

12/85

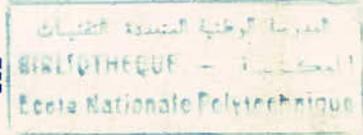
وزارة التعليم العالي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

T H E S E



présentée par : Mr. BELKACEM BENNIKOUS

INGENIEUR EN P ET I. A. P.

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN GENIE - CHIMIQUE

SUJET

**PREPARATION D'ARGILES ACIDES ET A
PILERS DE BONNE STABILITE THERMIQUE
APPLICATION AU CRAQUAGE CATALYTIQUE**

Soutenue le 30 Juin 1985 devant le jury composé de :

- Monsieur Saïd RAHAL : Professeur U.S.T.H.B. - Président*
Monsieur Semche Eddine CHITOUR : Professeur ENP - Rapporteur
Monsieur Ramdan BELABBES : Professeur ENP - Examineur
Madame Ratiba DERRICHE : chargée de cours ENP - Examinatrice
Monsieur Andrej TYCZKOWSKI Maitre de conférence - Examineur

وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

THESE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

présentée par : Mr. BELKACEM BENNIKOUS

INGENIEUR . E . N . P . ET . I . A . P .

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN GENIE - CHIMIQUE

SUJET

**PREPARATION D'ARGILES ACIDES ET A
PILIERS DE BONNE STABILITE THERMIQUE
APPLICATION AU CRAQUAGE CATALYTIQUE**

Soutenue le 30 Juin 1985 devant le jury composé de :

Monsieur Saïd RAHAL : Professeur U.S.T.H.B. - Président

Monsieur Semche Eddine CHITOUR : Professeur ENP - Rapporteur

Monsieur Ramdan BELABBES : Professeur ENP - Examineur

Madame Ratiba DERRICHE : chargée de cours ENP - Examinatrice

Monsieur Andrezj TYCZKOWSKI Maitre de conférence . Examineur

A MA FEMME, MES ENFANTS
MES PARENTS

à Nadir Lakhal
En fait à son
Belkacem Lakhal
Père

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
École Nationale Polytechnique

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse du Département Génie Chimique et au Laboratoire de Catalyse Organique de l'université de Poitiers.

Je prie Messieurs le Professeur S.E. CHITOUR de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils avisés qu'il m'a prodigués pour l'aide constante qu'il m'a apportée pendant ces années de recherche.

Je remercie Monsieur GUISELET pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués lors de mon passage dans son Laboratoire à Poitiers. Mes remerciements vont également à Monsieur RAHAL pour avoir bien voulu accepter de présider de Jury.

Je remercie vivement Monsieur R. BELABBES, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour cette étude et pour avoir bien voulu juger ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs GNEP, GERARD et LEMBERTON, Maîtres Assistants à l'Université de Poitiers, pour la formation à la recherche qu'il m'ont donnée par leur exemple et bien sûr pour leur amitié, sans oublier Madame DERRICHE et Monsieur TOYKOWSKY pour avoir accepté de participer à ce Jury.

Que tous mes collègues du Laboratoire et des Laboratoires voisins aussi bien à Poitiers qu'à Polytechnique trouvent ici l'expression de mes remerciements pour leur collaboration, leur confiance et leur amitié.

Dans toute l'Afrique du Nord, il est de tradition de nettoyer le cuir chevelu en utilisant une terre argileuse appelée "Ghassoul" (nettoyage) ou "Tfol" (boue sèche) ; ces mêmes terres argileuses additionnées de jus de citron permettent de confectionner des masques de peau ; prises en petites quantités, elles aident à lutter contre l'acidité gastrique. En mélangeant cette terre argileuse avec un savon mou local, on obtient une savonneuse très appréciée par la population. A l'école coranique on utilise une argile appelée "Saissal" pour peindre la planche des écritures sacrées.

Actuellement, l'utilisation des terres argileuses dans certains secteurs industriels n'est plus à démontrer : matériaux de construction, matériaux de céramique, industries des pétroles (boue de forage ...), industries des huiles, des élastomères, de la cellulose, pharmacie, chimie des eaux etc ...

Les applications aussi bien artisanales qu'industrielles dépendent de certaines propriétés particulières (plasticité, thixotropie, échange d'ions, sorption etc ...).

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à cette variété argileuse qu'est la bentonite de Maghnia et dont on rencontre, en Algérie, de nombreux gisements.

Les plus connus sont situés dans l'Oranie (Mostaganem et Maghnia), les Aurès (Biskra), la Kabylie (Bouira) et dans le M'zab.

Le ghassoul d'Algérie a fait l'objet en 1977 d'une étude géologique et chimique par D. CHALLAL-HESSAD en plus des travaux concernant la variété marocaine, conduits dans un souci d'identification. Les premières études effectuées en 1843 sont dues à DAHOUR (32). Il en déduisit qu'il s'agissait d'un silicate de magnésium de la famille des sépiolites. Successivement LACROIX (33), BARTHOUX (34) et DE LAPPARENT (35) ont conservé cette dénomination dans leur travaux.

L'apport de l'analyse radiocristallographique a permis à MILLOT en 1954 (36), un siècle plus tard, d'en donner un spectre caractéristique et de proposer pour ce type d'argile le nom de ghassoulite.

CAILLERE et HENIN (37), l'incluant dans une classification globale des montmorillonites magnésiennes en tenant compte de sa structure cristalline.

Enfin, en 1959, FAUST, ATTANEY et MILLOT (38) dans une nouvelle étude de la stévensite et des minéraux du même genre, ont précisé le comportement physico-chimique de quelques argiles dont la ghassoulite du Maroc.

IL nous a semblé intéressant d'effectuer une étude approfondie sur le comportement catalytique de cette argile sur des échantillons de différentes préparations, toutes basées sur l'argile brute, puisque nous n'avons pas procédé à la séparation de la fraction argileuse des substances minérales et organiques qui l'accompagnent, faute de méthodes et d'appareillages de séparation déjà mis au point (sélecteurs, séparateur à air, électrodialyse hydrocyclone etc ...).

Ce travail se situant à la frontière de la géologie et de la chimie (catalyse), il était nécessaire de rappeler dans une première partie quelques notions relatives à la nature et aux propriétés des argiles ainsi qu'aux réactions de transformation des alcanes.

La seconde partie a été consacrée aux différentes méthodes de préparation des échantillons de catalyseurs ainsi qu'à l'étude de leurs caractéristiques physico-chimiques (aire spécifique, porosité, isotherme d'adsorption, courbe B.E.T., spectres Rx et IR, composition) et de préciser selon une méthode mise au point au Laboratoire, Les propriétés acides (acide par le diméthyl 3,3, butène 1) de chacun des échantillons, l'acidité ayant un rôle capital dans l'opération de craquage.

La troisième partie enfin concerne l'étude des réactions de la transformation de l'iso-octane et du normal hexane sur les échantillons préparés.

L'ensemble de ces résultats nous a conduit à proposer une Direction de recherche qui permettrait d'approfondir la préparation et la mise au point de catalyseurs à base d'argiles acidifiés et/ou à piliers qui pourraient être employés comme catalyseurs dans les opérations de craquage et dont il faut déterminer au préalable les moyens à mettre en oeuvre pour l'obtention d'une bonne stabilité thermique.

PREMIERE PARTIE

NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES ARGILES ET
REACTIONS DE TRANSFORMATION DES ALCANES

NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES ARGILESI - 1. GENERALITES

Les roches argileuses sont formées de mélanges de minéraux argileux auxquels viennent s'associer des minéraux allogènes (quartz, feldspath, mica, minéraux lourds) ou anthigènes (anatase, sulfates).

On note toutefois une certaine ambiguïté dans la définition du terme argile.

Les céramistes nomment argiles des roches dont la propriété essentielle est la plasticité. Celle-ci est d'autant plus élevée que la finesse des grains est plus grande. Cette finesse confère aux argiles leurs propriétés colloïdales que nous développerons dans un paragraphe ultérieur.

Au point de vue chimique, les argiles sont des silicates d'aluminium contenant en outre le plus souvent des cations alcalins, alcalino-terreux et du fer.

Les progrès techniques des méthodes physiques d'analyse (analyse thermique et radio-cristallographie), l'intérêt porté à la structure des minéraux ont fait que l'on s'accorde actuellement à considérer les argiles comme des silicates de structure cristalline bidimensionnelle (phylliteux : en feuillets) ou monodimensionnelle (fibreuse), existant à l'état extrêmement divisé (les grains ont des dimensions inférieures à 2 μ , et ayant des propriétés colloïdales.

I - 2. CLASSIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX

Les critères de classification des minéraux argileux sont basés essentiellement sur des notions structurales.

La classification actuellement retenue est celle adoptée successivement par BRINDLEY (39), BROWN (40) CAILLÈRE et HENIN (41) et MILLOT (42).

Les silicates sont constitués d'un empilement généralement hexagonal compact d'oxygène faisant apparaître des sites tétraédriques dont le centre est occupé par Si et des sites octaédriques généralement occupés par Al ou Mg.

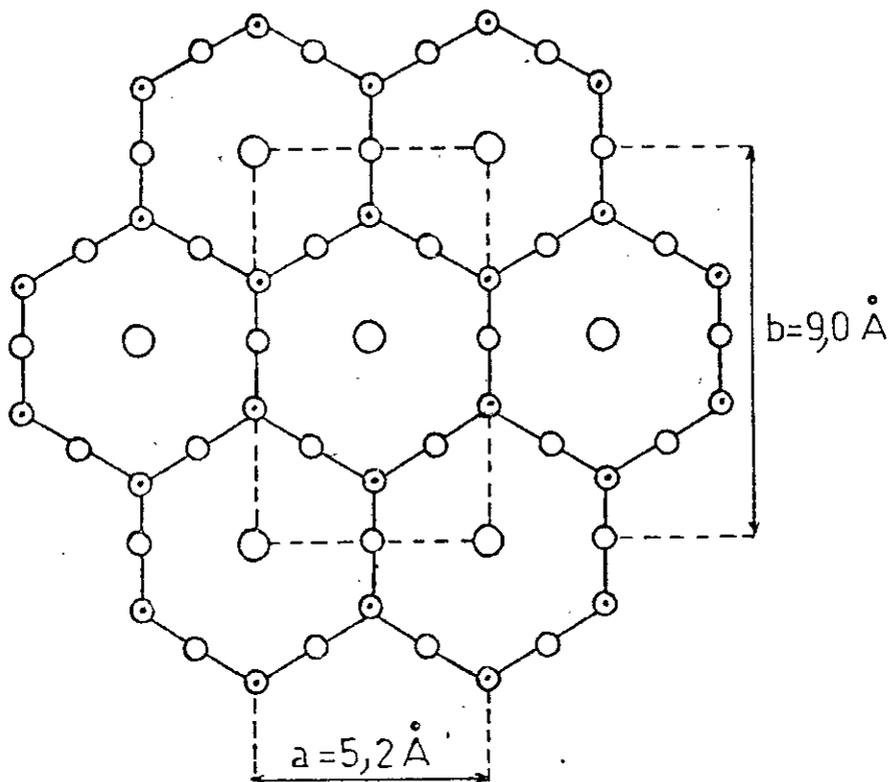
Dans le cas des minéraux argileux, les tétraédres sont reliés par trois atomes d'oxygène à trois tétraédres voisins formant ainsi des feuillets $(Si_2 O_5^{2-})$ CO_2 qui constituent un assemblage bidimensionnel (fig. 1).

Deux arrangements fondamentaux entrent dans la constitution des feuillets.

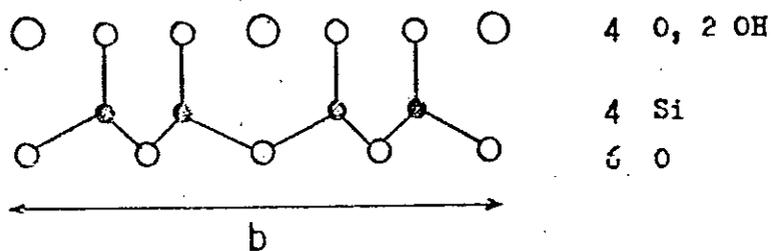
Le premier feuillet constitué de tétraédres $(SiO_4)^{4-}$ est désigné par "couche tétraédrique".

La projection sur le plan xoy de cette couche fait apparaître les motifs hexagonaux de l'empilement des oxygènes dont les centres sont occupés par des ions OH^- (quelque fois F) (fig. 1).

Le second feuillet ou couche octaédrique (fig. 2) est constitué d'octaédres formés par 2 ions O^{2-} et 4 ions. Leurs centres sont occupés par un métal trivalent (Al, ou Fe), divalent (Mg, Fe II, Zn ...) ou même monovalent (Li, ...).



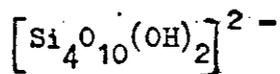
Projection sur le plan xoy .



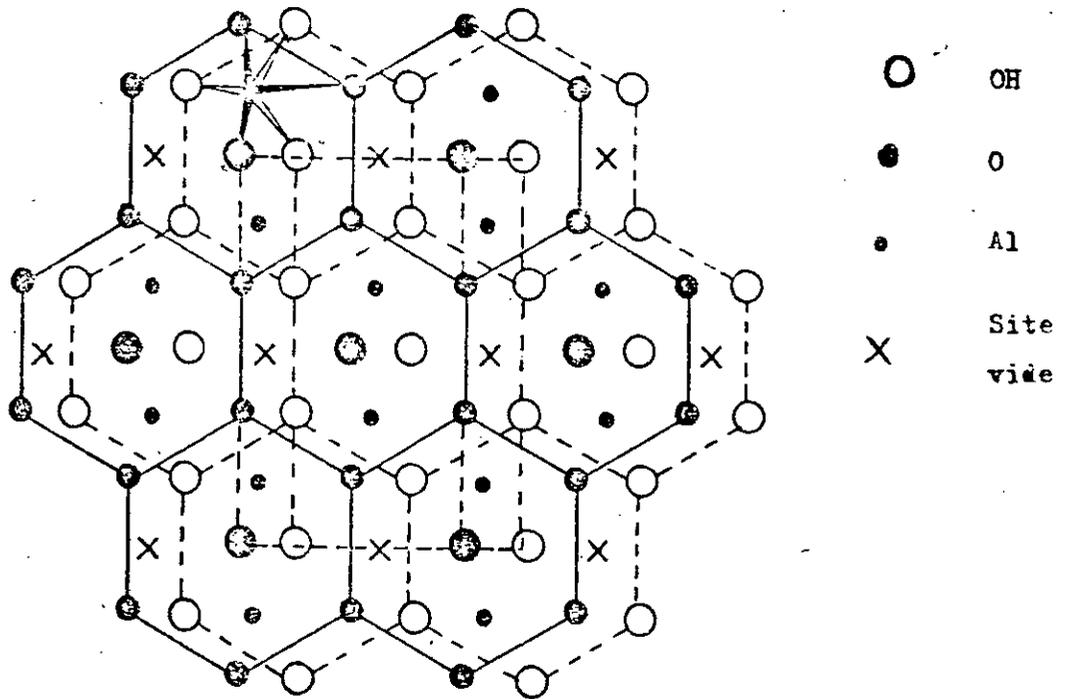
Projection sur le plan yoz .

● Si ○ Oxygène ○ OH⁻

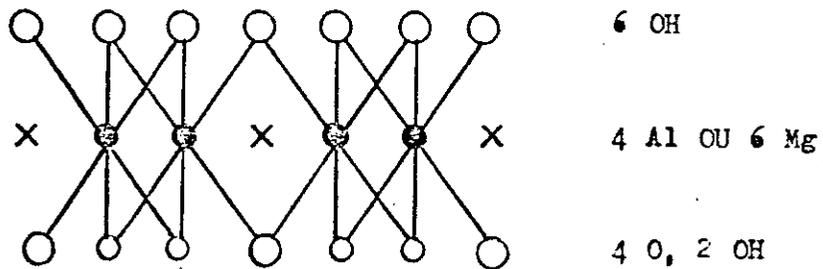
FIGURE I -REPRESENTATION DE LA COUCHE TETRAEDRIQUE



2



Projection sur le plan xy .



Projection sur le plan yz .

FIG. 2 - Représentation de la couche octaédrique



es phyllosilicates résulteraient de la mise en commun de couches octaédriques et tétraédriques qui ont en commun le plan $(4 O^{2-} + 2 OH^-)$.

es positions respectives de ces deux types de couches et leur nombre permettent de distinguer essentiellement trois grandes familles de minéraux phylliteux auxquels s'ajoutent les minéraux fibreux.

La figure 3 représente schématiquement les principaux minéraux phylliteux (39).

Dans une même famille les minéraux se distinguent par les substitutions pouvant avoir lieu. La principale d'entre elles met en oeuvre le magnésium et l'aluminium. Elle peut être schématisée ainsi :

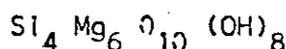
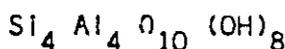
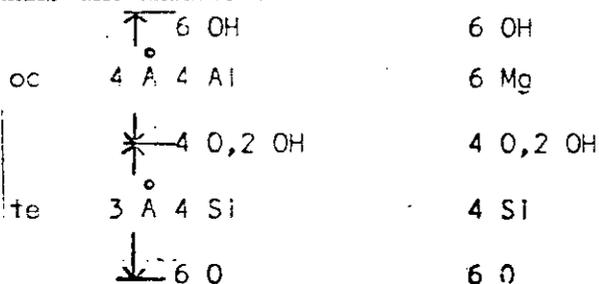


Les notions de dioctaédrie et de trioctaédrie introduites par STEVENS (43) ont conduit à une classification plus détaillée des minéraux phylliteux. On dira qu'un minéral est dioctaédrique si deux sites octaédriques sur trois sont occupés par $(Al^{3+}$ ou autre métal trivalent) ; il sera trioctaédrique si trois sites octaédriques sur trois sont occupés (Mg^{2+} ou métal divalent).

2.1. La famille des minéraux à 7 Å ou famille de la kaolinite

Chaque feuillet est constitué d'une couche de tétraédres et d'une couche d'octaédres

En adoptant une écriture verticale correspondant à l'axe z, nous aurons la disposition suivante dans une maille :

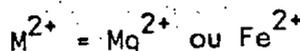
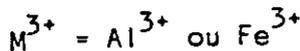
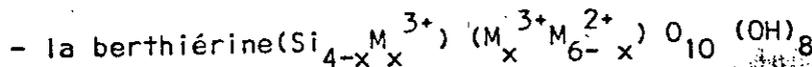
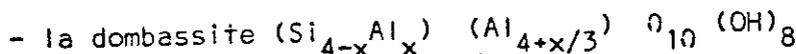


Kaolinite

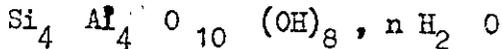
Serpentine

La kaolinite est dioctaédrique, les 2/3 des sites octaédriques sont occupés par l'aluminium, la serpentine est trioctaédrique. Tous les sites octaédriques sont occupés (6 Mg par maille)

Des substitutions pouvant avoir lieu dans les sites tétraédriques et octaédriques, plusieurs variétés d'espèces minérales peuvent exister dans cette famille :



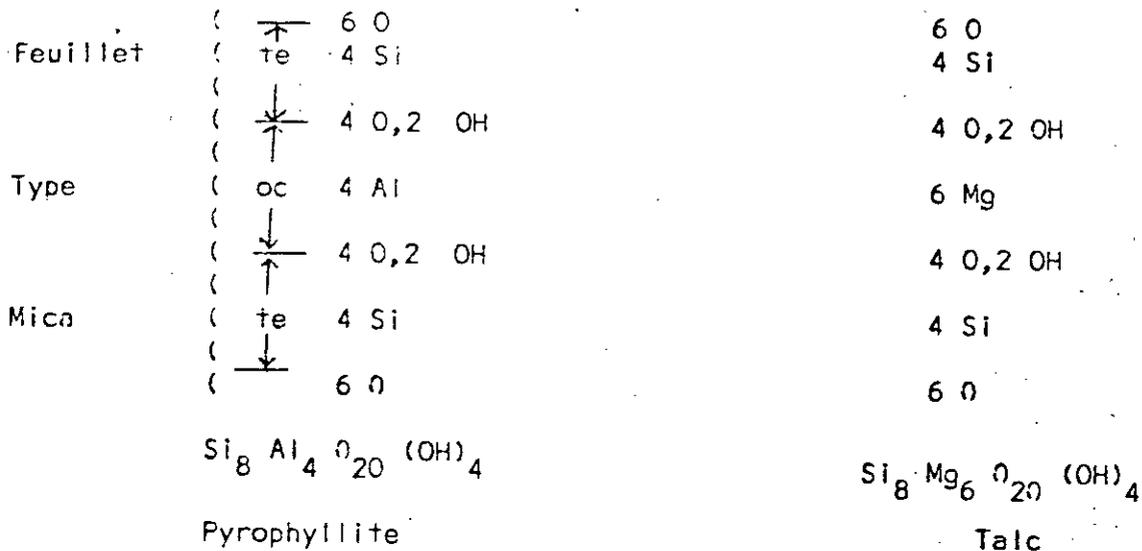
Signalons qu'il existe une variété hydratée de la kaolinite l'hallowysite qui a pour formule :



I.2.2. La famille des minéraux à 10 Å

Chacun de leurs feuillets est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (fig. 3.).

L'écriture verticale précédemment adoptée nous conduit à écrire :



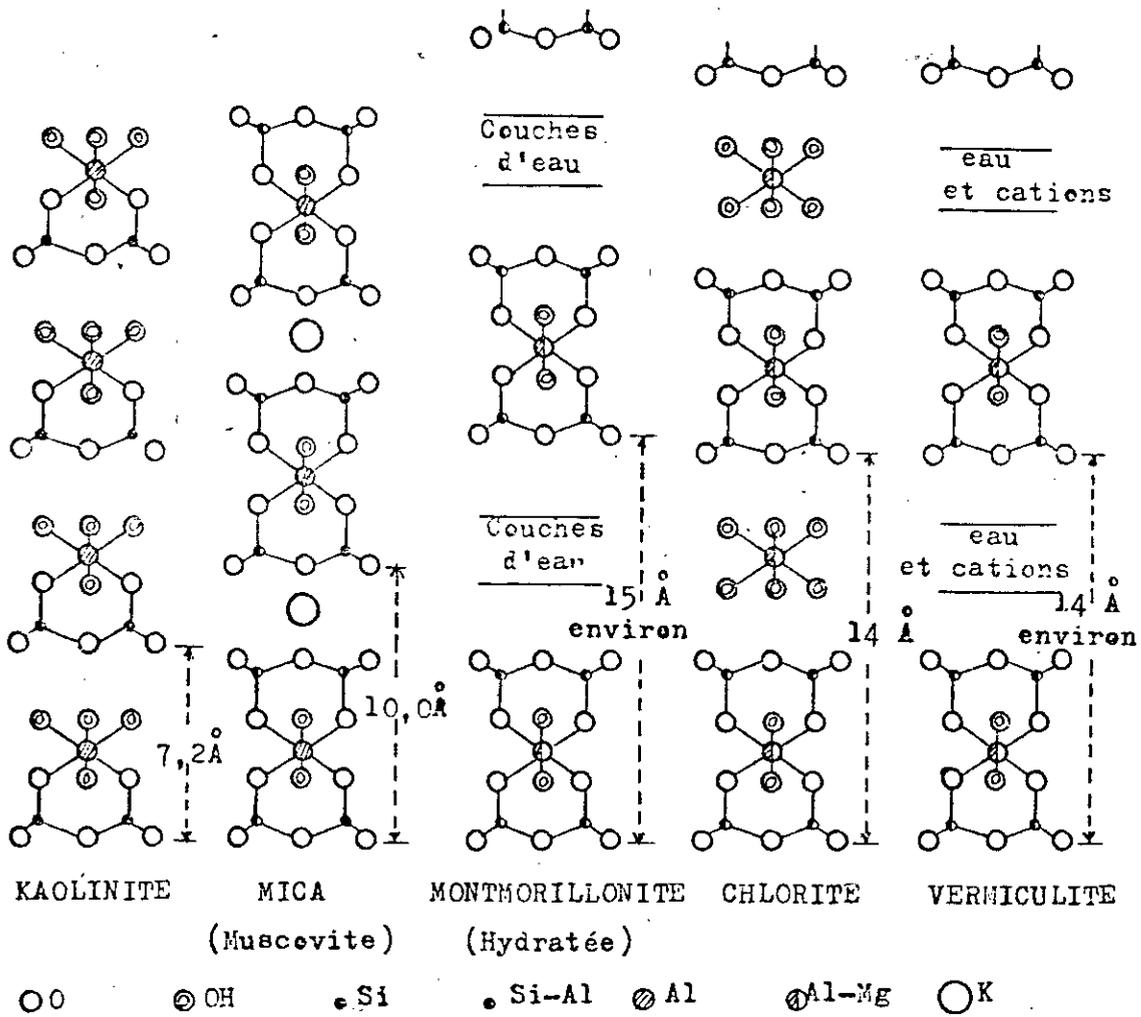
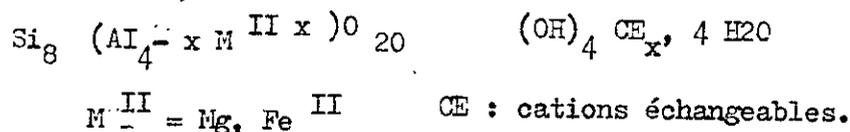


FIG. 3 - Représentation schématique de la structure des principaux minéraux phylliteux d'après BRINDLEY (39).

