 Cyclopentane	8	N
8	4,97	0,696	0,572	108,13	738,36	109,10	Dimethyl 2,5 hexane	8	P
9	5,25	0,720	0,496	116,74	798,53	117,65	Methyl 2 heptane / methyl 4 heptene	8	P/O
10	5,60	0,748	0,989	126,17	801,95	126,42	Isopropylcyclopentane	8	N/O
11	5,70	0,756	0,864	127,43	807,14	128,10	Methyl 1 cis ethyl 2 cyclopentane	8	N
12	5,86	0,768	1,471	129,31	814,93	131,20	Propyl cyclopentene	8	O
13	6,37	0,804	4,075	134,97	838,31	136	Dimethyl 3,5 heptane Ethyl Benzene	9	P
14	7,02	0,846	0,938	141,57	865,60	140,60	Dimethyl 3,4 heptane m-Xylène	9	P
15	9,60	0,983	2,572	163	954,54	162,90 163,40	Dimethyl 3,3 ethyl hexane Dimethyl 3,4 octane	10	P
16	15,62	1,194	3,157	193	1093,37	192,8	Methyl 1 tertbutyl 4 benzene	11	A
17	16,38	0,214	1,942	196,60	1106,62	195,94	Undecane Tetramethyl 1,2,3,5 benzene	11/ 10	P/ A
18	18,37	0,264	0,778	203,60	1139,73	205	Phenyl benzene	11	A
19	20,48	1,311	5,603	206,15	1170,86	206,6	Methyl 1 diethyl 2,3 benzene	11	A
20	23,93	1,379	2,613	223,33	1239,73	221	Hexylcyclohexane	12	N

Tableau III-12 : Identification des produits de cracking de la fraction 50 %

n pic	tr (mn)	lg tr	% aire	T <sub>K</sub> (°C)	lg	T <sub>eb</sub> (°C)	constituants probables	nc	nat chi
1	3,56	0,551	0,666	56,15	556	55,67	Dimethyl 2,3 butene 1/ Methyl 3 pentene	6	O
2	4,14	0,617	1,167	79,81	639	80,1	benzene	6	A
3	4,50	0,653	1,005	92,72	684,3	92,80	heptene	7	O
4	4,69	0,671	4,102	99,17	706,90	99,24	Trimethyl 2,2,4 pentane / trans 2 heptene	8	P
5	4,98	0,697	4,087	108,50	739,6	109,10	Dimethyl 2,5 hexane	8	P
6	5,13	0,710	0,758	113,15	756	113,47 114	Trimethyl 2,3,4 pentane Methyl 4 cis 2 heptene	8 8	P O
7	5,45	0,736	0,684	122,7	788,7	121,6 123,3	Octene Trans 3 octene	8	O O
8	5,87	0,769	1,190	129,5	815,60	128,10	Methyl 1 cis ethyl 2 cyclopentane	8	N
9	5,99	0,777	1,410	130,73	850,8	131,20	Propyl cyclopentene	8	O
10	6,16	0,780	2,874	132,77	829,22	132,69	Dimethyl 2,2 heptane Ethyl 3 cyclohexene	9	P/ N
11	6,46	0,810	0,439	135,91	842,21	136	Dimethyl 3,5 heptane Ethyl benzene	9	P/ A
12	6,66	0,823	1,891	137,96	850,65	138	Methyl 2 ethyl 3 hexane p-Xylène	9	P/A
13	6,79	0,832	4,077	139,37	856,5	139,14	m-Xylène	8	A
14	8,50	0,929	0,628	154,61	919,50	153 155,68	Trimethyl 2,4,4 heptane Trimethyl 2,4,5 heptane	10 10	P P
15	8,83	0,946	2,202	157,30	930,52	156,68	Trimethyl 3,3,5 heptane	10	P
16	9,15	0,961	0,528	159,64	940,26	160,3	Dimethyl 2,6 octane	10	P
17	10,26	1,011	3,076	167,50	972,73	167,80	Methyl 3 nonane	10	P
18	10,60	1,025	3,994	169,70	981,82	169,30	Trimethyl 1,2,4 benzene	9	A
19	16,58	1,220	3,262	197,43	1110,60	198	Tetramethyl 1,2,3,5 benzene	10	A
20	17,26	1,237	0,966	199,81	1121,80	200	Methyl 1 diethyl 3,5 benzene	11	A
21	19,15	1,282	0,722	206,10	1151,65	206,6	Methyl 1 diethyl 2,3 benzene	11	A
22	23,63	1,373	2,025	221,66	1230,12	221	Hexylcyclohexane / Naphtalène	12	N/ A

