

10/91

وزارة الجامعات  
Ministère aux Universitaires

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

2EX

# ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

## PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

CONTRIBUTION A  
L'ELABORATION  
DE CATALYSEURS DE  
CRACKING CATALYTIQUES  
DE COUPES LOURDES  
A BASE DE TUFF.

Proposé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :

M. E. DAOUDI  
B. HOUARI

Dirigé par :

Pr. S.E. CHITOUR

PROMOTION JUIN 1991

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE AUX UNIVERSITES

# ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

## SUJET

CONTRIBUTION A  
L'ELABORATION  
DE CATALYSEURS  
A BASE DE TUFF POUR  
LE CRACKING CATALYTIQUE  
DE COUPES LOURDES.

**ETUDIE PAR :**

M. DAUDI  
B. HOUARI

**PROPOSE PAR :**

M. le Pr. S. E. CHITOUR.

PROMOTION JUIN 1991

MULTI SERVICES MENAD  
13 R. TACHIOUI SAID B. E. K.

## DEDICACE



A la mémoire de ma grande mère,  
à ma mère, mon père,  
mes frères, mes sœurs,  
mon beau frère,  
mon oncle,  
et à tous ceux qui ont pu en moi un ami.

MOHAMMED EL HABIB.

A la mémoire de ma mère,  
à mon père,  
mes frères, mes sœurs,  
et à tous ceux qui ont pu en moi un ami.

BELKALEM.

## REMERCIEMENTS



Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département de génie chimique de l'école nationale polytechnique que nous remercions en la personne de son directeur **Monsieur le Professeur S.E. CHITOUR**.

Nous adressons nos remerciements aussi à tous les professeurs qui ont contribué à notre formation.

Que **Monsieur le Professeur S.E. CHITOUR** qui a dirigé ce travail trouve dans ces quelques lignes, l'expression de notre profonde gratitude pour les conseils avisés dont il nous a fait bénéficier et pour le soutien constant et la disponibilité dont il a fait preuve tout au long de ce travail.

Que **Madame N. MESBOUA** maître de conférences à l'EN.P, qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury trouve ici l'expression de notre profonde gratitude

Nous adressons nos vifs remerciements à **Monsieur DENINE** enseignant chercheur de l'équipe de recherche "catalyse", **Monsieur Pr. AZZOUZ** chargé de recherche au H.C.R., **Madame HADDOUM** maître assistante à l'EN.P., pour avoir accepté de faire partie de la commission d'examen.

Nous n'omettrons pas de remercier les responsables et le personnel des services : documentation de l'UREG, CRD, ONEG, et CERHYD pour leur collaboration.

Nous tenons à remercier tout particulièrement **Monsieur MANA** élève magister et **Monsieur DENINE** enseignant chercheur de l'équipe de "catalyse", qui nous ont apporté une aide constante et efficace au cours des différentes phases du travail expérimental.

Enfin, que tous les Ingénieurs chercheurs de la division "catalyse" ainsi que nos camarades de thèse trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie pour l'aide occasionnelle qu'ils nous ont apportée et pour la bonne ambiance qu'ils ont fait régner.

MINISTRE DES UNIVERSITES  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE  
PROMOTEUR : Mr Pr. S.E. CHEJOUR  
ELEVES INGENIEURS : DAOUDI MOHAMED EL HABIB  
HOUMARI BELKADEM



الموضوع : مساهمة في إعداد محفزات لتكسير تحفيزي للأجزاء الثقيلة على أساس التوقف  
الملخص : تحضير واستعمال محفزات على أساس النيكل والتحاس محمولة في التوقف  
وأخرى ، توقف منشط بواسطة حمض الكلور بتراكيز مختلفة في حرارة  
عادية من أجل استعمالها في التكسير التحفيزي للمادتي : الغازوال الخفيف والمهبتان .  
ملاحظة تأثير الحرارة على كل من التحويل ، المرود من البنزين والغازات والنسبة  
المئوية من الفحم المنتج . الهدف من هذا كله هو اختيار أحسن محفز .

#### SUJET:

Contribution a l'elaboration de catalyseurs de cracking catalytiques, de coupes lourdes, a base de Tuff.

#### RESUME:

Elaboration et mise en œuvre de catalyseur a base de Nickel et Cuivre déposés sur le Tuff et autres: Tuff active par HCL a différentes concentrations a froid en vue de les utiliser pour le craquage catalytique de deux charges: le n-Heptane et le GAS-OIL léger.

L'effet de la temperature sur la conversion, le rendement en essence, rendement en gaz et le pourcentage en Coke est observe dans le but de selectionner le meilleur catalyseur.

#### SUBJECT:

Contribution to elaborate catalysts of a catalytic cracking of heavy oil, based on Tuff.

#### ABSTRACT:

Elaboration and use of catalysts based on Nickel and Copper supported by Tuff and others: Tuff activated by HCL at different concentrations in order to use them for the catalytic cracking of two charges: n-Heptane and light GAS-OIL.

The temperature effect on conversion, Gasoline yield Wt% of gaz and Coke is observed in order to select the best catalyst.

<b>A-Partie théorique</b>	1
Introduction	1
chapitre I: La catalyse	2
I.1-Generalites	2
I.2-Catalyse homogene	2
I.3-Catalyse heterogene	2
I.3.1-Mécanisme de la catalyse de contact	3
I.3.1.1 Diffusion des reactifs et produits	3
I.3.1.2-Adsorption des reactifs	6
I.3.1.3-Desorption des produits	9
I.4-Transport de matiere	10
I.4.1-Mécanismes de diffusion	11
I.4.2-Facteur d'efficacite	14
I.5-Transport de chaleur	15
Chapitre II: Le solide catalytique	16
II.1-Definition	16
II.2-Le solide catalytique et sa surface	16
II.3-Proprietes et caracteristiques du catalyseur industriel	16
II.4-Differentes familles de catalyseurs	18
II.4.1-Les metaux	18
II.4.2-Les oxydes d'elements a valence variable	19
II.4.3-Les oxydes d'elements a valence fixe	19
II.4.3.1 Oxydes acides	19
II.4.3.2 Oxydes basiques	22
II.4.4-Catalyseurs bi fonctionnels	22
II.5-Fabrication et mise en œuvre des catalyseurs	22
II.6-Proprietes physico chimiques des catalyseurs et methodes de mesure	26
Chapitre III: Le Tuff	27
III.1-Provenance	27
III.2-Analyse mineralogique	27
III.3-Analyse chimique	27
III.4-Analyse thermique	27
III.5-Utilites	28



## Chapitre IV: Cracking du GAS-OIL

### IV.1-Resultats experimentaux

IV.1.1-Analyse de la charge	61
IV.1.2-Tests catalytique	61
IV.1.3-Matrice des resultats	63
IV.1.4-Bilan de matiere	64
IV.1.5-Influence de la temperature	
sur la conversion, rendement en essence, %Coke et %gaz	65
IV.1.6-Distillation ASTM	66
IV.1.7-Analyse au GC/MS de la charge	
et de quelques produits issus du craquage catalytique	68
IV.2-Interpretation des resultats	75
IV.2.1-Tests catalytique	75
IV.2.2-Calcul de la conversion par CPG	75
IV.2.3-Influence de la temperature sur:	76
IV.2.3.1-La conversion	76
IV.2.3.2-Rendement en essence	78
IV.2.3.3-%gaz	78
IV.2.3.4-%Coke	81
IV.2.4 Distillations ASTM	84

### Conclusion

### Annexe

- 1 Calcul de la quantite de Ni et Cu depose sur le support
- 2 La theorie "BRUNAUER EMETT TELLER" et les tableaux de mesure de surface specifique par la methode B.E.T.
- 3 Exemple de calcul de bilan et de conversion par C.P.G.
- 4 Resultats GC/MS.

### References bibliographique

## INTRODUCTION

L'utilisation d'un catalyseur approprié dans le cracking catalytique permet d'accroître tout à la fois la quantité de l'essence obtenue au détriment des sous produits (gaz incondensables, gaz liquifiés, gasoil, résidu lourd et Coke), ainsi que sa qualité (indice d'octane élevé).

Les silices-alumines, naturelles ou synthétiques sur lesquelles sont déposés des métaux nobles tel que le Pt (0.5 % poids) demeurent les catalyseurs les plus utilisés. Il serait fort intéressant de remplacer ces catalyseurs par d'autres obtenus à partir de matière moins onéreuse telle que les argiles.

Les silico-Aluminates ALGERIENNES (Bentonite, Koalin, Tuff,...) constituent une base de recherche dans le domaine des catalyseurs de cracking catalytique.

Notre travail est une contribution à l'étude d'un Tuff de ZEMMOURI comme support en effectuant deux activations.

Nous décrirons dans une première partie, la préparation d'une série d'échantillon de catalyseurs avec leur surface spécifique, dans une seconde partie, les divers tests catalytiques seront effectués sur deux charges: le n-Heptane et le GAS-OIL léger.

Les performances du catalyseur seront évalués et le meilleur catalyseur sera sélectionné.

# Partie theorique

# Chapitre I: La catalyse

## I.1-GENERALITES:

Dans l'industrie chimique, les catalyseurs ont une importance capitale, près de 90% des procédés chimiques industriels reposent sur l'existence d'un catalyseur approprié, sans ce dernier la réaction serait trop lente pour permettre une exploitation économique.

Le phénomène de la "catalyse" mot dû à BERZELIUS, fut signalé en 1823 par DOBEREINER[1], depuis le temps les recherches se poursuivent sans cesse pour développer et mettre au point des catalyseurs convenables à chaque réaction et d'améliorer ceux déjà existants.

Il est important de noter qu'un catalyseur ne peut réaliser une réaction thermodynamiquement impossible ( $\Delta G < 0$ ), si la réaction est possible, il n'influe pas sur les propriétés thermodynamiques de la réaction tel que:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ .

La catalyse accélère les réactions en abaissant l'énergie d'activation de l'étape déterminant la vitesse, il n'y a pas de modification de la composition du système à l'équilibre parcequ'il est déterminé par la thermodynamique.

L'activité catalytique des surfaces repose en grande partie sur la chimisorption qui place au moins l'une des molécules du réactif dans une situation où elle peut rapidement effectuer une réaction.

## I.2-CATALYSE HOMOGENE:

On parle de ce type de catalyse, dans le cas où toutes les espèces présentent dans le milieu réactionnel, cinetiquement actives, forment une seule phase gazeuse, liquide, généralement dissoute; dans ce type de catalyse, les individualités en présence sont bien connues, les vitesses généralement élevées, les poisons inoffensifs et par une étude convenable il est possible d'élucider le mécanisme. Due à ces multiples pénalités et avantages, la catalyse homogène est préférée à l'hétérogène à chaque fois que cela est possible [2].

## I.3-CATALYSE HETEROGENE:

La catalyse est dite hétérogène, si le catalyseur constitue une phase distincte du milieu réactionnel (le plus souvent solide). Dans ce cas l'acte catalytique se produit à la surface de contact entre catalyseur et fluide; ainsi la séparation du catalyseur, produit de la réaction est très facile. On la nomme aussi "catalyse du contact".

### 1.3.1-MECANISMES DE LA CATALYSE DE CONTACT:

Le mécanisme d'une catalyse est l'ensemble des processus élémentaires, cinétiquement parlant, qui mettent en jeu des intermédiaires adsorbés.

Quelque soit la réaction en cours, le mécanisme se fait en cinq étapes consécutives:

- 1- Diffusion des réactifs vers le catalyseur.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Interaction en surface des réactifs adsorbés.
- 4- Desorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5- Diffusion des produits loin de la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 sont des processus physiques de diffusion, très rapides, sauf si le milieu est trop visqueux ou le catalyseur est trop poreux, les phénomènes précédents sont illustrés dans la figure 1.1.

Les étapes restantes (2,3,4) sont des phénomènes chimiques qui mettent en jeu l'adsorption chimique, la réaction chimique de surface, la desorption chimique et l'ensemble constitue la transformation chimique. (fig 1.2).

Nous allons expliciter les différents étapes:

#### 1.3.1.1- DIFFUSION DES REACTIFS ET PRODUITS:

Ce qui est primordial pour un catalyseur solide est sa surface spécifique et non sa masse. L'activité spécifique est l'activité par gramme de catalyseur est fonction de son activité intrinsèque et sa surface spécifique donnée par la formule:

$$A = q_m \cdot \sigma_m \cdot 10^{-20} \quad A \text{ en m}^2/\text{g} \quad (1.1)$$

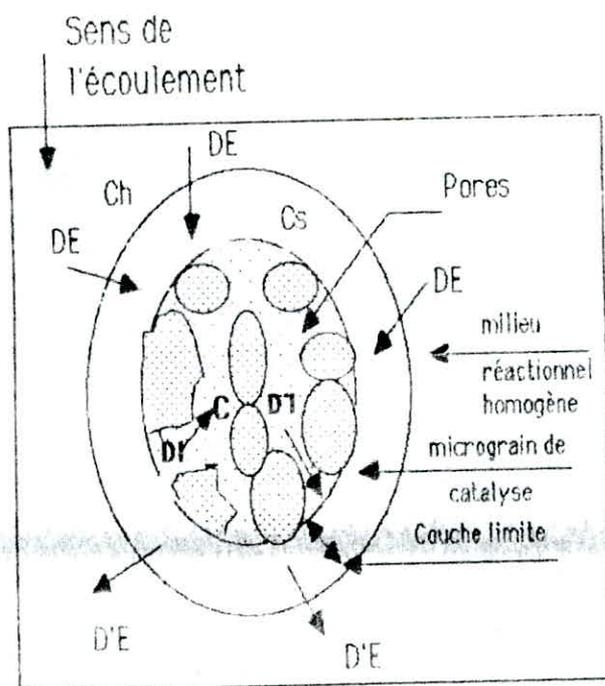
$q_m$  : nombre de molécules de gaz adsorbés par un gramme de solide pour former une couche monomoléculaire.

$\sigma_m$  : surface occupée par une molécule en  $\text{Å}^2$ .

$q_m$  et  $V_m$  (volume adsorbé par une couche monomoléculaire) sont reliés par la relation:

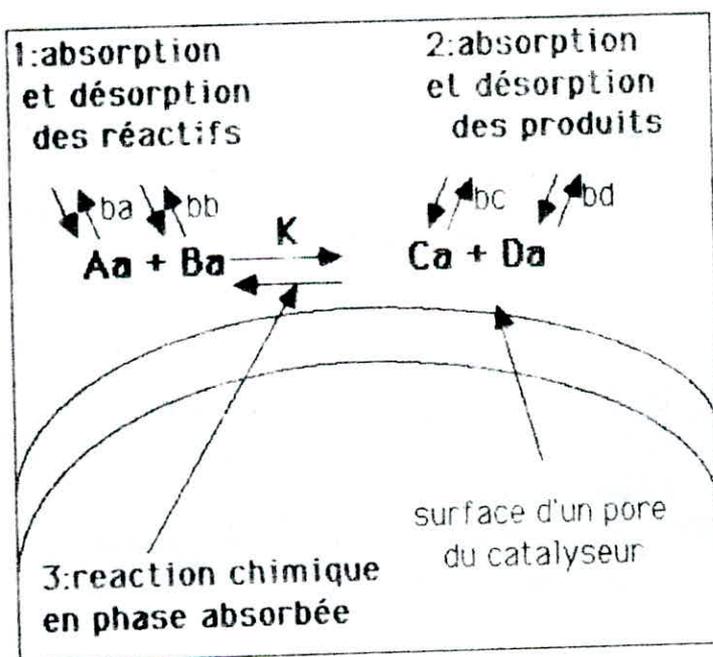
$$q_m = V_m / 22400 \cdot N \quad (1.2)$$

$N$ : nombre d'AVOGADRO.



DI : Diffusion Intragranulaire de réactif ; DE : diffusion extragranulaire  
 D'I : Diffusion Intragranulaire du produit ; Ch : Concentration d'un réactif  
 C : Concentration à l'intérieur du pore ; Cs : Concentration du réactif à la surface externe

**FIGI.1 Processus de diffusion en catalyse hétérogène.**



1 ba,bb : équilibre d'absorption des réactifs.  
 2 dc,bd : équilibre de désorption des produits

**FIG I.2 La relation chimique en phase adsorbée.**

Signalons que l'activité intrinsèque est l'activité par m<sup>2</sup> de catalyseur (ou de phase active), l'activité intrinsèque et la surface élevée ne suffisent pas; il faut que les réactifs atteignent rapidement la surface active et que les produits s'en éloignent de cette dernière, pour que celle-ci soit alimentée régulièrement et exploitée au maximum.

Le déplacement de molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de "diffusion".

Tant qu'il y a existence de concentration différentes, il y a diffusion, les molécules des réactifs disparaissent le plus à la surface du catalyseur, donc c'est à cet endroit que leur concentration sera la plus faible, donc on a un courant de diffusion vers la surface du solide.

Comme le grain de catalyseur possède une porosité interne accessible aux réactifs, la diffusion des réactifs s'effectue en deux étapes:

- Diffusion externe: "DE"

Le grain du catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile, couche limitée peu épaisse, de molécules que le réactif doit franchir pour atteindre la surface externe du grain catalyseur et ce film liquide crée une résistance au passage des molécules, ce qui entraîne une diminution de concentration, qui est la source de diffusion.

Soit  $C_h$  : concentration du réactif en phase fluide homogène.

$C_s$  : concentration du réactif à la surface externe du catalyseur.

L'expression du flux, en appliquant la loi de FICK est:

$$O = K*(C_h - C_s) \quad (1.3)$$

$K$  : constante.

- Diffusion interne: "Di"

Ce type de diffusion est plus complexe que la précédente, vu qu'il peut suivre divers mécanismes suivant la dimension des pores on peut avoir soit une diffusion moléculaire de KNUDSEN ou en phase adsorbée pour certains réactifs de liquéfaction.

Vu la résistance du milieu poreux au transfert, nous avons affaire à un gradient de concentration entre la surface et en un point de l'intérieur du pore  $[C_s - C]$ , surtout au fait que le réactif se consomme par réaction chimique, sur la surface active et le flux du réactif est proportionnel à  $[C_s - C]$ .

Quand la vitesse de réaction est inférieure à celle atteinte si le flux vers la surface active (atteint) était suffisant, on a "limitation diffusionnelle".

### I.3.1.2- ADSORPTION DES REACTIFS.

Le processus d'adsorption est complexe; une fois que les réactifs arrivent à la surface catalytique ils sont adsorbés, ce qui veut dire qu'ils réagissent avec les atomes de la surface du solide catalytique plus réactive, selon un processus réactionnel énergétiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas de l'absence du catalyseur.

La fig I.3 illustre ce phénomène.

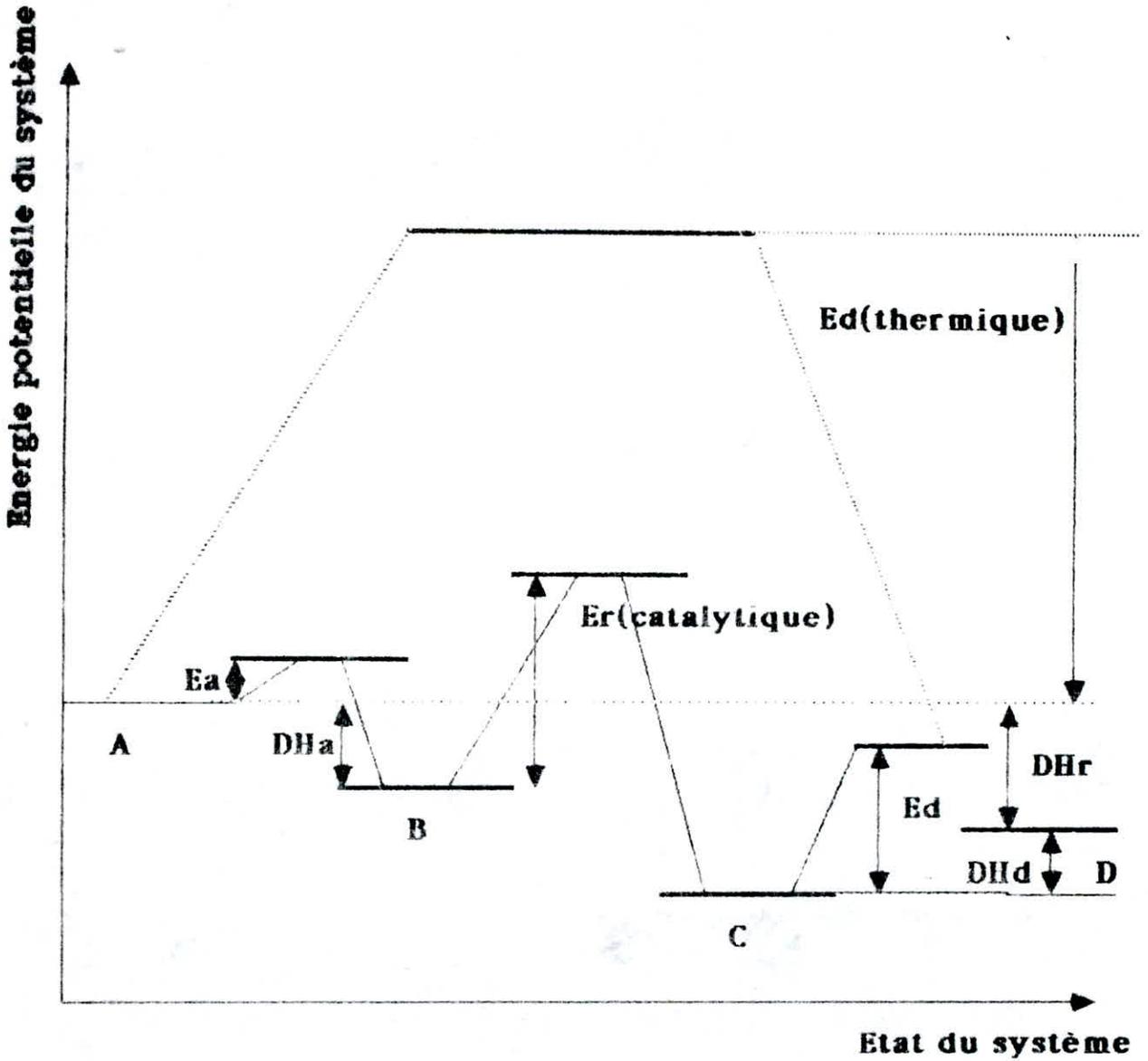
Selon le type de forces mis en jeu au cours de l'interaction entre surface et molécules, il existe deux types d'adsorption: physique ou chimique (fig I.4).

#### - Adsorption chimique:

Ici les molécules adhèrent à la surface sous l'effet de liaisons chimiques à caractères covalent généralement l'énergie mise en jeu est plus grande que celle de la physisorption. L'existence de fragments moléculaires à la surface résultant de la chimisorption des molécules est l'une des raisons pour lesquelles les surfaces présentent une activité catalytique.