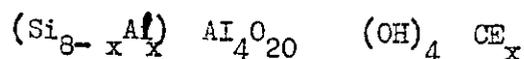
Les cations compensateurs peuvent être des cations échangeables. Les liaisons entre les feuillets devenant faibles par suite de l'augmentation de l'équidistance, les molécules d'eau qui accompagnent ces cations, peuvent également se glisser entre les feuillets ; leur nombre est fonction de la coordinence du cation échangeable. Les feuillets gonflent alors et l'on assiste à une augmentation de la distance interfoliaire de l'ordre de 5 Å chaque fois qu'une couche monomoléculaire d'eau est absorbée (46).

Parmi les minéraux appartenant à cette famille nous pouvons citer :

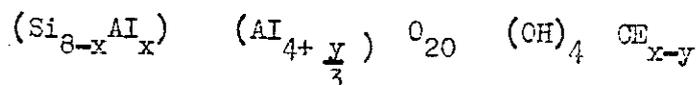
- La montmorillonite : dioctaédrique avec remplacement en site octaédrique :



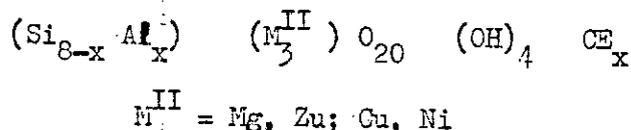
- La beidellite : dioctaédrique avec remplacement en couche tétraédrique :



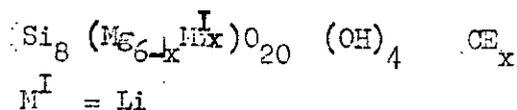
- La vermiculite dioctaédrique avec remplacement en couche tétraédrique :



- La saponite : trioctaédrique avec substitution en couche tétraédrique :

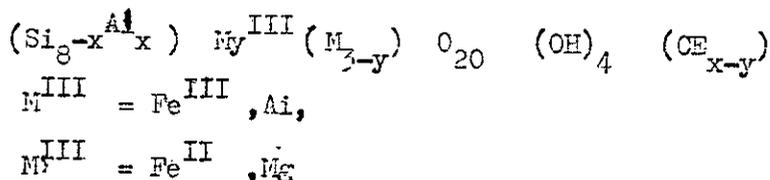


- La stévensité et l'hectorite : trioctaédriques sans remplacement tétraédrique



OH^- est souvent remplacé par F^- dans l'hectorite.

- La vermiculite trioctaédrique avec remplacement tétraédrique et octaédrique :



I - 2.3. La famille des minéraux à 14 Å ou famille des chlorites

Leur structure consiste en couches de type mica liées entre elles par des couches de type brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

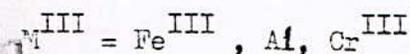
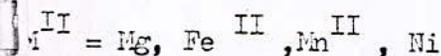
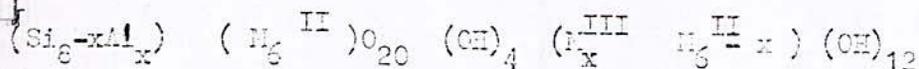
L'écriture verticale suivant l'axe z donne la succession suivante :

Feuillet	6 OH
Brucitique	(6 - 2x)Mg, 2xAl
	6 OH
Feuillet	6 OH
	(4-x) Si, x Al
Type	4 O, 2 OH
Mica	6 Mg
	4 O, 2 OH
	(4-x) Si, x Al
	6 O

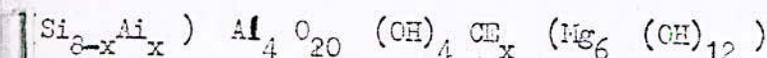
orsque ces minéraux présentent un déficit de charges, celui-ci est compensé par la présence es cations échangeables hydratés entre les deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites clantes.

n distinguera donc deux sous-groupes :

elui des chlorites vraies à équidistance stable :



elui des chlorites gonflantes ou pseudo-chlorites à équidistance variable :



2.4. Les minéraux argileux interstratifiés

Ils sont formés par la succession de feuillets de deux ou plusieurs types que nous avons vus précédemment. Trois variétés d'interstratification peuvent se rencontrer :

- Interstratification ordonnée ou régulière. Deux feuilles A et B se suivent selon une loi simple, par exemple AB AB AB ... ; exemple :
- La rectorite (pyrophyllite - vermiculite), la corensite (chlorite - chlorite gonflante) sont des minéraux interstratifiés réguliers.
- Interstratification irrégulière. Aucune loi ne régit l'alternance des feuillets qui sont interstratifiés au hasard,

Exemples :

- La bravaisite (illite- montmorillonite), l'anauxite (kaolinite - silice), l'hydrobiotite (vermiculite - biorite)...
- Interstratification avec ségrégation. Plusieurs paquets de feuillets alternent. Ceux-ci sont parfois eux-même interstratifiés. Ces minéraux sont de structure très complexe et de ce fait encore peu étudiés.

2.5. Les minéraux fibreux ou à couche discontinues

Ces minéraux sont intermédiaires entre les minéraux phylliteux (à feuillets) et les minéraux fibreux en chaînes. Parmi ceux-ci les amphiboles, silicates à chaînes doubles, sont constituées de deux chaînes de tétraédres mettant en commun trois de leurs sommets. Ils sont donc très proches des silicates en feuillets.

Les minéraux à couches discontinues sont constitués de deux couches tétraédriques reliées entre elles par une chaîne octaédrique de type brucitique. Pour assurer la continuité de la couche, les tétraédres Si O_4 sont inversés quand on passe d'un feuillet au suivant.

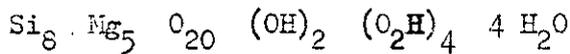
On distingue deux familles d'argiles fibreuses.

- la famille de la sépiolite dont l'équidistance principale (110) est de 12 \AA , de formule structurale :



Représentée sur la fig. 4 d'après NAGY et BRADLEY (44)

- la famille de l'attapulгите d'équidistance (110) = 10 \AA , de formule structurale :



Représentée sur la fig. 5 d'après BRADLEY (45)

I. 3. TRAITEMENTS DES ARGILES

La diversité des types structuraux des minéraux argileux entraîne de sérieuses difficultés quant à leur analyse et à leur identification.

L'identification se fait généralement par radiocristallographie. Mais l'interprétation des diagrammes dans ce cas est assez complexe du fait de la structure feuilletée ou fibreuse de ces minéraux.

Nous avons vu en effet que la présence en quantité quelconque d'eau accompagnant les cations échangeables entraîne une équidistance variable. La détermination des distances réticulaires des minéraux argileux nécessite la mise en oeuvre de traitements particuliers:

- traitement thermique : cuisson à $500 \text{ }^\circ\text{C}$
- adsorption de glycérol : glycérolage
- adsorption d'électrolytes : saturation.

Ces traitements provoquent le déplacement des raies de diffraction des minéraux phylliteux à équidistance variable, tandis que ceux à équidistance fixe ne sont pas modifiés.

Les feuillets de kaolinite par exemple sont solidement assemblés (liaisons de VAN DER WAALS). Les composés organiques (polyalcools) ainsi que les cations ne peuvent pas s'introduire entre ceux-ci.

La distance réticulaire d_{001} ne sera affectée ni par le glycérolage, ni par la saturation; par contre le traitement thermique à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ détruira la kaolinite.

Dans le cas des minéraux montmorillonitiques, les feuillets sont assemblés par des liaisons plus faibles, qui peuvent donc être facilement brisées.

De l'eau, des molécules organiques ou des cations peuvent s'introduire entre les feuillets et provoquer un écartement de ceux-ci.

Le traitement thermique fera passer la distance réticulaire principale à la valeur initiale 10 \AA car les molécules adsorbées s'élimineront.

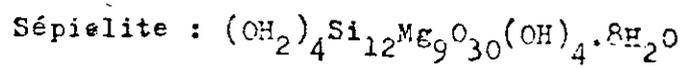
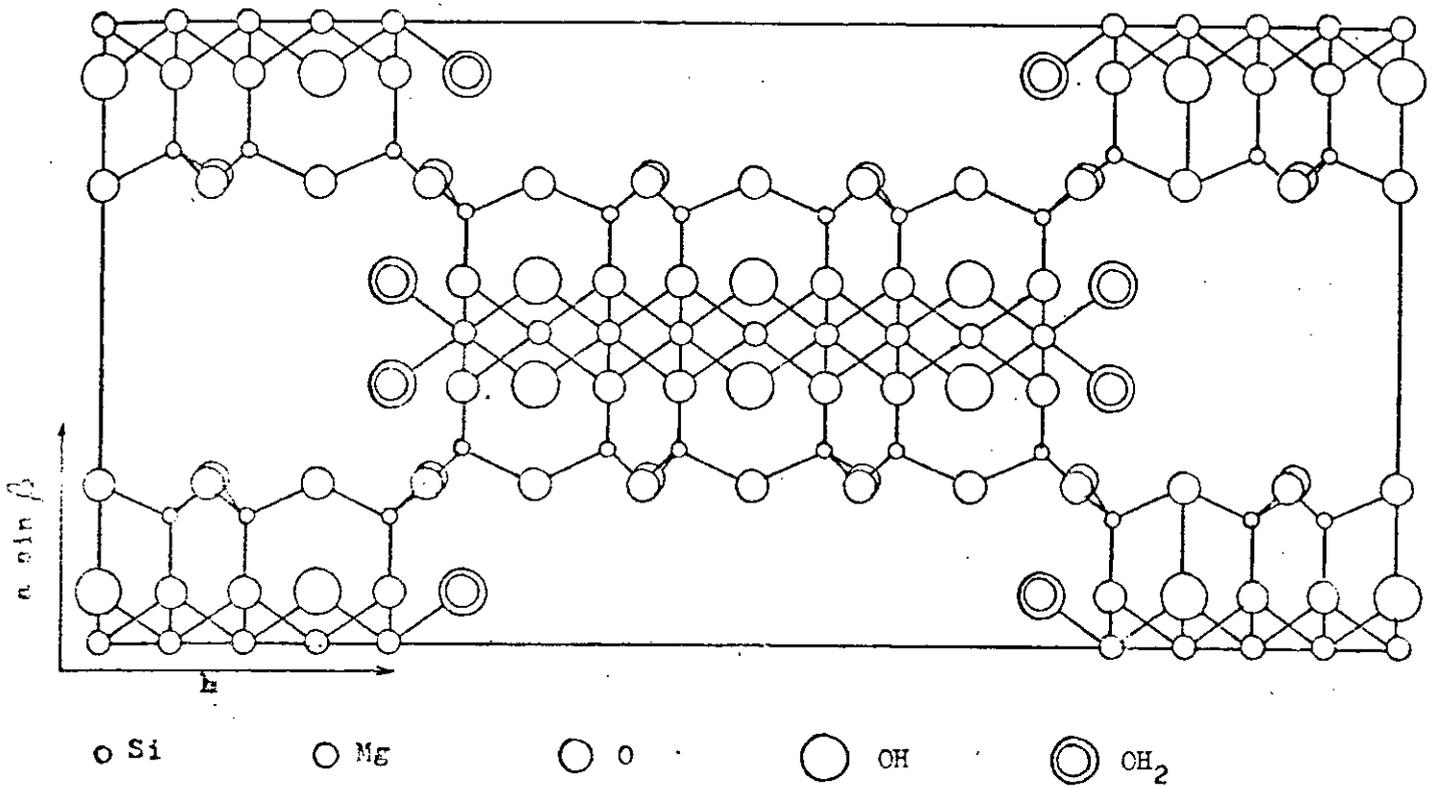


FIG. 4 - Représentation schématique de la sépielite

d'après NAGY et BRADLEY (44)

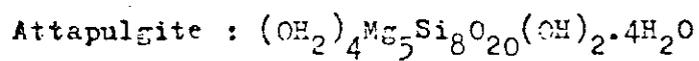
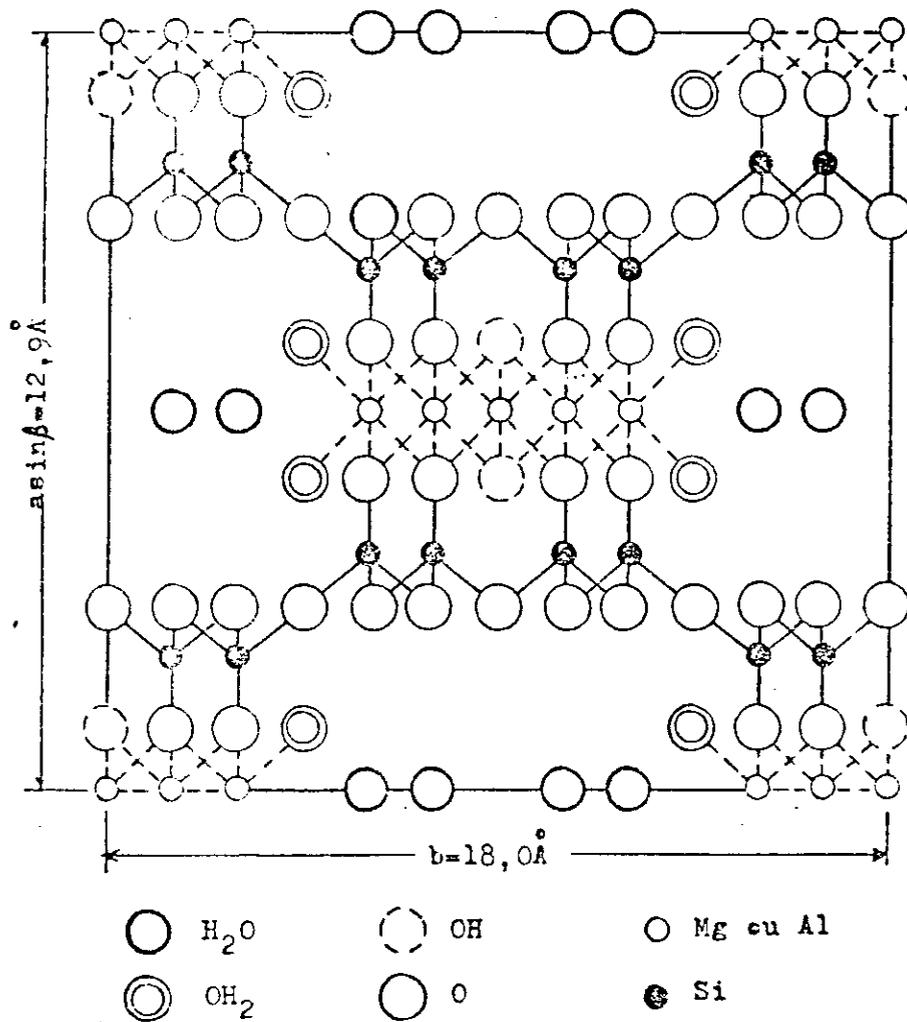


FIG. 5— Représentation schématique de la structure
de l'attapulgite d'après BRADLEY (45)

Quant aux interstratifiés qui sont formés par la superposition de feuillets de nature différente, leur comportement aux traitements cités précédemment sera la somme des effets produits par ces traitements sur les feuillets élémentaires.

I. 4. NATURE COLLOÏDALE DES MINÉRAUX ARGILEUX

Le terme colloïde vient du grec colla qui signifie colle. Les argiles humides ou en suspension aqueuse concentrée ont en effet un aspect gluant lié à leur plasticité.

L'observation à l'oeil nu ou au microscope optique des particules de certaines argiles humides, ne permet pas de distinguer leur structure cristalline. Ces particules se présentent plutôt sous forme d'agrégats de grains très petits que l'on appelle micelles pour les composés colloïdaux.

La nature colloïdale des particules argileuses est liée aux charges électriques négatives qu'elles présentent en suspension aqueuse à leur surface.

Par suite elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charge opposée se répartissant selon une double couche de manière à respecter l'électroneutralité du système.

Les ions positifs se rassemblent autour de la particule solide chargée négativement et se répartissent :

- en une couche fixe de faible épaisseur liée au solide
- en une couche diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage. La fig. 6 a représenté la distribution des ions dans la double couche suivant le modèle de GOBY-CHAPMANN modifié par STERN (46, 47, 48).

Les micelles sont alors assimilées à des macro-anions solvatés (fig. 6b).

Ces particules hydratées se déplaçant dans l'eau libre sont soumises à deux forces antagonistes : d'une part, elles se repoussent car chargées négativement, d'autre part elles subissent des forces d'attraction moléculaire (VAN DER WAALS), lorsqu'elles viennent à proximité immédiate l'une de l'autre sous l'effet du mouvement brownien.

Si lors du rapprochement des particules, les forces électrostatiques de répulsion sont supérieures aux forces d'attraction, il y a répulsion et la suspension est stable : l'argile est défloculée ou peptisée.

Dans le cas contraire, les particules s'attirent en formant des agrégats plus importants : il y a floculation.

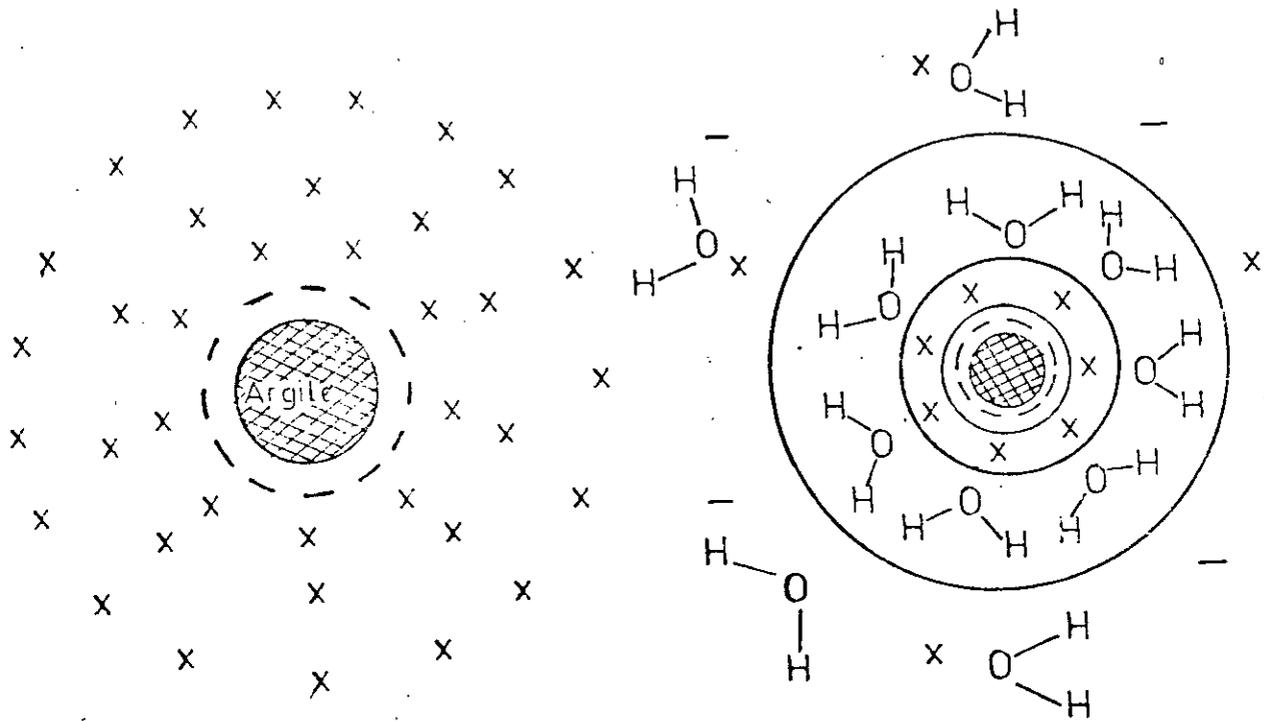
Les facteurs susceptibles d'influer sur la stabilité de la suspension sont :

- la charge des particules
- la nature de l'atmosphère ionique
- la constante diélectrique du liquide.

. L'origine de la charge superficielle des silicates est maintenant bien connue (46, 49).

Il est facile de la déduire de l'exemple du quartz et de l'alumine.

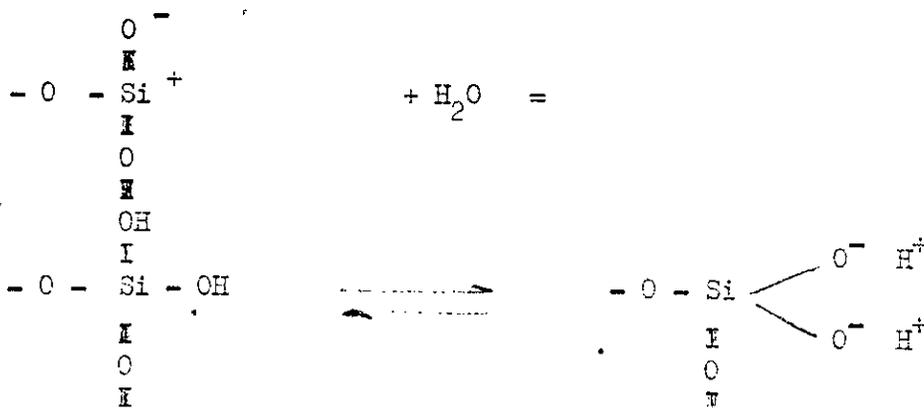
- pour le quartz colloïdal en suspension dans l'eau, il y a formation de groupes silanols pouvant se dissocier suivant les conditions de PH du milieu ainsi que l'indique le schéma suivant :



a- Représentation schématique
de la double couche .

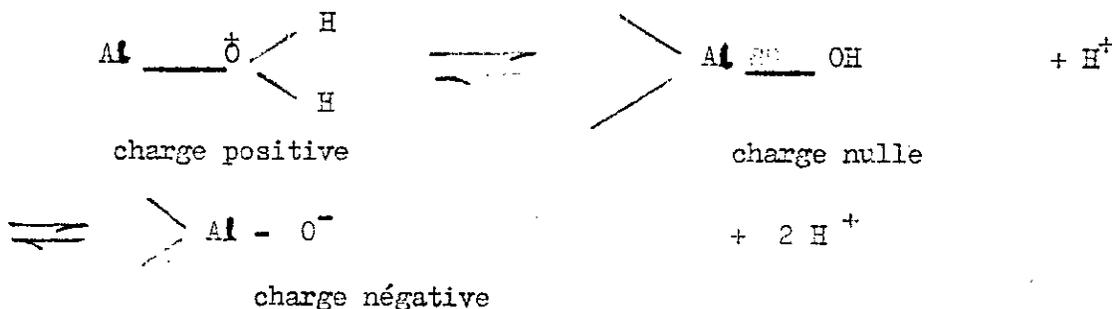
b- La micelle est assimilée à un
macro anion solvaté .

FIG.6 .

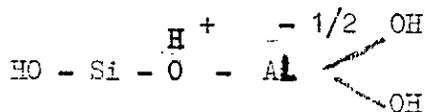


- pour la kaolinite les feuillets sont électriquement neutres. Le processus d'apparition de la charge provient de la dissociation des hydroxyles. Sur les faces 001 au niveau de la couche tétraédrique, apparaissent des groupes silanols dont le comportement en fonction du PH est identique à celui du quartz.

De plus, au niveau de la couche octaédrique les hydroxyles liés à l'aluminium du réseau ont un comportement analogue à celui des OH de l'alumine hydratée. Les charges négatives seraient d'autant plus importantes que le milieu est plus basique.



Cette représentation n'étant pas tout à fait satisfaisante, FRIPPIAT (50) a proposé une répartition basée sur des chaînons actifs du type :



Il existe ainsi sur la surface de la kaolinite des fonctions à caractère acide nettement différent :



En allant du plus acide vers le moins acide, fonctions dont la dissociation plus ou moins importante suivant les conditions de PH est responsable de la charge superficielle.

- dans le cas de la montmorillonite, la charge est également due à la dissociation des groupes hydroxyles de bordure ; ce phénomène intervenant pour 20 % dans la charge globale des particules (48, 49) qui est due essentiellement à des substitutions isomorphiques au niveau de la couche octaédrique provoquant un déficit de charge.

La suspension sera d'autant plus stable que les particules se repousseront davantage, donc que leur charge sera plus élevée.

. l'atmosphère ionique

Les cations formant la couche liée aux particules, et les ions composant la couche diffuse ont une influence sur la stabilité de la suspension argileuse.

En effet, à taille égale, plus la charge des cations est grande, plus ils sont fortement fixés à l'argile ; par suite, la charge des particules argileuses décroît.

Les forces d'attraction deviennent prépondérantes par rapport aux forces de répulsion, il y a alors floculation.

A charge égale, plus un ion est petit, et plus il est fixé, donc plus la suspension est stable.

. La constante diélectrique du milieu

L'ensemble particule - atmosphère ionique peut être assimilé à un condensateur pour lequel la formule de HELMHOLTZ est applicable :

$$\zeta = \frac{4 \pi e d}{\epsilon}$$

ζ = potentiel électrique pris à une distance d de la particule, appelé potentiel zéta.

e = charge électrique de la particule ;

d = épaisseur de la double couche diffuse ;

ϵ = constante diélectrique du liquide.

Les forces de répulsion entre les particules augmentant avec le potentiel , nous pouvons constater que les suspensions seront d'autant plus stables que la constante diélectrique du liquide sera plus faible.

Compte tenu, de la nature colloïdale des argiles et des facteurs influençant la stabilité de leurs suspensions, nous recherchons les conditions optimales permettant d'exploiter ces propriétés pour la séparation des minéraux argileux.

C H A P I T R E - II

REACTIONS DE TRANSFORMATION DES ALCANESI. 1. GENERALITES

La coupure et le réarrangement des alcanes sont deux réactions essentielles du raffinage (1). On retrouve en effet ces réactions dans de nombreux procédés importants : craquage, hydrocraquage, reformage, isomérisation des coupes légères, soit comme réactions principales, soit comme réactions secondaires.