Tableau III-13 : Identification des produits de cracking de la fraction 70 %

n pic	tr (mn)	lg tr	% aire	T <sub>K</sub> (°C)	I <sub>K</sub>	T <sub>eb</sub> (°C)	constituants probables	nc	nat chi
1	3,53	0,548	0,447	55,07	552,20	55,67	Methyl 3 pentene 1	6	O
2	3,63	0,560	1,733	59,38	567,30	60,2	Methyl 2 pentane	6	P
3	3,83	0,583	1,717	67,62	596	68,7	n-Hexane/ Trans 3 hexene	6	P/ O
4	4,09	0,612	2,013	78,02	632,70	77,87 80,1	Trimethyl 2,3,3 butene 1 benzene	7 6	O A
5	4,27	0,630	1,211	84,50	655,34	83,3	Cyclohexene	6	N
6	4,89	0,689	1,258	105,62	729,60	106,84	Dimethyl 2,2 hexane	8	P
7	5,22	0,717	0,675	115,66	764,77	115,61 115,65	Dimethyl 2,3 hexane Methyl 2 ethyl 3 pentane	8 8	P P
8	5,38	0,731	0,404	120,70	782,40	120,1	Dimethyl 1,3 cyclohexane cis	8	N
9	6,37	0,804	0,369	135	838,31	136	Dimethyl 3,5 heptane Ethyl benzene	9	P/ A
10	6,57	0,817	0,977	137	846,75	138	Methyl 2 ethyl 3 hexane	9	P
11	7,14	0,854	0,328	142,83	870,80	142,48 143	Methyl 4 octane Ethyl 3 heptane	9 9	P P
12	7,29	0,863	0,665	144,24	876,62	144,44	O-xylène	8	A
13	7,63	0,882	0,578	147,23	888,96	147,0 147,6	Dimethyl 2,2 ethyl 4 benzene Trimethyl 2,4,6 heptane	10 10	A/ P
14	9,66	0,985	0,692	163,41	955,84	163,40	Dimethyl 3,4 octane	10	P
15	10,99	1,041	2,281	172,21	992,27	172,76	Isobutylbenzene	10	A
16	11,28	1,052	0,416	173,90	999,30	174	n-décane / methyl 1 isopropyl benzene	10	P/ A
17	11,91	1,076	2,513	177,31	1015,23	177,10	Methyl 1 isopropyl 4 benzene	10	A
18	12,31	1,090	0,613	179,27	1024,50	180	Tétramethyl 1,2,4,5 benzene	10	A
19	13,36	1,126	0,341	184,30	1048,30	183,90	Diethyl 1,4 benzene	10	A
20	15,99	1,204	0,939	195,20	1100	195,94	Undecane/Methyl 1 butyl 3 cyclohexane	11	P/ N
21	18,08	1,257	3,907	202,60	1135,10	202	Dimethyl 2,3 nonane	11	P
22	19,80	1,297	1,172	208,20	1161,60	206,6	Methyl 1 diethyl 2,3 benzene	11	A
23	20,21	1,305	0,829	209,31	1166,90	210,20	Dimethyl 1,3 decane	12	P
24	21,68	1,336	1,476	213,64	1187,42	213	Dodecene	12	O
25	21,97	1,342	0,901	214,50	1191,40	215	triethyl 1,3,5 benzene	12	A
26	22,32	1,348	0,884	215,32	1195,36	216,34	n-Dodécane/	12	P
27	22,71	1,356	0,911	216,93	1203,56	217	Triethyl 1,2,4 benzene/ Naphtalène	12 10	A A