La chimisorption est généralement exothermique.

Pour être spontanée selon la nature des molécules adsorbés, l'adsorption chimique peut être associative et dissociative, comme le montre la fig I.5.



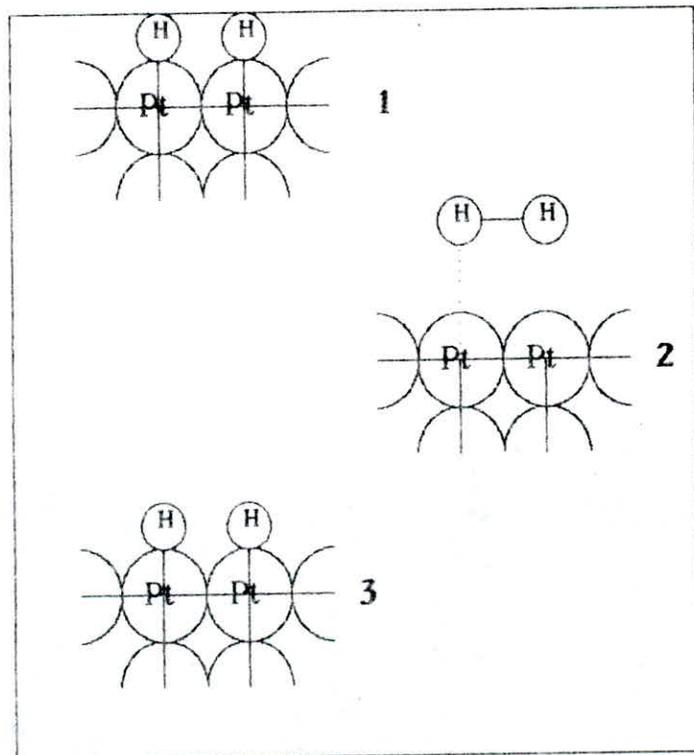
A : état initial    B : réactif adsorbé    C : produit adsorbé  
D : état final    Ea : énergie d'adsorption  
Er : énergie d'activation du réactif adsorbé  
Ed : énergie de desorption  
DHa, DHr, DHd : enthalpies d'adsorption, de réaction  
et desorption du produit.

FIG I.3 Evolution de l'énergie d'un système.

### I.3.1.3- Désorption des produits:

C'est l'étape inverse de l'adsorption et répond donc aux mêmes lois, néanmoins il faut signaler que les produits de réaction ne doivent pas être fortement adsorbés sur la surface, car s'ils occupent celle-ci, il sera interdit aux réactifs l'accès à cette surface active, joue un rôle de poisons de catalyseur.

Dans le cas où on cherche l'obtention d'un produit intermédiaire, il faut que celui-ci se désorbe rapidement pour que les dégradations ultérieures soient minimales.



- 1-Adsorption physique
- 2-Etat de transition
- 3-Atomes d'hydrogène chimisorbés  
(adsorption dissociative)

**FIG I-5 Adsorption dissociative de l'hydrogène sur le Pt**

## 1.4- TRANSPORT DE MATIERE:

Il est généralement admis, qu'une fois qu'apparait dans un fluide un gradient de concentration, un flux moléculaire s'établit dans le but de supprimer ce gradient. La loi de FICK indique que ce flux est regit par l'équation:

$$O_A = - D \frac{d[A]}{dx} \quad (1.4)$$

Avec

D : coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

D est fonction de la température, la composition du fluide et de la masse et du diamètre de la molécule A.

Soit par exemple, un élément de surface (plan) du solide catalyseur dans un fluide fig 1-6.

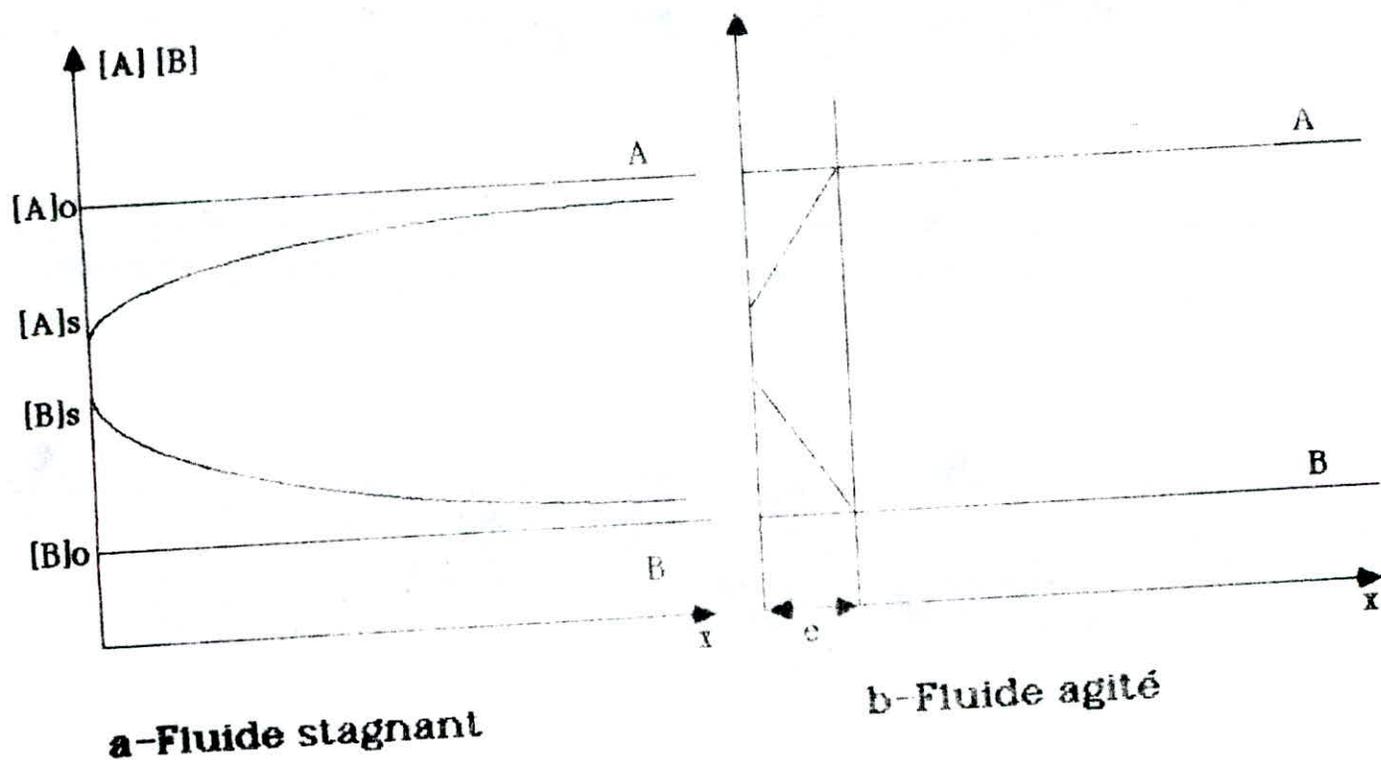


FIG 1-6-

La réaction crée les gradients de concentrations indiquées, et les flux diffusifs de sens contraire des produits B et des réactifs A. Il s'en suit qu'au voisinage de la surface active les concentrations (mesurées) dans ce voisinage sont différentes de celle que l'on mesure dans le fluide.

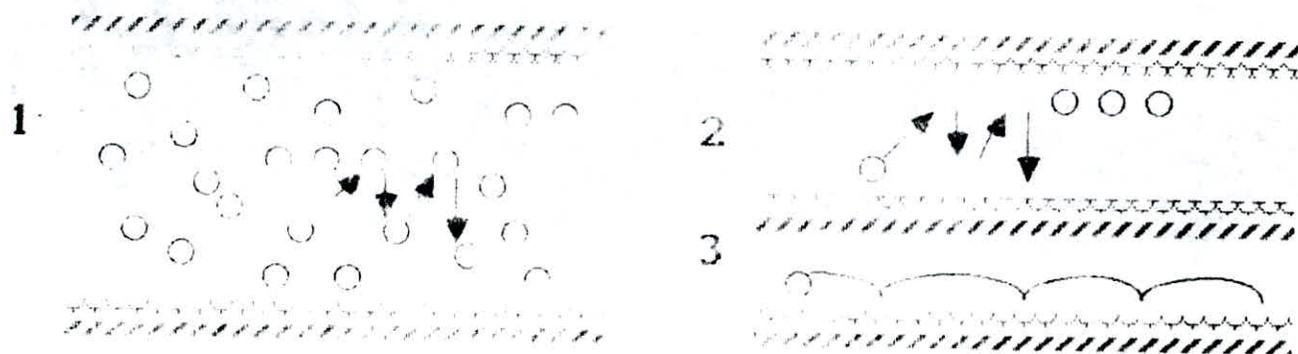
$$[A]_s < [A]_o \quad (1.5)$$

$$[B]_s > [B]_o \quad (1.6)$$

L'homogénéisation de la phase fluide par agitation ou circulation. La diffusion se produit alors dans une couche de faible épaisseur ( $e=10^{-2}cm$ ) [4]

#### 1.4.1- MECANISMES DE DIFFUSION [5]

Le transfert de masse à travers un milieu poreux peut se faire selon trois mécanismes comme le montre la fig 1-7-



1- Diffusion en volume

2- Diffusion de KUNDSÉN

3- DIFFUSION EN SURFACE

**FIG 1-7- Modes de diffusion à l'intérieur du grain catalyseur**

Diffusion de KNUDSEN:

Dans les pores étroits, pour lesquels le libre parcours moyen (LPM) est plus grand que le diamètre du pore, la molécule heurte plus souvent la paroi du pore que les autres molécules du mélange si la substance diffuse selon KNUDSEN où le coefficient de diffusion de KNUDSEN est:

$$D_{AK} = 9700 \cdot R_{\text{pore}} \cdot (T/M_A)^{1/2} \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (1.7)$$

T : température absolue en K.

M<sub>A</sub> : masse moléculaire du produit A.

Sous une pression normale, la diffusion de KNUDSEN apparait dans le gaz lorsque les pores sont inférieurs à 100 ÅSTROM.

En phase liquide, seule la diffusion moléculaire existe.

Influence des transferts de matière et de chaleur à l'intérieur du grain de catalyseur:

La réaction catalytique sur un catalyseur poreux est une réaction chimique associée à une diffusion fig 1.8. Un gradient de concentration peut se créer dans le grain de catalyseur, si bien que les conditions de réaction peuvent être différentes dans le grain et à la surface, ce qui peut modifier la vitesse de réaction, le rendement, ainsi que d'autres facteurs tels que l'équation de vitesse ou la relation entre la vitesse et la température.

### Diffusion de KNUDSEN:

Dans les pores étroits, pour lesquels le libre parcours moyen (LPM) est plus grand que le diamètre du pore, la molécule heurte plus souvent la paroi du pore que les autres molécules du mélange si la substance diffuse selon KNUDSEN où le coefficient de diffusion de KNUDSEN est:

$$D_{AK} = 9700 \cdot R_{\text{pore}} \cdot (T/M_A)^{1/2} \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (1.7)$$

T : température absolue en K.

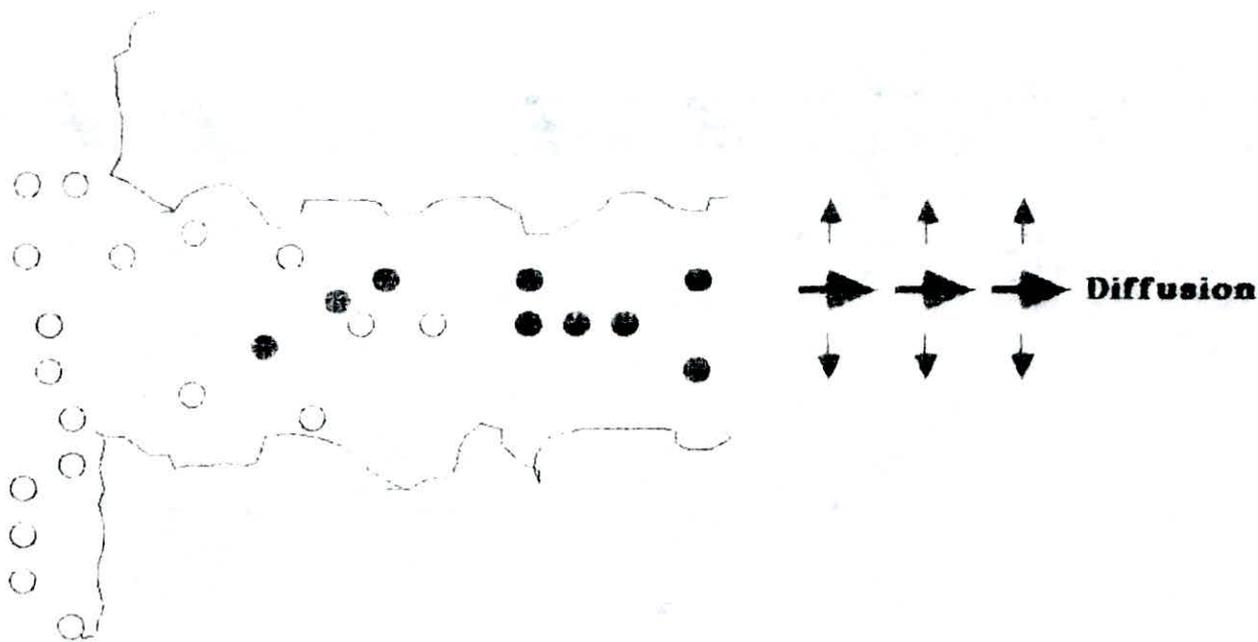
$M_A$  : masse moléculaire du produit A.

Sous une pression normale, la diffusion de KNUDSEN apparait dans le gaz lorsque les pores sont inférieurs à 100 ÅSTROM.

En phase liquide, seule la diffusion moléculaire existe.

### Influence des transferts de matière et de chaleur à l'intérieur du grain de catalyseur:

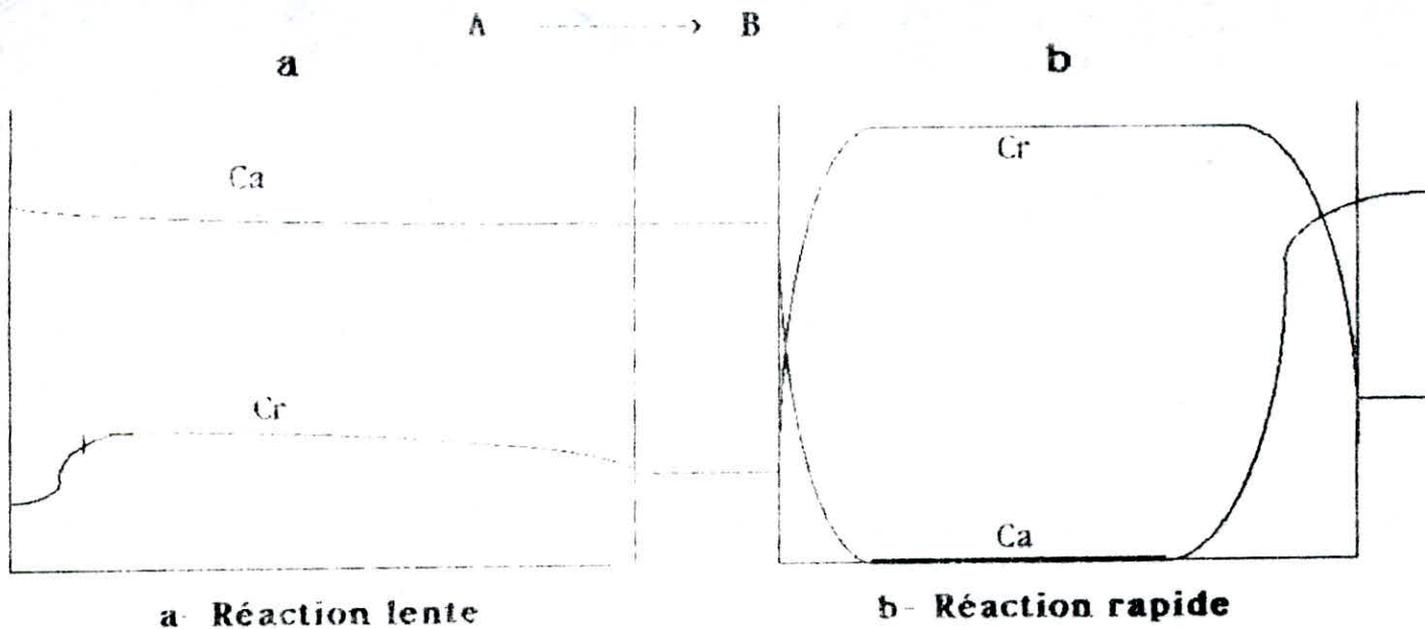
La réaction catalytique sur un catalyseur poreux est une réaction chimique associée à une diffusion fig 1.8. Un gradient de concentration peut se créer dans le grain de catalyseur, si bien que les conditions de réaction peuvent être différentes dans le grain et à la surface, ce qui peut modifier la vitesse de réaction, le rendement, ainsi que d'autres facteurs tels que l'équation de vitesse ou la relation entre la vitesse et la température.



**FIG I-8- Réaction associée à une diffusion**

Interprétation qualitative de l'influence de la diffusion sur la réaction:

L'importance du gradient de concentration dépend du rapport entre la vitesse de réaction et la vitesse de diffusion, ces deux phénomènes ayant des effets contraires.



**FIG I-9- Concentration du produit initial A et final R.**

Si la réaction chimique est lente et la diffusion est rapide la concentration est sensiblement la même à l'intérieur du grain et à proximité de la surface. Par contre, si la réaction est rapide par rapport à la diffusion, cette dernière n'équilibre pas les différences de concentrations (Fig I-9-). Donc on peut dire:

Réaction lente, diffusion rapide =====> faibles différences de concentration.

Réaction rapide, diffusion lente =====> différences de concentration considérables.

On peut accélérer la réaction en accentuant les propriétés catalytiques, en augmentant la teneur en composant actif en élevant la température (relation d'ARREHNIUS).

On peut accélérer la diffusion en utilisant des grains de catalyseurs plus petits.

#### I.4.2- FACTEUR D'EFFICACITE:

Pour une utilisation ponctuelle du catalyseur, l'évaluation qualitative de l'influence de la diffusion interne est nécessaire. On introduit ainsi le facteur "d'efficacité".

Le facteur d'efficacité de la diffusion interne est:

$$n_{int} = v/v_0 \quad (I.8)$$

v : vitesse de la réaction avec influence de la diffusion interne.

v<sub>0</sub> : vitesse de la réaction dans les mêmes conditions sans influence de la diffusion interne.

On peut ainsi définir deux domaines:

$$n_{int} = 1 \quad \text{domaine cinétique} \quad (I.9)$$

$$n_{int} = C/D_p \quad \text{domaine de diffusion interne} \quad (I.10)$$

C : constante.

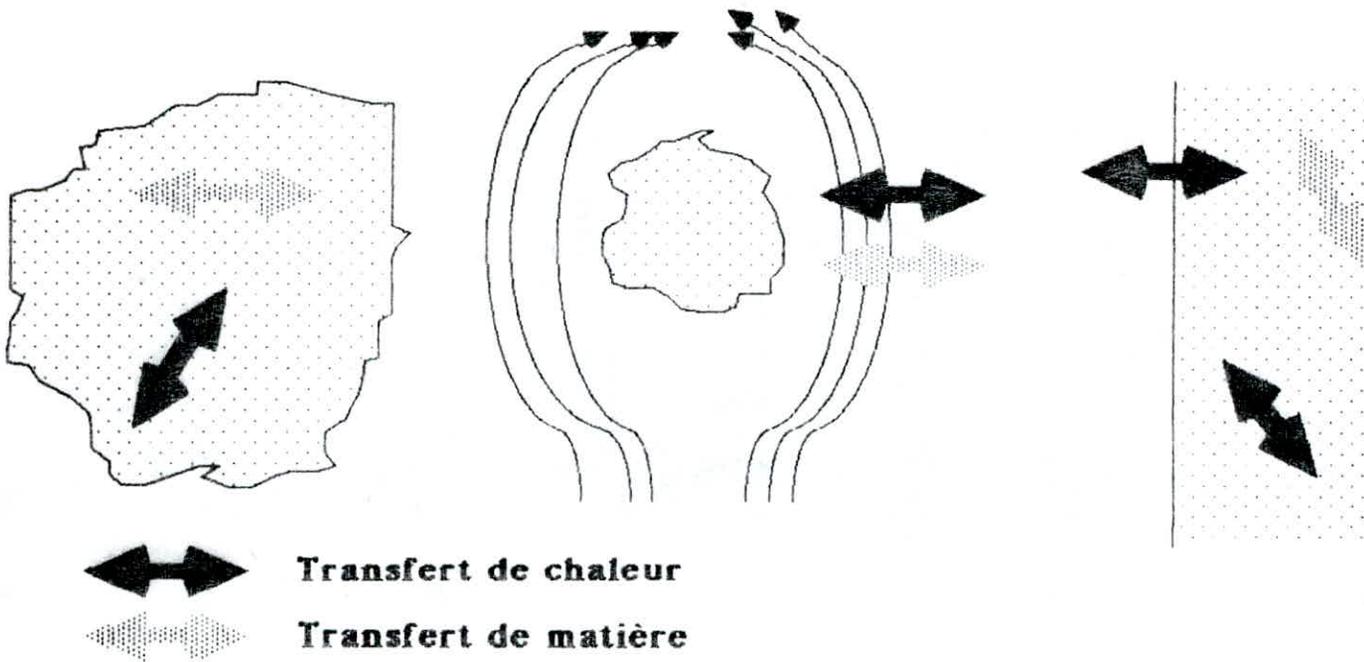
D<sub>p</sub> : diamètre du grain.

## L5- TRANSFERT DE CHALEUR:

La loi fondamentale, analogue à la loi de FICK, reliant le flux de chaleur  $O_q$  à  $dT/dX$  est la loi de FOURIER:

$$O_q = - \text{lam} * (dT/dX) \quad (I.11)$$

lam : conductivité thermique du milieu en  $\text{cal.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .



**FIG I-10- Phénomène intervenent  
dans la réaction catalytique**

### Transfert de chaleur au sein du grain de catalyseur:

La chaleur de réaction se forme aux endroits où la réaction chimique se produit, c'est à dire à l'intérieur du grain, la réaction catalytique s'accompagne d'un transfert de chaleur à l'intérieur du grain. La vitesse de transfert de chaleur à l'intérieur du grain dépend de la texture, dimension des pores et densité des grains.

Chapitre II:  
Le solide  
catalytique

## II.1- DEFINITION:

On appelle catalyseur toute substance qui accélère la vitesse d'une réaction chimique sans paraître participer à cette réaction. Le catalyseur reste identique à lui-même, avant, pendant et après la transformation, il n'y a aucune relation entre la masse du catalyseur et celle du système à catalyser.