Ces réactions sont catalysées par les acides et les métaux, utilisés seuls ou en mélange (catalyseurs bifonctionnels). Sur les catalyseurs bifonctionnels, un mécanisme faisant intervenir une succession d'étapes catalysées par les sites métalliques (déshydrogénation d'alcanes et hydrogénation d'oléfines) et par les sites acides (coupure et réarrangement d'oléfines) suffit souvent à rendre compte des activités observées. Cependant les réactions monofonctionnelles acide et métallique peuvent dans certains cas particuliers rester prépondérantes (2).

Les réactions de craquage et d'isomérisation sont toujours accompagnées d'une réaction secondaire : la formation de produits lourds non désorbables (coke). Cette réaction ne transforme généralement qu'une quantité négligeable de réactif mais, les produits formés sont souvent les principaux responsables de la désactivation des catalyseurs. Ce coke peut être formé par une réaction monofonctionnelle sur les centres métalliques ou sur les centres acides mais, également par catalyse bifonctionnelle.

I.2. Processus bifonctionnel d'isomérisation et de craquage des alcanes .

1. Schéma réactionnel

La figure n° 7 donne la succession des étapes de réaction et de transport impliquées dans l'isomérisation et le craquage d'un n-alcane nP par le mécanisme bifonctionnel classique (3).

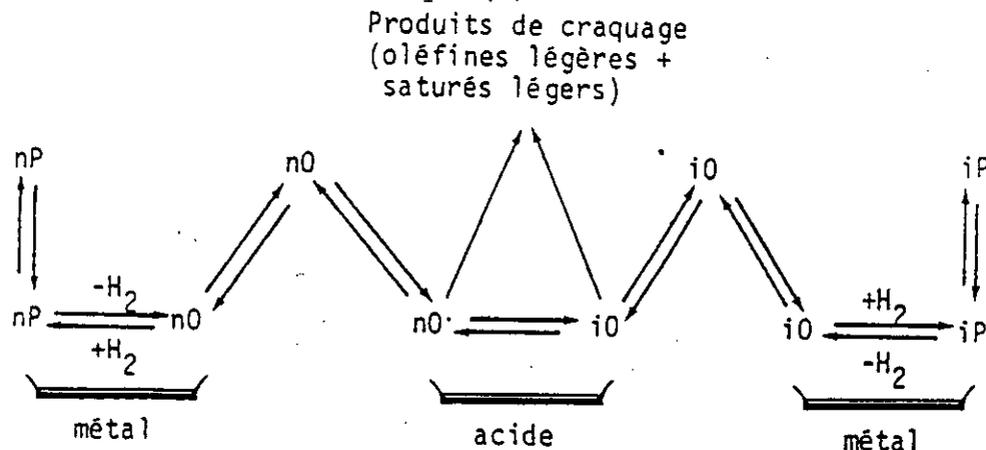


FIGURE 7 : Schéma réactionnel du craquage et de l'isomérisation sur catalyseur bifonctionnel.

Le n-alcane (nP) est d'abord transporté par diffusion gazeuse jusqu'au métal sur lequel il s'adsorbe et se transforme en n-oléfine (nO).

Après désorption cette oléfine (nO) est transportée en phase gaz jusqu'à l'acide sur lequel elle s'adsorbe et se transforme soit par isomérisation soit par craquage. Les produits de réaction sont alors désorbés ; les oléfines (iso-oléfines provenant de la réaction d'isomérisation et les oléfines légères provenant du craquage) sont transportées par diffusion gazeuse jusqu'au métal sur lequel elles s'hydrogènent. Il faut remarquer que dans les conditions opératoires usuelles, c'est à dire en présence d'hydrogène, la concentration en oléfines est généralement très faible (2).

2. Mécanisme des réactions métallique et acide dans le processus bifonctionnel. Le mécanisme d'HORIUTI-POLAYI est généralement invoqué pour rendre compte de l'hydrogénation des oléfines et la déshydrogénation des alcanes (4). La fragmentation et l'isomérisation des oléfines sur les centre acides font intervenir des carbocations adsorbés formés par réaction de l'oléfine sur un site de Brönsted (figure n° 8).

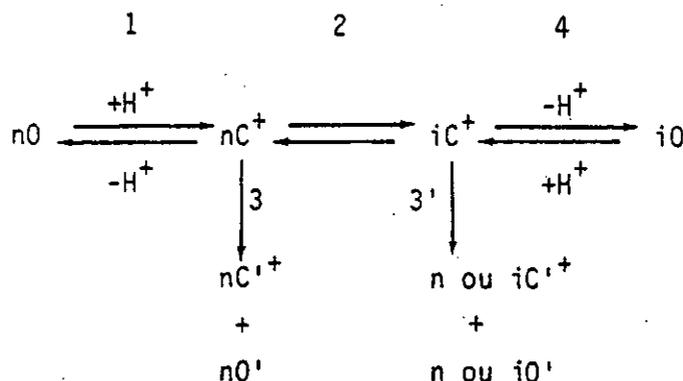


FIGURE 8 : Mécanisme acide d'isomérisation et de craquage des oléfines.

On considère généralement les étapes de formation et de désorption des carbocations comme très rapides devant leur réarrangement ou leur fragmentation.

Un mécanisme de réarrangement des carbocations par sauts d'alkyle rend compte de nombreux faits expérimentaux :

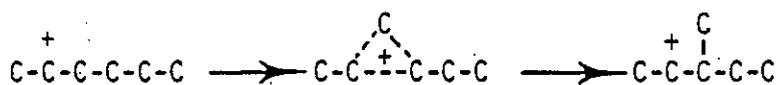


Toutefois, il a été démontré par marquage du carbone 13 que ce mécanisme de réarrangement par saut d'alkyle ne permettait pas d'expliquer les réarrangements de carbocations avec diminution ou augmentation de la longueur de la chaîne carbonée (5).

Exemple :

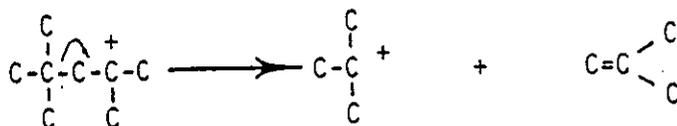


Il y a dans ce cas, intervention d'un intermédiaire supplémentaire (cyclopropane protoné) qui permet d'éviter le passage par un carbocation primaire trop instable.

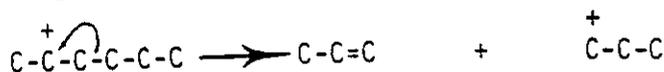


Des intermédiaires cyclohéxaniques formés par dimérisation de molécules d'oléfinés ont également été proposés dans le cas de catalyseurs zéolithiques (6). La formation de ces intermédiaires dimères serait due à la très forte concentration des espèces adsorbées sur zéolithes (7).

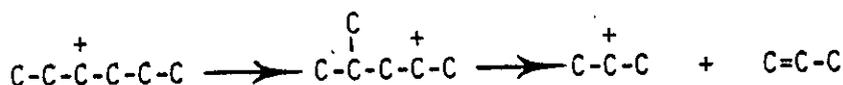
La fragmentation d'un carbocation conduit par rupture en b de la charge à une oléfine et à un carbocation plus petit :



La fragmentation d'un carbocation linéaire conduit à un carbocation linéaire conduit à un carbocation primaire,



Elle est donc très lente et ne va pratiquement pas se produire ; son existence est d'ailleurs encore controversée ; très généralement on admet que le carbocation linéaire subit une isomérisation squelettale et que c'est le carbocation à squelette branché qui se craque.



- Les sites acides craquants sont différents des sites acides isomérisants ;
- Les sites actifs sont identiques pour les deux réactions mais les étapes limitantes sur le métal différent : déshydrogénation du n-alcane pour le craquage, hydrogénation des isooléfines pour l'isomérisation.

I. 3. Processus monofonctionnels d'isomérisation et de craquage des alcanes.

1. Réactions sur les métaux.

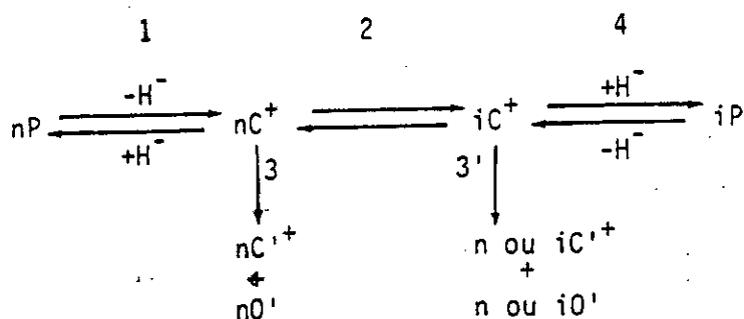
Deux mécanismes ont été proposés pour rendre compte de l'isomérisation des alcanes sur les métaux et notamment sur le platine (13) : le mécanisme par déplacement de liaisons et le mécanisme cyclique qui fait appel à des intermédiaires adsorbés cyclopentaniques. Le premier est privilégié sur les gros cristallites de platine tandis que le second se produit préférentiellement sur les petits cristallites de platine. Sur les catalyseurs bifonctionnels, l'importance de ces modes d'isomérisation n'est significative que si le support présente une acidité très faible (2).

La sélectivité de coupure d'un alcane sur un métal (hydrogénolyse) est différente et celle observée sur les catalyseurs acides et bifonctionnels : l'hydrogénolyse produit du méthane et de l'éthane au contraire des réactions de craquage sur les catalyseurs acides et bifonctionnels. Des intermédiaires réactionnels allant du radical alkyle à des espèces très déshydrogénées ont été proposés pour cette réaction (14).

2. Réactions sur les catalyseurs acides.

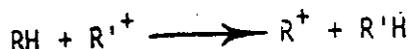
Le craquage et l'isomérisation des alcanes sur les catalyseurs acides font, comme les réactions bifonctionnelles, intervenir des intermédiaires carbocationiques (figure n° 9).

FIGURE 9 : Mécanisme acide d'isomérisation et de craquage des alcanes.



La seule différence entre la catalyse acide et la catalyse bifonctionnelle réside dans le mode de formation du carbocation :

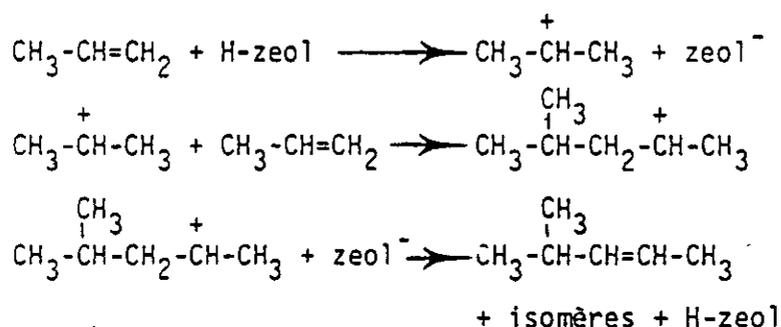
En catalyse acide, le carbocation est formé soit directement à partir de l'alcane sur un site de Brønsted ou sur un site de Lewis du catalyseur, soit, plus probablement, par transfert d'un ion hydrure de l'alcane à un carbocation existant (réaction en chaîne) :



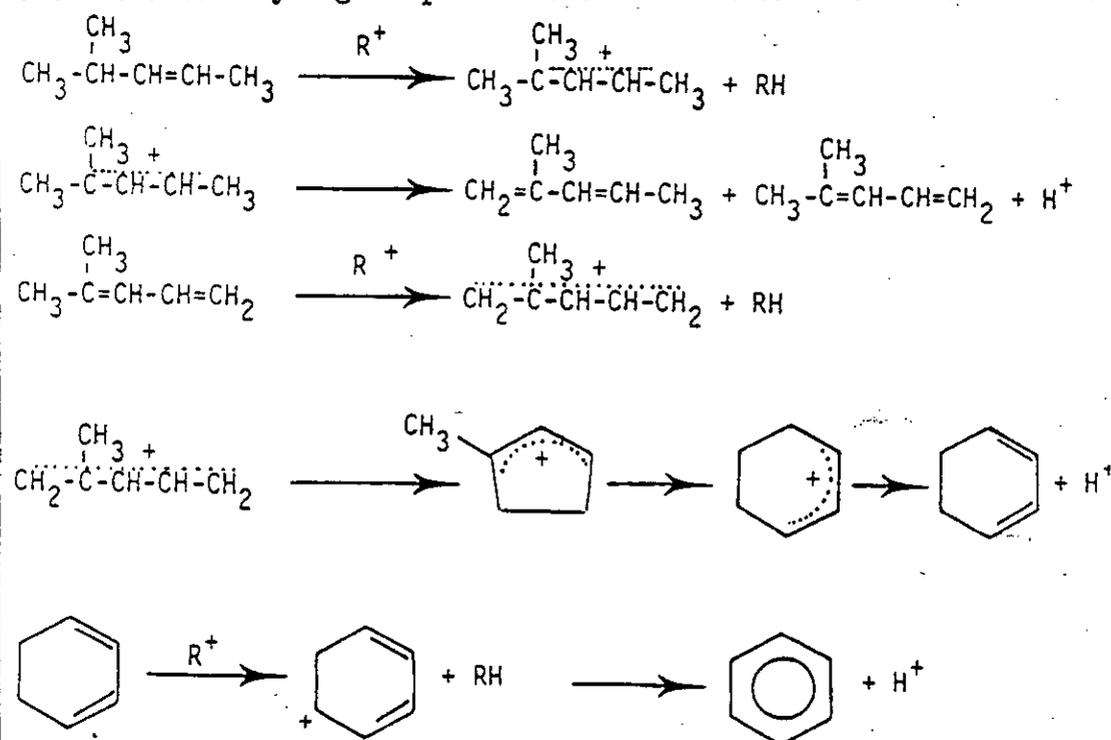
L'étape lente des réactions d'isomérisation et de craquage est très généralement la formation des carbocations ou leur désorption.

I. 4. Formation de coke au cours des transformations des alcanes

La formation de produits carbonés lourds (coke) responsables de la désactivation des catalyseurs résulte de transformations secondaires d'espèces déshydrogénées. Ce coke peut se former par un mécanisme purement métallique sur les sites hydrogénants ou encore faire intervenir la transformation de composés oléfiniques sur les sites acides. La nature du coke est mal définie et dépend naturellement des catalyseurs et des charges employées ; Il comporte notamment des composés polyaromatiques. La formation de ces composés à partir d'oléfines nécessite de nombreuses étapes : Cyclisation, transfert d'hydrogène, alkylation, qui sont catalysées par les sites acides. A titre d'exemple, nous donnons une séquence de réactions rendant compte de la transformation du propène en benzène (7). La première étape se produit par l'intermédiaire d'un ion carbonium et conduit essentiellement à des produits branchés.



Dans la seconde étape, les oléfines ou les ions carboniums résultant de la condensation des oléfines légères se transforment à leur tour en hydrocarbures aromatiques (15, 16, 17) par un mécanisme (7) faisant intervenir en plus de la cyclisation une suite de transferts d'hydrogène qui aboutit à la formation simultanée d'alcane.



Les aromatiques formés peuvent être alkylés par les oléfines et conduire après cyclisation et deshydrogénation à des hydrocarbures polyaromatiques.

DEUXIEME PARTIE

LES MODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS ET
LEURS CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

CHAPITRE - I.

LES MODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

- I - 1. ACRIFICATION DES BENTONITES ALGERIENNES
 (5 ECHANTILLONS)

- I - 2. ACIDIFICATION
 (1 ECHANTILLON)

- I - 3. BENTONITES A PILLERS
 (2 ECHANTILLONS).

I. 1. ACTIVATION DES BENTONITES

A l'état brut, la bentonite ne présente aucun intérêt pour son utilisation comme catalyseur. Pour améliorer sa capacité adsorptionnelle, il faut lui faire subir un traitement thermique ou chimique.

Le choix du traitement est essentiellement fonction du but de son utilisation, par exemple, pour une décoloration des huiles claires, un traitement thermique peut suffire, alors qu'une décoloration des huiles sombres nécessiterait une activation plus sérieuse, en particulier une activation chimique.

Au cours de notre travail, nous avons fait subir aux argiles progressivement, deux sortes de traitement :

- un traitement thermique (pour les échantillons n° 3, 4 et 5.
- un traitement chimique par attaque à l'acide H_2SO_4 pour le n° 1 et HCL n° 2

I.1.1. L'ACTIVATION THERMIQUE

Nous avons tout d'abord fait subir, aux échantillons une activation thermique à des températures variant de 400 à 600 °C. Le temps de chauffe a été fixé à sept heures.

ECHANTILLON	N° 3	N° 4	N° 5
TEMPERATURE	400	500	650

Les températures optimales de l'activité thermique de nos argiles sont situées entre 400 et 600 °C pour le crackage catalytique - (500 °C).

Ces températures dépendent aussi bien des différents échantillons de bentonites que du type de CRACKING.

Le changement du pouvoir adsorbant en fonction de la température peut s'expliquer par le caractère des liaisons de l'eau évaporée qui pourrait être liée par des forces physiques (eau d'adsorption) ou par des forces de liaisons chimiques (eau de constitution).

Il convient de rappeler que l'élimination de l'eau d'adsorption est presque complète à 250 °C, tandis que le départ de l'eau de constitution a lieu entre 470 et 760 °C.

Pour expliquer l'activabilité thermique des bentonités, plusieurs hypothèses ont été avancées.

Certains auteurs pensent que le changement de pouvoir adsorbant des bentonités activées thermiquement est dû à la libération des surfaces actives, occupées par l'eau d'adsorption. D'autres croient que l'amélioration de la capacité d'adsorption des bentonités activées par chauffage, est le résultat de la formation des acides argiliques sur la surface des mailles montmorillonitiques.

I.1.2. L'ACTIVATION CHIMIQUE

A cours de cette étude nous avons utilisé comme agent d'activation les acides H_2SO_4 , HCL.

A/ - L'ACTIVATION A L'ACIDE SULFURIQUE

Au cours de cette étape, l'activation des échantillons n° 1 et n° 2 a été réalisée dans les conditions suivantes :

- . Agent d'activation : H_2SO_4
- . Température d'activation : 98 °C
- . Durée d'activation : 5 h
- . Concentration de l'acide : 10 % (en masse)
- . Rapport acide pur : terre sèche : 50 %

La fig. 10 représente le schéma de l'installation où nous avons réalisé l'activation de nos échantillons.

Le chauffage est assuré par un bain marie placé sur une plaque chauffante.

L'agitation est réalisée au moyen d'un barreau magnétique.

Mode Opérateur

Dans un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant, on introduit 30g de bentonite broyée et séchée à 105 °C et 144 ml d'acide sulfurique à 10 % (en masse) calculée à 50 % d'acide pur par rapport à la masse de terre séchée.

B/ - L'ACTIVATION A L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Agent d'activation : HCL

- . Température d'activation : 98 °C
- . Durée d'activation : 6 h
- . Concentration de l'acide : 5 % (en masse)
- . Rapport acide pure à terre sèche R = 50 %
- . Sur la base de 100 g de bentonite (R = 0,5), il faut 50 g d'HCL.

I. 2. ACIDIFICATION :

L'acide utilisé est HCL concentré commercial 12N, le PH = 1 et l'échantillon n° 1 utilisé est acidifié ; il est dénommé n° 6.

1. On prend 45g d'argile dans 900 CC d'eau pour obtenir une suspension homogène, laisser tomber la bentonite en poudre a petites doses et agiter énergiquement.
2. Préparer le même volume soit 900 CC d'HCL a PH = 1 et les mélanger à la suspension de bentonite.
3. Chauffer ce mélange pendant une demi-heure.
4. Laisser refroidir le mélange obtenu et le laver plusieurs fois a l'eau distillée jusqu'à obtention d'un PH = 4 environ.

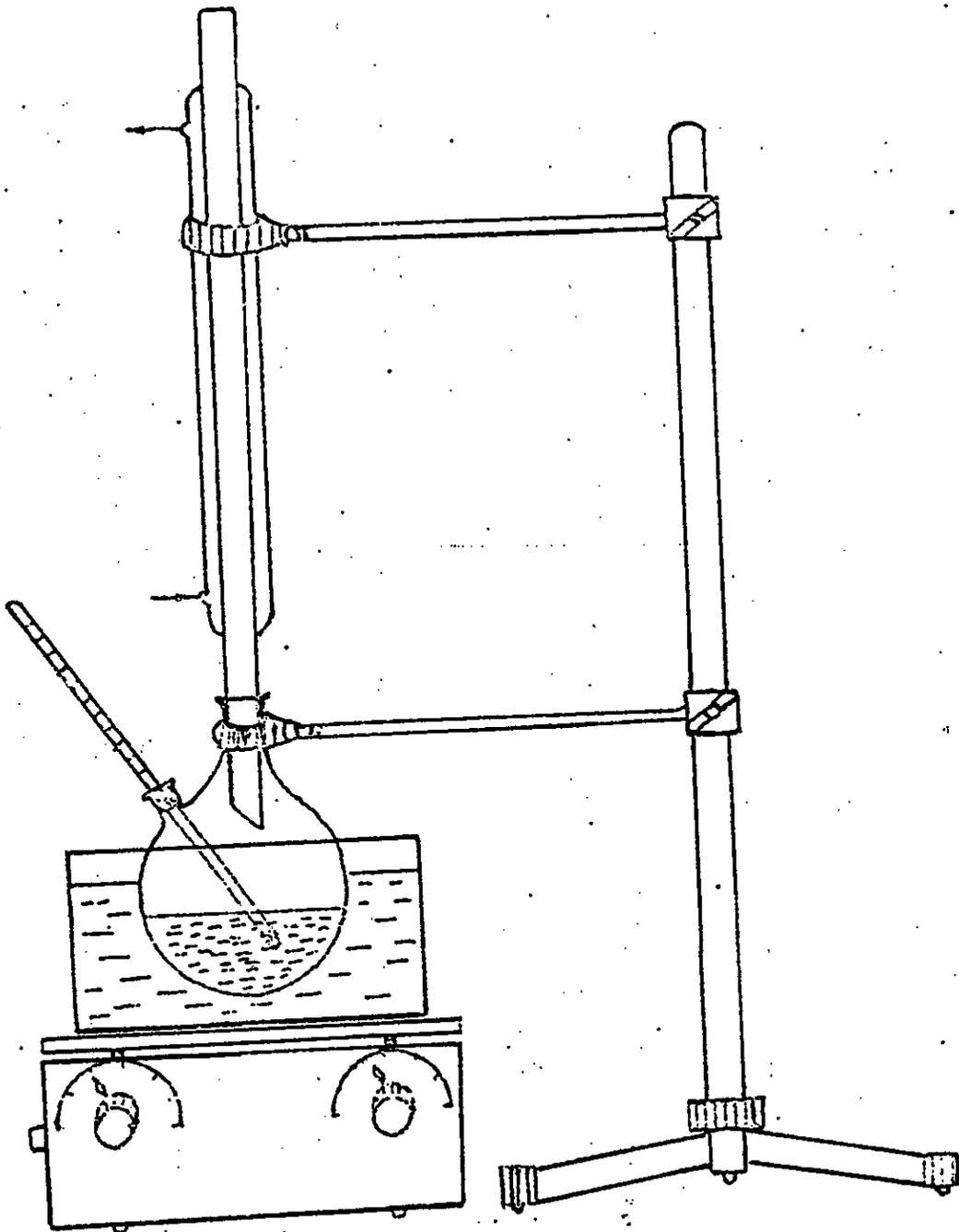


FIGURE 10 : Montage employé pour l'activation acide.

I. 3. PREPARATION DES ECHANTILLONS A PARTIR D'ARGILES

COLONNAIRES STRATIFIES (abréviation anglaise PILC) (ou argiles à piliers)

I.3.1. GENERALITES

La stratification des smectites avec molécules organiques polaires est établie depuis longtemps et bien documentée ; les propriétés de sorption de ces matériaux ont été récemment revues par Barrer(51). Lors de l'échauffement à des températures même modérées, on a décomposition ou désorption des molécules interlamellaires et affaissement des espaces intercouches. D'autres méthodes de stratifications, particulièrement celles développées par les experts agronomes (52), ont permis d'obtenir des intercouches remplies ayant très peu d'espace libre et possédant des propriétés et des structures similaires à celles des minéraux chloritoides(53). Plus récemment, la stratification avec de larges et complexes molécules organométalliques a soulevé un grand intérêt dans le domaine de la catalyse (54). Plusieurs méthodes d'échange d'ion d'aluminium en smectites ont été récemment revues et rapportées (55) et, dans quelques cas, des solides à surface spécifique élevée ont été synthétisés (56).

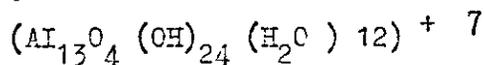
Il s'agit de préparer des smectites stratifiées ayant de larges espaces intercouches qui gardent leur intégrité jusqu'aux températures de décomposition de la couche argileuse elle-même. De tels matériaux sont essentiellement des jâmis moléculaires bidimensionnels ayant une dimension poreuse fixe entre 8 et 9 Å, l'espace intercouche étant fixé par le diamètre du polymère déshydraté.

Si les matériaux PILC peuvent être préparés tout en conservant une volatilité et une stabilité thermique suffisantes pour résister aux conditions de réaction et de régénération lors des processus catalytiques ou sorbants, ils auront alors des propriétés similaires aux zéolithes. Cependant, à l'inverse des zéolithes, leurs dimensions poreuses dans les plans a-b peuvent être modifiées et contrôlées en changeant le montant des espèces "colonnaires" intercalées entre les couches. Ceci peut être obtenu en modifiant le niveau d'échange dans un type d'argile particulier, en utilisant des argiles ayant des capacités d'échange différentes, ou en modifiant le degré d'hydrolyse des espèces intercalées.