Tableau III-14 : Identification des produits de cracking de la fraction 90 %

n pic	tr (mn)	lg tr	% aire	I <sub>k</sub>	T <sub>K</sub> (°C)	T <sub>eb</sub> (°C)	Constituants probables	nc	nat chi
1	2,74	0,437	3,18	672,90	89,47	89,5	Methyl 5 cis 2 hexene	7	O
2	3,00	0,477	1,29	747,66	110,78	110,64	Toluène	7	A
3	3,10	0,491	4,60	773,83	118,24	118	Methyl 4 cis 2 heptene	8	O
4	3,30	0,518	1,60	814,28	129,16	128,10	Methyl 1 cis ethyl 2 cyclopentane	8	N
5	3,44	0,536	2,43	834,06	133,94	133	Ethyl 4 cyclohexene	8	N
6	3,56	0,551	4,61	850,55	137,93	138,30	p-Xylène	8	A
7	4,00	0,602	0,57	905,0	151,00	150,8	Trimethyl 2,2,5 heptane	10	P
8	4,40	0,643	0,83	939,16	159,10	158,54	Tetramethyl 2,2,3,3 hexane	10	P
9	4,50	0,653	1,77	947,50	161,40	161,30	Methyl 1 ethyl 3 benzene/ Dimethyl 2,6 octane	9/ 10	A/ P
10	5,40	0,732	0,28	1012,45	176,73	176,08	Trimethyl 1,2,3 benzene	9	A
11	5,60	0,748	0,23	1024,90	179,35	180	Tétramethyl 1,2,4,5 benzene	10	A
12	6,00	0,778	1,50	1048,25	184,0	183,90	Diethyl 1,4 benzene	10	A
13	6,20	0,792	0,60	1059,14	186,58	186,50	Dimethyl 1,4 ethyl 2 benzene	10	A
14	8,20	0,914	2,46	1154,08	206,61	206,6	Dimethyl 1,3 propyl 4 benzene	11	A
15	10,00	1,000	0,86	1225,84	220,90	217 221	Naphtalène Hexylcyclohexane	10/ 12	A/ N

Tableau III-15: Identification des produits de craquage du residu HRS 162 (KBACr)

n pic	tr (mn)	lg tr	% aire	T <sub>K</sub> (°C)	I <sub>k</sub>	T <sub>eb</sub> (°C)	Constituants probables	nc	nat chi
1	2,60	0,415	3,13	79,75	631,80	80,10	Benzene	6	A
2	3,20	0,505	1,87	125,70	800	125,64	n-Octane / Trans octene 4	8	P/O
3	3,28	0,516	1,68	128,62	812,08	128,10	Methyl 1 cis ethyl 2 cyclopentane	8	N
4	3,90	0,591	0,48	148,57	894,50	148,93	Trimethyl 2,2,6 heptane	10	P
5	4,20	0,623	1,36	155,34	922,50	155,68	Trimethyl 2,4,5 heptane	10	P
6	4,36	0,639	1,56	158,57	935,83	158,54	Trimethyl 2,6 octane	10	P
7	4,50	0,653	0,82	161,39	947,50	161,30	Methyl 1 ethyl 3 benzene	9	A
8	5,30	0,724	1,40	175,41	1006,22	175,14	Methyl 1 isopropyl 3 benzene	10	A
9	5,50	0,740	1,65	178,04	1018,67	178,15	Methyl 1 isopropyl 2 benzene	10	A
10	5,90	0,771	1,94	183,13	1042,80	183,10	Trimethyl 1,2,4 octane	11	P
11	6,16	0,789	1,06	186,08	1056,81	186,50	Dimethyl 1,4 ethyl 2 benzene	10	A
12	6,40	0,806	0,37	188,90	1070,04	188,41 189	Dimethyl 1,3 ethyl 2 benzene/ Undecene	10/ 11	A/ O
13	6,70	0,826	0,74	192,16	1085,60	192,8	Methyl 1 tert butyl 4 benzene	11	A
14	7,26	0,861	0,99	197,91	1112,84	198	Tétramethyl 1,2,3,5, benzene	10	A
15	8,10	0,908	1,32	205,63	1149,41	205 205	Dimethyl 3,4 decane/ Phenyl pentane	12/ 11	P/ A
16	8,32	0,920	0,33	207,60	1158,75	206,6	Methyl 1 diethyl 2,3 benzene	11	A
17	8,80	0,944	0,10	211,54	1177,43	213	Dodecene	12	O
18	9,10	0,959	0,35	217,83	1208,61	217,91	Naphtalene	10	A
19	9,60	0,982	0,30	220,90	1218,20	221	Hexylcyclohexane	12	N