## II.2- LE SOLIDE CATALYTIQUE ET SA SURFACE:

Une description complète de la surface comprend sa géométrie et sa nature chimique en chaque point c'est à dire sa texture et sa structure.

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

Surface spécifique c'est à dire surface accessible par unité de masse du catalyseur (unité:  $m^2/g$ ).

Le volume poreux: c'est le volume des pores accessible par unité de masse du catalyseur (unité:  $cm^3/g$ ).[2]

- **Structure:** on sait depuis 1910 environ, déterminer avec précision la structure interne des solides cristallisés par diffraction des rayons X. on peut dire que de nombreux métaux catalyseurs (Ni, Pt) cristallisent dans le système cubique à faces centrées. Il y'a aussi les composés binaires comme les oxydes exemple ZnO et NiO qui sont représentés par des systèmes hexagonal et cubique respectivement.[4]

## II.3- LES PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DU CATALYSEUR INDUSTRIEL:

L'objectif dans l'élaboration d'un catalyseur est qu'il doit présenter certaines propriétés fondamentales telles que l'activité, sélectivité et stabilité, en supplément le catalyseur doit posséder certaines caractéristiques: régénérabilité, solidité, de bonnes propriétés thermiques et une bonne reproductibilité.

**Activité:** une grande activité, signifie vitesse de réaction élevée dans des conditions de température, de pression et de composition de la phase fluide près de la surface du catalyseur.

Activité intrinsèque: vitesse par unité de surface ( $\text{mol/h.m}^2$ ).

Activité spécifique: vitesse par unité de masse ( $\text{mol/h.g}$ ).[2]

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

La texture du catalyseur et la répartition poreuse, par une plus au moins grande diffusion interne dans les pores peuvent faire varier la sélectivité.[8]

**La stabilité:** traduit l'évolution du catalyseur en réaction, elle est liée parfois à la sélectivité, puisque le dépôt est conséquence d'une mauvaise sélectivité et impose une régénération, de même qu'un changement de structure cristalline du catalyseur pouvant entraîner une perte de solidité.

#### **Autres caractéristiques:**

- Une bonne régénérabilité: dans le cas où une technique régénérative le permet. La régénération du catalyseur encrassé consiste à brûler le dépôt de coke par l'oxygène dilué, le catalyseur sera ensuite réduit par l'hydrogène. Dans certains cas l'hydrogène lui-même sert à desorber les produits lourds déposés sur les catalyseurs métalliques.

- Une bonne solidité et résistance à l'encrasement dû aux différentes contraintes mécaniques et thermique.

- De bonne propriétés thermiques: une bonne conductivité thermique de la masse catalytique permet de diminuer le gradient de température tant au sein du grain que le long du lit catalytique.

- Une bonne reproductibilité dans la préparation est de garder en vue le fait que cette préparation doit être extrapolable à l'échelle industriel tout en restant économiquement possible.[2]

## II.4- LES DIFFERENTES FAMILLES DE CATALYSEURS:

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'élément à valence variable.
- c- Les oxydes d'élément à valence fixe:
  - \* Oxydes acides.
  - \* Oxydes basiques.

Chacun de ces groupes se rattache à un groupe de réaction catalysées.

- \* Hydrogénation, deshydrogénation et oxydation (a et b).
- \* Hydratation, deshydratation et alkylation.

Il y'a aussi des catalyseurs bi-fonctionnels [4]

### II.4.1- LES METAUX:

Les métaux purs catalyseurs sont ceux des 4ème, 5ème et 6ème période de transition et quelques métaux IB limitrophes (fig II.1).

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

**Fig II.1 : Principaux métaux catalyseurs dans la classification périodique des éléments**

Les métaux VIIIA et IB forment par la suite de leurs rayons atomiques voisins des alliages homogènes.

Tous, chimisorbent O<sub>2</sub> sauf Au, H<sub>2</sub> sauf Ag et Au. Le facteur commun que possèdent ces éléments est le fait que les niveaux s et p de leurs couches électroniques externes ne sont que légèrement supérieures au niveau d de l'avant dernière couche, ces conditions favorisent le transfert d'électrons d'une couche à l'autre et peuvent produire des orbitales hybrides d s p partiellement remplies, il en résulte qu'une liaison covalente entre le gaz et le métal peut se former facilement par mise en commun d'électrons afin de remplir des orbitales.

Il semblerait que l'avantage de ce type de liaison et qu'elle n'est pas trop forte. Par conséquent le métal au lieu de se combiner de façon permanente l'adsorbat joue le rôle d'un intermédiaire chimique. L'activité et la sélectivité du métal peuvent dépendre de son habitus cristallin et sa dispersion.

Les métaux catalysent les réactions hydrogénation, deshydrogénation et oxydation.

- Hydrogénation: synthèse de l'ammoniac (Fe).
- Deshydrogénation:  $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_aH_{2a} + C_bH_{2b}$  ( $n = a + b$ ).
- Oxydation: Pt:  $SO_2$  en  $SO_3$ .

#### II.4.2- LES OXYDES D'ELEMENT A VALENCE VARIABLE:

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

On distingue deux types de semi-conducteurs

\* Semi-conducteur du type N (négatif) lacune anionique où le métal est en excès: ZnO, CuO.

\* Semi-conducteur du type P (positif) lacune cationique ou il y'a un excès d'oxygène: NO.

#### II.4.3- OXYDES D'ELEMENT A VALENCE FIXE:

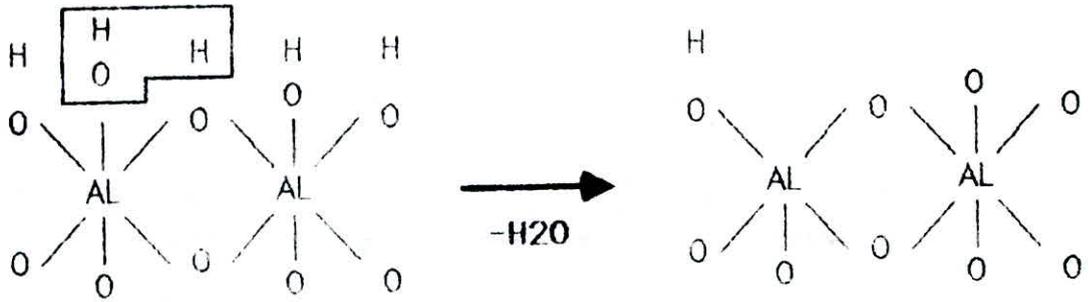
##### II.4.3-1-Oxydes acides:

Les oxydes acides ont comme type l'alumine. Les aluminés actives résultent de la deshydratation thermique des hydroxydes:  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  et  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  en  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  (avec  $0 < x < 1$ ).

L'alumine est stable thermiquement et catalytiquement inerte.

L'activité acide est liée à la présence dans les états intermédiaires de la deshydratation de cation  $Al^{3+}$  en position tétraédrique et d'hydroxyle  $OH^-$  résiduaire, structure absente dans les hydroxydes.

Les H liés aux octaèdres  $AlO_6$  de la structure sont peu acides; par départ d'eau en surface, on voit apparaître des  $Al^{3+}$  de coordinance 5 et 4 ... ce qui enrichit la gamme d'acidité protonique et forme des centres de LEWIS ou basique  $O^{2-}$ .



- **Le support:** lorsque la phase active ne possède pas les qualités mécaniques de résistance à l'écrasement et au frottement on le déplace sur un support. Le support a pour effet principale d'augmenter l'aire spécifique de la phase active qui est dispersée à sa surface.

- **Le promoteur:** le promoteur augmente soit l'activité, soit la sélectivité, soit la durée de vie du catalyseur.

Le promoteur peut modifier la nature des centres actifs donc la structure de la phase active ou améliorer et stabiliser sa texture c'est à dire son aire spécifique.[4]

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 recherchée.

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

- Imprégnation de support par un précurseur métallique.
- Le séchage du support imprégné.
- La calcination finale.

#### \*Imprégnation du support :

Les éléments métalliques sont généralement introduits dans les supports poreux sous forme d'un solvant ou d'un complexe organique précurseur mis en solution, le plus souvent dans l'eau. Le premier doit être choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre.

Le précurseur peut être déposé sur le support selon deux grands types d'imprégnations:

- L'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.
- L'imprégnation avec interaction : le précurseur interagit avec le support et se disperse en formant des liaisons plus ou 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.

## II.6- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS ET METHODES DE MESURES:

PROPRIETES	METHODE DE MESURE
1.composition chimique elementaire	methodes chimiques classiques. fluorescence X. activation neutronique. spectrometrie d'emission adsorption atomique. spectrometrie de flamme. diffraction X.
2.la nature et la structure des composés chimiques du catalyseur	diffraction des electrons. R.P.E R.M.N spectrometrie infrarouge et raman spectrometrie visible et U.V. methodes magnetiques analyse thermogravimétrique analyse thermique différentielle
3.la texture du catalyseur - texture du support (porosité, aire spécifique, répartition poreuse) - état de dispersion des agents actifs	methode BET porosimétrie  chimisorption. diffraction X. microscopie électronique. microscopie électronique a balayage méthodes magnétiques méthodes chimiques.
4.la qualité de la surface active	cinétique de chimisorption. desorption flash calorimétrie (chaleur d'asorption) dosage calorimétrique. R.P.E, I.R.
5.les propriétés électroniques	R.P.E. conductivité. semi-conductivité. travail d'extraction des electrons.

SCHEMA GENERAL DE FABRICATION:

<u>opération uniaire</u>	<u>moyens d'action</u>	<u>conséquences</u>
disolution n sels		
precipitation ou coprecipitation ou cogélification	pH.concentration. température. nature des ions. durée.	Texture Structure Homogénéité
traitement hydrothermique mûrissement lavage		
	pH.temérature.sel l'échange	Texture (porosité) Pureté
sels dissous ou non		
melange	teneur en sol.mode d'introduction(solide- liquide). pH.temérature.rheologie	Homogénéité,texture
présechage	température humidité	mise en forme ulterieure homogène&reproductible
mise en forme	pastillage,extrusion(vis, piston...),concassage. atomisation.gelification. dragefication	propriétés mécaniques texture(porosité). morphologie. granulométrie
traitement hydrothermique mûrissement sechage		
impregnation	nature.concentration de la solution pH.	dispersion des substances actives(macro et microscopique)
calcination	température,humidité atmosphérique,durée, pression	texture.structure. stabilité. dispersion des métaux. sels et oxydes actifs.
CATAS PRECIPITES OU SUPPORTS	activation speciale	
CATAS IMPREGNES	CATAS MALAXES	mise en regime rapide

## II.6- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS ET METHODES DE MESURES:

PROPRIETES	METHODE DE MESURE
1.composition chimique elementaire	methodes chimiques classiques. fluorescence X. activation neutronique. spectrometrie d'emission adsorption atomique. spectrometrie de flamme.
2.la nature et la structure des composés chimiques du catalyseur	diffraction X. diffraction des electrons. R.P.E R.M.N spectrometrie infrarouge et raman spectrometrie visible et U.V. methodes magnetiques analyse thermogravimetrique analyse thermique differentielle
3.la texture du catalyseur - texture du support (porosité, aire spécifique, répartition poreuse) - état de dispersion des agents actifs	methode BET porosimétrie  chimisorption. diffraction X. microscopie electronique. microscopie electronique a balayage méthodes magnétiques méthodes chimiques.
4.la qualité de la surface active	cinétique de chimisorption. desorption flash calorimétrie (chaleur d'asorption) dosage calorimétrique. R.P.E, I.R.
5.les propriétés électroniques	R.P.E. conductivité. semi-conductivité. travail d'extraction des electrons.

# Chapitre III:

## Le Tuff

### III.1- PROVENANCE:

- Les tuffs ont pour origine l'activité volcanique donnant lieu lors des éruptions, à l'écoulement de lave et à la projection de débris incoagulés et de fines particules de magma qui après refroidissement par l'air, forment les cendres volcaniques.

Les cendres volcaniques ont subi à la suite des processus secondaires, une transformation en une roche poreuse appelée les tuffs volcaniques.

### III.2- ANALYSE MINÉRALOGIQUE:

Le tuff est caractérisé par une structure hyaline. Les fragments sont représentés par 43% de verre volcanique, 0.7% de fragments volcaniques de structure microlitique (microlites de FELDSPATHS), 3% de roches granoblastique (quartz, feldspaths et muscovité).

L'argile est neoformée au sein du verre.

### III.3- ANALYSE CHIMIQUE:

L'échantillon technologique est passé à une série d'opérations de concassage, de broyage, de tamisage, jusqu'à aboutir au finissage. L'échantillon fini a été analysé par la méthode classique.

#### COMPOSITION DU TUFF DE ZEMOURI

---

Element chimique	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	PF.
teneur	70.59	13.57	1.59	1.41	0.44	0.04	3.89	2.37	0.14	4.65

### III.4- ANALYSE THERMIQUE:

La raie d'ATG montre en gros trois domaines de diminution de poids.

à 160 °C : présence de montmorillonite.

160 °C à 550 °C : deshydratation du verre volcanique.

515 °C à 800 °C : échappement de l'eau de l'hydroxyle de minéraux argileux.

### Etude des propriétés du frittage au microscope électronique:

On observe, à 160 °C un retrait de l'éprouvette d'essai, à 1200°C des rugosités du corpuscule commence à se rebruler et l'échantillon commence à se diminuer, dès 1280 °C, quand les bords s'arrondissent, l'échantillon commence à s'expanser jusqu'à 1400 °C, quand l'arrondissement est déjà distinct. La température 1510 °C est la température de fusion, à 1520 °C l'échantillon commence à se fondre.

### III.5- UTILITES:

\* L'utilisation du tuff de ZEMOURI, dans la production de ciment en tant qu'un ajout actif.

Les tuffs volcaniques sont des ajouts naturels, les tuffs pulverilant en présence d'eau, forme avec la chaux  $[Ca(OH)_2]$  un liant qui durcit et possède des propriétés hydrauliques. Ce phénomène est dû à leur aptitude de fixer la chaux au moyen de la silice active pour donner des neoformations qui ont des propriétés liantes.

\* Pour le revêtement.

\* Pour les stades et les autoroutes.

Chapitre IV:  
Le cracking

## IV.1- LE CRACKING:

Un grand nombre de molécules organiques utilisées dans la préparation de tout sorte de produits chimiques, de la pharmacie aux explosifs et des parfums aux polymères, proviennent du pétrole.

Le terme "cracking" s'applique à toute les réactions de décomposition des hydrocarbures. Dans l'industrie du pétrole on le réserve souvent à la décomposition des hydrocarbures lourds distillant au delà de 220 °C.

Quand ce phénomène se déroule en présence de catalyseur, on parle de cracking catalytique.[6]

## IV.2- MECANISME DU CRACKING CATALYTIQUE:[3]

En premier, c'est l'accrochage de la longue chaîne hydrocarbonnée par chimisorption sur le métal, un premier atome d'hydrogène part puis un second et l'oléfine est formée.

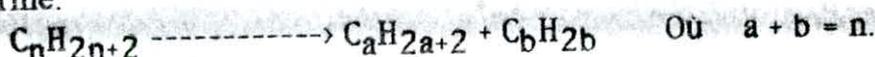
Cette oléfine peut ensuite migrer vers un site acide où elle accepte un  $H^+$  et s'attache à la surface sous forme d'ion carbonium, ainsi ce dernier peut entreprendre diverses réactions, se couper en deux, s'isomériser, former différents types de cycles; il perd alors un proton, quitte la surface migre sous forme d'oléfine vers une région métallique où il peut être hydrogéné. A la fin on récupère un ensemble de petites molécules qu'on sépare par distillation fractionnée.

## IV.3- CRACKING DES DIFFERENTES SERIES D'HYDROCARBURES:

Nous allons examiner séparément chacune des séries usuelles d'hydrocarbures:

### - Paraffines:

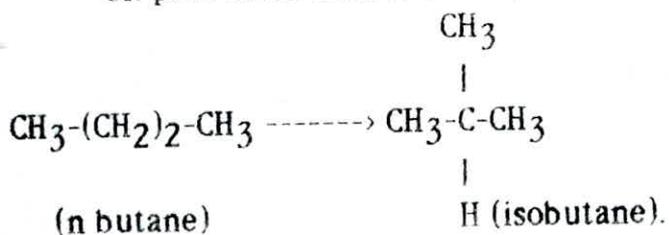
La décomposition des paraffines donne lieu à une oléfine plus une paraffine dont le poids moléculaire est plus faible ou égal à celui de l'oléfine.



Il y'a déshydrogénéation (sûr dans les premières séries):

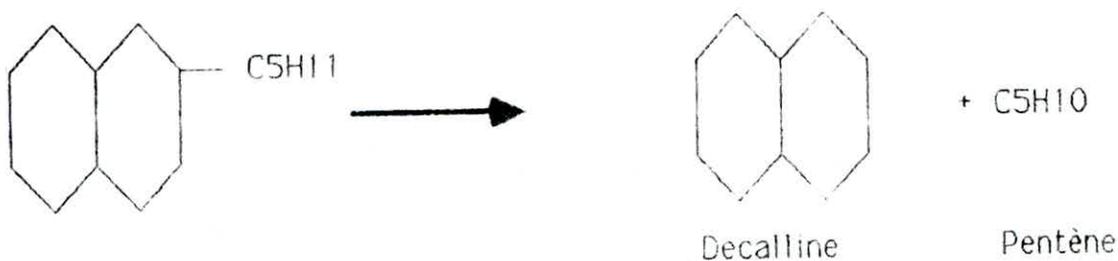


On peut avoir isomérisation, on a tendance a la ramification:



- Naphtènes:

Les naphtènes en craquant commencent par se désalkyler. La chaîne droite ainsi obtenue peut craquer a son tour:



En présence de certains catalyseurs, les naphtènes se déshydrogènt facilement et passent en aromatiques.



- Oléfines:

Les oléfines ne sont pas presentes dans les distillats en topping, il n'y en a pas dans le brut, comme il y'a des oléfines formées par le cracking des paraffines.

Elles se trouvent soumise au cracking en se déshydrogénant, polymérisant:





## IV.4- LES VARIABLES OPERATOIRES:

Elles sont nombreuses, chacune d'entre elles à un effet sur la nature et la distribution des produits du craquage. Ces variables sont : nature de la charge, température, pression, et pour le catalyseur : nature, activité moyenne, circulation, volume, teneur en carbone ...etc.

Pour étudier l'influence des variables, on a coutume de parler de notion de conversion.

### - Conversion:

Pour un hydrocarbure pur, la conversion est mesurée par sa disposition au cours du temps. Pour une fraction complexe comme une coupe pétrolière, on mesure la quantité d'essence et gaz produite.

Soit C, cette conversion on a:

$$C = 100 - Y \quad (IV.1)$$

Y : pourcentage en volume des produits se distillant au delà de 221 °C.

Dans le cas, où l'alimentation contient un pourcentage Z d'essence, on définit la conversion corrigée par:

$$C_{corr} = 100 - 100 * Y / (100 - Z) \quad (IV.2)$$

### - Facteurs influants sur le taux de conversion:

Les principaux facteurs sont:

- La nature de la charge.
- La température de réaction.
- La durée du cracking et le taux de recyclage.
- La pression de cracking.
- La nature du catalyseur.

### Nature de la charge:

L'alimentation varie de la charge naphta au distillat paraffineux lourd et le rendement en essence augmente tant que on tend vers les lourds.

La température de réaction:

La température a un effet accélérateur sur la vitesse des réactions, pour le craquage catalytique, une augmentation de température a pour effet d'augmenter la proportion de gaz et de diminuer le pourcentage en essence tout en augmentant son indice d'octane. Comme le montre le tableau ci-dessous d'après [6]

Température °C	455	482	510	538
Conversion % vol.	55	55	55	55
<b>% Gaz :</b>				
C3+ % poids	4.4	5.5	6.5	8.5
Butane % vol.	6.6	6.0	5.4	4.5
Ess. PF 240 °C % v.	43.1	42.1	40.6	35.0
Gasoil % vol.	45	45	45	45
Coke % poids	5.8	4.7	3.8	3.9

Temps ou durée du cracking :

Pour le craquage catalytique on parle du temps de contact avec le catalyseur à la température de réaction, elle s'exprime par la vitesse spatiale qui est le rapport du volume liquide des hydrocarbures, passant dans la zone de réaction pendant l'unité de temps, au volume du réacteur.

$$VVH = \frac{\text{Volume de la charge liquide (m}^3\text{)}}{\text{Volume du réacteur}}$$

Le taux de conversion augmente, quand la VVH augmente.

La pression:

En général on opère à la pression atmosphérique, mais une augmentation de pression favorise la conversion, tout en abaissant le nombre d'octane de l'essence et la production du coke augmente.

## IV.5- DONNEES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES:

Dans le cas du craquage des paraffines linéaires par exemple:



La variation d'énergie libre  $DG_T$ , liée à l'enthalpie et à l'entropie de la réaction par l'équation:

$$DG_T = DH_T - T \cdot DS_T$$

est égale à la différence entre les énergies de formation des produits et des réactifs à partir de leurs éléments:

$$DG_T = G_T(\text{produits}) - G_T(\text{réactifs}).$$

Compte tenu des expressions générales donnant l'énergie de formation des paraffines et oléfines (en cal/mole) en fonction du nombre d'atome de carbone et de la température.

$$C_nH_{2n+2} \quad G_T = -11.6 \cdot 10^3 - 5.5 \cdot 10^3 \cdot n + 25 \cdot n \cdot T - 0.5 \cdot T$$

$$C_mH_{2m} \quad G_T = +23.2 \cdot 10^3 - 6.2 \cdot 10^3 \cdot m + 25 \cdot m \cdot T - 31 \cdot T$$

La variation d'énergie libre s'écrit:

$$DG_T = 23.2 \cdot 10^3 - 0.7 \cdot 10^3 \cdot m - 31 \cdot T$$

$$DH_T > 0 \quad DS_T > 0.$$

Le craquage des paraffines est une réaction endothermique par ailleurs l'accroissement d'entropie traduit l'augmentation du nombre de molécules qui accompagne la réaction, il en est de même pour les autres familles d'hydrocarbure.

En vertu du principe de LE CHATELIER le craquage sera favorisé à haute température et à basse pression.

La constante d'équilibre  $K_p$  traduite en pression partielle.

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

est donnée quand à elle par l'expression:

$$-R^*T * \ln(K_p) = DG_T$$

Si la thermodynamique n'impose pas de limitation particulière, sur le plan cinétique, la réactivité d'hydrocarbures dépend par contre très fortement de leurs natures chimiques.

En craquage catalytique les principales familles d'hydrocarbures se classent dans l'ordre de réactivité décroissant suivant:

oléfines > alkylaromatique > naphènes > paraffines > aromatiques polycondensées.