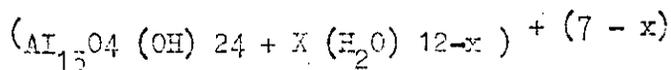
I.3.2. MODE DE PREPARATION DES PILC :

On dispose de différentes méthodes commerciales permettant de rendre le polymère d'aluminium utilisable pour la stratification des argiles ; plusieurs d'entre elles ont recours au vieillissement à haute température de solutions diluées d'acide chlorhydrique ou de chlorure d'aluminium contenant un excès d'aluminium à un pH = 4 (57). Des méthodes alternatives consistent à traiter thermiquement de l' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (58) ou à ajouter de l'hydroxycarbonate d'aluminium à une solution d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (59) à ébullition. Le matériau le plus pratique est le chlorhydroxyde d'aluminium commercial ("Chlorhydrol", Reheis Chemical Company) et ce matériau a été utilisé dans les préparations décrites dans cet article. Les conditions de préparation importantes sont le maintien d'un rapport OH/Al inférieur à env. 2,5, la présence d'un anion d'un acide fort (Cl^- , NO_3^-) et le vieillissement à une température supérieure à env. 60° C.

La structure des polymères d'aluminium en solution fait le sujet de quelques débats (60, 61, 62). Johansson (63) proposa pour le chlorhydrol une structure comprenant un seul ion d'aluminium tétraèdre entouré de 12 ions d'aluminium octaédres et possédant la formule générale :



Le travail de préparation montre que, lorsque le pH de la solution de chlorhydrol est augmenté de 2 à 6, celle-ci semble être hydrolysée progressivement en une solution moins chargée du type :



De telles molécules ont un diamètre d'environ 9 Å et la persistance d'une intercouche observée d'environ 9 Å dans les matériaux PILC semble confirmer cette structure. Des polymères d'aluminium similaires ont été rapportés dans la structure de zunyète (64) et l'ion d'acides silicotungstique ($\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$) a une même symétrie (65). On s'attend à ce que l'échange de ces larges cations polymériques vers l'argile donnera de larges espaces de base et de grands volumes libres internes lors de la déshydratation, ainsi que le montre la figure 12.

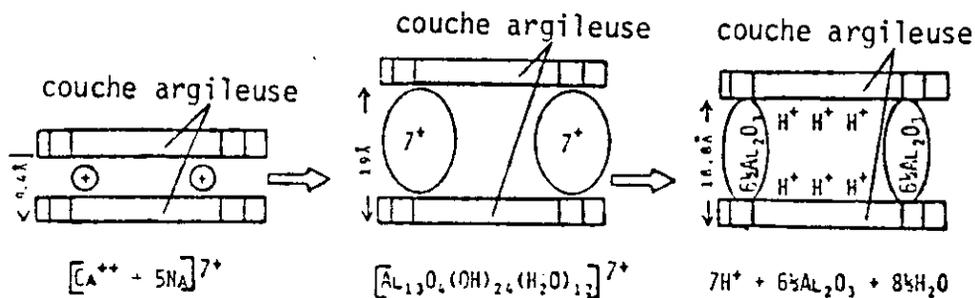


FIGURE 12 : Schéma de la formation proposée des PILC à partir de smectite.

Un PILC typique peut être préparé en préparant tout d'abord une fraction a_{2u} de bentonite par centrifugation d'une suspension d'eau et d'un échantillon commercial d'un minerai de bentonite. Le liquide de décantation contenant la fraction d'argile désirée a été dilué jusqu'à une teneur de 0,65 % de solides dans de l'eau et 1,3 gm de chlorhydrol y ont été ajoutés par gramme d'argile. Une fois la suspension bien homogénéisée (30 minutes), le pH a été ajusté à 2,0 avec de l'acide chlorhydrique dilué, vieilli pendant 30 minutes à 70°C, filtré, lavé et séché par pulvérisation dans la forme de suspension. Une méthode alternative consistait à prendre un échantillon de minerai brut non centrifugé et à le convertir en PILC au pH = 6 en utilisant la méthode générale décrite plus haut, à l'exception du fait que l'équilibre final du pH a été ajusté à 6 en utilisant une solution à 3 % d'hydroxide d'aluminium. Le produit final a été ensuite séché au four à 110 ° C puis calciné à 550 ° C.

Les argiles impures sont typiquement des produits à surface spécifique basse. De façon similaire, le séchage des produits PILC dans un four de calcinage ou four à fusion fait durcir l'argile sous forme d'agglomérats durs qui sont ensuite dégradés par ponçage.

Le séchage par pulvérisation et la lyophilisation sont les méthodes préférentielles utilisées pour la préparation du produit final avant calcination.

3.3. PRÉPARATION DE L'ECHANTILLON "P1"

(1ère Méthode VAUGHAN).

1. On prépare une suspension de bentonite de 6,5 g dans un litre d'eau, on rajoute 1,3 g de chlorhydrol (ou aluminium chlorhydrate) A N = 1 par gramme de bentonite. (soit 17g) Le pH passe de 7,76 à 4,40, on ajuste le pH à 6 par adjonction de NH_4OH à 3 %.
2. On chauffe la solution à 70° C pendant 30 mn.
3. On refroidit la solution à l'aide d'un bain d'eau froide et de glaçons.

4. On centrifuge pour éliminer l'eau et faciliter le séchage dans un bain de sable.
5. Cette échantillon "P1" X ' A pas été soumis à la cuisson à 550 °C pendant 10 heures.

I.3.4. PREPARATION DE L'ECHANTILLON A PILIERS N° 7 (2ème méthode VAUGHAN).

1. On prépare une suspension de 30 g/1,5 litre, on lui ajoute 12g de chlorhydrol. Le pH passe de 4,37 à 3,55
2. On ajuste le pH à 2 en rajoutant du HCL (N = 1,48 soit 29 CC).
3. On calcine le produit obtenu pendant 10 heures à 550 ° C dans un four

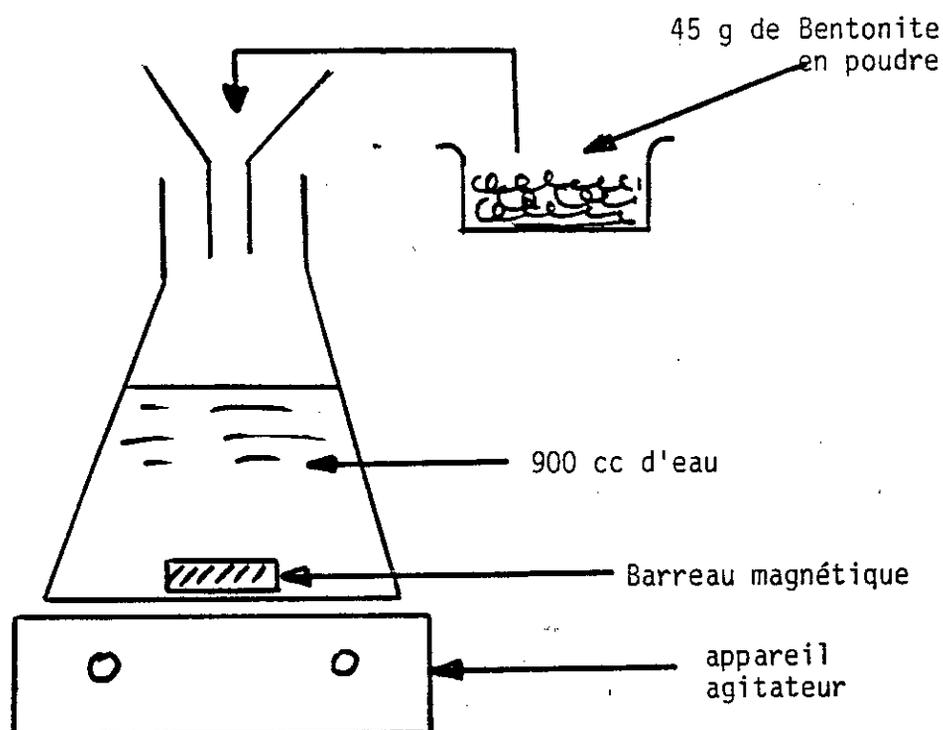


FIGURE 11 : Montage ayant servi à préparer le catalyseur acidité - BB-18-AC.(N°6)

CHAPITRE - II

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHEMIQUES DES ECHANTILLONS

- II. 1. Mesures des surfaces spécifiques et des porosités des différents échantillons.
- II. 2. Mesures de l'acidité des différents échantillons.
- II. 3. Composition des échantillons.
- II. 4. Résultats aux rayons X.
- II. 5. Résultats aux infra-rouges.

II. 1. MESURES DES SURFACES SPECIFIQUES ET DES POROSITES DES

DIFFERENTS ECHANTILLONS

La détermination des isothermes d'adsorption s'est faite par la méthode B.E.T. (BRUNAUER EMMETT, TELLER), l'appareil utilisé est un carlo-erba. Le mode de fonctionnement de l'appareil est classique, après un vide dans l'appareil et après avoir étalonné la burette et degazé l'échantillon, on procède à l'introduction croissante de l'azote à différentes pressions, pour lesquelles on attend chaque fois l'équilibre.

- Calcul de l'aire

Deux essais au B.E.T. ont été faits, et c'est sur le deuxième essai que les calculs de surface spécifique, 59 mètres carrés par gramme (TABLEAU 3), isotherme d'adsorption, courbe B.E.T., ont été déterminés (FIGURE 14 + 15). Les résultats de désorption (porosité) concerne le premier essai (FIGURE 16) et sont donnés à la figure 16.

Essai n° 1 :

a = 0,1808
 p₀ = 1020 millibars
 m = 0,5 gramme

Essai n° 2 :

a = 0,1808
 p₀ = 1020 millibars
 m = 0,5 gramme

TABLEAU 3 :

Détermination de la surface spécifique d'un solide par la méthode B.E.T. (Carlo Erba), (microordinateur).

Injection de 9,908 ml d'azote

N°	Pression Iuc	P relative (X)	Ordonnée (Y)
1	16	1.568628E - 02	1.136097E - 03
2	66	6.470589E - 02	4.391641E - 03
3	119	0.1166667	8.05643E - 03
4	170	0.1666667	1.126253E - 02
5	224	0.2196079	1.560182E - 02
6	278	0.272549	2.045596 E - 02

Par regression linéaire la pente est 0742309.

SOIT UNE AIRE SPECIFIQUE DE 59 METRES CARRES PAR GRAMME.

Avec un coefficient de corrélation de 99774432

Pour mémoire :

m (g)	P.AtM (mB)	coeff. burette
5.	1020	2809

II - 1.1 Catalyseur n° 0

- Etalonnage de la burette $V_i = f(P_a)$
ceci donne la valeur de la pente α (figure 13)

TABLEAU 1 : Valeurs de V_i en fonction de la pression résiduelle P_a .

Nombre de 1/2 piston	1	2	3	4	5	6	7
V_i (ml)	9,908	19,816	29,724	39,632	49,54	59,448	69,356
P_i (mB)	55	112	168	225	282	338	395

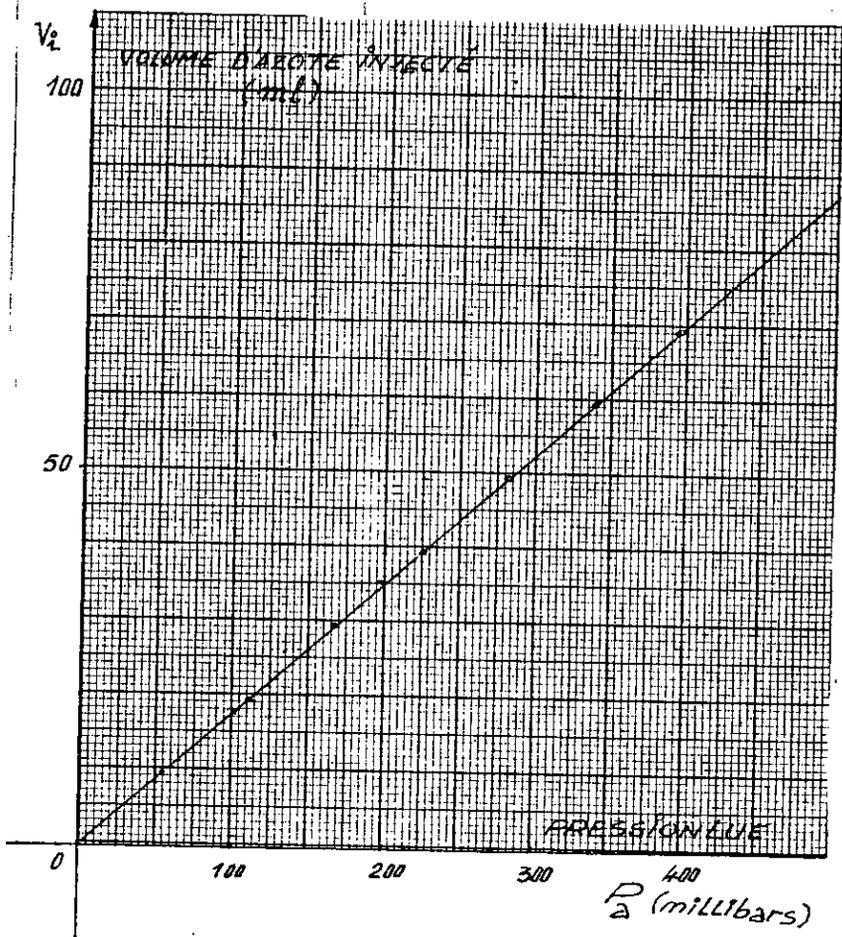


FIGURE 13 : Courbe d'étalonnage de la burette n° 1 de l'appareil B.E.T.
 $\alpha = 0,1809$.

CATALYSEUR n° 0

Données de base :

- Ordonnée à l'origine : $b = 0$
- Coefficient de la burette : $o = 1809$
- Masse de l'échantillon : $m = 0,5$ gramme
- Pression atmosphérique : $p_o = 1020$ millibars
- Volume d'un demi piston : $V_{i/2} = 9,908$ ml d'azote

TABLEAU N° 2 : "Adsorption"

(mB)	16	66	119	170	224	278	332	385	439	492	593	694	788	881	968
V_i (ml) V_i	9.908	19.816	29.724	39.632	49.54	59.448	69.356	79.264	89.172	99.08	118.896	138.712	158.528	178.344	198.16
(ml) V_g	2.8944	11.9394	21.5271	30.753	40.5216	50.2902	60.0588	69.6465	79.4151	89.0028	107.2737	125.5446	142.549	159.3729	175.1112
(ml) V_a	7.0136	7.8766	8.1969	8.879	9.0184	9.1578	9.2972	9.6175	9.7569	10.0772	11.6223	13.1674	15.9788	18.9711	23.0488
a/g (ml/g) V_a/g	14.0272	15.7532	16.3938	17.758	18.0368	18.3156	18.5944	19.235	19.5138	20.1544	* 23.2446	26.3348	31.9576	37.9422	46.0976
P_a/P_o (10^{-3})	15.686	64.706	116.667	166.667	219.608	272.549	325.49	377.451	430.392	482.353	581.376	680.392	772.549	863.725	949.02
$P_a/(P_o - P_a)$ (10^{-3}) V_a/g	1.136	4.392	8.056	11.263	15.602	20.456	25.952	31.521							

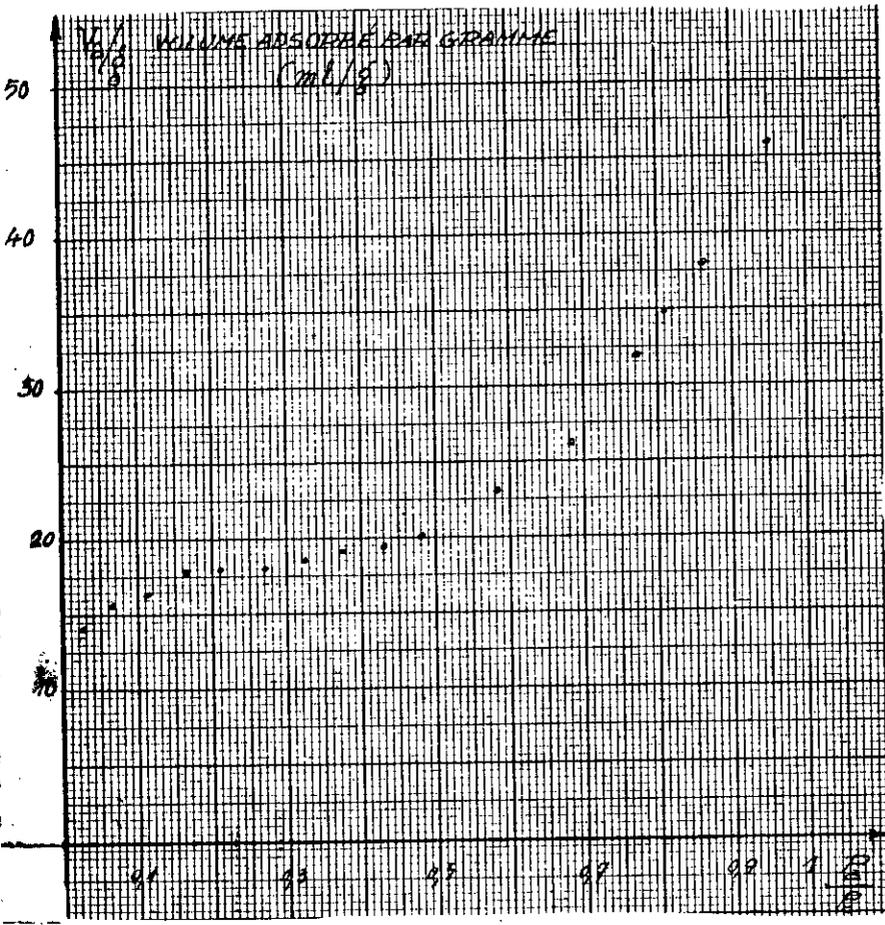


FIGURE 14 : Isotherme d'adsorption de la bentonite naturelle (catalyseur n° 0)

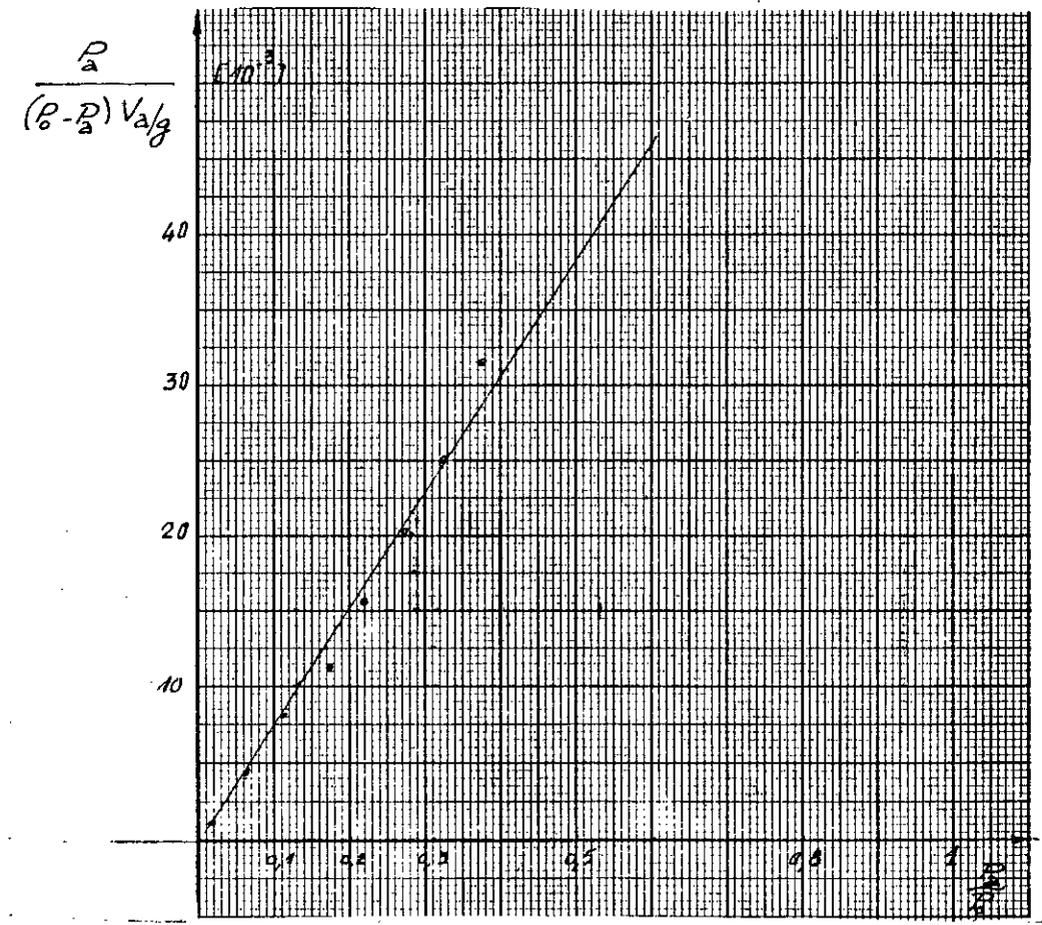


FIGURE 15 : Courbe B.E.T. de la bentonite naturelle (catalyseur n° 0)

CATALYSEUR n° 0
Caloul de la porosité.

Données de base:

- . Rayon du pore maximum : (rp) max = 100 A
- . (v/ rp) max = 0,5
- . Ordonnance à l'origine : b = 0
- . Coefficient de la burette : a = 0,1808
- . Masse du catalyseur : m = 0,5 gramme
- . Pression atmosphérique : Po = 1020 millibars
- . $\bar{V}_2 K$ = 0,02
- . (total) vi = 495,4 ml

TABLEAU N° 4 : " Desorption".