**Tableau III-16: Identification des produits de craquage du residu IRS 162 (KBAFe)**

n pic	tr (mn)	lg tr	% aire	T <sub>k</sub> (°c)	I <sub>k</sub>	T <sub>b</sub> (°c)	Constituants probables	nc	nat chi
1	8,05	0,906	1,047	64,41	585,0	64,6	Ethyl 2 butene	6	O
2	8,44	0,926	0,352	68,2	600	68,7	n-Hexane	6	P
3	9,41	0,973	0,331	77,05	628,8	77,8	Trimethyl 2,3,3 butène	7	O
4	10,04	1,000	1,731	80,15	646,4	80,1	Benzene	6	A
5	10,50	1,021	0,654	86,11	660,13	86	Methyl 2 trans hexene	7	O
6	10,99	1,041	0,510	90,0	673,20	90	Isoheptane	7	P
7	11,67	1,067	1,350	94,8	690,2	94	Ethyl 2 pentene	7	O
8	12,17	1,085	0,608	98,20	702,0	98,44	n-Heptane	7	P
9	13,18	1,120	0,327	105,0	724,83	104,1	Dimethyl 5,5 trans 2 hexene	8	O
10	13,99	1,146	0,543	109,7	741,83	109,29	Trimethyl cyclopentane	8	N
11	14,90	1,173	0,303	114,80	760,1	114	Methyl 4 cis 2 heptene Methyl 4 trans 2 heptene	8	O
12	15,23	1,183	2,316	116,70	766,01	116,70	Methyl 4 heptane	8	P
13	15,71	1,196	0,478	119,13	774,51	120,1	Dimethyl 1,3 cyclohexane	8	N
14	16,10	1,207	0,515	121,20	781,7	121,6	Octene	8	O
15	16,44	1,216	0,350	123,0	787,9	124,4	Dimethyl 1,4 cyclohexane	8	N
16	16,90	1,228	0,428	125,17	795,4	125,0	Trans 1 octene	8	O
17	17,22	1,236	1,494	126,70	800,6	125,64	n-Octane	8	P
18	19,08	1,280	0,308	135,0	829,4	133,80 136	Methyl 2 ethyl 4 hexane Dimethyl 3,5 heptane	9 9	P P
19	20,93	1,321	1,049	142,7	856,2	142,50	Methyl 4 octane	9	P
20	21,57	1,334	1,683	145,2	864,7	145	Nonene	9	O
21	22,65	1,355	0,416	148,13	878,4	148	Trimethyl 2,2,5 heptane	10	P
22	22,96	1,361	0,836	149,26	882,35	148,9	Trimethyl 2,2,6 heptane	10	P
23	23,62	1,373	1,479	150,53	890,2	150,5	Nonane	9	P
24	27,41	1,438	0,366	164,8	856,5	164,72	Trimethyl 1,3,5 benzene	9	A
25	27,54	1,439	0,347	165,0	957,62	165,1	Methyl 5 nonane	10	P
26	28,50	1,455	0,350	168,0	975,70	169,1	Tert butyl benzene	10	A
27	29,49	1,469	1,422	170,64	991,5	169,90	Methyl 1 ethyl 4 benzene	9	A
28	29,98	1,477	1,649	173,15	1000	174,1	n-Decane	10	P
29	31,16	1,493	0,427	176,13	1018,6	176,08	Trimethyl 1,2,3 benzene	9	A
30	32,22	1,508	0,606	181,0	1035,6	181	Diethyl 1,3 benzene	10	A
31	33,39	1,523	0,380	185,8	1052,5	186,5	Dimethyl 1,4 ethyl 2 benzene	10	A
32	35,52	1,550	0,343	194,50	1083,05	194,5	Dimethyl 1,3 isopropyl 5 benzene	11	A
33	35,96	1,556	1,647	195,45	1089,83	195,9	Undecane	11	P
34	37,15	1,569	0,387	200,60	1107,1	200	Methyl 1 diethyl 3,5 benzene	11	A
35	38,48	1,585	0,703	205,8	1135	205	Phenyl benzene	11	A
36	38,85	1,589	0,722	207,1	1142,8	206,6	Dimethyl 1,3 propyl 4 benzene	11	A
37	40,28	1,605	0,653	212,26	1171,4	213	Dodecene	12	O
38	41,54	1,618	1,417	216,45	1194,6	216,34	n-Dodecane	12	P
39	42,08	1,624	0,570	218,40	1205,3	217,9	Naphtalene	10	A