#### IV.6- LE CATALYSEUR. LA CATALYSE:

La présence d'un catalyseur accroît la vitesse de craquage et modifie profondément le mécanisme de rupture de liaisons carbone-carbone. Ce qui permet de contrôler aisément la selectivité de l'opération, ce qui permet d'obtenir des rendements importants d'essence et GPL au détriment des gaz incondensables, des résidus lourds ou du coke.

Le craquage catalytique a donc supplanté très rapidement son concurrent thermique.[7]

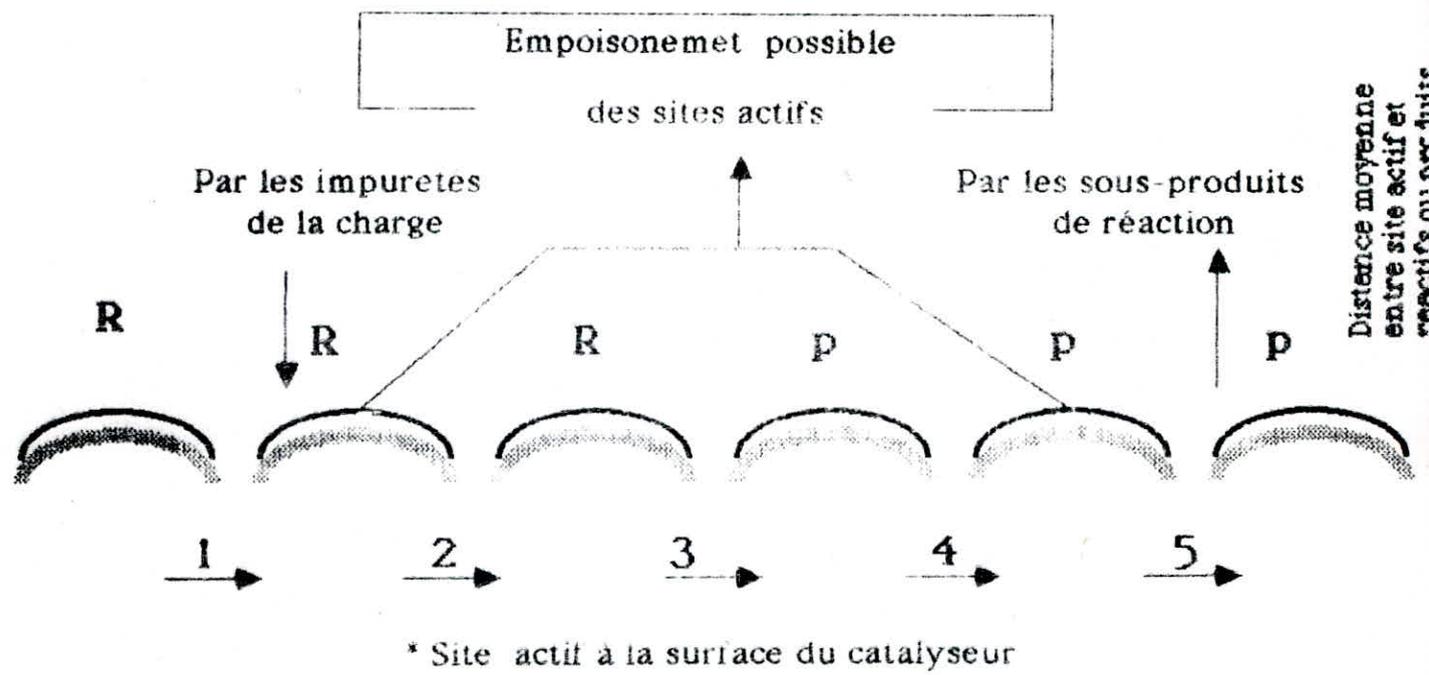
##### - Catalyseurs:

Les premiers catalyseurs de craquage étaient constitués de silice et d'alumine naturelle tel que la bentonite dont le caractère acide activait les réactions de rupture des chaînes hydrocarbonées.[7]

##### - Relation acidité-activité:

L'acidité du catalyseur augmente avec sa teneur en alumine et son activité est proportionnelle à cette acidité. Le gel de silice ou celui d'alumine ne présente pas isolément le caractère acide, mais mis en présence, les groupements Al-OH et Al-O-Al d'une part, Si-OH et Si-O-Si d'autre part, on a un groupement acide par formation du groupement  $Al^{+++}.O:Si^{++++}$ .





- 1-Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur.
- 2-Adsorption des réactifs sur les sites actifs libres.
- 3-Réaction chimique en phase adsorbée.
- 4-Desorption des produits et libération des sites actifs.
- 5-Elimination des produits de la surface du catalyseur.

**FIG -11 - Etapes élémentaires de la catalyse hétérogène**

## IV.7- CRACKING INDUSTRIEL:

La première unité industrielle de cracking catalytique au monde a donc été l'installation HOUDRY montée en 1936 à la raffinerie de PAULASBORO près de PHILADELPHIE au U.S.A., ce procédé marque un nouveau tournant dans la transformation du pétrole brut en essence. En 1962 la capacité industrielle de craquage catalytique a atteint au U.S.A. 50% de capacité de raffinage. L'abandon progressif du craquage thermique s'explique par les avantages nombreux du procédé catalytique: dans des conditions moins sévères de température et de pression, ce dernier permet d'obtenir plus d'essence de meilleure qualité et beaucoup moins de résidus lourds, les gaz produits sont très riches en C3 et C4 facilement polymérisable en essence.

Le procédé de l'HOUDRIE à lit fixe utilise trois réacteurs, chacun d'eux travail successivement en réaction puis en régénération, chaque opération est séparée de la suivante par une purge de gaz produits dans l'opération précédente. Mais ce procédé est coûteux et l'alternance rapide des phases dans chaque réacteur est un gêne (30mn par cycle dont 10mn seulement en réaction).

Au début 1941 démarre le craquage catalytique thermofor (T.C.C.). Deux éleveurs à godets assurant le transport du catalyseur à une hauteur suffisante pour qu'il puisse tomber par gravité à travers le réacteur ou régénérateur.

Le procédé de cracking catalytique fluide est comme son nom l'indique un procédé qui provoque le craquage désiré en présence d'un catalyseur pulvérulent capable de rester en suspension dans les vapeurs du mouvement de telle sorte que l'ensemble puisse être considéré comme un fluide.

A côté de la section de craquage elle même, il existe des sections de fractionnement, de récupération des gazs et de traitement d'huile de recyclage légère.

La mise en œuvre à grande échelle d'une catalyse de contact pose un certain nombre de problèmes:

- Assurer un bon transfert de matière et de chaleur entre le solide catalyseur et le fluide.

- Assurer un bon transfert de matière et de chaleur entre le réacteur et le milieu extérieur.
- Optimiser la vitesse de réaction et le rendement en produit recherché et la durée de vie du catalyseur.
- Eventuellement permettre la régénération du catalyseur desactivé.

Partie  
experimentale

Chapitre I:

Travaux  
préliminaires

## I.1-TRAVAUX PRELIMINAIRES:

### I.1.1-RECUPERATION DU SUPPORT:

Les silicoaluminates sont les supports les plus utilisés pour l'élaboration des catalyseurs industriels pour le craquage catalytique des fractions pétrolières de point de distillation compris entre 200 et 550°C.

Le support utilisé dans notre étude est un tuff de ZEMMOURI fourni par l' U.R.E.G. sous forme de roches.

Pour cela, nous avons effectué les travaux préliminaires suivant:

\*Concassage.

\*Mise en poudre :

-Broyage.

-Tammissage.

Trois catégories de tuff poudre ont été obtenues, selon les trois granulométries suivantes:

Catégorie	Diamètre des grains en (um)
1	-200, +150
2	-150, +63
3	-63

Dans toute notre étude on utilisera la troisième catégorie dont le diamètre n'excède pas 63 um (un broyage fin provoque l'augmentation de la surface de contact du tuff et par conséquent sa capacité adsorptionnelle par échange ionique)[8]. Cette fonction est alors soumise à des opérations d'activations.

## I.2-PREPARATION DES CATALYSEURS:

### Presséchage du tuff:

Afin d'éliminer l'humidité initiale contenue dans le tuff, un presséchage à 120°C dans l'étuve a été effectué.

### I.2.1-IMPREGNATION DU SUPPORT:

Les éléments métalliques sont en général introduits dans le support poreux sous forme d'un seul sel ou d'un complexe organique précurseur mis en solution, le plus souvent dans l'eau.[9]

### I.2.1.1-IMPREGNATION DU NICKEL ET DU CUIVRE:

Le nickel et le cuivre ont été introduits respectivement sous forme de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  et  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ .

#### Protocole opératoire:

On a pris M (g) de sel, contenant m (g) de métal auquel, on a ajouté 100 g de tuff (poudre séchée) et 1 litre d'eau distillée, le tout mis dans un erlen sous agitation magnétique pendant 48 heures, la solution est filtrée, lavée. Le filtrat est analysé par colorimétrie afin de déterminer la quantité de métal qui s'est fixée.

La pâte ainsi obtenue est mise sous forme d'extrudé à l'aide d'une seringue.

Les extrudés sont séchés à 120°C et calcinés à 500°C pendant 10 mn.

#### Impégnation du nickel:

Deux imprégnations pour le nickel ont été effectuées. Les masses prises sont résumées dans le tableau I-1- suivant:

M(g)	m(g)	m(tuff) (g)	V(eau dist) en cc	Notation
50	10	100	1000	T <sup>NI</sup> <sub>10%</sub>
100	20	100	1000	T <sup>NI</sup> <sub>20%</sub>

Tableau I-1- Quantités utilisées.

M: masse de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

m : masse du nickel contenu dans  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

#### Résultats colorimétriques:

L'analyse colorimétrique du filtrat, faite à l'aide d'un "photoélectrique colorimeter", model F01, OGAWA SEIKI muni d'un filtre de Lam=660 um.

Etalonnage: fig (1-A)

Conc. (g/l)	20	10	6.67	5	4	3.3	2.86
% T	40.5	57.5	67.5	73	78	81	82

Tableau I-2- Résultats d'étalonnage.

Analyse du filtrat:

Les résultats sont résumés dans le tableau I-3, tirés de la courbe d'étalonnage connaissant la transmittance des filtrats.

ech	Volume du filtrat (l)	% T	pH	conc. de Ni dans le filtrat(g/l)	masse de Ni déposé(g)	Notation
T <sup>Ni</sup> <sub>10%</sub>	0.39	58	5.9	9.8	0.9	T <sup>Ni</sup> <sub>0.9%</sub>
T <sup>Ni</sup> <sub>20%</sub>	2	59	6.1	9.5	1	T <sup>Ni</sup> <sub>1%</sub>

Tableau I-3-: Résultats pour l'imprégnation de Ni

Pour le calcul de Ni déposé, se référer à l'annexe 1.

Impégnation du cuivre:

De la même manière que pour le nickel deux imprégnations au cuivre, ont données les résultats regroupés dans le tableau I-4-:

M(g)	m(g)	m(tuff) (g)	V(eau dist) en cc	Notation
38	10	100	1000	T <sup>Cu</sup> <sub>10%</sub>
76	20	100	1000	T <sup>Cu</sup> <sub>20%</sub>

Tableau I-4- Quantités utilisées.

M: masse de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

m : masse du cuivre contenu dans  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Résultats colorimétrique:

Etalonnage: fig (1-B)

Conc. (g/l)	20	16	13.3	11.4	10	8.9	8
% T	13.5	18.5	23	28	31	33.5	35
Conc. (g/l)	6.7	5.7	5	4	3.3	2.9	2.2
% T	42	45	49	55	60	62	67

Tableau I-5- Résultats d'étalonnage.

Analyse du filtrat:

L'analyse du filtrat a donnée les résultats ci-dessous; (filtre utilisé lam = 660 um)

ech	Volume du filtrat (l)	% T	PH	conc. de Cu dans le filtrat(g/l)	masse de Cu déposé(g)	Notation
T <sup>Cu</sup> <sub>10%</sub>	0.94	46	6.5	5.5	4.8	T <sup>Cu</sup> <sub>4.8%</sub>
T <sup>Cu</sup> <sub>20%</sub>	1.8	36	6.7	8	5.6	T <sup>Cu</sup> <sub>5.6%</sub>

Tableau I-6: Résultats pour l'imprégnation de Cu.

Pour le calcul de la masse déposé, voir annexe 1.

Activation par l'acide à froid à différentes concentrations: 10%, 5%, 2%

Dans un ballon sont mis en contact 100 g de tuff et 100 ml d'acide chloridrique 2%, le mélange est soumis à une agitation magnétique pendant 24h à température ambiante, on procède ensuite à une opération de lavage, le lavage est effectué à l'eau distillée jusqu'a élimination des ions chlorure le maximum possible.

La pâte ainsi obtenue subit alors les opérations d'extrusions, de sechage et de calcination.

De la même manière on procède pour HCL à 5% et 10%.

Les différents pH de départ des solutions HCL 2, 5, 10% sont:

Solution	pH
2%	1.8
5%	1.3
10%	0.4

Pour le tuff: pH (100 g de tuff + 1L d'eau distillée) = 7.6  
 pH (eau distillée utilisée) = 6.6

Les filtrats obtenus ont pour pH:

Solution	pH
2%	0.75
5%	0.3
10%	0.1

## I.2.1.2-INTERPRETATION DES RESULTATS:

### A-POUR LES METAUX (Cu, Ni)

#### Mécanisme d'imprégnation:

Vu la porosité probable du tuff, le support est préalablement remplie avec le solvant de la solution d'imprégnation jusqu'à saturation.

En deuxième lieu, le sel précurseur migre progressivement vers le coeur des grains du support, sous l'action d'une force motrice qui résulte du gradient de concentration entre la solution extragranulaire et le front d'avancement du soluté, tant que le gradient est maintenu, l'imprégnation diffusionnelle continue, ceci conduit à deux types de fixation du métal sur le support:

- \*Fixation dans les pores (pénétration).
- \*Fixation à la surface (dépôt en surface).

Afin d'éviter les limitations diffusionnelles, la solution est soumise à une agitation.

Le métal en solution se fixe sur la surface du support jusqu'à un taux d'occupation des sites disponible qui est fonction des conditions choisies pour l'imprégnation (pH, concentration, température, ...)

Plusieurs types d'interaction entre support et précurseur peuvent être rencontrés, dans notre cas il s'agit de:

-Formation de liaisons chimiques entre le support et le précurseur métallique avec déplacement de ligand ( $[M(H_2O)_y]^{n+}$ ). La fixation sur la surface se fait par élimination de molécules d'eau de la sphère de complexation.[9]

#### Interprétation du tableau I-3- :

Le tableau I-3- montre que: pour deux masses différentes de sel  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  contenant 10 et 20 g de nickel pur imprégnées sur une même masse de support (tuff) donne une masse de nickel sensiblement la même, ceci veut dire qu'on ne peut fixer plus de 1 g de Ni sur 100 g de tuff, car:

- \*Temps suffisant d'agitation (48 h).
- \*Sel précurseur en excès.
- \*Limitations diffusionnelles du soluté.

Donc les deux catalyseurs préparés à base de nickel seront réduits à un seul qui est  $T^{Ni}_{1\%}$ .

Interpretation du tableau I-4:

Dans ce cas, deux quantités différentes de cuivre se sont fixés, cela est dû à la concentration initiale du cuivre qui est plus importante dans le cas de  $T^{Cu}_{20\%}$  que  $T^{Cu}_{10\%}$ .

Pour le cuivre, on choisira le catalyseur noté:  $T^{Cu}_{5.6\%}$ .

Pourquoi le cuivre se fixe mieux que le nickel:

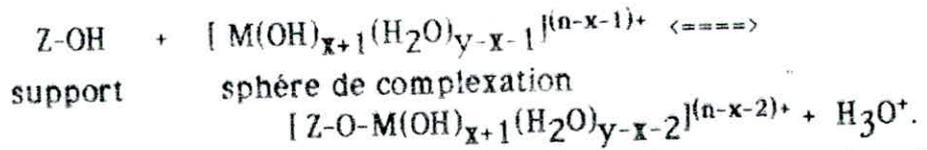
Les résultats obtenus montrent que le cuivre se fixe mieux que le nickel, ceci est dû a:

\*La fixation du métal hydraté sur le support s'effectue par déplacement de ligand ( $[M(H_2O)_y]^{n+}$ ) avec départ d'une molécule d'eau formant ainsi la sphère de complexation.

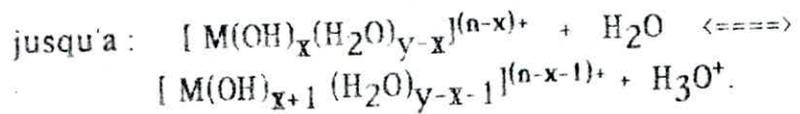
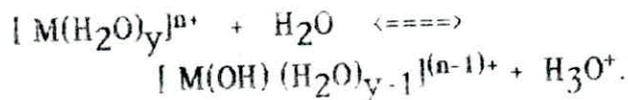
\*Il est clair que  $[Cu(H_2O)_3]^{++}$  est moins volumineux que le  $[Ni(H_2O)_6]^{++}$ , ce qui attribue au cuivre hydraté une aptitude de fixation et de diffusion intragranulaire plus importante.

\*Pour une même surface on peut fixer plus de cuivre hydraté que de nickel hydraté.

Sphère de complexation:[9]



La sphère de complexation se forme selon l'hydrolyse du cation  $[M(H_2O)_y]^{n+}$  suivant la réaction:



1.2.2-ACTIVATION A L'ACIDE:

Ce type d'activation s'effectue par échange ionique. Les échanges naturels tel que le tuff sont constitués d'une charpente porteuse de charges électrique neutralisé par des ions de signe contraire situé à proximité immédiate de séchage.

Dans le cas des aluminosilicatés, porteuses de charges négatives dues à l'environnement particulier de l'aluminium, tout comme la silice, au centre d'un tétraèdre de quatre atomes d'oxygènes qui lui apportent quatre charges négatives, alors que lui même ne possède que trois charges positives.

Le tétraèdre ( $AlO_4$ ) est donc globalement porteur d'une charge négative, répartie sur les atomes d'oxygène et cette charge est neutralisée par la présence de cations divers  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$  ...etc.

Ces cations ne sont pas liés de manière définitive à la charpente, mais peuvent être échangé par d'autres cations.[9]

L'activation acide à froid nous offre une surface spécifique plus importante. En effet ce type d'activation permet de "desengorger" certains pores obturés par des impuretés sans modifier la structure de l'échantillon.[8]

Nous résumons, par le tableau ci-dessous, les catalyseurs préparés et nous signifions leur désignation et notations.

Catalyseur	Designation	Notation
K <sub>1</sub>	Tuff + 5.6 % Cu	T <sup>Cu</sup> 5.6%
K' <sub>1</sub>	Tuff + 4.8 % Cu	T <sup>Cu</sup> 4.8%
K <sub>2</sub>	Tuff + 1 % Ni	T <sup>Ni</sup> 1%
K' <sub>2</sub>	Tuff + 0.9 % Ni	T <sup>Ni</sup> 0.9%
K <sub>3</sub>	Tuff activé à froid pour HCl 10%	T <sup>HCl</sup> 10%
K <sub>4</sub>	Tuff activé à froid pour HCl 5%	T <sup>HCl</sup> 5%
K <sub>5</sub>	Tuff activé à froid pour HCl 2%	T <sup>HCl</sup> 2%
K <sub>6</sub>	Tuff + 5.6 % Cu	Tuff

Tableau I-7-: Désignation des différents catalyseurs préparés.

### I.3-MATRICE DES CATALYSEURS PREPARES:

Pour les tests catalytique, on a choisi les cinq catalyseurs parmi les huit préparés dont nous résumons les propriétés dans le tableau I-8.

Catalyseur	Designation	Notation	S.S( $m^2g^{-1}$ )	Densité apparente
K <sub>1</sub>	Tuff + 5.6 % Cu	T <sup>Cu</sup> <sub>5.6%</sub>	28	0.651 g/cm <sup>3</sup>
K <sub>2</sub>	Tuff + 4.8 % Ni	T <sup>Ni</sup> <sub>1%</sub>	26	0.648 g/cm <sup>3</sup>
K <sub>3</sub>	Tuff activé par HCl 10%	T <sup>HCl</sup> <sub>10%</sub>	35	0.609 g/cm <sup>3</sup>
K <sub>4</sub>	Tuff activé par HCl 2%	T <sup>HCl</sup> <sub>2%</sub>	33	0.582 g/cm <sup>3</sup>
K <sub>5</sub>	Tuff séché à 120° C	Tuff	28	0.632 g/cm <sup>3</sup>

**Tableau I-8--: Caracteristiques et notation des catalyseurs utilisés.**

La mesure de surface spécifique est effectuée par la B.E.T. en utilisant un appareil de type "Micrometric1" à l'U.S.T.H.B.

**Remarque:**

On a effectué les mesures de surface spécifique avant la calcination des catalyseurs, ce qui explique les faibles valeurs obtenues.

Le T<sup>HCl</sup><sub>10%</sub> donne la surface spécifique la plus élevée, car l'activation par acide concentré (10%) désengorge les pores occupés par les impuretés diverses.

# Chapitre II:

Appareillage - Montage

Mode opératoire - Analyse

## II.1-APPAREILLAGE:

### II.1.1-DESCRIPTION:

Le système que nous avons utilisé a été réalisé au laboratoire de catalyse du département Génie-chimique, il comporte une burette graduée, une conduite métallique reliée à une pompe doseuse qui assure l'écoulement de la charge vers le réacteur tubulaire placé dans le four. La sortie du réacteur est branchée à un réfrigérant métallique et le produit liquide de celui-ci est recueilli dans (une fiole à vide), à la sortie de laquelle les gaz sortent et sont piégés dans deux vases communicants.

#### A/Pompe doseuse:

C'est une pompe volumétrique fonctionnant par énergie électrique, elle assure un débit constant qui peut être réglé à l'aide d'un by-passe. Le débit massique dépend de la nature du liquide à transporter.

#### B/Le four tubulaire:

C'est un appareil par le biais duquel on peut atteindre des températures excédant  $900^{\circ}\text{C}$ , la chambre interne du four est chauffée par des éléments électriques chauffant enrobés dans un milieu réfractaire, le four est muni d'un régulateur dont le rôle est de compenser les fluctuations de la tension d'alimentation et de stabiliser les températures désirées.

La température est mesurée par un thermocouple intégré et affichée dans un cadran de la console en  $^{\circ}\text{C}$  (échelle en bas) et  $^{\circ}\text{F}$  (échelle du haut).

Le four tubulaire est placé verticalement dans l'installation.