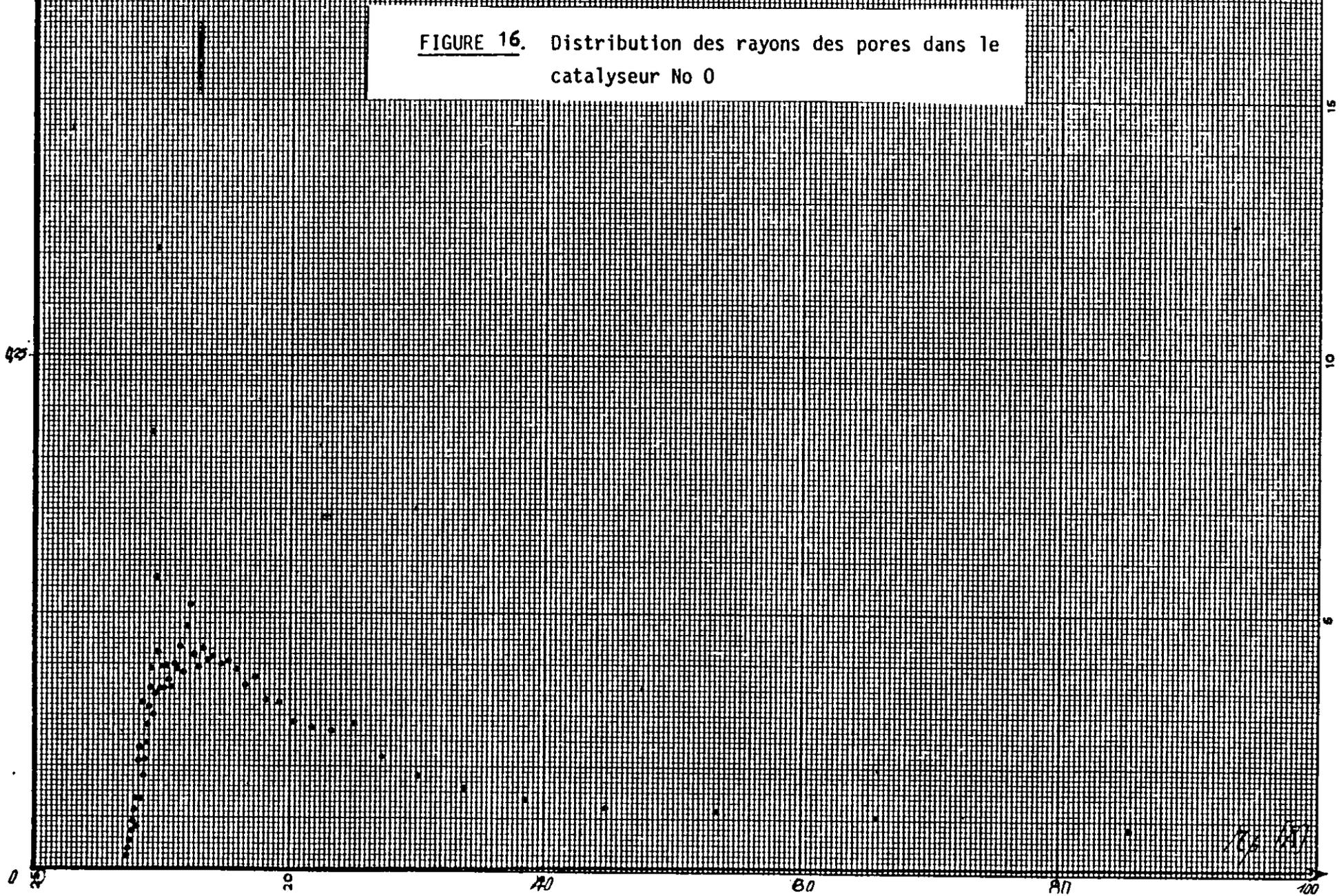
d (m)	1008	934	869	822	788	755	718	676	632	588	545	505	474	439	404	370	340	311	286	261	239	219	200	199	182
d/Po	0.98	0.91	0.85	0.8	0.77	0.74	0.7	0.66	0.61	0.57	0.53	0.49	0.46	0.43	0.39	0.36	0.33	0.30	0.28	0.25	0.23	0.21	0.19	0.19	0.17
v/ rp	0.005	0.0002	0.003	0.0091	0.0186	0.0246	0.0271	0.0291	0.0332	0.0386	0.0445	0.0538	0.0701	0.0665	0.0682	0.071	0.0805	0.0818	0.0927	0.0889	0.0965	0.1006	0.0993	1.9012	0.1032
rp (A)	424.005	277.05	177.21	188.78	85.48	65.83	53.37	44.8	38.56	33.85	30.2	27.36	25.2	23.39	21.82	20.44	19.26	18.23	17.34	16.54	15.84	15.22	14.66	14.37	13.99

d (ml)	166	152	138	126	117	108	98	90	82	75	68	62	57	52	48	44	41	40	38	35	32	31	29	27	25
d/Po	0.16	0.14	0.13	0.12	0.11	0.1	0.09	0.08	0.08	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
v/ rp	0.1015	0.1072	0.0978	0.1042	0.1285	0.118	0.0954	0.1081	0.0969	0.0994	0.0882	0.0915	0.0984	0.0874	0.0981	0.0873	0.1055	0.3032	0.1419	0.0849	0.0749	0.2124	0.0972	0.0878	0.0786
rp (A)	13.6	13.22	12.84	12.49	12.20	11.93	11.65	11.4	11.15	10.93	10.7	10.5	10.31	10.13	9.97	9.81	9.68	9.59	9.5	9.4	9.28	9.2	9.12	9.03	8.93

d (m)	23	21	19	17	16	14	13	12	10	9	8	7	6	5	4	3									
d/Po	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.009	0.008	0.007	0.006	0.005	0.004	0.003	0.002									
v/ rp	0.0697	0.0611	0.0528	0.0448	0.0307	0.0336	0.039	0.0522	0.0202	0.0336	0.028	0.0227	0.0179	0.134	0.0095	0.006									
rp (A)	8.83	8.73	8.62	8.51	8.42	8.31	8.21	8.13	8.01	7.9	7.8	7.7	7.59	7.47	7.34	7.18									

24/10/68

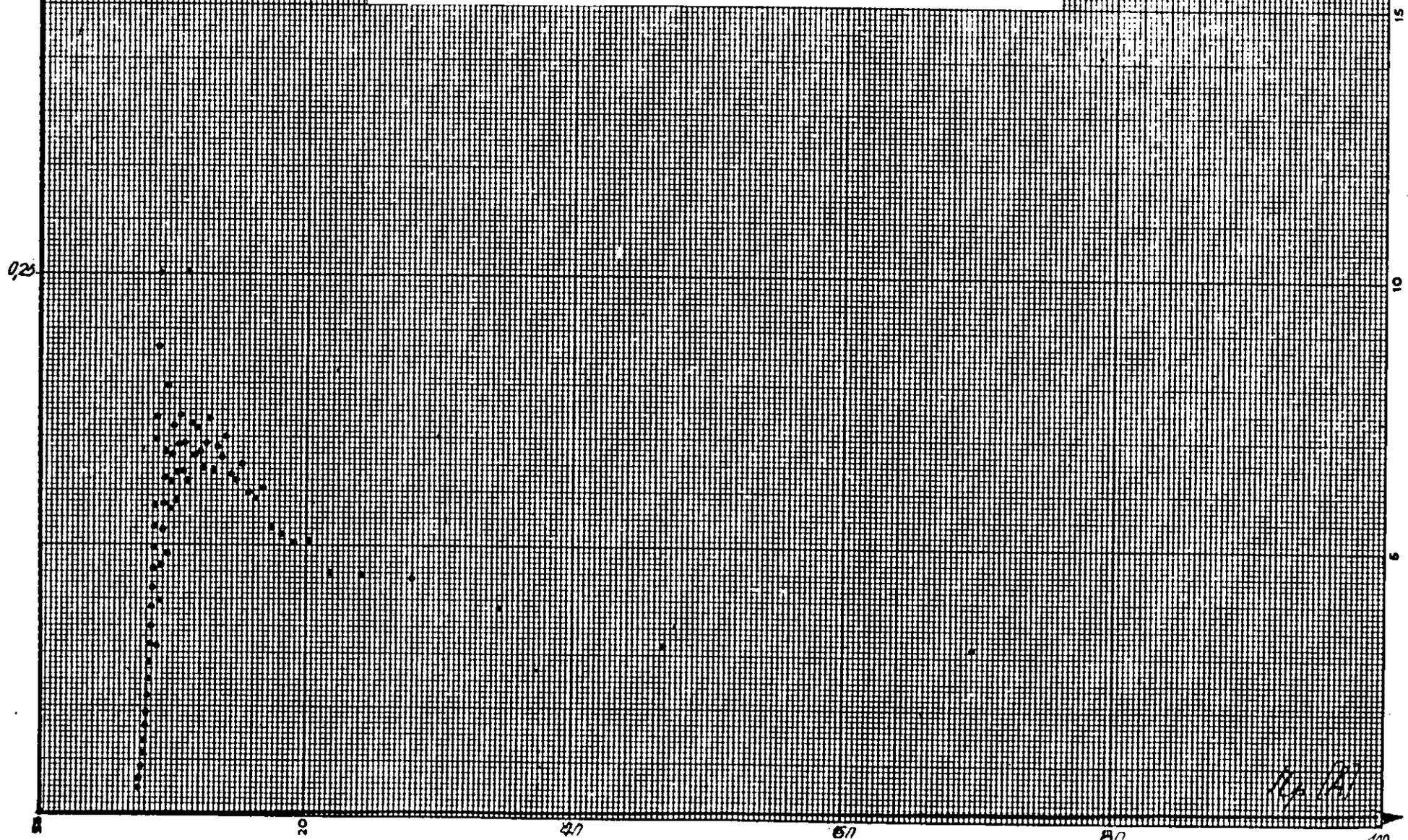
FIGURE 16. Distribution des rayons des pores dans le catalyseur No 0



9:

24/1/84

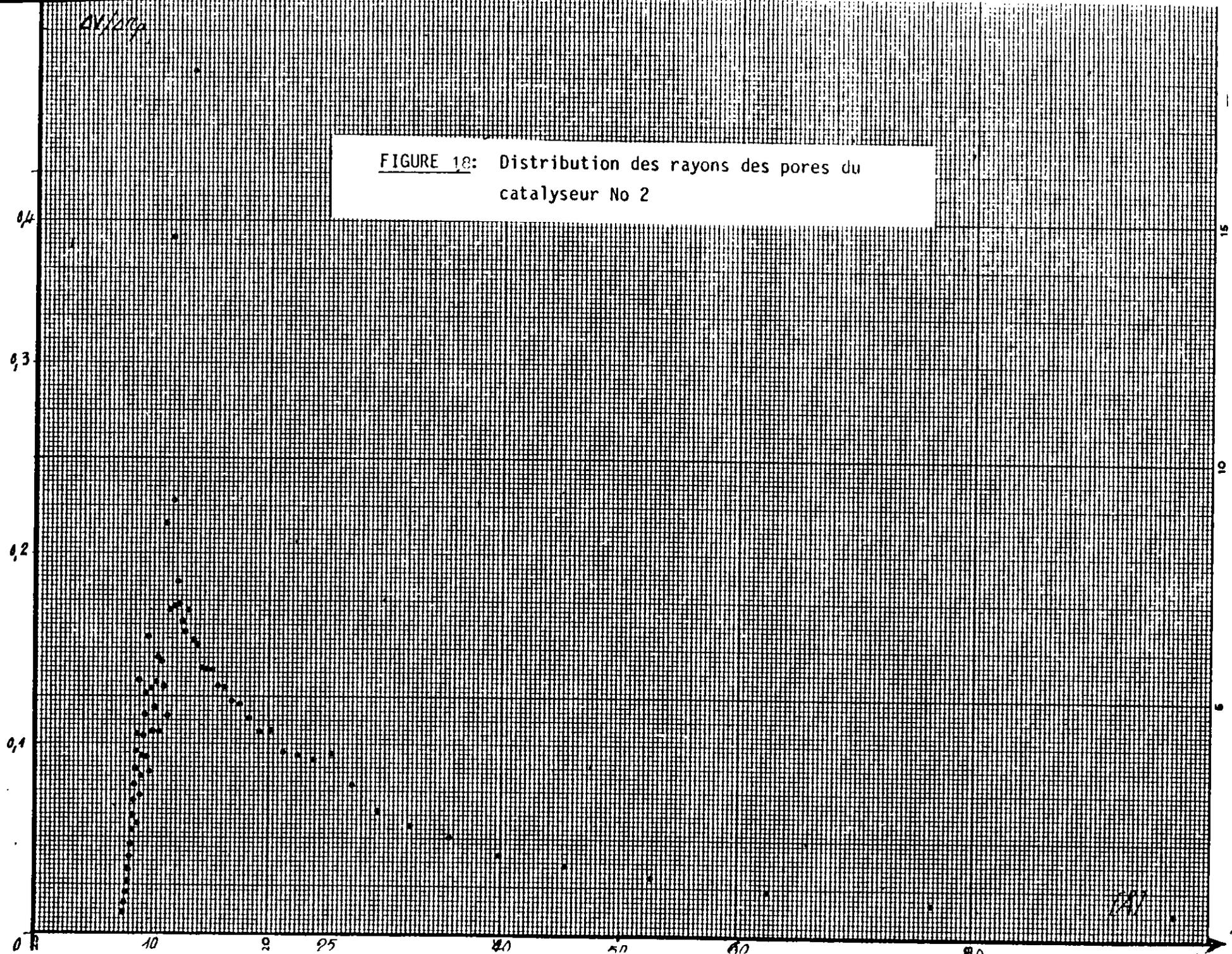
FIGURE 17: Distribution des rayons des pores dans le catalyseur No 1



M. A.

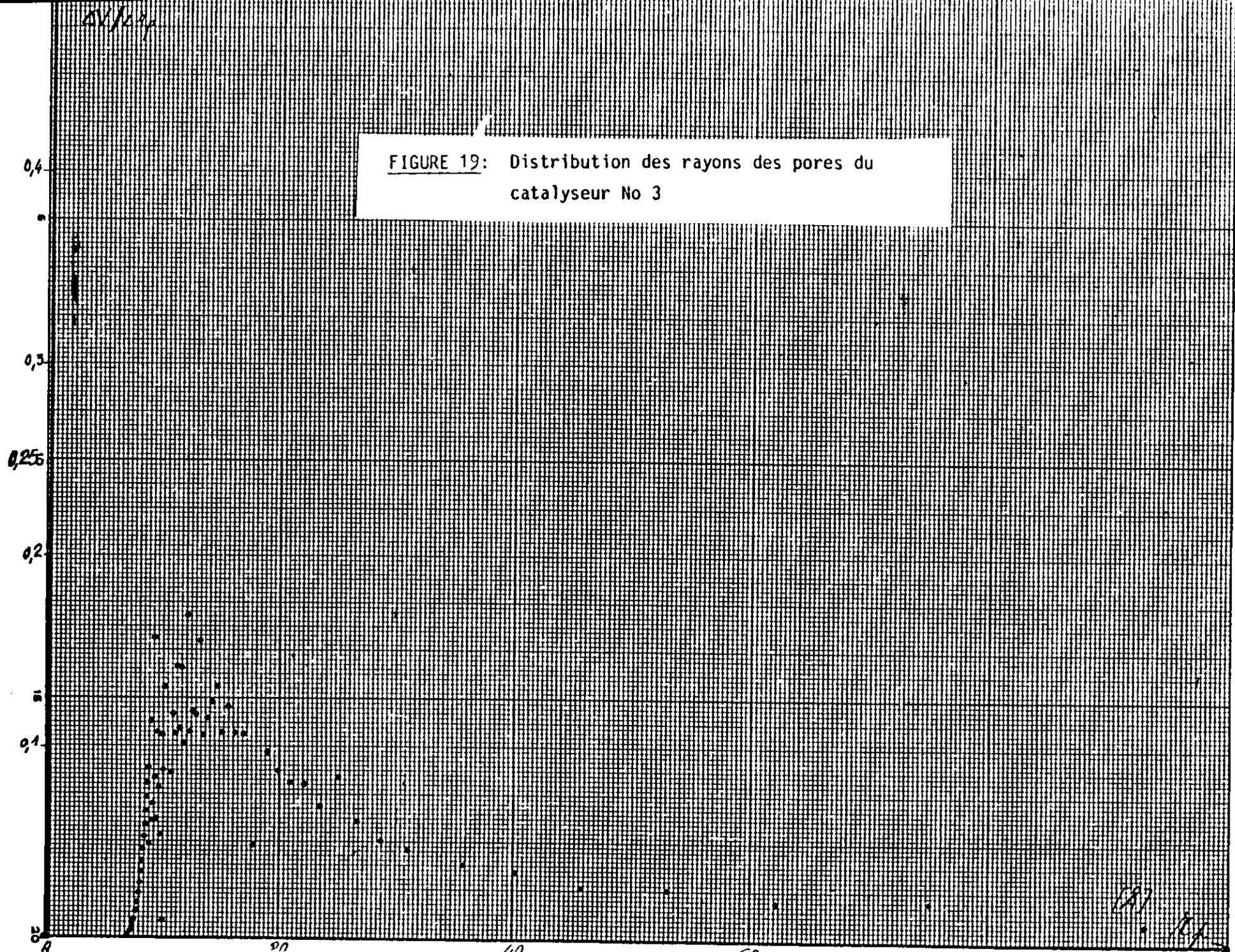
01/12/09

FIGURE 18: Distribution des rayons des pores du catalyseur No 2



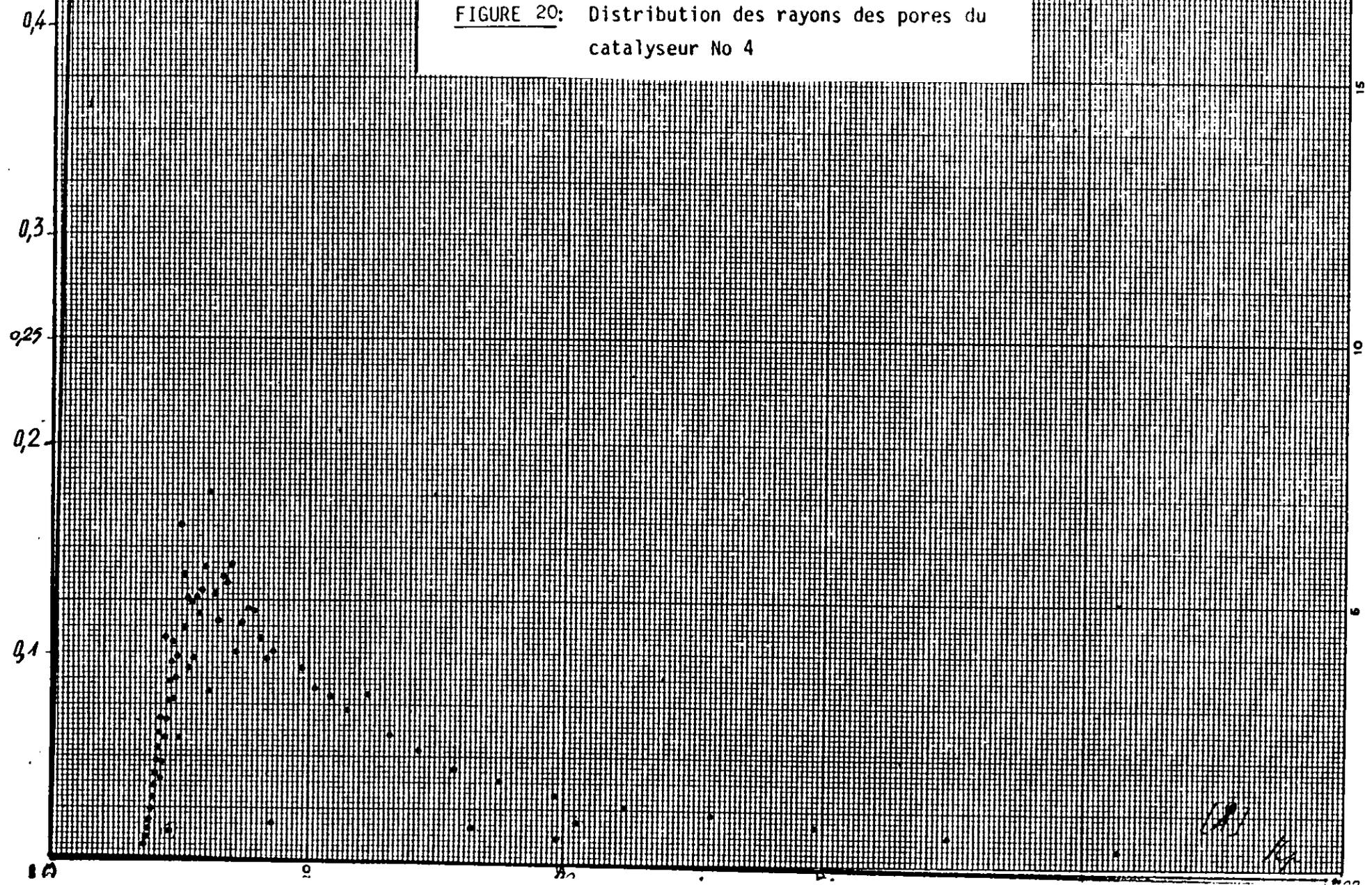
5/1/77

FIGURE 19: Distribution des rayons des pores du catalyseur No 3



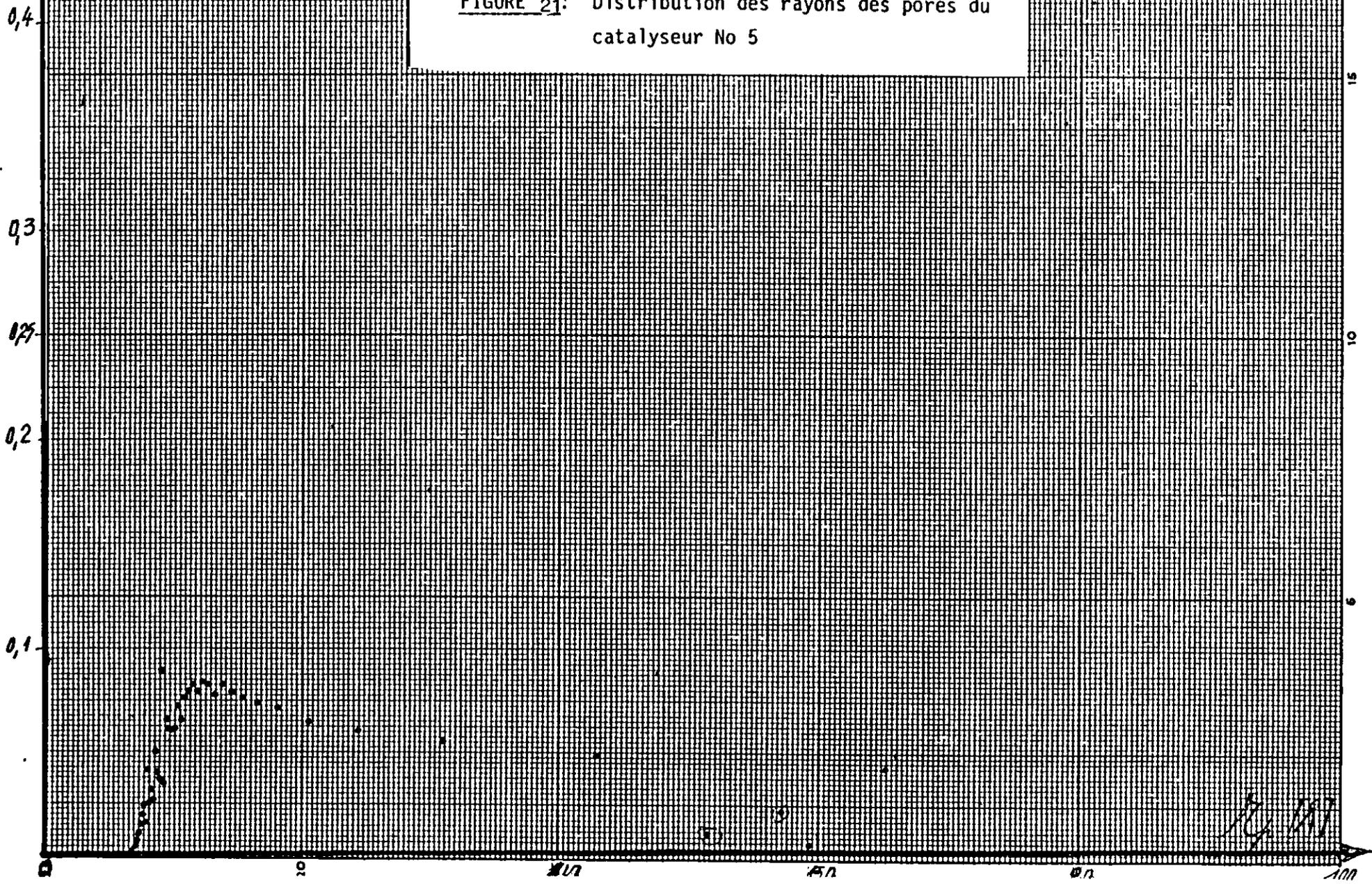
$\Delta V / \Delta C_p$

FIGURE 20: Distribution des rayons des pores du catalyseur No 4



14/10/79

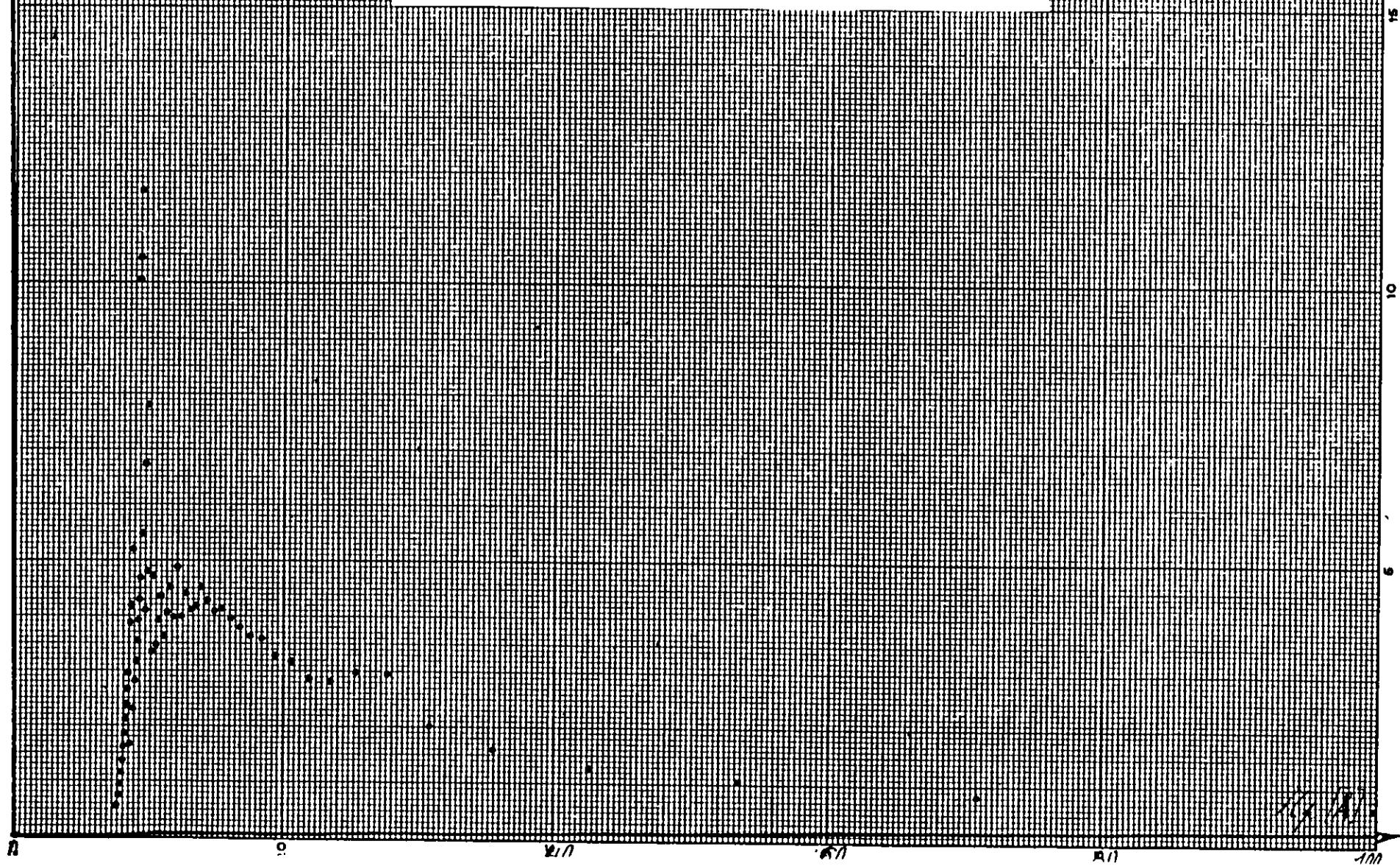
FIGURE 21: Distribution des rayons des pores du catalyseur No 5