Tableau IV-1 : Calcul de l'indice d'octane de l'essence issue de cracking de la fraction 10%

n° pic	$x_i$	$d_i$	$NO_i$	$V_i$	$NO_i \cdot V_i$	$\Sigma V_i$	$\Sigma NO_i \cdot V_i$
1	12,715	0,630	98,9	20,182	1996,05	20,18	1996,05
2	7,725	0,678	87,05	11,393	991,83	31,57	2987,88
3	2,351	0,754	85,65	3,118	267,06	34,69	3254,94
4	7,871	0,678	83,25	11,610	966,46	46,303	4221,40
5	5,826	0,885	114,8	6,583	755,73	52,88	4977,14
6	1,822	0,676	94,90	2,695	255,78	55,58	5232,92
7	0,428	0,691	75,0	0,619	46,45	56,20	5279,37
8	1,209	0,691	52,6	1,749	92,03	57,95	5371,40
9	7,653	0,684	0	11,188	0	69,14	5371,40
10	3,019	0,690	74,95	4,375	327,93	73,51	5699,34
11	0,447	0,691	90	0,647	58,22	74,16	5757,56
12	0,617	0,710	68,45	0,869	59,48	75,03	5817,04
13	0,992	0,690	85	1,437	122,20	76,47	5939,25
14	1,556	-	-	-	-	76,47	5939,25
15	3,192	0,691	> 80	4,619	369,55	81,08	6308,80
16	2,602	0,867	102,65	3,00	308,07	84,09	6616,87
17	2,982	0,861	90	3,463	311,71	87,55	6928,57
18	0,176	0,705	< 20	0,249	5,00	87,80	6933,57
19	0,397	0,880	100	0,451	45,11	88,25	6978,68
20	0,505	0,862	106,2	0,585	62,21	88,84	7040,90
21	1,595	0,689	90	2,315	208,34	91,15	7249,24
22	0,418	0,689	90	0,606	54,600	91,76	7303,84
23	0,723	0,707	90	1,022	92,03	92,78	7395,88
24	5,402	0,890	102,5	2,700	276,63	95,48	7672,51
25	2,301	0,890	106	2,585	274,05	98,06	7946,57
26	0,870	0,851	104,1	1,022	106,42	99,09	8053,0
27	1,633	0,740	< 0	2,206	-	101,29	8053
28	0,668	0,760	< 80	0,880	70,31	102,17	8123,31
29	0,521	0,971	98,5	0,536	52,85	102,71	8176,16

Tableau IV-2 : Calcul de l'indice d'octane de l'essence issue de cracking de fraction 20%

n° pic	$x_i$	$d_i$	$NO_i$	$V_i$	$NO_i \cdot V_i$	$\Sigma V_i$	$\Sigma NO_i \cdot V_i$
1	3,52	0,691	> 90	5,09	458,46	5,09	458,46
2	5,82	0,867	111,75	6,71	750,15	11,80	1208,62
3	2,40	0,690	75,10	3,48	261,22	15,28	1469,84
4	1,65	0,705	-	-	-	15,28	1469,84
5	1,62	0,718	< 0	2,25	0,00	17,54	1469,84
6	1,64	0,862	106	1,90	201,67	19,44	1671,51
7	0,80	0,707	90	1,13	101,84	20,57	1773,35
8	0,43	0,865	99,85	0,49	49,64	21,07	1822,98
9	1,15	0,890	97	1,29	125,34	22,36	1948,32
10	2,51	0,851	104,1	2,95	307,04	25,31	2255,36
11	3,88	0,864	102,5	4,49	460,30	29,80	2715,66
12	0,19	0,871	101	0,22	22,03	30,02	2737,69
13	0,99	0,865	100,95	1,14	115,54	31,16	2835,23
14	0,29	0,865	90	0,33	30,17	31,50	2883,41
15	0,70	0,870	90	0,80	72,41	32,31	2955,82
16	0,77	0,740	< 0	1,04	0,00	33,35	2955,82
17	0,30	0,864	102,5	0,35	35,60	33,70	2991,41
18	0,43	0,865	90	0,50	44,74	34,19	3036,15
19	1,81	0,788	90	2,29	206,72	36,49	3242,87
20	4,63	0,729	90	6,35	571,60	42,84	3814,48
21	0,69	0,890	> 90	0,77	69,77	42,84	3814,48
22	0,54	-	-	-	-	42,84	3814,48
23	3,75	0,748	< 0	5,01	0,00	47,85	3814,48
24	0,96	0,810	90	1,18	106,66	49,04	3921,15