#### C/Le réacteur:

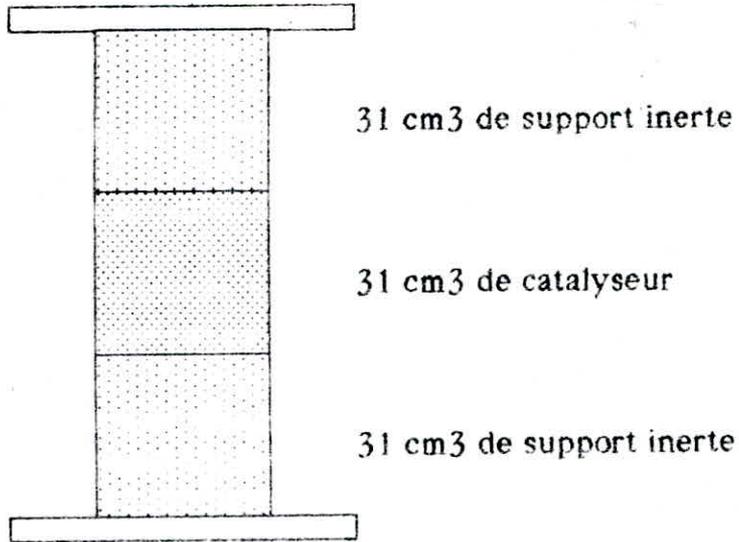
Le réacteur dans lequel se déroulent les opérations de cracking est un tube en acier inoxydable dont les dimensions sont les suivantes:

- \* Longueur : 0.39 m.
- \* Diamètre interne : 9 mm.
- \* Epaisseur : 3 mm.
- \* Volume :  $93\text{ cm}^3$ .

D/Remplissage du réacteur:

Précisons qu'au cours de tous nos essais, un volume de  $31 \text{ cm}^3$  de catalyseur est utilisé.

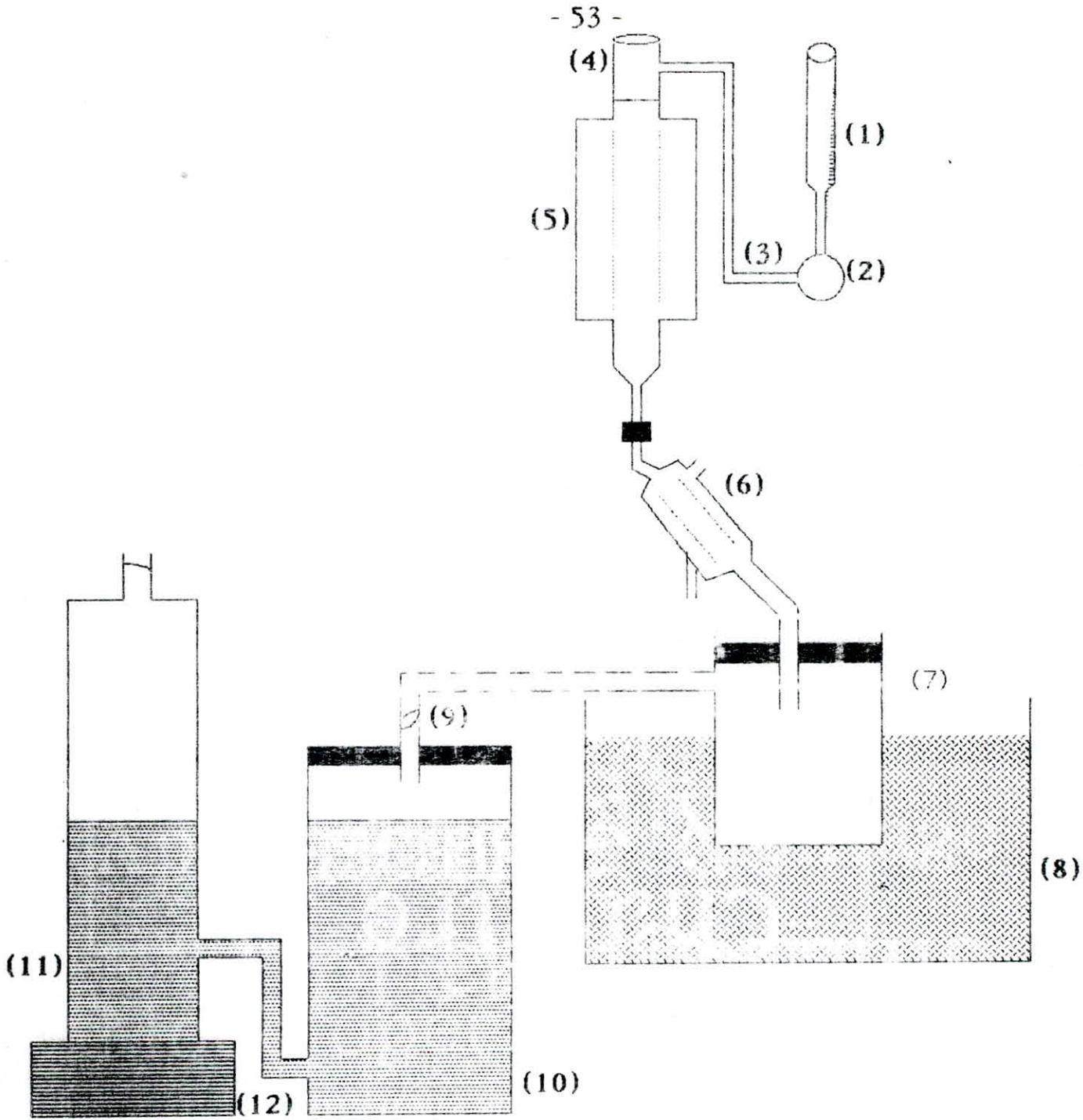
Le catalyseur est utilisé en présence d'un support inerte (brique) par souci d'uniformité du chauffage. L'ensemble est placé dans le réacteur que nous schématisons comme suit:



**Schéma du réacteur garni**

## II.2-PROTOCOLE OPERATOIRE:

- 1-Peser le catalyseur et le support inerte.
- 2-Remplir le réacteur(4) de catalyseur et de support inerte, le fermer et le placer ensuite dans le four(5).
- 3-Racorder le réacteur au réfrigérant(6) par le bas, le haut a une conduite métallique(3) reliée au refoulement de la pompe.
- 4-Racorder, ensuite le flacon de récupération du produit liquide(7) au réfrigérant(6).
- 5-Mettre le four(5) en marche et régler la température désirée, puis mettre le réfrigérant en marche.
- 6-Vérifier si le robinet(9) est ouvert, puis on fait monter le vase(11) jusqu'au niveau coïncidant avec le bouchon du vase(10).
- 7-Remplir la burette graduée(1) par la charge choisie, remplir le cristallisateur de glace(8).
- 8-Mettre la vanne de la pompe à la position correspondante au débit désiré.
- 9-Dès que la température désirée est atteinte, stabilisée, mettre la pompe en marche et vérifier le débit.
- 10-Au cours de l'expérience, régler le niveau d'eau afin qu'il soit le même dans les deux vases dans le but de travail à pression égale à  $P_{atm}$ .
- 11-Laisser pendant un temps suffisant pour récupérer une quantité nécessaire aux analyses (CPG, d, n, PA, GCMS).
- 12-Dès que le temps de réaction est écoulé on arrête la pompe.
- 13-Quelques minutes plus tard, débrancher le four, cette durée supplémentaire permet à la charge qui se trouve dans le réacteur de se transformer en produit.
- 14-Fermer le robinet(9) et noter le volume du gaz sur le vase étalonné.
- 15-Arreter le réfrigérant.
- 16-Noter le volume du produit récupéré.
- 17-Mesurer ensuite la densité, en utilisant un picnomètre ainsi que le point d'aniline.
- 18-Démonter les liaisons du réacteur, ouvrir le réacteur, le vider et peser le catalyseur et le support inerte afin de déterminer la masse du coke.



- (1) : Burette graduée; (2) : pompe doseuse; (3) : tige métallique; (4) : réacteur tabulaire;
- (5) : four tabulaire; (6) : réfrigérant; (7) : flacon de récupération du produit liquide;
- (8) : cristallisateur rempli de glace; (9) : robinet à 2 voies;
- (10) et (11) : vases communicants; (12) : support réglable.

## Schéma de l'installation

## II.3-CHARGES CHOISIES:

On utilise deux charges:

-Du gasoil léger fourni par la raffinerie d'ALGER dont les caractéristiques seront cités au chapitre IV .

De l'heptane Merck de pureté 96.6% de densité allant de 0.685 à 0.705 entre 4 et 20 °C, d'indice de réfraction 1.388 à 1.395 et de masse moléculaire 100.2 g.

## II.4-CHOIX DES CONDITIONS DE TRAVAIL:

### II.4.1-LA VITESSE SPATIALE OU TEMPS DE CONTACT:

On définit la vitesse spatiale (VVH) comme étant le rapport du débit volumique horaire de l'hydrocarbure par le volume du catalyseur:

$$VVH(h^{-1}) = \frac{\text{débit du liquide (cc/h)}}{\text{volume du catalyseur (cc)}}$$

Dans notre étude, nous maintiendrons la VVH constante égale a:

débit du liquide = 64 cc.h<sup>-1</sup>.

volume du catalyseur = 31 cc.

D'où:

$$VVH = \frac{64}{31} = 2 \text{ h}^{-1}$$

$$VVH = 2 \text{ h}^{-1}$$

### II.4.2-TEMPERATURE:

Afin de voir l'effet de la température, sur la conversion, rendement en essence, % coke et la tendance à la formation des gaz, pour cela trois températures ont été choisies: 400, 500 et 600 °C.

### II.4.3-CATALYSEUR:

Cinq échantillons de catalyseurs ont été sélectionnés, il s'agit de T<sup>Cu</sup><sub>5.6%</sub>, T<sup>Ni</sup><sub>1%</sub>, T<sup>HCL</sup><sub>10%</sub>, T<sup>HCL</sup><sub>2%</sub> et Tuff.

## II.5-METHODES D'ANALYSES:

### II.5.1-CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG):

0.1 microlitre de produit liquide de craquage est injecté à 300 °C sur un appareil PHILIPS de type "Pye UNICAM 3041" équipé d'une colonne capillaire OV101 en programmation de température de 45 à 200 °C, à raison de 3 °C/mn. La pression du gaz vecteur est de 0.7 bars. Le détecteur est un FID mis à une température de 350 °C.

### II.5.2-CPG COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE:

L'analyse qualitative et quantitative ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse HP5890 serie II équipé d'un détecteur de masse HP5971A.

Les conditions opératoires assurant la séparation des produits liquides de craquage et le gasoil sont rassemblées ci-dessous:

Colonne :	BP1 (dimethyl siloxane) [OV101]. 25 m X 0.22 mm X 0.25 um (épaisseur de film).
Gaz vecteur:	helium 12 psi - 0.5 ml/mn.
Four :	45 à 200 °C à raison de 3 °C/mn.
Injecteur :	300 °C.
Détecteur :	détecteur de masse HP 5971 A MSD.
Volume injecté:	0.1 ul.

## Chapitre III:

# Cracking de l'Heptane

### III-CRACKING DE L'HEPTANE:

Vu que la charge étudiée, le gasoil léger contient un pourcentage élevé de paraffines (70%), et la difficulté de visualiser les réactions qui interviennent dans le cracking, on a cherché à utiliser au laboratoire des hydrocarbures qui puissent être représentatif de ces charges complexes.

Parmi ceux-ci, le n-heptane est souvent mentionné comme molécule modèle, sur lequel pourront être étudié les réactions de craquage, isomérisation, aromatisation et cyclisation dans le but d'étudier l'aspect sélectif du catalyseur.

Les études précédentes ont montrées que les produits de craquage de l'heptane sont essentiellement des oléfines ( $nC < 7$ ), des cycliques (cyclo C5, C6,...), des aromatiques (toluène,...).

#### III.1-CONVERSION POUR L'HEPTANE:

La conversion pour l'heptane est définie comme suit:

$$\begin{aligned} \text{Conv} &= \% C7(\text{initial}) - \% C7(\text{finale}) \\ (\text{en poids}) \end{aligned}$$

### III.2-CRAQUAGE CATALYTIQUE DE L'HEPTANE:

Nº	Catalyseur	T (C)	V (cc) charge	V (cc) liquide	V(L) gaz	m(g) coke	n	d	PA
17	Ni T 1%	400	35	28	0.05	0.8	1.3916	0.6893	80
16		500	30	14	0.15	0.9	1.3966	0.7155	70
18		600	146	2	5.4	1.4	1.4182	0.7195	
22	HCL T 10%	400	24.5	18	0.05	0.8	1.3906	0.695	85
21		500	32	16	0.65	1.1	1.3918	0.684	82
23		600	22	—	2.6	—	—	—	—
20	Cu T 5.6	400	21	13	0.15	0.5	1.3904	0.692	81
19		500	38	8	0.7	0.7	1.3960	0.7037	
25	Tuff	400	22	15	0.1	1.1	1.3910	0.688	84
24		500	18	14	0.5	1.3	1.3924	0.690	78

**Tableau heptane I**

#### COMMENTAIRES:

-Le volume du gaz augmente avec la température, de même pour la densité et l'indice réfraction. Ceci est conforme à la théorie.

-Le point d'aniline par contre diminue en fonction de la température, ceci prouve que la température favorise la formation d'aromatique.

**Influence de la température, catalyseur sur la conversion:**

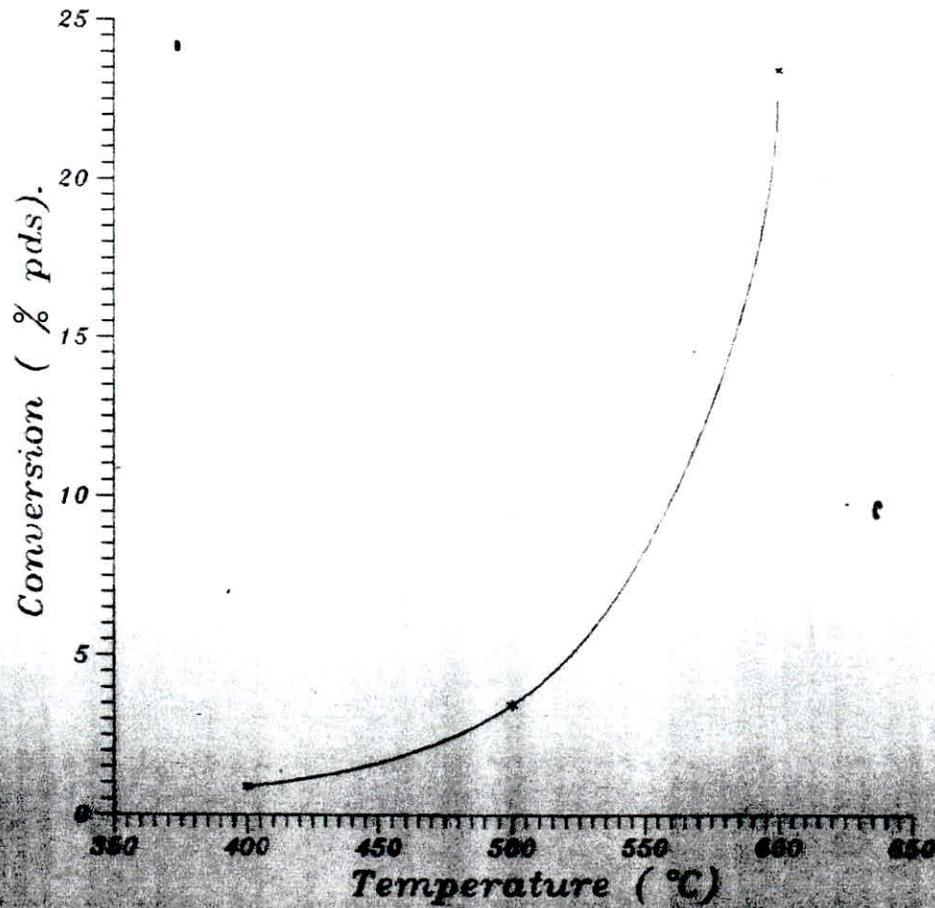
**RESULTATS DU CRAQUAGE DE L'HEPTANE**

HEPTANE: pureté 96.6% en %nC7

Catalyseur	Température	%nC7(final)	%Conversion
Cu T 5.6%	400	94.977	1.62
	500	92.96	3.63
	600	—	—
Ni T 1%	400	95.72	0.88
	500	93.157	3.44
	600	73.104	23.49
Hcl T 10%	400	96.311	0.29
	500	92.205	4.39
Tuff	400	95.792	0.8
	500	94.265	2.33

**Tableau heptane II**

Fig III-1 Influence de la temperature sur  
la conversion de l'heptane.  
T( Ni,1)



### III.3-INTERPRETATION DU TABLEAU heptene II:

#### **Influence de la température sur la conversion de l'heptane pour les différents catalyseurs:**

Les résultats obtenus montrent que la conversion augmente avec la température. Ceci peut s'expliquer par le fait que la température favorise la transformation des réactifs en entités nouvelles, elle exerce donc une influence favorable sur la vitesse des processus chimiques [ce qui est conforme à la loi d'ARRHENIUS:  $k = A \exp(-E/R \cdot T)$ , avec T: température de la réaction].

Ceci peut s'illustrer pour le  $T^{Ni}_{1\%}$  (voir fig III-1-) à différentes températures (400, 500 et 600 °C) donnent respectivement les conversions: 0.88, 0.44 et 23.49.

A T=500 °C, le  $T^{HCL}_{10\%}$  donne la meilleure conversion, suivit par  $T^{Cu}_{5.6\%}$ ,  $T^{Ni}_{1\%}$  et en dernier le tuff.

Cela peut s'expliquer par le fait que le  $T^{HCL}_{10\%}$  a la surface spécifique la plus élevée en plus de l'activité acide du catalyseur (sites de BRONSTED). Ce qui n'est pas le cas à T=400 °C.

A T=400 °C, le  $T^{Cu}_{5.6\%}$  donne la meilleure conversion, ce qui explique l'activité acide agit à haute température qui est 500 °C.

Chapitre IV:  
Cracking du  
GAS-OIL

## IV.1-RESULTAS EXPERIMENTAUX:

### IV.1.1-ANALYSE DE LA CHARGE: GASOIL LEGER DE HASSI-MESSAOUD

Après avoir travaillé avec une molécule modèle le n-heptane, nous avons ensuite utilisé ces catalyseurs pour le cracking du GASOIL, dont les caractéristiques sont les suivantes:

#### Distillation ASTM de la charge:

PI-180 °C

PF-365 °C.

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

Tableau IV-1-: Distillation ASTM de la charge.

La courbe ASTM est donnée à la figure IV.5.1

Point éclair = 73. Point trouble = -6. Point d'écoulement = -15	Densité = 0.8354. n = 1.4664 PA = 80 °C.	PA = 80 °C. %CN = 20.02%. %CP = 68.28%.
---	--	---

Tableau IV-2-

#### Commentaire:

De l'analyse de ses données, plusieurs constatations peuvent être faites; la forme de la courbe de distillation est équilibrée, le point 50% se situe globalement au milieu de la courbe de distillation, un point d'aniline élevé suggère une nature paraffinique, ce qui prouve d'ailleurs le pourcentage élevé en paraffine.

### IV.1.2-TESTS CATALYTIQUES:

On a effectuée quelques tests catalytiques à deux températures 400 et 500 °C avec réacteur à vide et remplis de support inerte.

On note ces tests par:

C1 : réacteur à vide à 400 °C.

C2 : réacteur à vide à 500 °C.

C3 : réacteur avec support inerte à 400 °C.

C4 : réacteur avec support inerte à 500 °C.

**\*Caractéristiques des produits de craking à vide avec VVH-2 :**

	Charges	C1 Produit à 400 (o C)	C2 Produit à 500 (o C)
T (o C)	-	400	500
d	0.8354	0.8360	0.8334
n	1.4664	1.4670	1.4677
PA	80	79	76

**Tableau IV-3:- Caractéristiques des produits de C1 et C2.**

**\*Caractéristiques des produits de craquage avec support inerte VVH-2**

	Charges	C3 Produit à 400 (o C)	C4 Produit à 500 (o C)
T (o C)	-	400	500
d	0.8354	0.831	0.824
n	1.4664	1.4664	1.4628
PA	80	79	58

**Tableau IV-4:-Caractéristiques des produits de C3 et C4.**

## IV.1.3- MATRICE DES RESULTATS

Les résultats du cracking catalytiques du GASOIL léger sont données dans le tableau IV-5.

N°	Catalyseur	T (C)	V (cc) charge	V (cc) liquide	V(L) gaz	mtg) coke	n	d	PA
K1	Cu T 5.6%	400	40	30	0.48	0.5	1.4711	0.8305	68
		500	22	17	2	0.8	1.4739	0.836	60
		600	47	24	2.17	0.6	1.4732	0.831	50
K2	Ni T 1%	400	20	18	0.15	0.5	1.4673	0.8368	82
		500	25	17	2.55	0.9	1.4638	0.8326	57
		600	37	15	8.5	0.6	1.4962	0.8510	28
K3	HCL T 10%	400	—	—	—	—	—	—	—
		500	20	14	2.5	1.3	1.471	0.8238	57
		600	70	6	4.7	0.6	1.5334	0.8900	07
K4	HCL T 2%	400	—	—	—	—	—	—	—
		500	170	135	14.5	0.94	1.4682	0.826	60
		600	38	15	4	0.96	1.4822	0.8477	50
K5	Tuff	400	22	13	0.15	0.1	1.4666	0.8354	83
		500	26	21.5	2.15	0.2	1.4704	0.688	66
		600	45	22	9.7	0.7	1.5000	0.8530	14

Tableau IV-5-

IV.1.4-BILAN DE MATIERE POUR LES DIFFERENTS  
CRACKING DU GASOIL LEGER

N°	Catalyse	T(C)	masse entree (g)	Masse sortie en grammes				Pourcentage massique			
				liquide	gaz	coke	pertes	liquide	gaz	coke	pertes
K1	Cu T 56%	400	33.42	24.9	0.72	0.5	7.3	75	2.1	1.5	21.4
		500	18.38	14.2	3	0.8	0.38	77.26	16.32	4.35	2.07
		600	39.26	19.94	12.75	0.6	5.97	50.79	32.24	1.53	15.2
K2	Ni T 1%	400	16.71	15.06	0.22	0.5	0.93	90.1	1.3	3	5.6
		500	20.87	14.15	3.84	0.9	1.98	67.8	18.4	4.3	9.5
		600	30.91	12.77	12.75	0.6	4.79	41.3	41.2	2	15.5
K3	HCL T 10%	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		500	16.71	11.53	3.75	1.3	0.13	69	22.4	7.8	0.8
		600	31.75	22.8	25.9	0.61	10.35	38.95	44.3	1.05	17.7
K4	HCL T 2%	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		500	141.95	111.5	21.75	0.94	7.76	78.55	15.32	0.66	5.46
		600	31.75	12.72	6	0.96	12.1	40.1	18.9	3	38
K5	Tuff	400	18.38	15.87	0.23	0.1	2.18	86.3	1.3	0.5	11.9
		500	21.72	17.75	3.22	0.2	0.55	81.7	14.8	0.9	2.5
		600	37.6	18.8	14.6	18.8	0.7	50	38.8	1.7	9.3

Tableau IV-6 : Bilan de matière.