14/10/79

AVIAGE

FIGURE 22: Distribution des rayons des pores du catalyseur à piliers "P1"



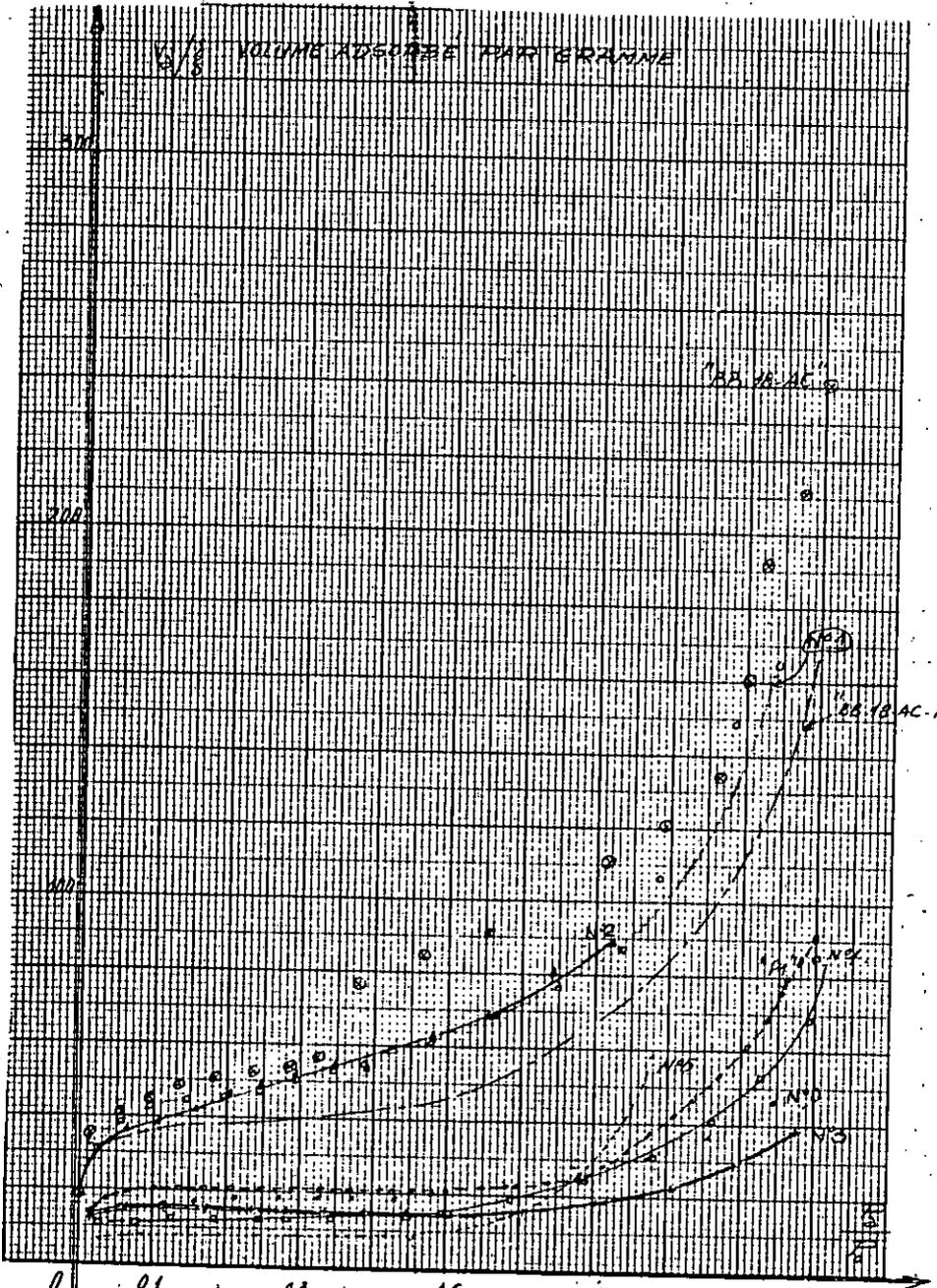


FIGURE 23 Recapitulation des isothermes

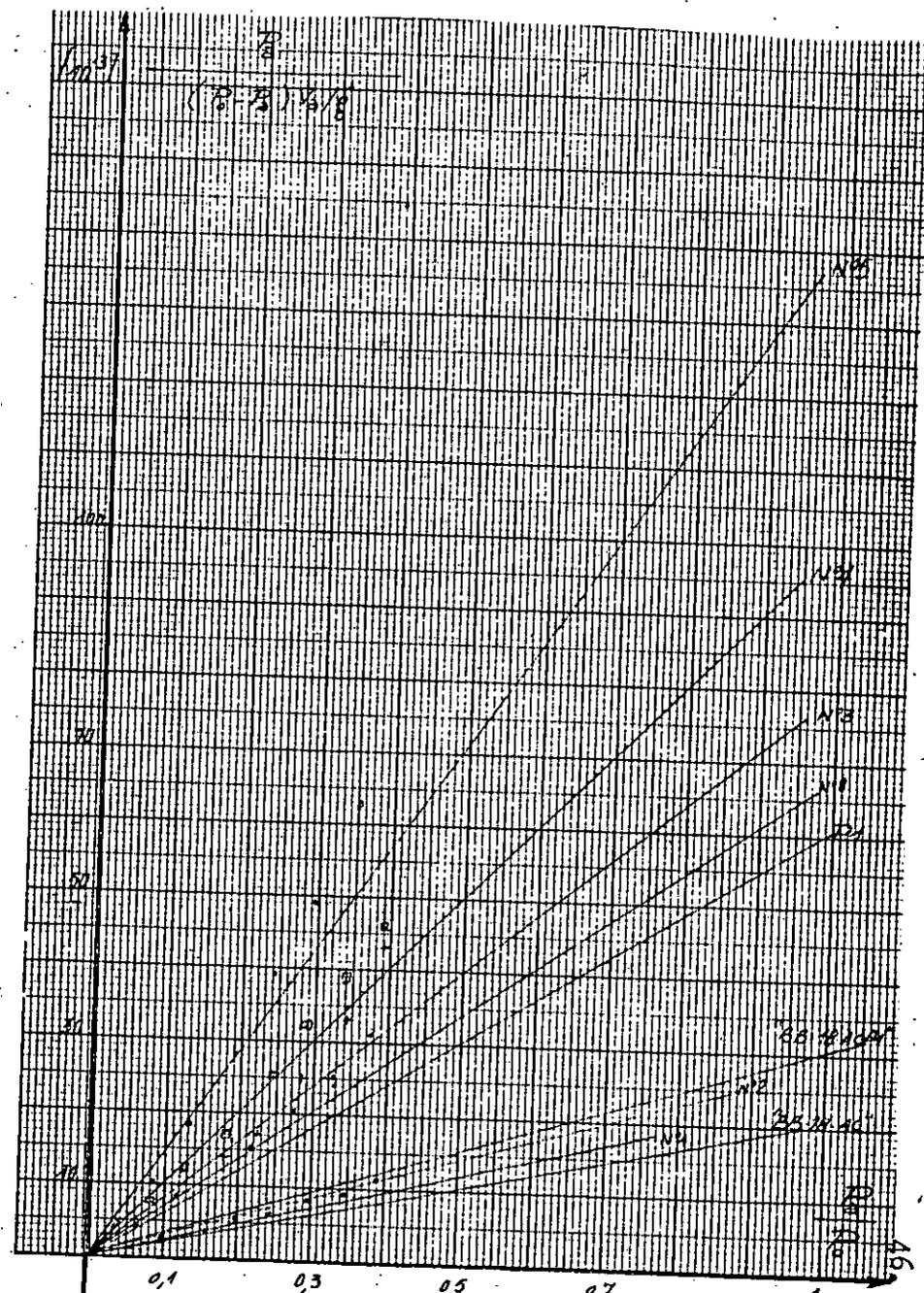


FIGURE 24: Courbes BET des catalyseur préparés

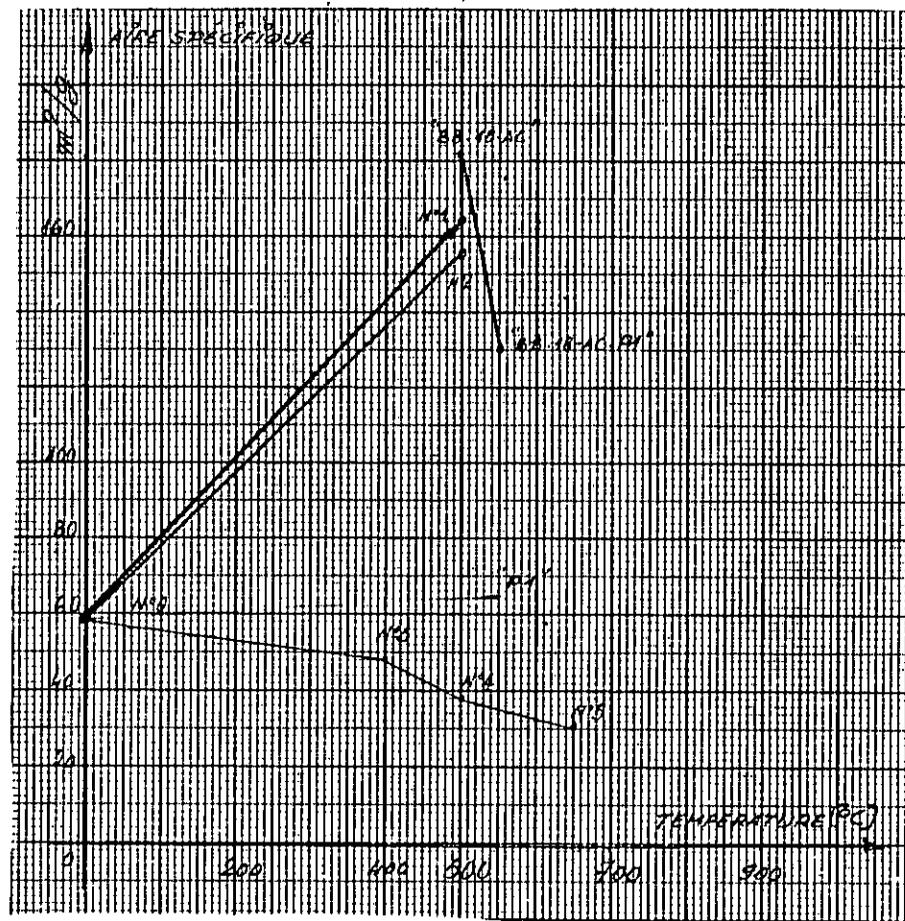


FIGURE 25.

Variation des aires spécifiques en fonction des différents traitements.

- L'activation thermique (No 3, No 4, No 5) abaisse l'aire spécifique
- L'activation acide (No 1, No 2), l'acidification (BB-18-AC) et la pillarisation (P1, BB-18-AC-P1) favorise l'élévation de l'aire spécifique par gramme de catalyseur

Les mêmes méthodes utilisées pour la détermination de l'aire spécifique et de la porosité de l'échantillon n° 0, ont été appliquées aux autres échantillons.

TABEAU 5 : Résultats des surfaces spécifiques des échantillons.

N° du Catalyseur	1	2	3	4	5	6	7	P1
Surface Spécifique (M ² /G).	164	156	46	33	31	132	131	65

I. 1. 3. CONCLUSION :

- LES AIRES SPECIFIQUES : La figure 25 nous permet de voir l'activité technique agit sur la diminution des aires spécifiques des échantillons préparés. L'activation acide, l'acidification et la stratification améliore l'aire spécifique des échantillons rapportée à celle obtenue pour l'argile brute.
- LES ISOTHERMES D'ADSORPTION : Tous les isothermes obtenus sont du type III qui indiquent (figure 23). La formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption et avant que la surface ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. La surface du solide n'est pas homogène et l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.
- LES COURBES B.E.T. : Le volume de la monocouche V_m est le plus important pour l'échantillon n° 6 (BB-18-AL) et le plus faible pour le n° 5 (figure 24).
- LA POROSITE : La distribution des rayons des pores est presque identique pour tous les échantillons préparés, avec une concentration entre $r = 8 \text{ \AA}$ et $r = 20 \text{ \AA}$ (figure 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22). Vraisemblablement ces micropores n'interviennent pas d'une façon prépondérante dans la désorption, la courbe de désorption suivant celle de l'adsorption (pas d'hysteresis), ceci est important et nous permet d'avancer que l'acte chimique dans ces réactions doit être essentiel, (ces phénomènes de diffusion devant être très importants).

II. 2. DETERMINATION DE L'ACIDITE DES CATALYSEURS PREPARES PAR LA METHODE DE L'ISOMERISATION DU DIMETHYL 3,3 BUTENE 1 (DM33B1)

II.1.1. LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

a) Le prétraitement des catalyseurs

Le prétraitement des catalyseurs se fait pendant d'abord, 3 à 4 heures à $T = 500^\circ$ sous un débit d'air de 1ml/seconde et toute la nuit à $T = 500^\circ \text{ C}$ sous un débit d'azote de 1 ml/seconde

B) Les conditions opératoires

b1. Le réacteur

- température : 250° C . Débit du DM33B1 = 3,75 ml/heure = 0,0291 mole/h
- $N_2/H.C.$ = 9 d'où débit $N_2 = 633853 \text{ ml/h}$ soit 5,679 s/10 ml.

b2. La seringue d'injection du "DM33B1"

Le diméthyl 3,3 butène 1 étant très volatil, on assure son maintien à l'état liquide par réfrigération. Donc sitôt la seringue remplie de DM33B1, mettre en marche le circuit de réfrigération et la pompe de recirculation du fluide frigorigère. L'opération de remplissage de la seringue est délicate et doit être menée avec beaucoup de soins.

B3. L'Appareil chromatographe à "D.I.F." (Détecteur à ionisation de flamme)

- . La colonne = (colonne capillaire squalène, 100 mètres linéaires et diamètre $\phi = 0,25$ mm).
- . T inj. = 180 °C, T détecteur = 180 °C, T four = 55 °C, P air = 0,8 bar
 $P_{H_2} = 0,3$ bar (et 1ml/min) $P_{N_2} = 1$ bar, sensibilité = 10-12 A/mV, atténuation = 1.

B4. Vanne d'injection automatique VIG

La commande de la durée de chaque injection pour analyse et enregistrement est de 0 à 30 minutes. On réalise manuellement la première injection pendant la durée des cinq (05) premières minutes, c'est de la réussite de ce premier point que dépend la bonne conduite de la manipulation, et on fixe les autres injections (toutes les quinze (15) minutes) sur automatique.

B5. Tableau de commande de l'alimentation en air, azote et hydrogène

Les débits des différents fluides (air, N_2 , H_2) sont fixés grâce des débitmètres à bulles de savon.

B6. L'enregistreur

La vitesse de déroulement du papier est fixée à 10 mm/min et s = 1m V.

L'ordre de sortie des produits principaux attendus est :

- . N° 1 = DM33B1
- . N° 2 = DM23B1
- . N° 3 = DM23E2.

Les temps de rétention des différents produits (pour une injection de 0,2 microlit) obtenu à partir du programme n°2 sont présentés au TABLEAU 6.

TABLEAU 6 : Temps de rétention des différents produits obtenus à partir d'une injection de 0,2 microlitre de DM33B1 pur à 96 %.

PRODUIT	FORMULE DEVELOPPEE	t_R
3,3 B1	$C - \begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ C \end{array} - C = C$	528 - 529 PERTE 96 %
2,3 B2	$C - \begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ C \end{array} = C = C$	807
2,3 B1	$C - \begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ C \end{array} - C = C$	712
2 P2	$C - C - \begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ C \end{array} - C$	586
3 P1	$C - C - \begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ C \end{array} - C = C$	672
2 P1	$C - C - C \begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ C \end{array} = C$	680
3 P2	$C - C - \begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ C \end{array} = C - C$	775 (TRANS) 754 (CIS)
4 P2	$C - C - \begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ C \end{array} = C$	676
2 B1	$C - C \begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ C \end{array} = C$	735

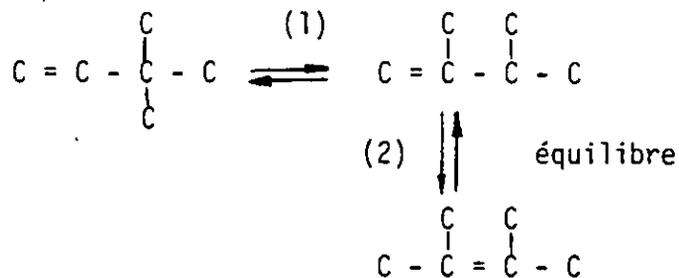
Les Impuretés sont analysées comme suit :

TABLEAU 7 : Résultat de l'analyse des impuretés existant dans le DM33B1.

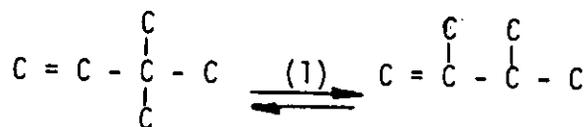
T_R	613	620	634	658	685
%	0,234	0,223	0,745	0,162	2,5

C) CALCUL DES PROPORTIONS D'EQUILIBRE

C1) La réaction d'isomérisation se déroule en deux étapes



C2) Calcul des proportions d'équilibre de la réaction (1)



$$T = 250^\circ\text{C} = 523 \text{ K}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta G_r^0 &= \Delta G_f^0 [2,3 \text{ DM B1}] - \Delta G_f^0 [3,3 \text{ DM B1}] \\
 &= 43,1 - 46,2 = -3,1 \text{ kcal/mole}
 \end{aligned}$$

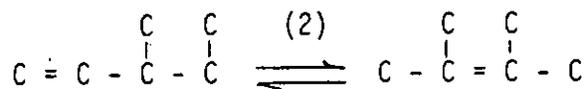
$$\begin{aligned}
 \text{or } \Delta G_r^0 &= -RT \ln k \\
 &= -2,3026 \times 2 \times 523 \log k \\
 &= -3100 \\
 \log k &= 1,287 \longrightarrow k = 19,369
 \end{aligned}$$

$$\% \text{DM33B1} = \frac{1}{1 + 19,369} = 4,9 \%$$

Donc à l'équilibre de la réaction (1)
on a:

4,9 % de DM33B1
95,1 % de DM23B1

C5) Calcul des proportions d'équilibre de la réaction (2)



$$\text{à } T = 250 \text{ } ^\circ\text{C} = 523 \text{ k}$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_f^0 \text{ (DM 2,3 B2)} - \Delta G_f^0 \text{ (DM 2,3 B1)}$$

$$\Delta G_r^0 = 42,5 - 43,1 = -0,6 \text{ kcal/mole}$$

$$\log k = \frac{600}{2 \times 523 \times 2,3026} = 0,249$$

$$k = 1,775$$

$$\%2,3\text{DMB2} = \frac{1}{2,775} = 36 \%$$

A l'équilibre de la réaction (2) on a:

36 % de 2,3 DM B1

64 % de 2,3 DM B2

C4) Calcul des proportions d'équilibre des réactions (1) et (2)

Globalement si on atteint les deux équilibres

on a :

4,91 %	3,3 DM B1	}	T = 250 °C
34,23 %	2,3 DM B1		
60,86 %	2,3 DM B2		

Le même calcul a donné pour T = 220 °C :

6,79 %	3,3 DM B1	}	T = 200 °C
29,6 %	2,3 DM B2		
63,61 %	2,3 DM B2		

REMARQUE :

Le % DM 2,3 B1 dans le mélange équilibre de la réaction (2) est à 150 °C d'environ 21,5 % (en théorie 23 %) et à 250 °C d'environ 28 % (en théorie 39,3 %). C'est en général de ces proportions dont il est tenu compte en pratique. Cette manipulation n'a de sens dans les calculs de l'acidité que lorsque ces proportions d'équilibre ne sont pas atteintes.

II.2.2. CALCUL DE L'ACIDITE DU CATALYSEUR N° 0

La détermination de l'aire couverte par la courbe acidité = f (temps) entre t = 5 mn et t = 65 mn nous donne une acidité en (10⁻². moles. h⁻¹. g⁻¹) de :

1,416

SURFACES PICS							
TEMPS (MIN)	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ (1)	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$ (2)	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \end{array}$ (3)	Σ 2+3	Σ 1+2+3	% ISOM	ACIDITE 10 ⁻² MOLES transf. h ⁻¹ . g ⁻¹
5	51042	8360	13761	22129	73171	30,242	2,200
20	72585	5736	11137	16873	89458	18,861	1,372
35	90560	6216	11280	17486	108056	16,182	1,177
50	105009	6232	12990	19222	124231	15,472	1,125
65	109259	5661	10831	16492	125751	13,114	0,954

TABLEAU 8 : Résultat des mesures de l'acidité du catalyseur n° 0 m = 0,4 gramme

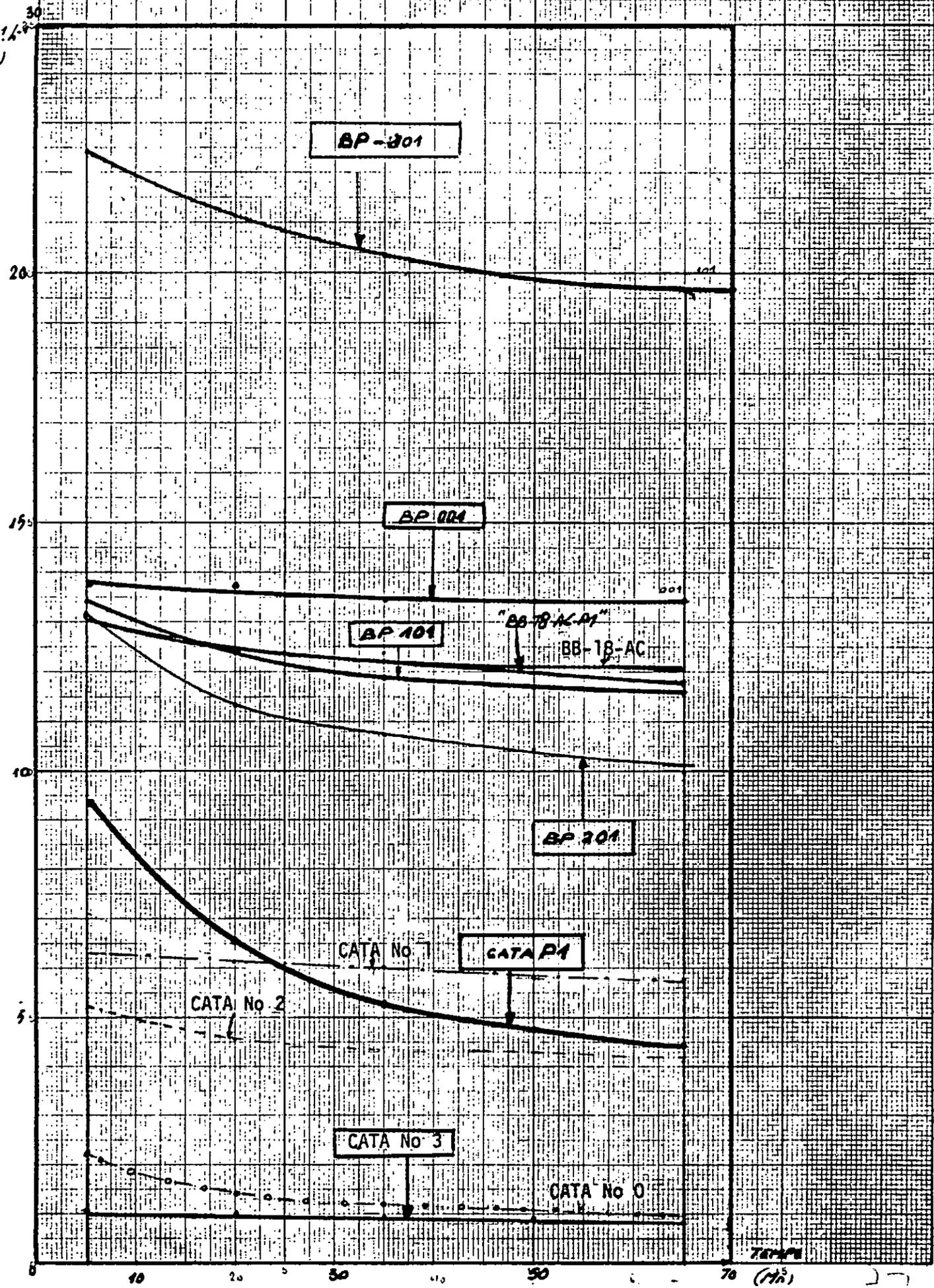
$$k = \frac{0,0291}{0,4} = 0,07275 \text{ mole. g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

La courbe acidité = f (temps) est tracée sur la FIGURE 26.

TABLEAU 9 : Comparaison des acidités des catalyseurs

CATALYSEUR	ACIDITE (10^{-2} mole. $g^{-1} \cdot h^{-1}$)	AIRE SPECIFIQUE m^2/g	ACIDITE 10^{-2} mole/ $m^2 \cdot h$
N° 0	1,416	59	0,024
N° 1	6,141	164	0,037
N° 2	4,5	156	0,238
N° 3	0,95	48	0,019
N° 4	-	38	
N° 5	-	31	
BB-18-AC (N°6)	12,416	182	0,068
BB -18-AC-P1 (N°7)	12,333	131	0,094
P1	5,917	65N	0,091

FIGURE 26: Les courbes d'acidité = f(temps) des catalyseurs préparés et d'autres catalyseurs acidités



II - 3. COMPOSITION CHIMIQUE DE CES MASSES CATALYTIQUES

Il nous a paru important de faire réaliser les dosages par le Laboratoire de Boumerdes de la bentonite naturelle (N° 0) qui fournit la composition chimique moyenne (tableau n° 10), et le dosage des éléments constitutifs des échantillons préparés par le CHRS Français (Tableau n° 11).