Tableau IV-3 : Calcul de l'indice d'octane de l'essence issue de cracking de la fraction 30%

n° pic	$x_i$	$d_i$	$NO_i$	$V_i$	$NO_i \cdot V_i$	$\Sigma V_i$	$\Sigma NO_i \cdot V_i$
1	1,184	0,630	102,6	1,88	192,82	1,88	192,82
2	2,451	0,671	73,5	3,65	268,50	5,53	461,30
3	0,522	0,675	70	0,77	51,13	6,20	515,43
4	2,69	0,691	88,60	3,89	344,91	10,20	860,34
5	3,412	0,691	> 90	4,94	444,40	15,14	1304,74
6	2,369	0,885	114,8	2,67	307,30	17,81	1612,04
7	0,713	0,691	75	1,03	77,38	18,84	1689,43
8	0,254	0,691	79,3	0,37	29,34	18,84	1689,43
9	0,699	0,688	50	1,02	50,80	19,86	1740,73
10	2,519	0,690	74,95	3,65	273,62	23,51	2013,85
11	0,546	0,876	111,75	0,62	69,65	24,13	2083,5
12	2,254	0,691	75,10	3,26	245,0	25,57	2251,90
13	0,774	0,710	68,45	1,09	74,62	28,66	2326,52
14	0,432	0,690	85	0,63	59,22	29,28	2379,74
15	0,490	0,691	> 80	0,71	56,73	30,00	2436,47
16	0,554	0,691	> 90	0,80	72,15	30,80	2508,63
17	1,177	0,867	102,65	1,35	139,35	32,15	2647,98
18	0,421	0,705	< 20	0,600	11,91	32,75	2659,92
19	1,609	0,705	< 60	2,03	122,20	35,03	2705,57
20	0,192	0,890	100	0,215	21,57	35,25	2727,14
21	0,600	0,79	53	0,76	40,25	36,08	2727,14
22	0,957	0,890	106	1,07	114	37,16	2841,12
23	0,413	0,707	90	0,580	52,57	37,74	2893,70
24	0,450	0,890	53	0,50	26,80	38,25	2920,50
25	1,674	0,865	104,7	1,93	202,62	40,18	3123,12
26	1,517	0,760	35,85	2,00	71,56	42,26	3123,12
27	0,841	0,894	103,05	0,94	96,94	43,20	3220,05
28	0,535	0,851	101	0,630	63,50	43,83	3283,55
29	0,152	0,864	102,5	0,17	18,03	44,00	3301,60
30	0,180	0,865	100	0,20	20,81	44,21	3322,40
31	0,259	0,865	101	0,30	30,24	44,51	3352,64
32	0,164	0,865	100,95	0,20	19,14	44,70	3371,78
33	0,194	0,865	101	0,22	22,65	44,93	3394,43
34	0,320	0,865	90	0,37	33,30	44,93	3394,43
35	0,619	0,850	100	0,73	72,82	45,65	3467,25
36	1,681	0,865	> 90	1,94	174,90	47,60	3642,15
37	2,893	0,788	90	3,67	330,42	47,60	3642,15
38	0,690	0,729	90	0,95	85,5	47,60	3642,15
39	0,561	0,890	90	0,63	56,73	48,23	3698,90
40	0,534	0,890	90	0,60	54	48,83	3752,88
41	0,920	0,760	< 80	1,21	96,84	50,04	3849,72
42	0,546	0,890	> 90	0,61	55,21	50,65	3904,94
43	0,618	0,748	< 0	0,83	0	51,48	3904,94
44	0,625	0,971	107	0,64	68,87	52,12	3973,81