IV.1.5- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONVERSION,  
RENDIMENT EN ESSENCE, %COKE ET %GAZ:

N°	Catalyse	T(°C)	Conversion (%poids)	Rd en Essence (% poids)	% Coke (% poids)	Gaz (%poids)
K1	Cu T 5.6%	400	57.76	52.6	1.5	2.1
		500	72.8	56.5	4.35	16.32
		600	55.5	23	1.35	32.48
K2	Ni T 1%	400	50.8	49.5	3	1.3
		500	58.4	39.6	4.3	18.4
		600	66.3	25.1	1.5	2
K3	HCL T 10%	400	49.5	47.8	—	1.7
		500	59.7	37.3	7.8	22.4
		600	69.4	25.1	1.1	44.3
K4	HCL T 2%	400	—	—	—	—
		500	62.73	47.4	0.7	15.32
		600	—	—	—	—
K5	Tuff	400	11.1	9.8	0.5	1.32
		500	56	41.3	0.9	14.8
		600	66.2	27.4	1.7	38.8

Tableau IV-7-

**IV.1.6-DISTILLATION ASTM:**

Resultats de la distillation ASTM des produits de craquage catalytique du gasoil à T= 500 °C et VVH-2 pour les quatre catalyseurs T(Cu, 5.6%), T(Ni,1%), T(HCL,2%) et Tuff.

**ASTM : K1 : T(Cu, 5.6%)**

V(cc)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
T (C)	65	77	90	120	150	172	186	205	220	237
V(cc)	55	60	65	70	75	80	85	90	91	
T (C)	247	255	264	270	278	288	305	326	327	

PI= 48 °C.

PF= 327 °C.

à T= 220 °C on V= 45 cc d= 0.781 Essence (C5-220 °C)

**ASTM : K2 : T(Ni, 1%)**

V(cc)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
T (C)	60	80	112	130	161	137	217	230	240	248
V(cc)	55	60	65	70	75	80	85	90	91	
T (C)	260	263	270	274	278	294	308	314	316	

PI= 45 °C.

PF= 316 °C.

à T= 220 °C on V= 36 cc d= 0.782

**ASTM : K4 : T(HCL, 2%)**

V(cc)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
T (C)	111	143	172	190	206	226	237	248	256	265
V(cc)	55	60	65	70	75	80	85	90	92	
T (C)	274	284	292	299	307	311	330	352	360	

PI= 90 °C.

PF= 360 °C.

à T= 220 °C on V= 30 cc d= 0.778

**ASTM : K5 : Tuff**

V(cc)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
T (C)	105	200	231	241	254	262	270	273	277
V(cc)	50	55	60	65	70	75	80	85	90
T (C)	282	285	288	291	301	313	324	350	364

PI= 74 °C.

PF= 364 °C.

à T= 220 °C on V= 12 cc d= 0.776

#### IV.1.7-ANALYSE AU GC/MS DE LA CHARGE DES PRODUITS ISSUS DU CRACKING CATALYTIQUE

1-Analyse par GC/MS de la charge : Gazoil léger :

Les constituants les plus probables:

Tr (mn)	Constituants	%massique	nombre de carbone et nature	
2.54	Ethyl benzene	0.548	C18	A
4.091	Benzene 1.ethyl.2.methyl	0.965	C9	A
4.360	2.4.6 trimethyl octane	0.689	C11	P
6.655	2.5 dimethyl undecane	1.271	C13	P
9.731	Decane 6 ethyl.2 methyl	2.110	C13	P
10.256	undecane 4.6 dimethyl	0.677	C13	P
12.109	2.methyl naphtalene	1.203	C12	A
12.412	2.6.7.trimethyl decane	0.899	C13	P
12.643	III indene ethylidene	0.949		N
13.391	Pentadecane	4.333	C15	P
14.092	Cyclohexyl do decane	0.946		N
14.771	Cyclohexane propenyl	0.775	C9	N
15.842	Tetradecane 6.9. dimethyl	0.717	C16	P
16.250	Naphtalene 1.7 dimethyl	0.821	C12	A
16.304	Naphtalene 2.7 dimethyl	0.948	C12	A
16.415	Dodecane 2.6.11 trimethyl	1.776	C15	P
16.774	Naphtalene 2.6 dimethyl	2.216	C12	A
16.898	Naphtalene 2.3 dimethyl	1.477	C12	A
17.323	3.methyl pentadecane	6.989	C16	P
17.499	Naphtalene 1.5 dimethyl	1.135	C12	A
18.851	Cyclopentane 1 ethyl 3 methyl	0.693	C8	N
19.241	Benzene 1.1 methyl	1.128	C7	A
19.369	undecane cyclohexyl	0.418	C17	P
19.820	Dodecane trimethyl 2.7.1	2.429	C15	P
20.063	1.4.5 trimethyl naphtalene	0.736	C13	A
20.133	Naphtalene 2 (methyl, ethyl)	0.607	C13	A
20.956	1.4.6 trimethyl naphtalene	1.325	C13	A
21.153	1.6.7 trimethyl nphtalene	1.310	C13	A
21.277	6.methyl pentadecane	7.916	C16	P
21.713	2.3.6 trimethyl naphtalene	0.866	C13	A
21.840	1.3.6 trimethyl naphtalene	1.029	C13	A
22.365	Trimethyl naphtalene	0.849	C13	A
22.892	Cyclopentane 1.methyl 3.1 methyl ethyl	0.528	C9	N
23.123	Derive du naphtalene	0.642		A

Tr(mn)	Constituants	%massique	nombre de carbone et nature	
23.698	3.methyl hexadecane	0.639	C17	P
23.785	Naphtalene 1.2 diethyl	0.637	C14	A
23.929	Derivé naphtenique	0.747		N
25.137	Dodecane 2.methyl 6.propyl	6.976	C16	P
26.471	Naphtalene 1.methyl 7 (1.methyl.ethyl)	1.062	C14	A
26.839	Derivé paraffinique	0.744		P
26.898	Cyclohexane hexyl	0.575	C12	N
27.036	Naphtalene 1(1.1 dimethyl.ethyl)	2.409	C14	A
28.866	8 methyl heptadecane	6.131	C18	P
32.439	2.6.10.14 tetramethyl hexadecane	5.391	C20	P
32.824	Tetramethyl hexadecane	1.851	C20	P
33.890	Phenanthrene 1.methyl	0.588	C14	A
35.857	5.methyl octadecane	4.018	C19	P
38.403	Phenenthrène 2.3 dimethyl	0.782	C15	A
39.125	Heptadecane 2.6.dimethyl	3.698	C19	P
42.253	Phetenthrene 2.3.5 trimethyl	3.079	C16	A
45.257	10.methyl cosane	2.038	C21	P
48.131	3.methyl cosane	1.688	C21	P
50.884	8.hexyl hexadecne	1.108	C22	P
53.553	3.hexyl hexadecane	0.99	C22	P

2-Analyse au GC/MS des produits du cracking cataalytique à T=500 °C et VVH=2.

A/Catalyseur K1 T(Cu, 5.6%)

Les constituants les plus probables determinés par GC/MS sont:

Tr(mn)	Constituants	formule chimique	%massique	
1.285	Cycloporopane 1.2 dimethyl	C5H10	1.801	N
1.353	1.3 pentadine	C5H10	2.638	O
1.455	1.3 pentadine	C5H10	0.855	O
1.590	Cyclobutane 1.2 diethyl	C8H16	3.331	N
1.669	2.hexane	C6H12	2.274	O
1.724	2.hexane	C6H12	1.461	O
1.859		C6H8	1.775	O
1.984	1.3 benzene diol 2 methyl		4.421	A
2.085	1.3 cyclo pentadine 5.5 dimethyl	C7H10	1.337	O
	1.4 pentadine 2.methyl	C7H12		O
2.342	Cyclopentane 1.1 dimethyl	C7H14	3.356	N
2.472	Cyclopentane	C7H12	1.967	N
2.533	2.hexene.5 methyl	C7H14	0.848	O
2.986	Cyclopentane 4.4 dimethyl	C7H12	1.579	N
3.347	Cyclobutene 2.propenyldine	C7H8	9.078	O
3.555	Cyclohexene 4.methyl	C7H12	0.580	O
4.149	2.octene cyclobutane	C8H16	2.200	O
4.481	1.heptene.6 methyl	C8H16	1.136	O
6.106	Benzene 1.4 dimethyl	C8H16	1.48	A
6.464	Benzene	C6H6	5.77	A
7.367	Benzene 1.2.dimethyl	C8H10	2.149	A
7.976	3.decane.2.methyl	C11H22	1.307	O
10.704	Benzene 1.methyl.ethyl	C9H12	1.123	A
12.318	Benzene 1.ethyl.4.methyl	C9H12	2.854	A
13.634	Benzene 1.2.4 trimethyl	C9H12	1.628	A
21.323	Naphtalene	C10H8	1.550	A
26.8	1.4 methanonaphtalene	C11H10	3.206	A
27.46	1.4.indene.1.ethyldiene		1.047	O
28.782	undecane 4.6 dimethyl	C12H12	2.593	P
31.871	Naphtalene 1.3 dimethyl	C12H12	0.899	A
32.497	Naphtalene 1.6 dimethyl	C12H12	3.06	A
32.620	Naphtalene 2.3 dimethyl	C12H12	2.279	A
33.294	Pentadecane 6.methyl	C16H34	5.566	P
37.557	Pentadecane	C15H32	5.419	P

Tr(mn)	Constituants	formule chimique	%massique	
41.579	Hexadecane	C16H34	4.075	P
45.36	Heptadecane	C17H36	3.45	P
48.98	Hexadecane 3.methyl	C17H36	2.176	P
52.42	Hexadecane 3.methyl	C17H36	1.828	P

B/Catalyseur K2 T(Ni,1):

Tr(mn)	Constituants	%massique	nombre de carbone et nature	
1.591	Cyclopropane 1.2 dimethyl	1.204	C5	N
2.342	Hexene	1.264	C6	O
1.861	3 hexen.1.yne	1.002	C6	O
1.987	2.4 hexadiyne	1.871	C6	O
2.985	Cyclobutane.2.prop	0.958	C7	O
3.353	Cyclobutene.2.prop	3.673	C7	O
4.157	Cyclo octane 1.4.dimethyl	0.877	C10	N
6.48	1.6.heptadiyne	3.133	C7	O
7.39	Benzene 1.2 dimethyl	1.200	C8	A
12.35	Benzene 1.ethyl.4.methyl	2.424	C9	A
13.655	Naphtalene	1.612	C9	A
15.618	1.decanol.2.ethyl	0.636	C10	A
18.9	Undecane 4.6. dimethyl	1.949	C11	P
23.988	Naphtalene 2. methyl	0.892	C13	P
26.829	1.methanonaphtalene	3.697	C11	A
	Dodecane 2.6.11 trimethyl			A
27.488	Naphtalene	2.271	C10	A
28.788	Tridecane	4.477	C13	P
31.9	Naphtalene 1.5.dimethyl	2.609	C12	A
31.887	Naphtalene 1.7.dimethyl	0.636	C12	A
31.977	Naphtalene 1.3.dimethyl	2.361	C12	A
32.503	Naphtalene 1.6.dimethyl	4.503	C12	A
32.641	Naphtalene	2.935	C10	A
33.319	Decane 2.3.5.trimethyl	8.027	C13	P
36.042	Docosane 2.023		P	
36.784	Naphtalene 1.4.5	0.724	C13	A

C/Catalyseur : T(HCL, 10%)

Tr(mn)	Constituants	formule chimique	%massique	
1.315	1.butyne 3.methyl	C5H8	0.640	O
1.353	Pyrdinethiane	C8H11NOS	1.39	O
1.587	1.2.4.triazole	C4H5N3O	0.840	O
1.664	2.hexene	C6H12	1.447	O
1.856		C8H12	1.093	O
1.882	1.3.5 hexatriene	C6H8	0.492	O
1.973	2.4 hexadiene	C6H10	2.284	O
2.337	Cyclopropane 1.1 dimethyl		0.781	N
2.466	1.4 pentadiene 3.3 dimethyl	C7H12	0.571	O
2.49	2.hexene 2.methyl	C7H14	0.518	O
2.986	Cyclopentane	C7H10	1.083	N
3.343	Benzene methyl	C7H8	5.448	A
6.469	Benzene ethyl	C8H10	5.425	A
7.377	Benzene ethyl	C8H10	2.185	A
10.706	Benzene 1.ethyl.3.methyl	C9H12	1.467	A
12.318	Benzene 1.3.5.trimethyl	C9H12	4.154	A
13.637	Benzene 1.ethyl.4.methyl	C9H12	1.864	A
18.853	Benzene 1.methyl.3.1.ethyl methyl		0.651	A
23.664	Tridecane	C13H28	1.759	P
26.804	Naphtalene 1.methyl	C11H10	2.614	A
26.820	Naphtalene 2.methyl	C11H10	2.269	A
27.48	Naphtalene 1.methyl	C11H10	2.114	A
	Methanonaphtalene 1.methyl	C11H10		A
28.78	Undecane 3.methyl	C12H26	3.908	P
31.876	Naphtalene 2.7.dimethyl	C12H26	1.707	A
32.463	Naphtalene 1.2.dimethyl	C12H12	2.391	A
32.50	Naphtalene 1.4 dimethyl	C12H12	4.251	A
32.637	Naphtalene 2.6 dimethyl	C12H12	3.213	A
	Naphtalene 1.6 dimethyl	C12H12		A
	Naphtalene 1.5 dimethyl	C12H12		A
33.306	Tridecane	C13H28	8.342	P
34.132	Tridecane	C13H28	0.265	P
37.121	Naphtalene 1.methyl ethyl	C13H14	3.091	A
37.32	Naphtalene 1.5 trimethyl	C13H14	3.239	A
37.56	Decane 6 ethyl.2 methyl	C13H28	7.042	P
37.902	Naphtalene 1.6.7 trimethyl	C13H14	2.576	A
38.069	Naphtalene 1.6.7 trimethyl	C13H14	2.082	A
38.59	Naphtalene	C13H14	1.969	A
41.551	Hexadecane	C15H32	5.634	P
41.542	Heptadecane	C17H36	2.187	P

## COMMENTAIRE:

Après avoir identifier par GC/MS les constituants les plus probables qui constituent la charge, de même ceux qui composent les produits de craquage catalytique du GASOIL, T(Cu,5.6%) et T(HCL, 10%) à T=500 °C et VVH-2, on déterminé pour chacun d'eux le pourcentage en aromatiques, naphteniques, paraffiniques et en oléfines.

	Gasoil	Produit K1 T(Cu,5.6%)	Produit K3 T(HCL,10%)
%CA	26.362	32.419	52.710
%CN	9.194	12.534	1.864
%CP	64.644	27.104	34.770
%Co	0	26.536	9.275
Somme de composition massique	100	98.593	98.620

**Tableau IV-8-**

Suite au resultat du tableau IV-8- on observe une diminution plus importante du pourcentage en paraffine dans le cas du catalyseur à base de cuivre que celui active à l'acide. Ce fait est dû à l'activité craquante des paraffines par le catalyseur bifonctionnel; cuivre plus sites acides du support, qui est plus severe que celle du Tuff active à l'acide.

L'activité deshydrocyclisante est plus remarquable dans les produits de craquage ayant utilisé le Tuff activé à l'acide que celle du Tuff impregné par le cuivre. Ceci est dû au fait qu'en plus des sites acides du support qui favorisent l'aromatization des naphtenes, la cyclisation des oléfines et l'alkylation, il y'a l'activation à l'acide chloridrique qui augmente la surface spécifique du catalyseur de même son acidité; donc il y'a tout un milieu favorable à l'aromatization.

Le catalyseur à base de metal (cuivre) donne un pourcentage plus élevé en oléfines que celui activé à l'acide, ceci est dû, a l'activité craquante du catalyseur bifonctionnel plus intense, suivit d'une deshydrogénation des molécules produites sur la surface metallique ceci conduit à une production d'oléfines dont un certain pourcentage a subi une cyclisation pour la production de naphènes et deshydrocyclisation pour la production d'aromatiques sur les sites acides du support.

## IV.2-INTERPRETATION DES RESULTATS:

### IV.2.1-TESTS CATALYTIQUES:

#### Cracking a vide (C1,C2) (Voir Tableau IV-3 )

Dans le but de tester l'apport eventuel du metal constituant le reacteur, un test a vide a ete realise a deux temperatures.

A 400 °C, nous ne constatons aucun changement, cela est du probablement a ce fait que la temperature soit cause.

A 500 °C, une diminution du point d'aniline est constatée, ainsi qu'une elevation de l'indice de refraction, ce qui peut s'expliquer par un pourcentage aromatiques eleve, une diminution de la densite est aussi constatée, elle serait du au degagement gazeux; on peut donc affirmer ; qu'a 500 °C un cracking a ete opere; et qui a permis d'obtenir des structures aromatiques, surtout par vraisemblablement desalkylation.

#### Cracking avec support inerte (C3, C4) (Voir Tableau IV-4 )

De la meme facon deux autres experiences ont ete realisees, a 400 °C nous ne constatons aucun changement dans la charge, il n'y a donc pas eu de cracking.

A 500 °C, une diminution importante du point d'alinine par rapport a celui du gasoil, ainsi que pour la densite, ce que prouve le %C<sub>A</sub> et %C<sub>N</sub> eleves.

Les memes conclusions que pour le cracking sans support inerte a tirer; avec une probabilite de deshydrogenation, menant a la production d'olefines.

### IV.2.2-CALCUL DE LA CONVERSION PAR CPG

La distillation peut etre simulee par chromatographie en phase gazeuse pour les hydrocarbures allant jusqu'a 25 atomes de carbone.

La conversion est definee comme suit:

$$\text{Conversion (\% poids)} = \frac{\text{Rendement en essence par rapport a la charge (\% poids)}}{\text{+ \%gazi \% poids}}$$

Le rendement en essence par rapport au produit de craquage est calcule par CPG en sommant tous les pourcentage surfaciques des pics correspondants aux corps ayant un temps de reaction inferieur ou egal a celui du nC<sub>12</sub>.

Remarque:

- Il faut toutefois signaler que nous avons assimilé les pourcentages des aires aux pourcentages massiques, cette approximation nous paraît justifiée car nous avons affaire à un mélange de composés homologues.

Nous avons pris le  $C_{12}$ , comme limite supérieure (point final théorique des essences), temps de rétention du  $C_{12}$  est de 21.53 mn dans les conditions citées précédemment.

La conversion sera calculée en considérant tous les hydrocarbures qui sortent avant le  $C_{12}$ .

Exemple de calcul de conversion: (Voir annexe III)

IV.2.3-INFLUENCE DE LA TEMPERATURE:

IV.2.3.1-Sur la conversion: (Fig. IV-1-)

Pour K1 [Fig IV-1-A], la courbe A, montre que la conversion augmente avec la température jusqu'à un maximum ( $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), puis une chute de conversion est constatée.

Pour les courbes B, C, la conversion augmente linéairement en fonction de la température par contre elle n'est pas linéaire pour la courbe D et se stabilise à température élevée.

Pour le Tuff (K5) [Fig. IV-1-D] la conversion varie de façon spectaculaire en fonction de la température, ce qui justifie l'influence de la température.

A basse température ( $T$  peu différente de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) l'activité métallique domine l'activité acide [ $\text{Conv}(K2) > \text{Conv}(K3)$ ] et au fur et à mesure que la température augmente les rôles s'inversent entre K2 et K3.

Les conversions convergent vers le point (62%,  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), (prépondérance du cracking thermique) pas d'influence des faits catalytiques.

La meilleure conversion est en fait donnée par le cuivre (K1) à  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La différence d'altitude à  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans les conversions mesure les différents effets des différents métaux ou acide, c'est en fait l'effet catalytique du métal ou de l'acide.

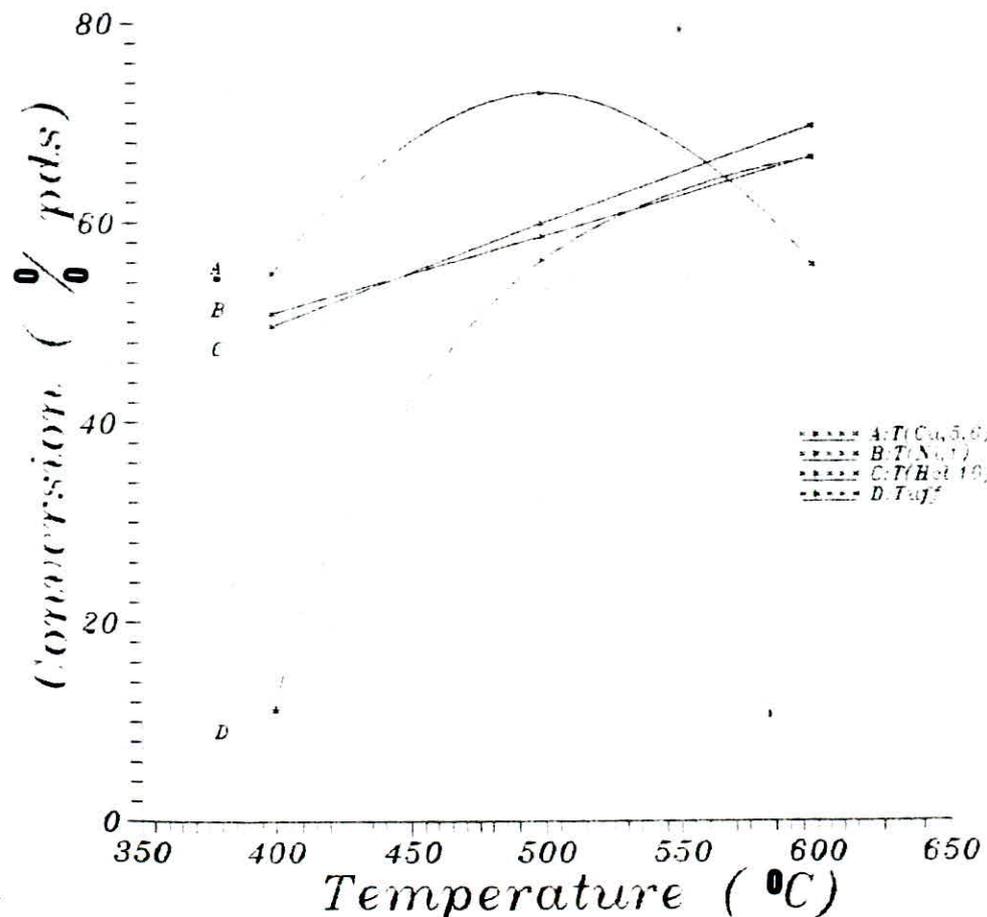


Fig IV-1 Influence de la température sur la conversion

#### IV.2.3.2-Sur le rendement en essence: (Fig IV-2-)

Les courbes A, B, C et D traduisent la variation du rendement en essence en fonction de la température.