TABLEAU 10 : Composition chimique du catalyseur n° 0
(analyse faite au Laboratoire de Boumerdes).

Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Ca O	Mg O	Na ₂ O	K ₂ O	Mn O	P ₂ O ₅	Te O	2,47
59,24	19,74	4,77	0,90	0,75	4,91	1,50	0,76	0,02	0,02	0,14	10,22

TABLEAU 11 : Dosage des éléments constituant (Analyse du CHRS Français)
Les échantillons.

	S %	Cl %	Fe %	Ti (PPM)	Ca %	Mg %	Si %	Al %	Na %	K %	Mn (PPM)	P (PPM)
CATA N° 0 (poudre)	0,10	0,10	1,02	<100	0,28	1,21	23,70	12,50	1,00	0,99	<100	<100
			1,07		0,30	1,21	23,70	12,66	1,10	0,97		
CATA N° 0 (granules)	0,19	0,10	1,10	<100	0,31	1,28	23,40	12,93	1,21	0,99	<100	<500
			1,11		0,32	1,30	23,20	12,84	1,39	1,02		
N° 1	0,10	0,10	0,75	<100	PPM	0,66	25,20	10,64	0,60	1,04	<100	<500
			0,77		700	0,66	25,30	10,62	0,75	1,03		
N° 2	0,10	0,10	0,77	<100	0,10	0,69	25,50	10,84	0,60	1,03	<100	<100
			0,79		0,09	0,66	25,90	10,57	0,61	1,09		
N° 3	0,28	0,10	1,22	<100	0,37	1,46	26,70	14,44	1,20	1,15	<100	<500
			1,20		0,34	1,43	26,90	14,41	1,26	1,08		

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS D'ANALYSE DES DOSAGES

Il manque pour une interprétation complète les dosages des catalyseurs :

N° 3, N° 5, N° 6, N° 7, et P1, cependant selon le tableau 11 nous constatons que :

- L'élément soufre reste stable à l'activation HCL, augmente légèrement à l'activation H₂SO₄ et sensiblement à l'activation thermique.
- Les éléments chlore, titane, manganèse et phosphore restent stables quel que soit le traitement subi.
- Les éléments fer, calcium, magnésium, silicium, aluminium et sodium, diminuent à l'activation acide et augmentent à l'activation thermique et à la granulation.
- L'élément potassium augmente sur les trois traitements subis.

I. 1.1. L'APPAREIL RX UTILISE:

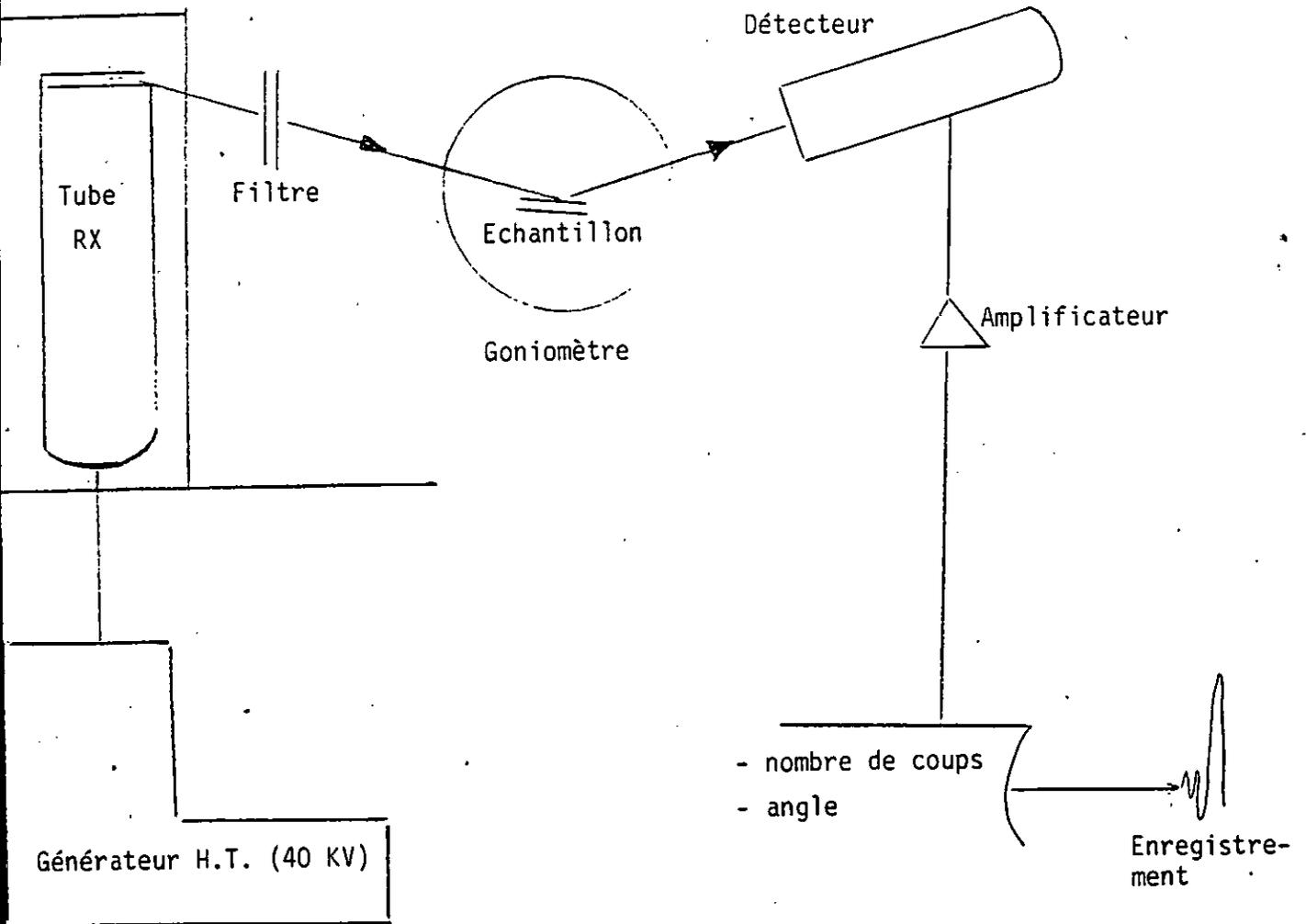


FIGURE 27 : Schéma de principe de l'appareil au RX utilisé à l'Université de Poitiers.

Soumis à haute tension, le tube émet des rayons X dont la longueur d'onde dépend de l'élément.

L'échantillon, posé sur un support adapté au goniomètre tourne à vitesse constante, d'un angle θ pendant une durée présélectionnée. Pendant cette même durée le détecteur tourne d'un angle 2θ . Les RX sont diffractés par l'échantillon et réfléchis vers le détecteur. Un spectre est enregistré, il correspond au nombre de coups reçu par le détecteur pour chaque valeur de l'angle 2θ .

A chaque pic, il correspond une distance interréticulaire d caractéristique du minéral étudié.

La loi de BRAGG permet de calculer d à partir des valeurs des angles lues sur le diagramme.

EXEMPLE :

$$24,7^{\circ} \text{ } 2\theta \qquad d = 2,19 \text{ \AA}$$

La comparaison des résultats avec les valeurs de pics caractéristiques des minéraux, permet de déterminer l'échantillon.

Sur l'appareil on peut faire varier la vitesse de défilement du goniomètre, l'amplification des signaux reçus par le détecteur, afin d'obtenir le meilleur spectre possible.

II - 4.2. LES SPECTRES RX DE LA POUDRE NATURELLE

(CATALYSEUR N° 0)

Nous avons voulu à l'aide des rayons X essayer de définir qualitativement les principales caractéristiques de ces argiles.

Le spectre RX complet du catalyseur n° 0, (fig 28 à fig 32), montre que nous avons affaire à un mélange de cinq (05) minéraux aux moins :

- 1 - la smectite
- 2 - le quartz
- 3 - le plagioclase
- 4 - la kaolinite
- 5 - l'interstratifié de smectite.

L'étude a été faite sur un appareil de RX Phillips.

II - 4.3. LES AUTRES SPECTRES RX OBTENUS

Les autres spectres obtenus concernent à titre indicatif :

- 1 - le catalyseur n° 0 sur plaque orientée non deshydratée (fig 33)
- 2 - le catalyseur n° 0 Glycolé (raté) (fig 34)
- 3 - le catalyseur n° 0 Glycolé (réussi) (fig 35)
- 4 - le catalyseur "P1" Glycolé (fig 36)
- 5 - le catalyseur n° 7 (fig 37).

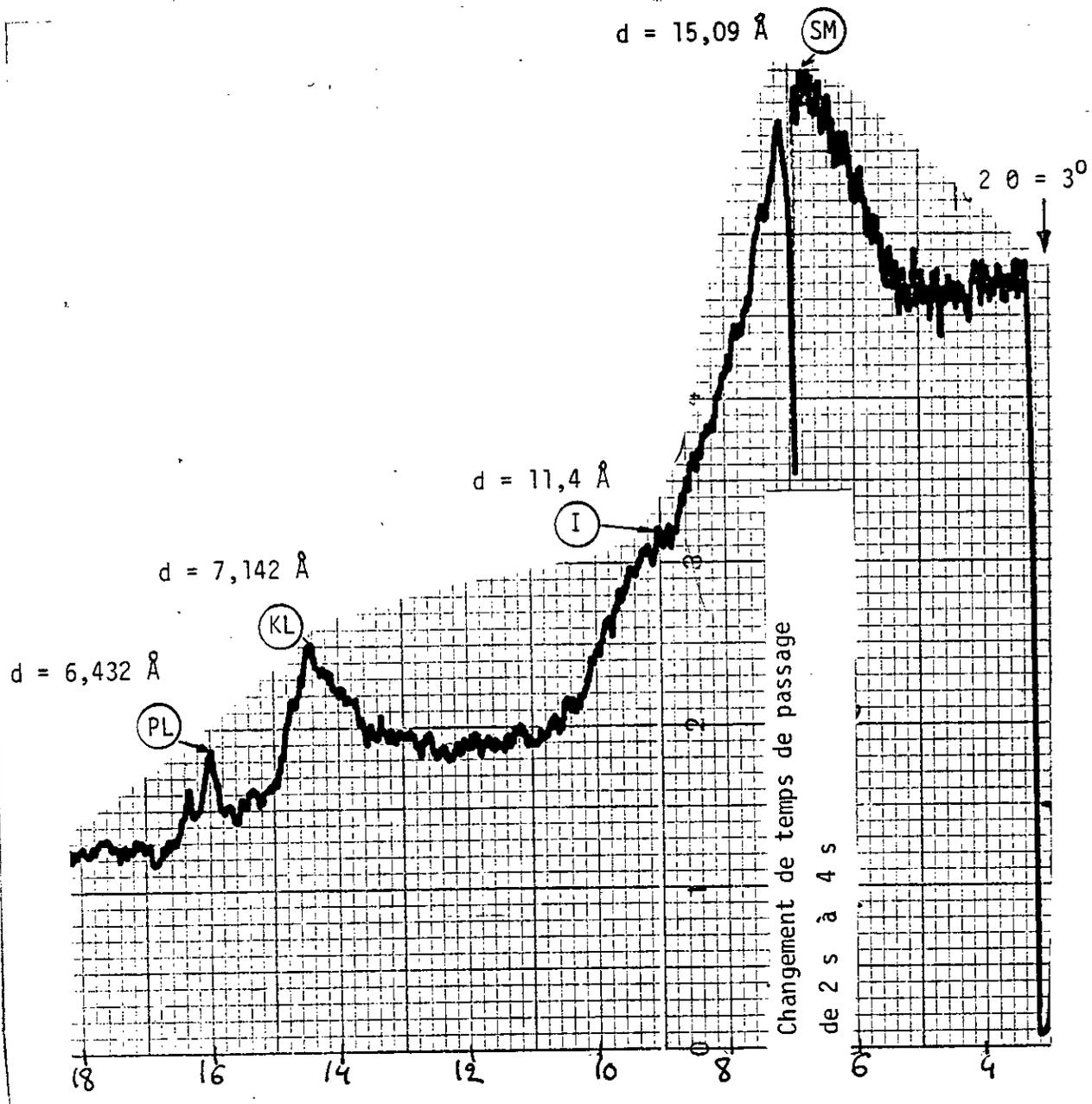


FIGURE 28 : Spectre aux rayons X de la Bentonité naturelle (N° 0) (en poudre non orientée).

- 1 cm/ degré (2θ) ; sensibilité = 1 000 coups/sec = 1° / mn.
- Longueur d'onde utilisée : cobalt raie $ka_1 + ka_2$: $\lambda = 1,79026 \text{ \AA}$
- Distance calculée par $d = \lambda / 2 \sin (\theta / 2)$

Légende :

- . SM = smectite (montmorillonite ou beidelite)
- . PL = plagioclastes (orthose ou/ et microdine, amathite, bytownite, LABRADOR).
- . KL = kaolinite
- . Q = quartz
- . I = interstratifié, illite.

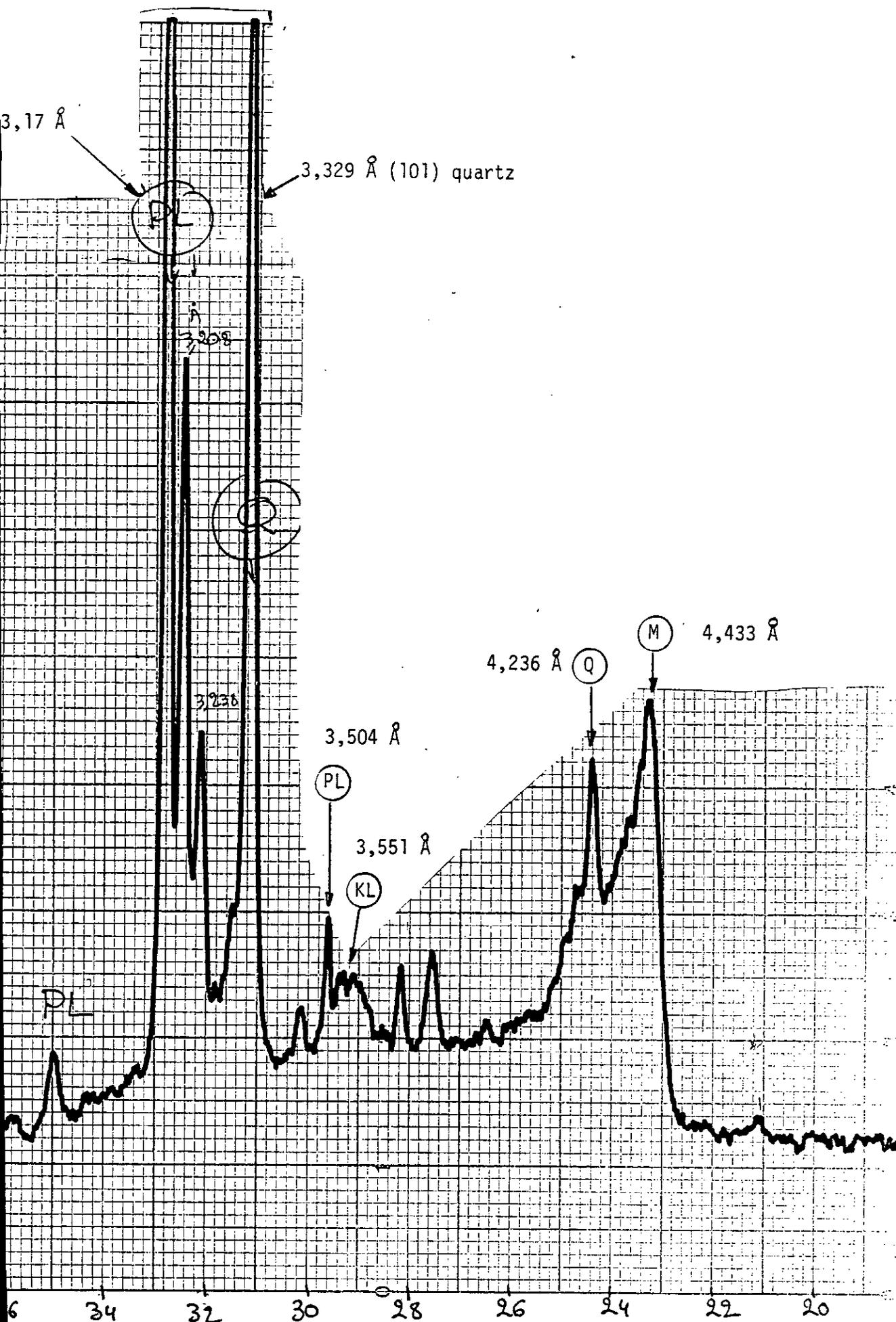


FIGURE 29 : Spectre RX de la bentonité naturelle (n° 0)
 (en poudre non orientée) (suite 1).

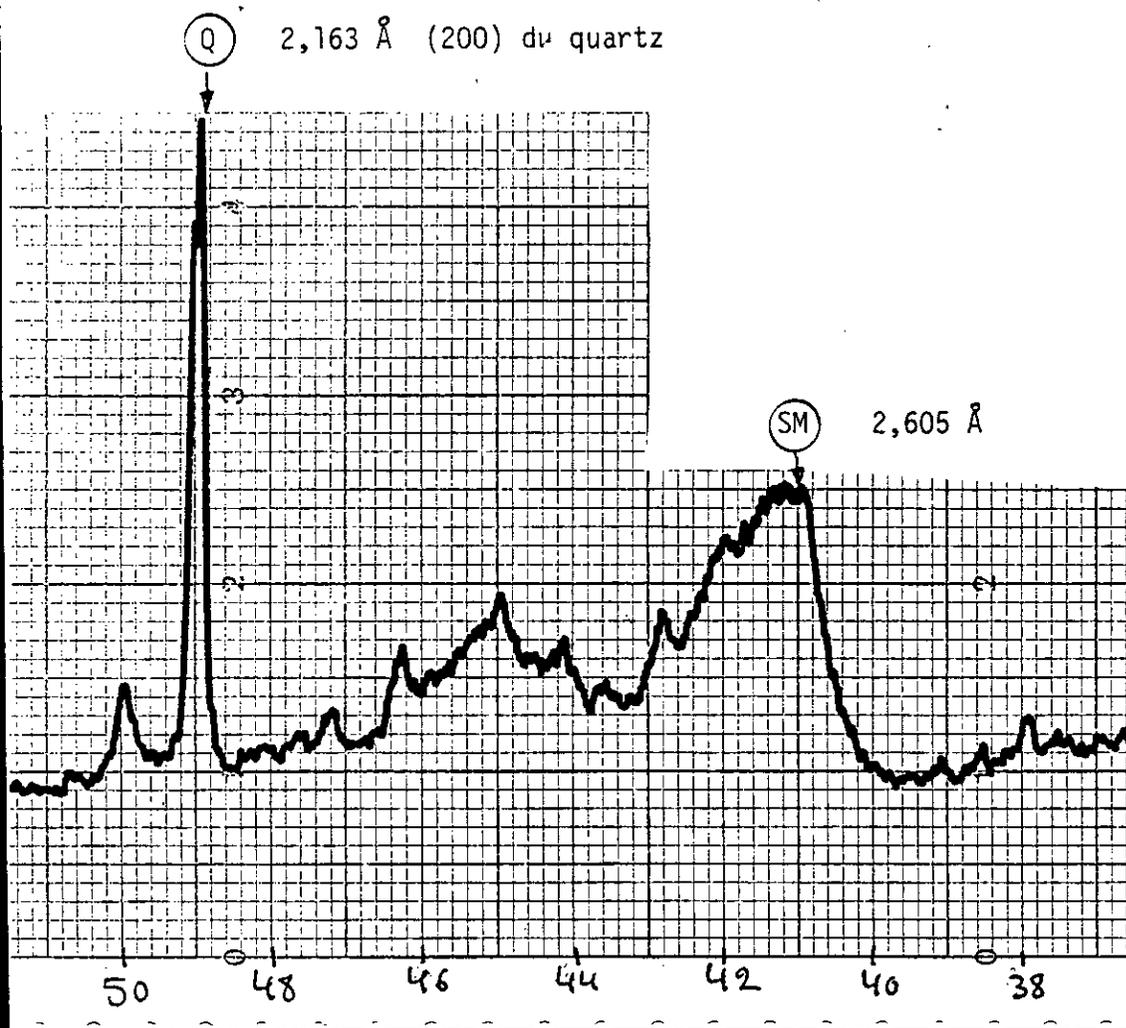


FIGURE 30 : Spectres BM de la bentonite naturelle (n° 0)
(en poudre non orientée) (suite 2).

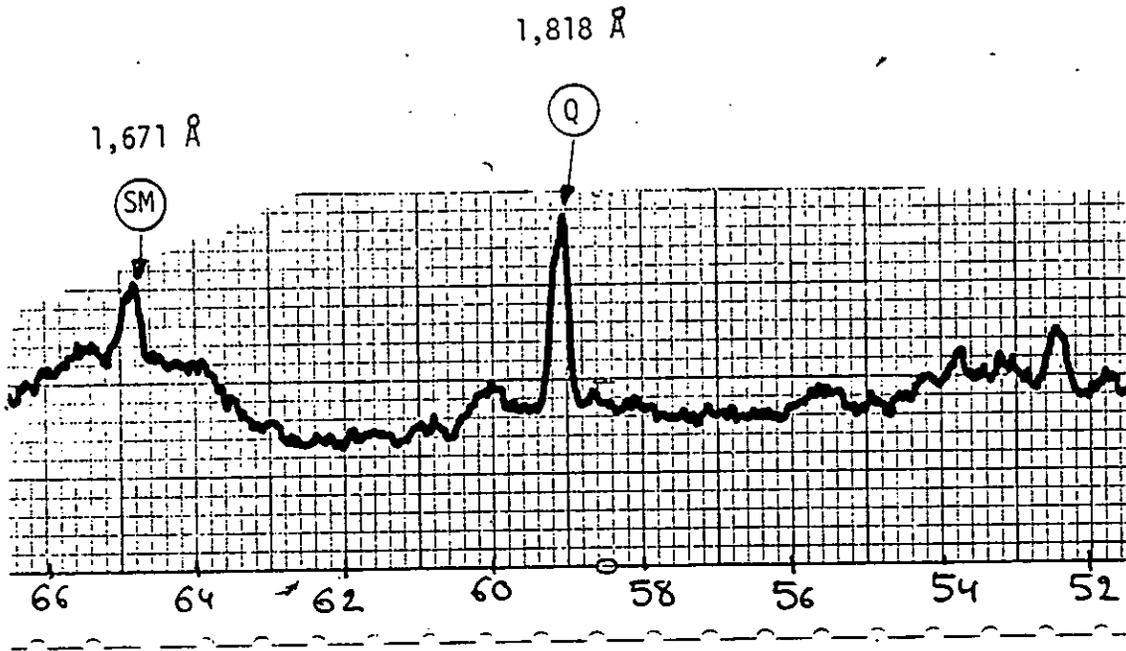


FIGURE 31 : Spectre RX de la bentonite naturelle (N° 0)
(en poudre non orientée) (suite 3)

(Valeurs théoriques des raies principales du quartz :
4,26 3,34 2,13 1,817 1,541).

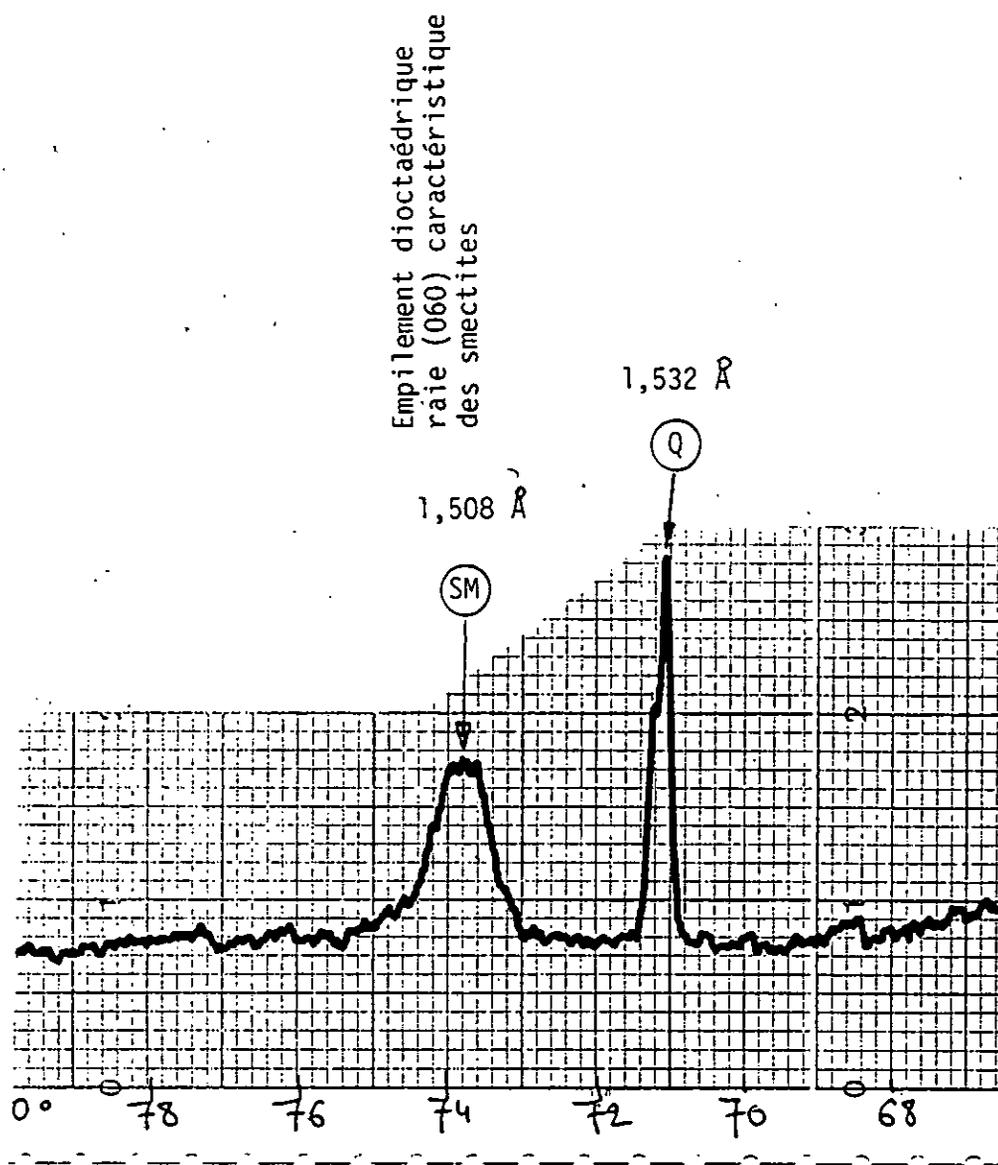


FIGURE 52 : Spectres RX de la bentonite naturelle (N° 0)
en poudre non orientée)

(Suite 4 et FIN du spectre).