**Tableau IV-4 : Calcul de l'indice d'octane de l'essence issue de cracking de fraction 40%**

n° pic	$x_i$	$d_i$	$NO_i$	$V_i$	$NO_i * V_i$	$\Sigma V_i$	$\Sigma NO_i * V_i$
1	1,266	0,630	98,9	2,00	198,74	2,00	198,74
2	0,380	0,675	70	0,563	39,41	2,57	238,15
3	1,475	0,754	85	1,956	166,28	4,53	404,43
4	2,340	0,678	83,25	3,451	287,32	7,98	691,75
5	0,861	0,691	44,40	1,246	55,32	9,22	747,07
6	2,411	0,691	88,60	3,490	309,14	12,71	1056,21
7	3,412	0,691	85,60	4,937	422,67	17,65	1478,88
8	0,572	0,690	55,45	0,830	45,97	18,48	1524,85
9	0,496	0,700	86	0,708	60,94	19,19	1585,79
10	0,989	0,699	70	1,414	99,04	20,60	1684,83
11	0,864	0,710	85,6	1,217	104,16	21,82	1789,00
12	1,471	0,691	63	2,129	134,11	23,95	1923,11
13	4,075	0,867	102	4,700	479,41	28,65	2402,52
14	0,938	0,864	116,25	1,085	126,20	29,73	2528,73
15	2,572	0,707	90	3,638	327,41	33,37	2856,14
16	3,157	0,865	90	3,650	328,47	37,02	3184,62
17	1,942	0,770	35	2,524	88,27	39,57	3184,62
18	0,778	0,858	100	0,906	906	40,44	-
19	5,195	0,890	> 90	5,837	525,34	46,28	3709,95
20	5,603	0,890	90	6,295	566,59	52,57	4276,55

**Tableau IV-5 : Calcul de l'indice d'octane de l'essence issue de cracking de fraction 50%**

n° pic	$x_i$	$d_i$	$NO_i$	$V_i$	$NO_i * V_i$	$\Sigma V_i$	$\Sigma NO_i * V_i$
1	0,666	0,690	101,3	0,965	97,77	0,965	97,77
2	1,167	0,885	114,8	1,318	151,38	2,284	249,15
3	1,005	0,691	54,5	1,454	79,26	3,74	328,42
4	4,102	0,693	70	5,919	414,34	9,657	742,76
5	4,087	0,690	55,7	5,923	329,92	15,58	1072,68
6	0,758	0,700	99,7	1,083	107,96	16,66	1180,65
7	0,684	0,699	70,3	0,978	68,79	17,64	1249,44
8	1,190	0,710	85,6	1,676	143,47	19,32	1392,91
9	1,410	0,691	63	2,040	128,55	21,36	1521,46
10	2,874	0,691	75	4,159	311,94	25,52	1833,40
11	0,439	0,867	102	0,506	51,64	26,02	1885,05
12	1,891	0,861	112	2,196	245,98	28,22	2131,03
13	4,077	0,864	116,25	4,718	548,55	32,94	2679,59
14	0,628	0,689	90	0,911	82,03	33,85	2761,62
15	2,202	0,689	90	3,196	287,63	37,04	3049,25
16	0,528	0,707	90	0,747	67,21	37,79	3116,47
17	3,076	0,720	90	4,27	384,50	42,06	3500,967
18	3,994	0,890	105,3	4,487	472,55	46,55	3973,51
19	3,262	0,864	102,5	3,775	386,98	50,33	4360,50
20	0,966	0,890	-	1,085	-	51,41	4360,50
21	0,722	0,890	-	0,811	-	52,22	4360,50
22	2,025	0,810	90	2,50	225	54,72	4585,50