Dans l'intervalle de température allant de 400 °C à 450 °C, le rendement en essence augmente avec la température [Fig IV-2-A et Fig-IV-2-D], ce qui peut s'expliquer par le fait que la variation du volume gazeux n'est pas significative, ce qui justifie la variation dans le même sens de la conversion et du rendement en essence.

Pour une température comprise entre 460 °C et 600 °C, le produit gazeux augmente au détriment de l'essence, d'où la conversion et le rendement varient en sens inverse.

Les courbes B et C confirment la théorie.

En définitive, le meilleur rendement en essence étant obtenu pour le nickel à basse température ainsi que pour HCL. Pour le cuivre et le Tuff le maximum est au environ de 500 °C, après la diminution s'opère.

#### IV.2.3.3-Sur le rendement en gaz: (Fig IV-3-)

Une augmentation de température est favorable a la formation du gaz pour tous les catalyseurs.

Le catalyseur activé à l'acide donne un rendement en gaz plus important suivi du catalyseur à base de nickel ensuite le Tuff, en dernier lieu on a le catalyseur à base de Cuivre ce qui à priori est une bonne chose du fait que le rendement en produit liquide sera plus important dans ce dernier cas.

L'activité acide favorise la formation des gaz.

Fig IV-2 Influence de la température sur le rendement en essence.

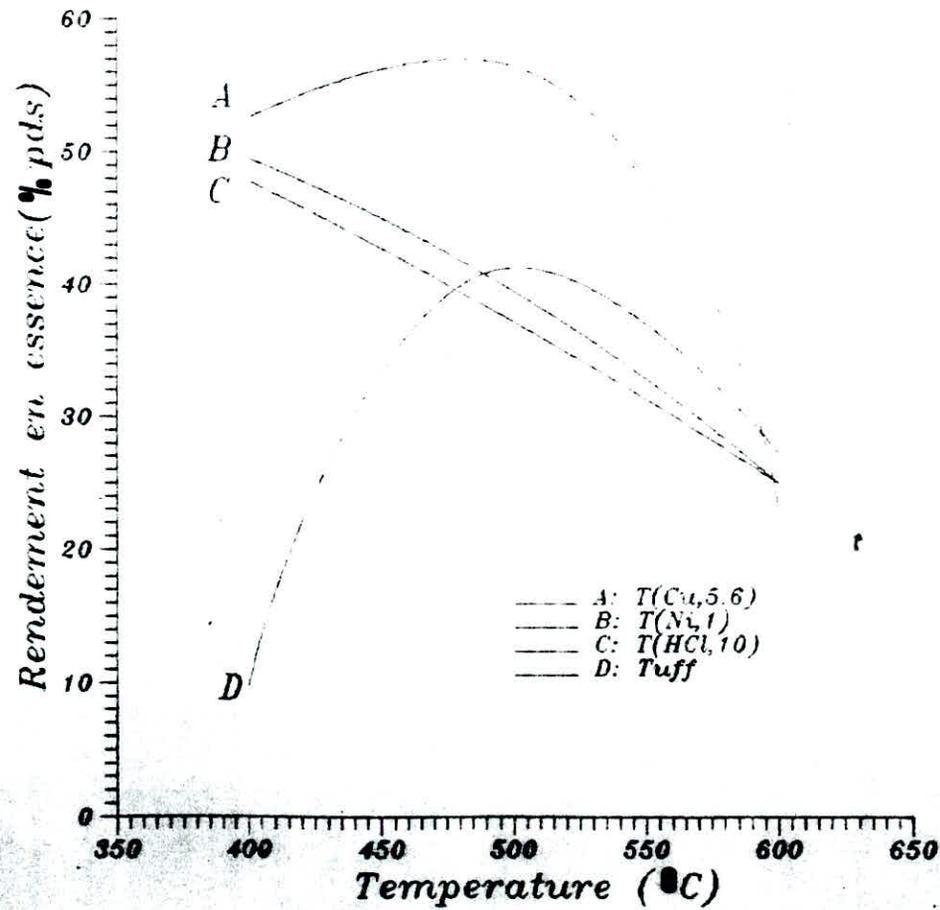
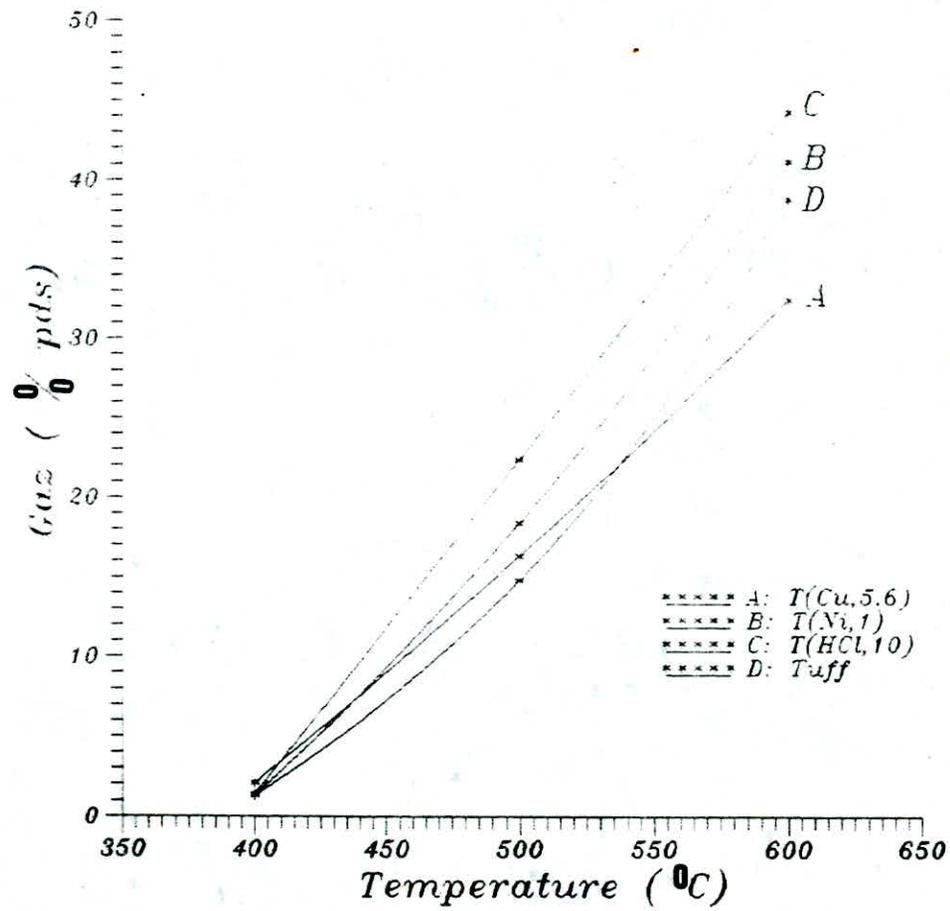


Fig IV-3 Influence de la température sur le rendement en gaz.



#### IV.2.3.4-Sur le rendement en Coke: (Tableau IV-7-)

L'empoisonement des fonctions actives par des produits de réaction dont le plus courant est le dépôt de produits lourds riches en carbone appelés Coke.

##### **-Origine du Coke:**

On reconnaît généralement trois origines distinctes pour le Coke présent sur le catalyseur:

\*Le Coke catalytique qui résulte directement de l'acidité du catalyseur.

\*Le Coke relié directement à l'azote, au poids moléculaire et au carbone Conradson de la charge qui peut être d'origine thermique.

\*Le Coke de contamination qui est dû aux poisons métalliques déposés irréversiblement sur le catalyseur Ni, Cu notamment, et qui proviennent en grande partie de la charge.

##### **-Hydrocarbures précurseurs du Coke:**

Tous les auteurs s'accordent à reconnaître que le Coke se forme plus rapidement à partir des molécules insaturées oléfines dioléfines et aromatiques qu'à partir des paraffines ou de naphènes (rappelons que les oléfines et dioléfines sont généralement absentes des charges de craquage catalytique).

Le Coke se produit essentiellement sur les sites acides faisant intervenir les ions carboniums.

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

\*Condensation des cycles aromatiques.

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

\*Alkylation des oléfines, produits primaires de craquage des paraffines et des naphènes sur les cycles aromatiques avec fermeture et formation de nouveaux cycles.

\*La présence de Ni, les réactions de deshydrogénations ont lieu.

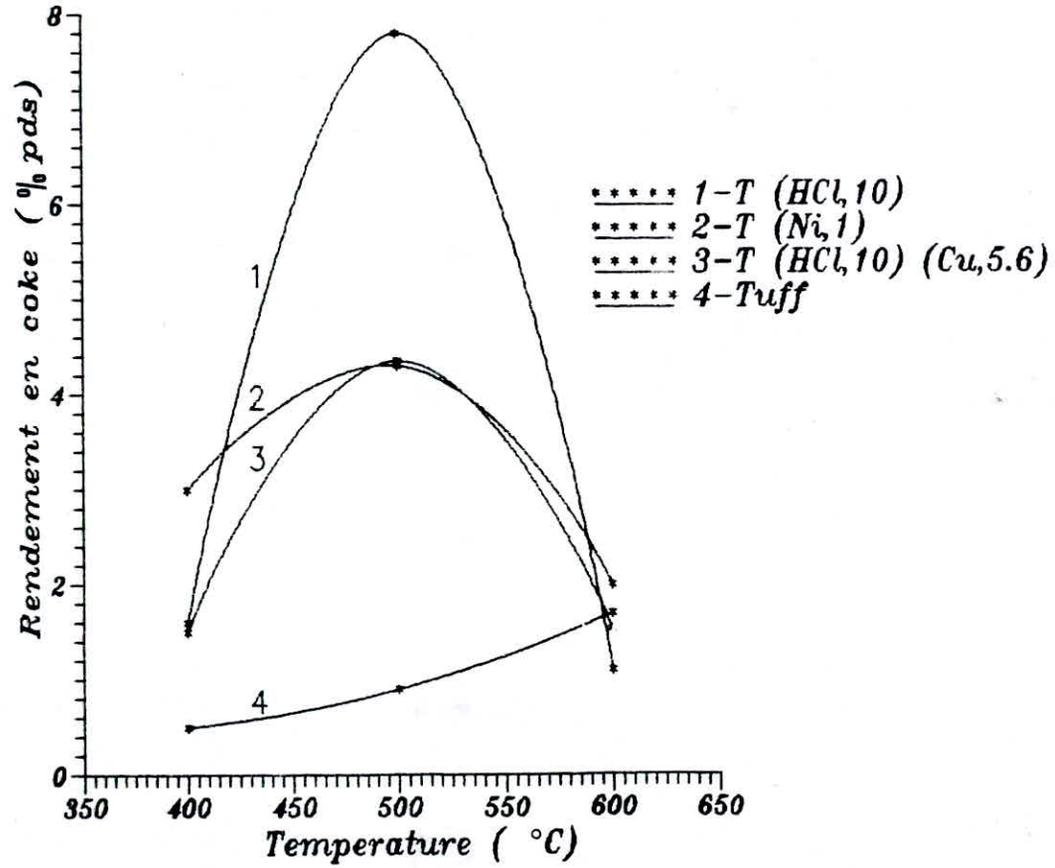
Dans tous les cas le Coke obtenu est de nature turbostratique; il s'agit d'un composé voisin du graphite avec des dimensions de feuillets limitées et très mal organisées dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets.[10]

COMMENTAIRE:(Tableau IV-7-)

A T=500 °C, pour tous les catalyseurs une quantité importante de Coke se dépose sur le catalyseur, cela s'explique par le fait que le cracking catalytique à cette température favorise la formation de molécules insaturées responsables par la suite de la formation du Coke.

A T=600 °C la quantité de Coke déposée est moindre, dû à la prépondérance du cracking thermique qui favorise la formation de molécules légères (gaz) ce que confirme le rendement élevé en gaz.

Figure IV.4 Influence de la temperature sur le rendement en coke.



**IV.2.4-RESULTATS DU CRACKING CATALYTIQUE**

**DU GASOIL LEGER POUR LES DIFFERENTS ATALYSEUR**

( à T=500 °C et VVH=2 temps de craquage=1heure15minutes)

Après distillation ASTM

	Charge	K1 T(Cu,5.6%)	K2 T(Ni,1%)	K4 T(HCL,2%)	K5 Tuff
<b>Volume de la charge</b>		160	140	170	131
<b>Produits de craquage:</b>					
Vol liquide (cc)		106	95	135	113
Vol gazeux (L)		17	13	14.5	8.5
<b>Caractéristiques du produit liquide:</b>					
densité	0.8354	0.836	0.830	0.826	0.830
n	1.4664	1.4739	1.4712	1.4682	1.4662
Point d'alinine(C)	80	41	58	60	64
<b>Distillation ASTM:</b>					
<b>Température du point:</b>					
10% volume	230	77	80	143	200
50% volume	286	237	248	265	282
90% volume	353	326	314	352	364
<b>Essence C5-220 C(%vol)</b>		45	36	30	12
<b>Densité</b>		0.781	0.782	0.778	0.776
<b>Conversion en ess (%vol)</b>		29.8	24.43	23.82	10.35
<b>Bilan en %massique</b>					
liquide	100	66.2	67.4	78.55	85.7
gaz	0	24	21.1	15.32	11.65
Coke	0	0.67	0.17	0.66	0.82
perte	0	9.13	11.33	5.46	1.83
<b>Rendement en ess/produit (%poids)</b>		42.07	33.9	28.25	11.22
<b>Rendement en ess/charge (%poids)</b>		27.85	22.86	22.2	9.61
<b>Conversion(%poids)</b>		51.85	43.96	37.51	21.26

**Tableau IV-9-**

Fig IV.5 Distilations ASTM

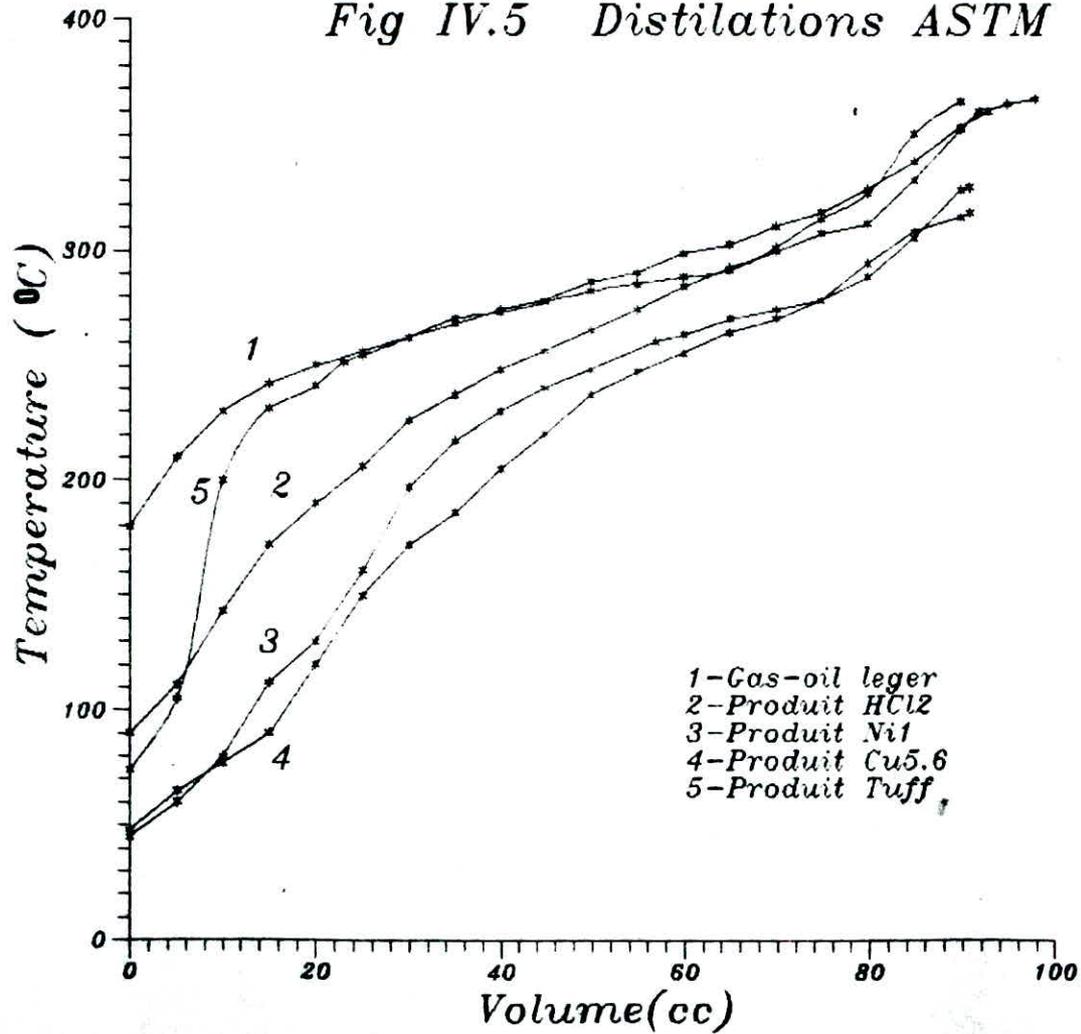
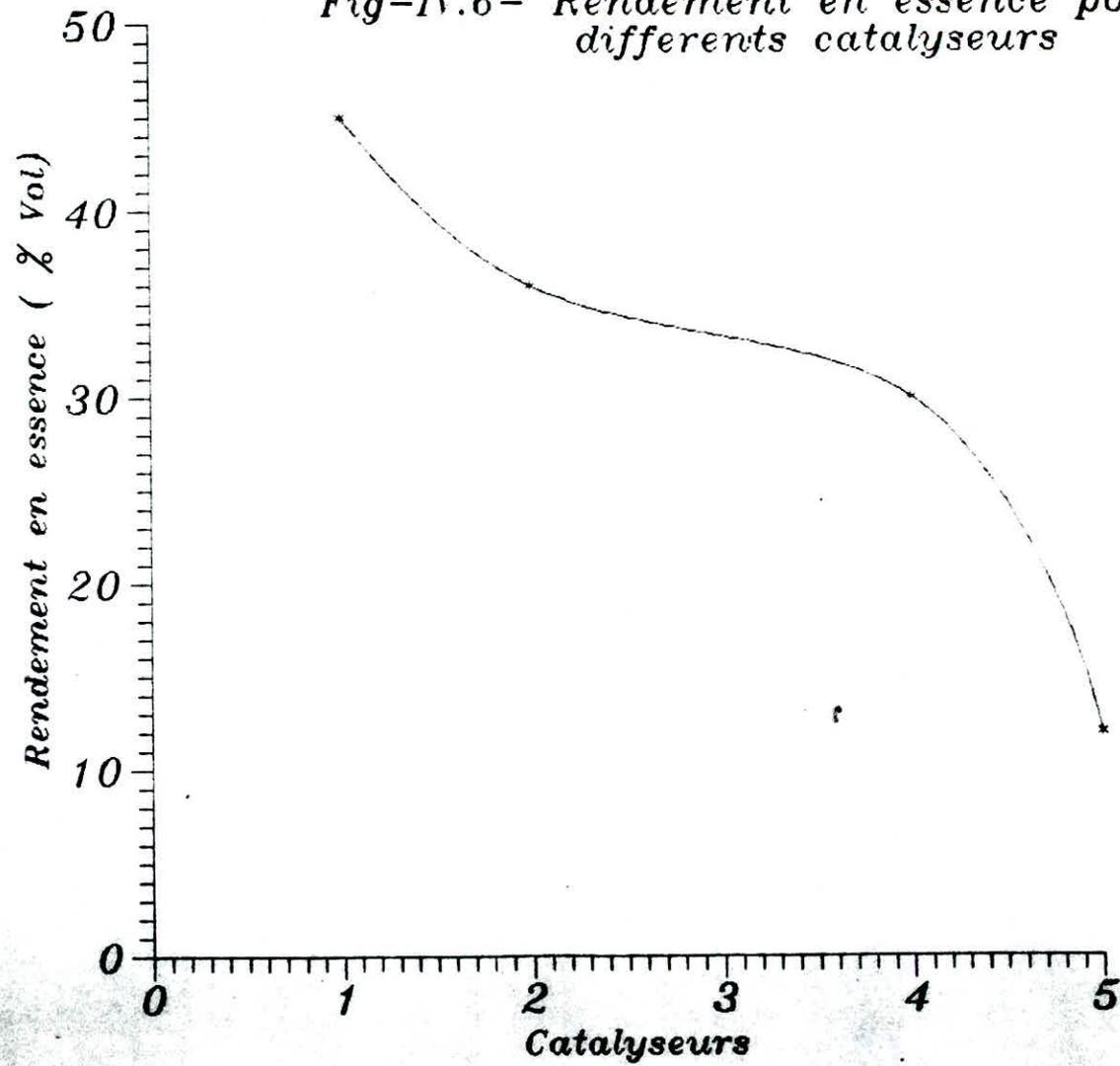


Fig-IV.6- Rendement en essence pour  
différents catalyseurs



## COMMENTAIRE:(FIG IV-5-)

Ce graphe représente les courbes de distillation ASTM de la charge (gasoil) et des différents produits de craquage.

Le cracking est de plus en plus sévère que la courbe de distillation ASTM du produit (descend) s'éloigne de la courbe ASTM du gasoil, avec un point initial petit.

Dans notre cas, la courbe la plus éloignée de la courbe(1) est la courbe(4) qui est celle du produit de cracking avec catalyseur K1 qui est le catalyseur le plus performant.

Si la courbe se rapproche de celle du gasoil, c'est le cas du Tuff (courbe(5)), le cracking n'est pas performant.

## CONCLUSION

La flexibilité du procédé permet en effet d'orienter selon la nature du catalyseur, le choix des conditions opératoires et la conception technologique de l'unité, la production vers la fabrication de produits désirés.

Le travail que nous avons entrepris avait pour but:

-La préparation d'une série de catalyseurs: Tuff imprégné par le Nickel et le Cuivre et aussi Tuf activé à l'aide à différentes concentrations. Avec mesure de leur surfaces spécifiques.

-Selectionner le meilleur catalyseur de cracking qui donne une bonne conversion avec un rendement en essence élevé aux dépens des sous-produits (gaz incondensables, gasoil, résidus lourds et Coke).

Les résultats obtenus montrent que le catalyseur le plus performant est celui à base de Cuivre à T- 500 °C et VVH=2.

Ces résultats n'ont été obtenus qu'après analyse des produits de cracking catalytique du gas oil léger par C.P.G. afin de déterminer le rendement en essence et aussi un calcul de bilan massique.

Ces résultats du meilleur catalyseur a été confirmé par le calcul de conversion par deux méthodes:

-Par chromatographie en phase gazeuse.