**Tableau IV-6 : Calcul de l'indice d'octane de l'essence issue de cracking de fraction 70 %**

n° pic	$x_i$	$d_i$	$NO_i$	$V_i$	$NO_i \cdot V_i$	$\Sigma V_i$	$\Sigma NO_i \cdot V_i$
1	0,447	0,691	88,95	0,64	57,54	0,64	57,54
2	1,733	0,671	73,5	2,58	189,83	3,23	247,37
3	1,717	0,675	70	2,54	177,8	5,83	313,55
4	2,013	0,885	114,8	2,27	261,12	8,11	574,67
5	1,211	0,678	73,45	1,78	131,19	9,90	705,86
6	1,258	0,690	74,95	1,82	136,65	11,72	842,51
7	0,675	0,690	75,10	0,98	73,46	12,70	915,98
8	0,404	0,710	71,35	0,57	40,60	13,26	956,60
9	0,369	0,867	102,6	0,42	43,67	13,26	956,60
10	0,977	0,867	102,65	1,12	115,67	14,40	1072,25
11	0,328	0,705	20	0,46	9,30	14,86	1081,55
12	0,665	0,88	100	0,75	75,57	15,61	1157,12
13	0,578	0,8650	106	0,67	70,83	15,61	1157,12
14	0,692	0,707	90	0,98	88,09	16,60	1245,21
15	2,281	0,865	104,7	2,64	276,09	19,23	1521,31
16	0,416	0,850	104	0,49	50,89	19,80	1521,31
17	2,513	0,890	104,1	2,82	293,94	22,62	1815,24
18	0,613	0,864	102,5	0,71	72,72	23,33	1887,97
19	0,341	0,871	101,2	0,39	39,47	23,72	1927,74
20	0,939	0,770	35	1,22	42,70	24,60	1887,97
21	3,907	0,721	90	5,42	487,70	30,02	2375,66
22	1,172	0,890	> 90	1,32	118,52	31,33	2494,18
23	0,829	0,734	90	1,13	101,65	32,46	2595,83
24	1,476	0,760	< 80	1,94	155,37	34,41	2751,20
25	0,901	0,890	90	1,01	91,11	35,42	2842,31
26	0,884	0,971	107	0,91	97,41	36,33	2939,72
27	0,911	0,890	> 90	1,02	92,12	38,60	3391,01

**Tableau IV-7 : Calcul de l'indice d'octane de l'essence issue de cracking de fraction 90%**

n° pic	$x_i$	$d_i$	$NO_i$	$V_i$	$NO_i \cdot V_i$	$\Sigma V_i$	$\Sigma NO_i \cdot V_i$
1	3,18	0,691	87,75	4,60	403,80	4,60	403,83
2	1,29	0,867	111,75	1,49	166,27	6,09	570,10
3	4,60	0,700	87,4	6,57	574,34	12,66	1144,44
4	1,60	0,690	85,6	2,32	198,50	15,0	1342,93
5	2,43	0,691	82	3,52	288,36	18,50	1631,30
6	4,61	0,861	82	5,35	439,05	23,85	2070,35
7	0,57	0,689	90	0,83	74,45	24,68	2144,80
8	0,83	0,707	90	1,17	105,66	25,85	2250,46
9	1,77	0,89	106	2,00	210,81	27,84	2461,27
10	0,28	0,89	103	0,31	32,40	28,15	2493,67
11	0,23	0,864	102,5	0,27	27,28	28,42	2520,96
12	1,50	0,871	101,2	1,72	174,28	30,14	2695,24
13	0,60	0,890	101	0,67	68,08	30,82	2763,33
14	2,46	0,850	100	2,89	289,41	33,71	3052,74
15	0,86	0,810	90	1,06	95,55	34,77	3148,30

Tableau IV-8 : Calcul de l'indice d'octane de l'essence issue du cracking  
du residu HRS 162 (KBACr)

n° pic	$x_i$	$d_i$	$NO_i$	$V_i$	$NO_i \cdot V_i$	$\Sigma V_i$	$\Sigma NO_i \cdot V_i$
1	3,13	0,885	114,8	3,54	406,1	3,54	406,01
2	1,87	0,699	74	2,67	197,97	6,21	604
3	1,68	0,690	87,7	2,43	213,53	8,65	817,52
4	0,48	0,689	90	0,69	62,70	9,34	880,21
5	1,36	0,689	90	1,97	117,65	11,32	1057,86
6	1,56	0,707	90	2,20	198,60	13,52	1256,45
7	0,82	0,890	100	0,92	92,13	14,44	1348,60
8	1,40	0,850	105	1,65	172,94	16,110	1521,52
9	1,65	0,850	96	1,94	186,35	18,03	1707,88
10	1,94	0,788	90	2,46	221,60	20,50	1929,45
11	1,06	0,890	96	1,19	114,34	21,68	2043,79
12	0,37	0,890	91,9	0,41	38,20	22,10	2082,0
13	0,74	0,865	90	0,85	77,0	22,96	2159,0
14	0,99	0,864	102,5	1,14	117,45	24,10	2276,44
15	1,31	0,890	90	1,48	133,50	25,58	2409,92
16	0,33	0,890	< 90	0,37	33,37	25,96	2443,29
17	0,10	0,760	80	0,13	10,52	26,09	2453,82
18	0,35	0,971	107	0,36	38,60	26,45	2492,38
19	0,30	0,810	90	0,37	33,33	29,82	2525,72