-Par distillation ASTM qui a nécessité un temps d'une heure et 15 minutes pour récupérer la quantité de produit nécessaire à l'analyse.

L'analyse au GC/MS nous a permis de connaître la nature de la charge, de même que celle des produits de cracking à T=500 °C, VVH=2 pour K1, K2 et K3, par identification des constituants les plus probables.

On a pu constater une production d'oléfines dans les trois cas de catalyseurs, et surtout pour le catalyseur à base de Cuivre alors que le catalyseur activé à l'acide favorise l'aromatization.

Du fait de la complexité des phénomènes qui interviennent dans le cracking catalytique de coupes lourdes on ne peut fixer un mécanisme réactionnel précis, celui-ci comme dans toutes les transformations impliquant des catalyseurs hétérogènes, se déroulent en phase adsorbée où les sites acides superficiels des alumino-silicates utilisés contribuent à la création et orientent l'évolution des formes intermédiaires de nature ionique des ions carbonium. De plus il ne faut pas écarter la possibilité de mécanisme radicalaire concomitante.

A partir du choix du meilleur catalyseur, il est possible d'optimiser les conditions opératoires de façon à avoir le meilleur rendement en essence et la conversion la plus élevée.

Une voie de continuation possible serait d'affirmer les expériences de dépôt de métaux sur les différents supports ainsi que d'étudier les problèmes cinétiques diffusionnels qui n'ont pas été abordés dans le cadre de ce travail.

Il ne faut pas négliger de plus la régénéralité qui est un facteur important pour qu'un catalyseur puisse être exploité industriellement longtemps (durée de vie élevée).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### Ouvrages de bases:

S.E. CHITOUR	Chimie des surfaces.Introduction à la catalyse O.P.U.	1981
J.E.GERMAIN	Techniques de l'ingénieur J.1180 <sup>+</sup> .	
J.F. LE PAGE	Catalyse de contact TECHNIP.	1978
B. DELMON	Preparation of catalysis II Eleiever N.Y.	1979
J.E. GERMAIN	Catalyse hétérogène DUNOD PARIS	1959
R. WUITHIER	Raffinage et genie chimique TECHNIP PARIS	1972
S.E. CHITOUR	Raffinage du Petrole T.I. O.P.U.	1983
D. DECROOO	Craquage catalytique des coupes lourdes TECHNIP PARIS	1978

### Références particulières:

[1] M. GARRIC	Chimie Générale DUNOD PARIS	1976	
[2] B. CLAUDEL	Catalyse au laboratoire et dans l'industrie MACON et Cie PARIS	1967	
[3] P.W. ATKINS	Chimie physique T.II VUIBERT PARIS	1983	P.1186
[4] J.E. GERMAIN	Technique de l'ingénieur J. 1180 <sup>+</sup> .		
[5] J. HORAK	Conception des réacteurs chimiques industriels EYROLLES PARIS	1981	P.1660
[6] X. NORMAND	Leçons sommaires sur l'industrie du Petrole TECHNIP PARIS	1976	
[7] GUIBET	Carburant et moteurs TECHNIP PARIS	1987	
[8] R. ISSAADI	Thèse de Magister E.N.P.	1990	
[9] C. MARCILLY	Préparation des catalyseurs Revue I.F.P.	1984	Nº3
[10] C. MARCILLY	Evolution en cours de fonction du catalyseur industriel de craquage de coupes lourdes. Revue I.F.P.	1980	Nº5

### Thèses:

R. ISSAADI	Thèse de Magister E.N.P.	1990
F. RAATZ	Thèse de Doctorat "Etude de modification de MORDENITES. préparation et caractérisation de catalyseurs" PARIS	1982 Nov.
T. MAHTOUT	Thèse de Doctorat "Etude des propriétés catalytiques et physicochimique de Zeolites à selectivité geometrique" ENSP PARIS	1985
DENINE	Thèse d'Ingenieur "Elaboration de masse catalytique pour craquage" E.N.P.	1990

### Revue:

Hydrocarbon processing	Sep79	P.57-68
	Jan 88	P. 38
	Fev88	P.44
Revue de IFP	Sep88	P.61
	Jan-Fev 1978	P.83
	Mar-Avr 1979	P.239
Journal of catalysis	Mai-Juin 1979	P.405
	Nov 1980 Vol. 114 N°1	P.121
	Aout 1988 Vol. 112 N°2	P.565

# Annexe

## ANNEXE I

### CALCUL DE LA QUANTITE DU NICKEL DEPOSEE SUR LE SUPPORT

\*Pour le  $T^{Ni}_{10\%}$  :

Initialement on a 10 g de Nickel.

-Quantité du Ni dans le Filtrat:

D'après la courbe d'étalonnage, pour  $\%T=58$  correspond une concentration de 9.8 g/L.

Le volume du Filtrat est 930 cc, d'où la quantité de Ni non déposée:

$$m(\text{Ni, non déposée}) = 9.8 \cdot 0.93$$

$$m(\text{Ni, non déposée}) = 9.1 \text{ g.}$$

Par différence, on a la quantité de Ni déposée sur le support:

$$m(\text{Ni, déposée}) = 0.9 \text{ g.}$$

\*Pour  $T^{Ni}_{20\%}$  :

On procédant de la même manière de calcul ci-dessus on a:

$$m(\text{Ni, non déposée}) = 19 \text{ g.}$$

$$m(\text{Ni, déposée}) = 20 - 19 = 1 \text{ g.}$$

$$m(\text{Ni, déposée}) = 1 \text{ g.}$$

### CALCUL DE LA QUANTITE DU CUIVRE DEPOSEE SUR LE SUPPORT

\*Pour le  $T^{Cu}_{10\%}$  :

Initialement on a 10 g de CUIVRE.

-Quantité du Cuivre dans le Filtrat:

La courbe d'étalonnage, donne pour une  $\%T$  de 46 une concentration de 5.5 g/L.

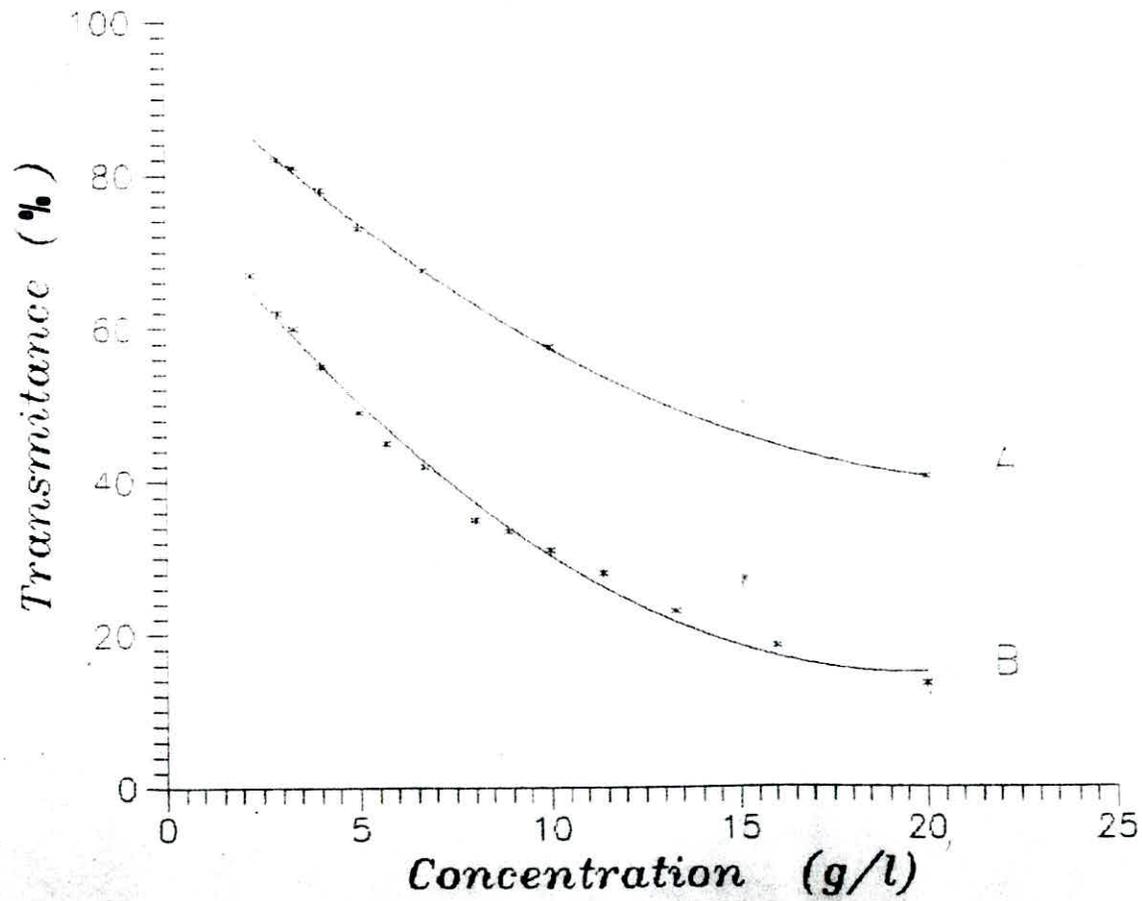


Figure Courbes d'etalonage

Le volume du Filtrat est 942 cc, d'où la quantité de Cuivre non déposée est:

$$m(\text{Cu, non déposée}) = 5.5 \cdot 0.942 = 5.2 \text{ g.}$$

$$m(\text{Cu, non déposée}) = 5.2 \text{ g.}$$

Par différence, on a la quantité de Cu déposée sur le support:

$$m(\text{Cu, déposée}) = 10 - 5.2 = 4.8 \text{ g.}$$

$$m(\text{Cu, déposée}) = 4.8 \text{ g.}$$

\*Pour  $T^{\text{Cu}}_{20\%}$  :

On procédant de la même manière que précédemment on trouve:

$$m(\text{Cu, non déposée}) = 14.4 \text{ g.}$$

Par différence, on a la masse du Cu déposée:

$$m(\text{Cu, déposée}) = 20 - 14.4 = 5.6 \text{ g.}$$

$$m(\text{Cu, déposée}) = 5.6 \text{ g.}$$

## ANNEXE II

### LA THEORIE BRUNAUER-EMMET-TELLER [8]

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

$$\frac{P}{V_{\text{adm}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.1})$$

Où:

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

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

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

$P_0$  est la pression de vapeur saturante de l'adsorbé à la température de l'expérience.

Le tracé de  $P/V_{\text{adm}}(P - P_0)$  en fonction de  $P/P_0$  est une droite de pente  $C/(V_m \cdot C)$  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:

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

Où:

$\text{Sig}$  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 ( $\approx 22400 \text{ cm}^3$  à T.P.N.).

On opère généralement avec adsorbé tel que l'azote à sa température normale d'ébullition soit  $77 \text{ K}$  ( $\text{Sig}_{\text{N}_2} = 16,2 \text{ Å}^2$  à  $77 \text{ K}$ ).

Le domaine de validité de la transformation linéaire "B.E.T." est limité aux valeurs de  $P/P_0$  allant de 0.05 à 0.35 et une définition acceptable de celle-ci nécessite au moins trois points.

La méthode "B.E.T." est grandement utilisée pour la détermination de l'aire spécifique selon le principe précité et ce en supposant que le processus d'adsorption monocouche-multicouche a lieu à l'intérieur des pores de la même façon que sur une surface plane uniforme; ceci n'est pas toujours vrai notamment lorsqu'on a affaire à des surfaces à micropores (diamètre inférieurs à  $20 \text{ \AA}^2$ )[12] ou il se produit un phénomène de condensation capillaire.

## ANNEXE III

### EXEMPLE DE CALCUL DE BILAN ET DE CONVERSION PAR CPG:

On prendra comme exemple, l'essai N°9 du Tableau IV-5- qui est le cracking du GAS-OIL legé a T = 500 °C, VVH-2, catalyseur-K1.

#### A/Bilan de matiere:

Les resultats obtenus sont:

$$V(\text{charge}) = 22 \text{ cc. } d = 0.835$$

$$V(\text{produit}) = 17 \text{ cc. } d = 0.863$$

$$V(\text{gaz}) = 2 \text{ L a } T = 17 \text{ }^{\circ}\text{C, } P = P_{\text{atm}}$$

Densite moyenne des gaz a T = 17 °C, P = P<sub>atm</sub> est de 1.5

$$m(\text{Coke}) = 0.8 \text{ g}$$

<u>Entree (en gramme)</u>	<u>Sortie (en gramme)</u>
18.38	liquide - 14.2
	gaz - 3
	Coke - 0.8
	perte - 0.38

	<u>% massique</u>
liquide	77.26
gaz	16.32
Coke	4.35
perte	2.07

#### B/Calcul de conversion par CPG:

La somme des aires (%Area) correspondant au corps sortant avant C12 [%Area = %massique] represente le rendement en essence par rapport au produit, on a:

$$\% \text{Area} = 73.1 \text{ --- Rendement en essence par rapport au produit} = 73.1\%$$

Le rendement en essence par rapport à la charge est donné par:  
 $Rd \text{ en ess/charge} = Rd \text{ en ess/produit} * \% \text{massique du liquide.}$

D'après le bilan dressé précédemment on a:

$$\% \text{massique liquide} = 77.26$$

$$\implies Rd \text{ en ess/charge} = \frac{73.1 * 77.26}{100}$$

$$Rd \text{ en ess/charge} = 56.5 (\% \text{massique}).$$

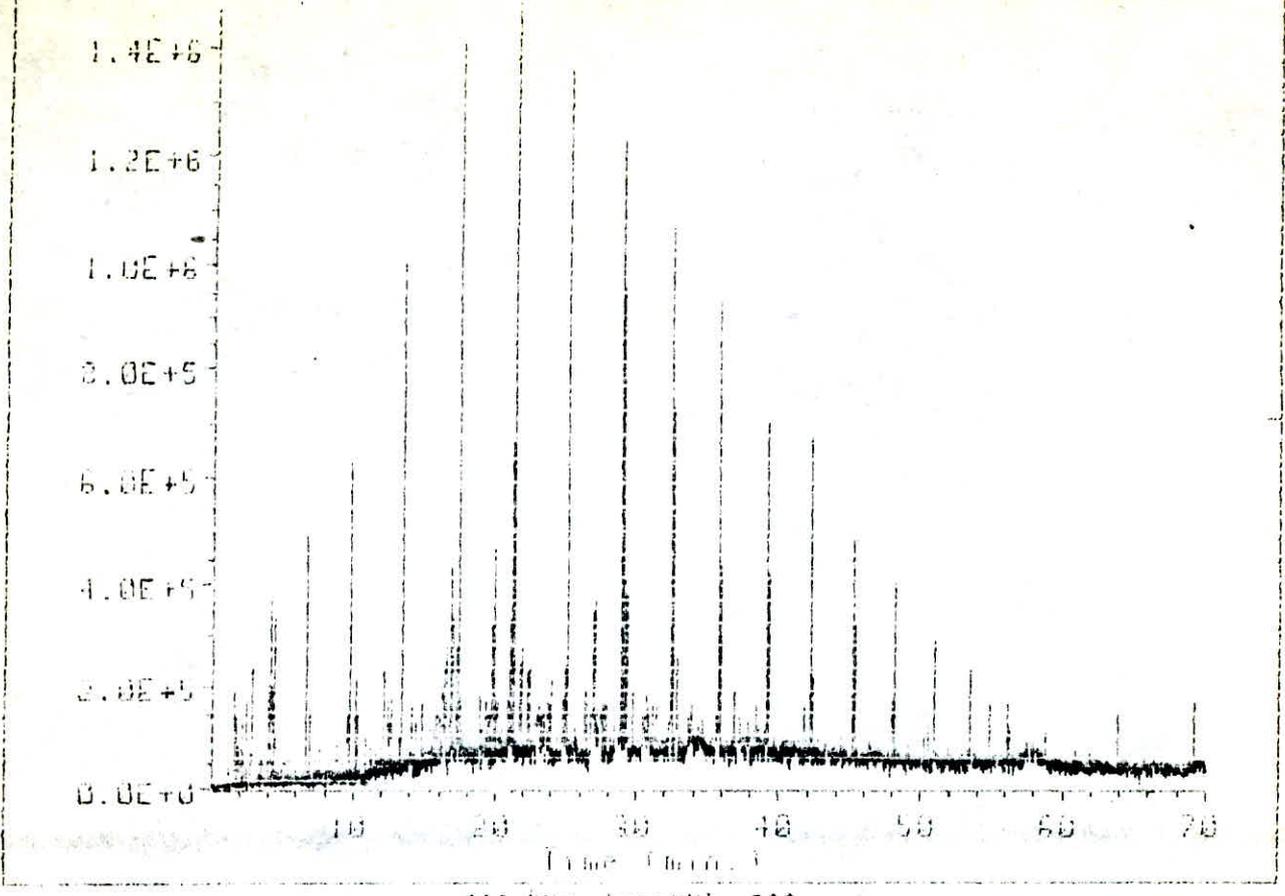
La conversion est:

$$\begin{aligned} \text{Conversion} &= Rd \text{ en ess/charge} + \% \text{gaz} \\ &= 56.5 + 16.32 = 72.8 \end{aligned}$$

$$\implies \text{Conversion}(\% \text{poids}) = 72.8$$

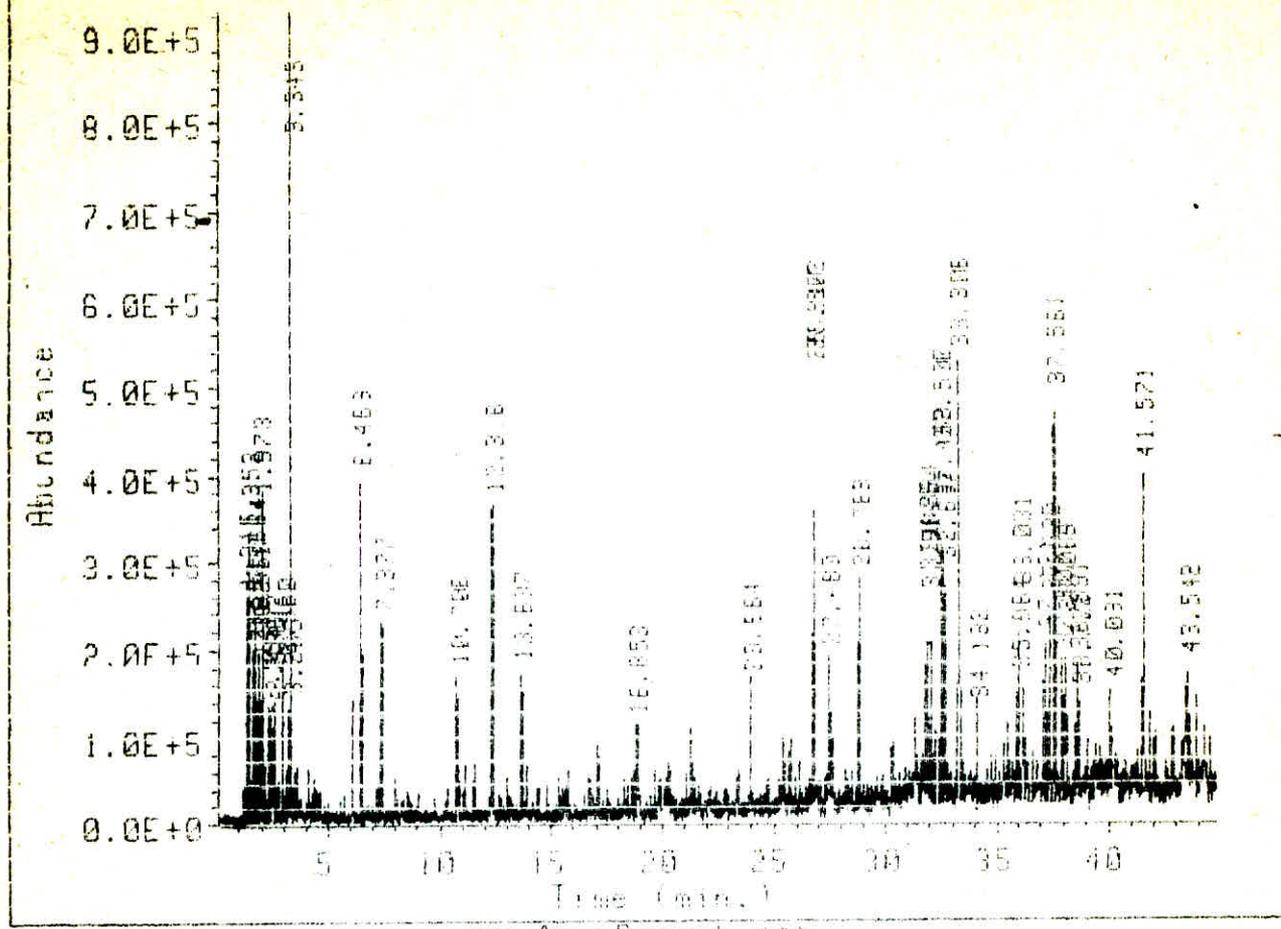
Resultats  
GC/MS

CHROMATOGRAMME D'UN GAS-OIL LEGER



\*\*\* fines present \*\*\*

Report by Signal



\*\*\* Area Percent \*\*\*

Report by Signal

Operator: AHMED ZAID

30 Apr 91 3:19 pm

Sample Info : GASOIL CRAQUE/CAT NO1 10/500/UHQ-2

Misc Info: OV101 IDEM

Integration File Name : DATA:G00P003.D

Bottle Number : 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
1.315	VH	1784278.3137	213529.17951	0.848	7.57
1.353	VH	3934098.2265	310337.64797	1.398	16.56
1.597	BV	2319468.9055	199929.57529	0.940	10.27
1.664	VV	3892297.3990	253093.06979	1.447	17.75
1.719	VV	2203436.7910	137295.59499	0.799	9.57
1.956	PV	3014903.5347	197036.28551	1.093	13.10
1.992	VV	1359591.8390	143193.35302	0.482	5.90
1.973	VV	6301014.1534	399433.50619	2.284	27.39
2.337	BV	2154434.6541	126290.31959	0.791	9.36
2.466	PV	1574523.2239	77112.985770	0.571	6.94
2.492	VV	1429524.4546	93633.130403	0.518	6.21
2.980	PV	2995895.4537	174519.15597	1.093	12.99
3.265	VV	2159593.9089	120493.25399	0.793	9.39
3.343	VV	15029367.751	98489.77175	5.449	65.70
5.469	VV	14955062.592	393084.27055	5.425	65.02
7.377	PV	5027598.0420	226036.86227	2.195	26.19
10.706	BV	4046511.8777	152483.05090	1.457	17.59
12.319	BV	11459907.537	349637.24201	4.154	49.79
13.537	VV	5141171.2295	160923.35694	1.564	22.34
19.853	PV	1797192.9255	93723.089951	0.851	7.91