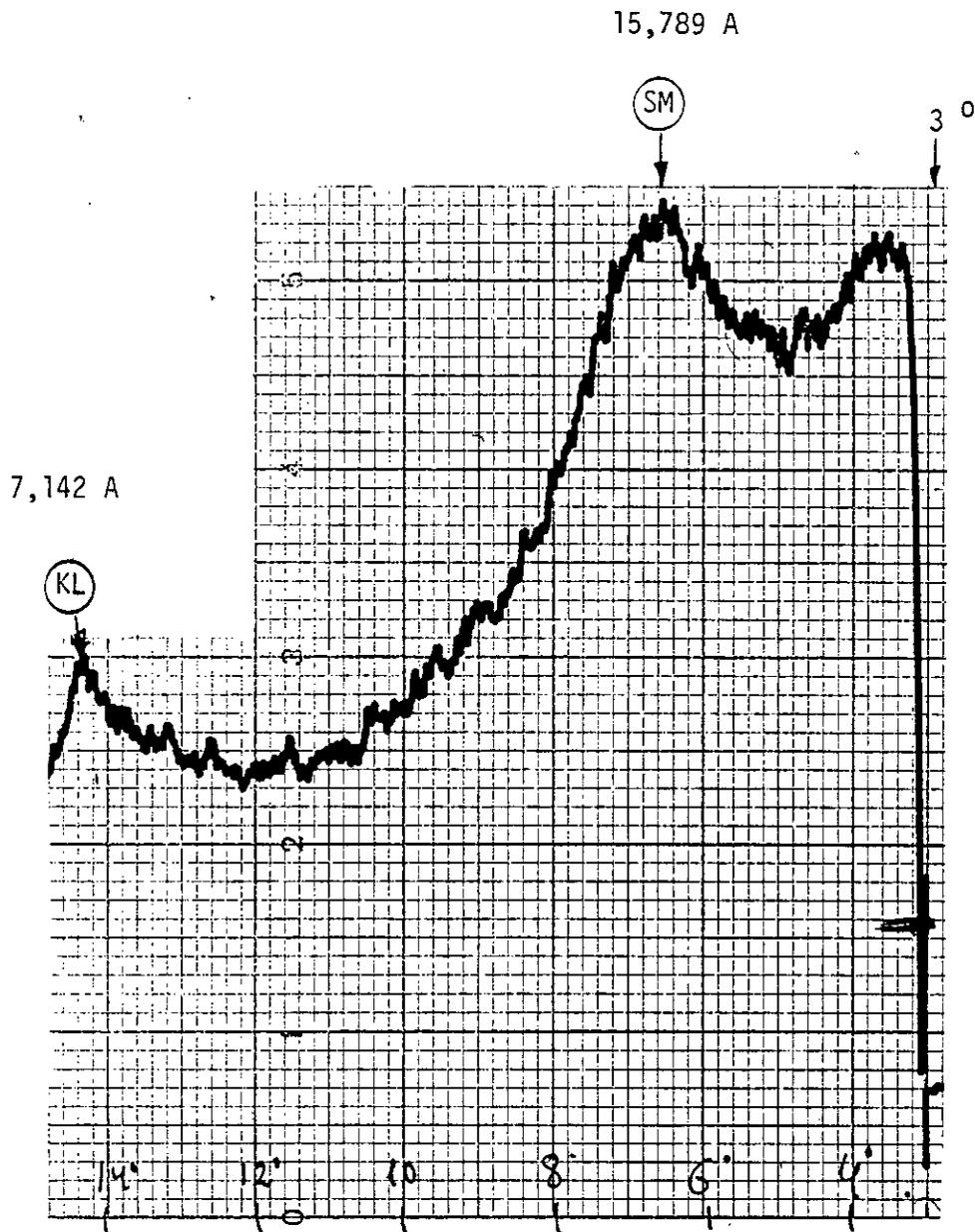


FIGURE 33 : Spectre RX de la bentonité naturelle (N° 0) sur plaque orientée non déshydratée.

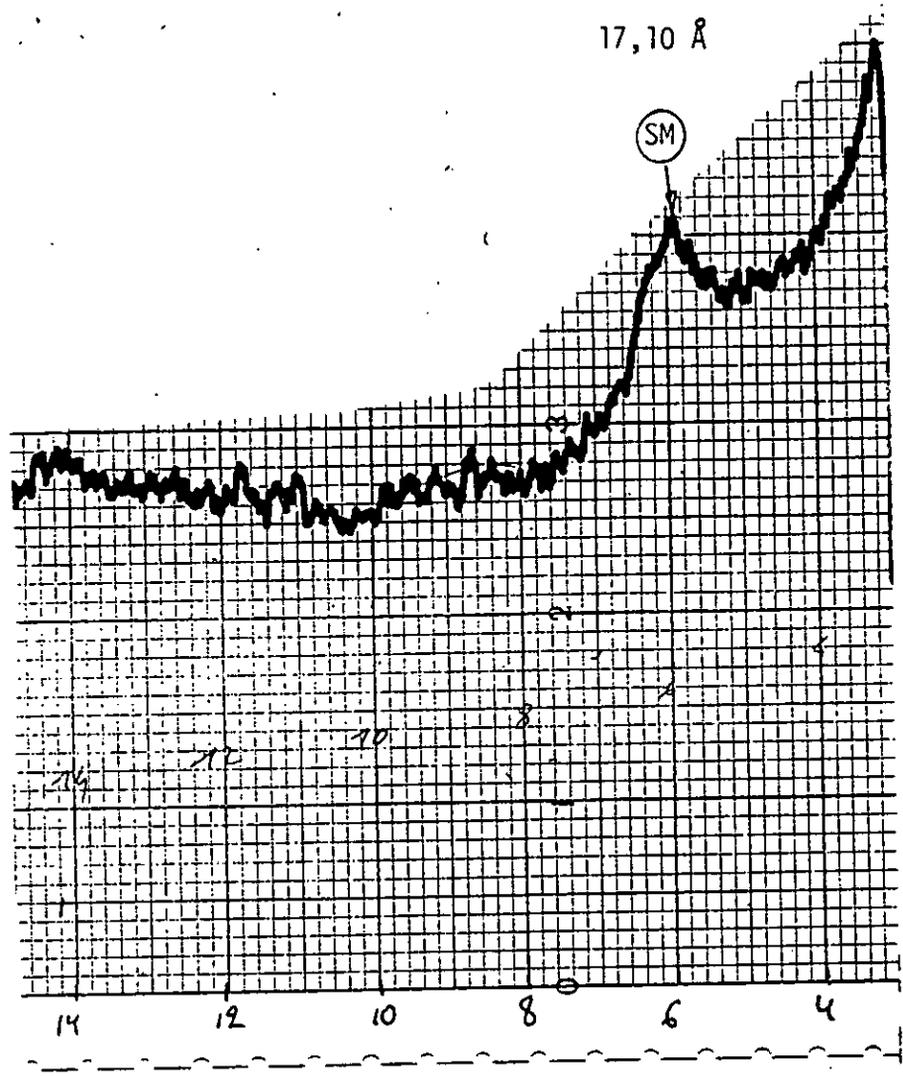


FIGURE 34: Spectre EX de la bentonite naturelle (N° 0) glycolée (spectre raté).

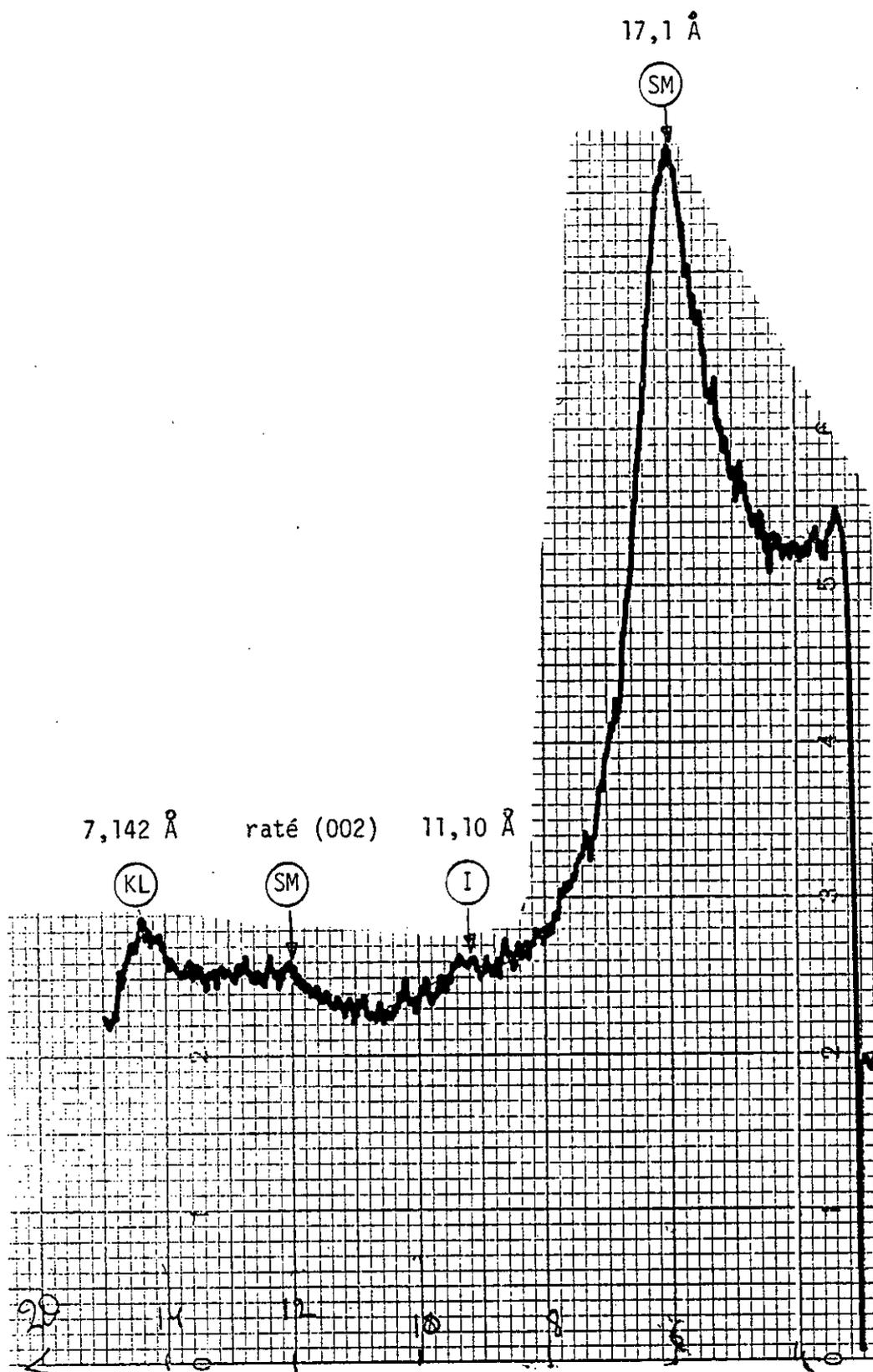


FIGURE 34 : Spectre RX de la bentonité naturelle (N) 0)

glycolée (spectre réussi)

L'espace interfoliaire de la smectite gonfle à $17,1 \text{ \AA}$.

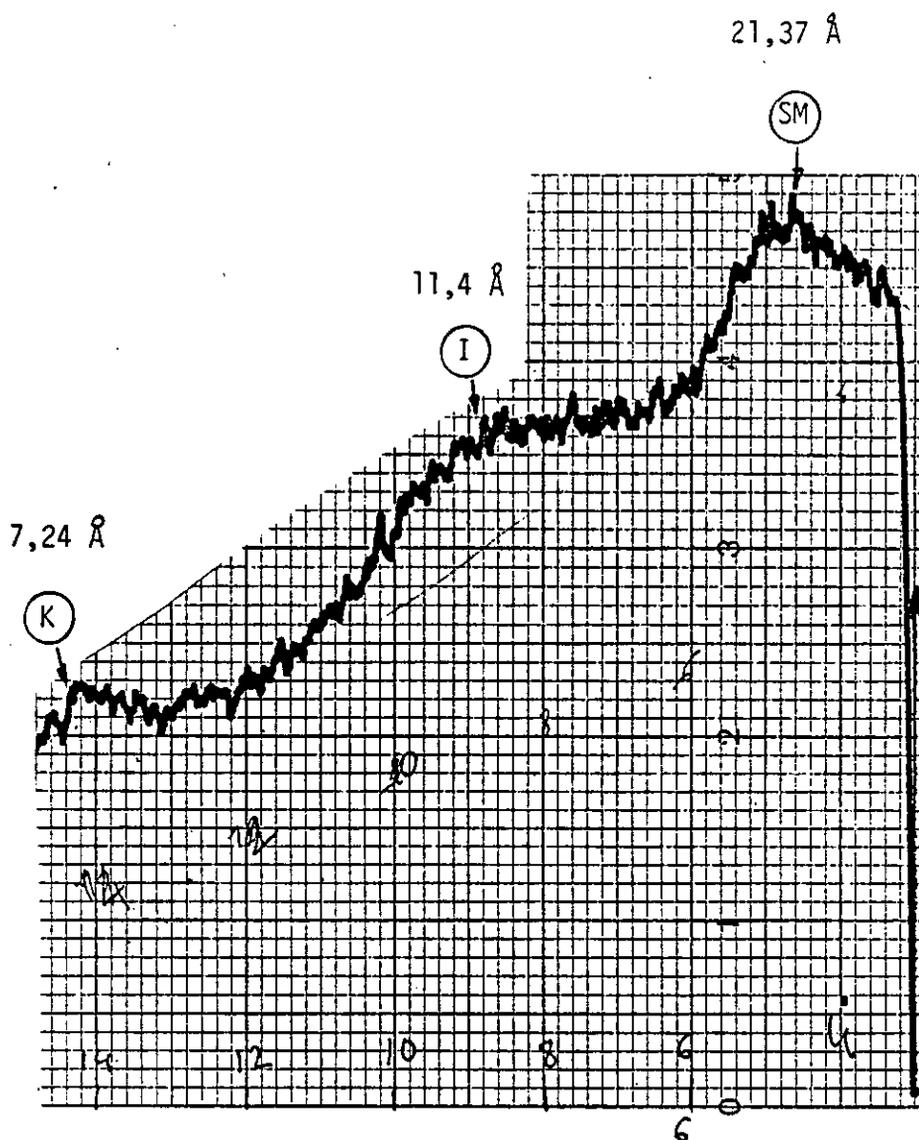
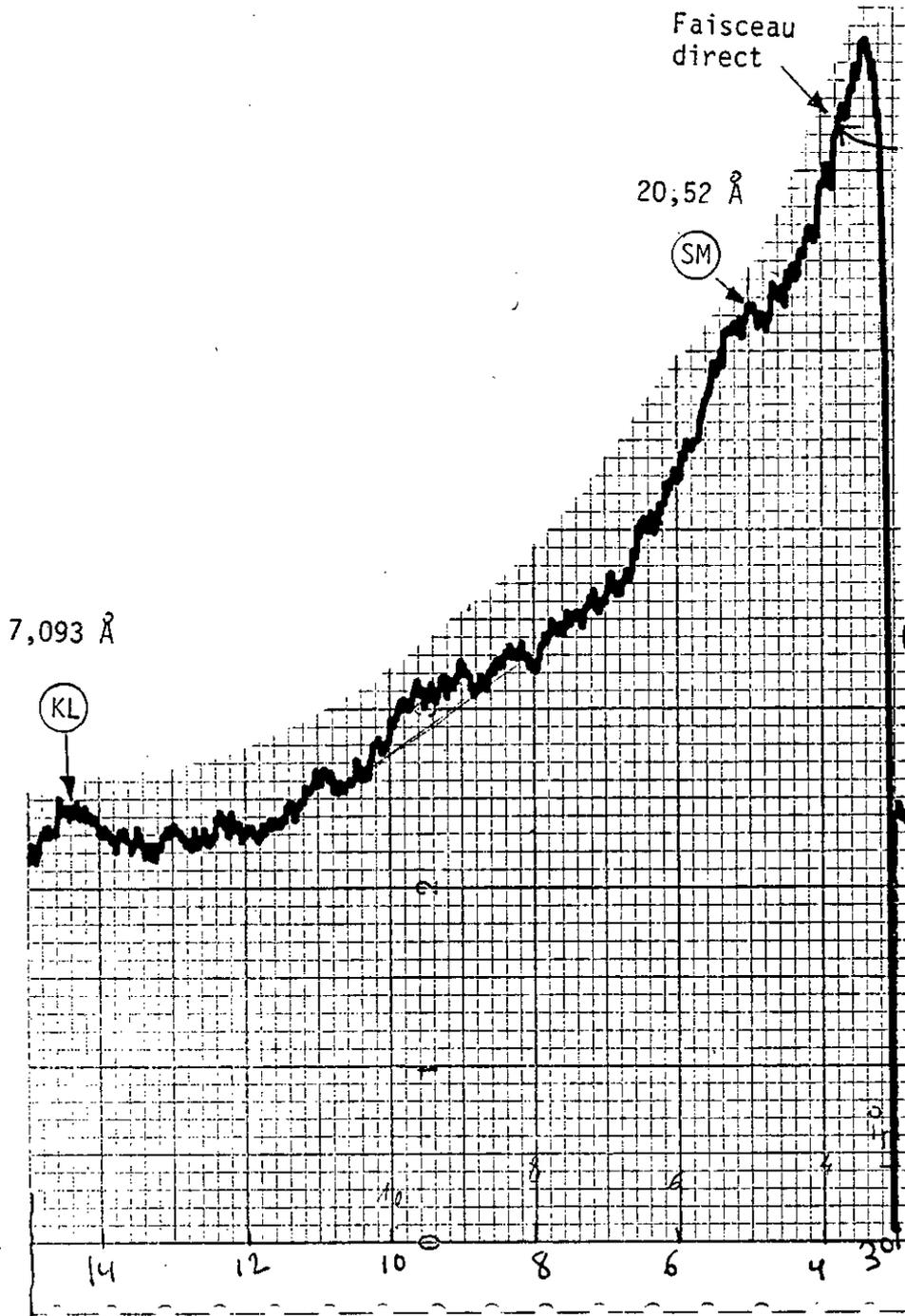


FIGURE 36: Spectre orienté du catalyseur "PI" glycolé.

Le traitement subi par "PI" lui permet de regonfler encore énormément ($21,3 \text{ \AA}$) pour SM au glycolé, mais le % de smectite est moindre que dans le catalyseur n° 0.

Par contre l'illite devient énorme.



ARTICLE 37 : Spectre RX du catalyseur "BR-18-AC-P" avant calcination à $550 \text{ }^\circ\text{C}$. (N° 7)

On remarque un écartement record des feuilletts ($20,52 \text{ \AA}$) mais il y en a peu, juste un épaulement dans le pic de départ.

II 5. Spectres rayons IR des catalyseurs préparés

L'analyse de masses minérales n'est pas aisée en infra-rouge, une analyse sommaire a montré que nous ne distinguons pas de différence majeure entre les différents catalyseurs analysés en infra-rouge. Nous donnons à titre indicatif le spectre d'un des catalyseurs analysés sur un appareil infra-rouge PERKIN ELMER avec de l'huile de NUOL (voir figures 38 et 39).

Nous n'avons pas réalisé ceux des catalyseurs "PI", "BB- 18 - AC", (n° 6) et "BB - 18 - AC - PI", (n° 7). Cette étude a été essentiellement entreprise dans le but de compléter les résultats de l'analyse aux rayons X. On ne pouvait en effet utiliser la spectrophotométrie infra-rouge comme méthode d'identification des minéraux, les rayons X donnant un spectre plus commode. Par contre elle pourra fournir des renseignements sur les substitutions susceptibles d'exister dans les divers échantillons : La fréquence des vibrations, fonction de la liaison chimique, sera influencée par une modification de l'environnement, (on peut essentiellement, s'attendre à un remplacement partiel, en sites tétraédriques, du silicium par l'aluminium par exemple). En outre les observations portant à la fois sur les échantillons bruts et préparés, nous devrions avoir une confirmation supplémentaire de la présence des diverses impuretés minérales et argileuses mise en évidence au cours des analyses aux rayons X.

Echantillons : Poudre Naturelle (N° 0)

Solvant : Nujol

Opérateur : MR. BENNIKOUS

Date : 17-06-82

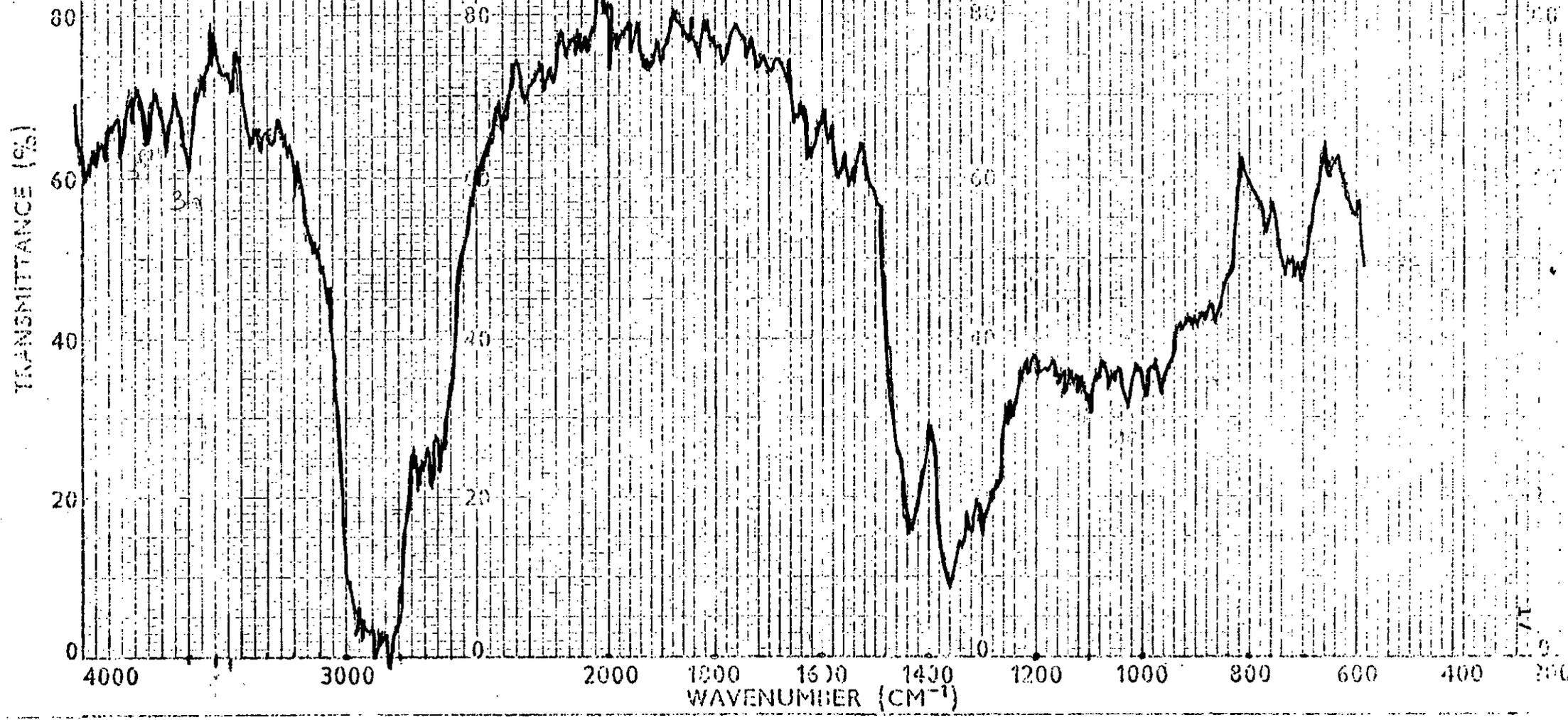


FIGURE 39

Spectre IR catalyseur No 0 (poudre)

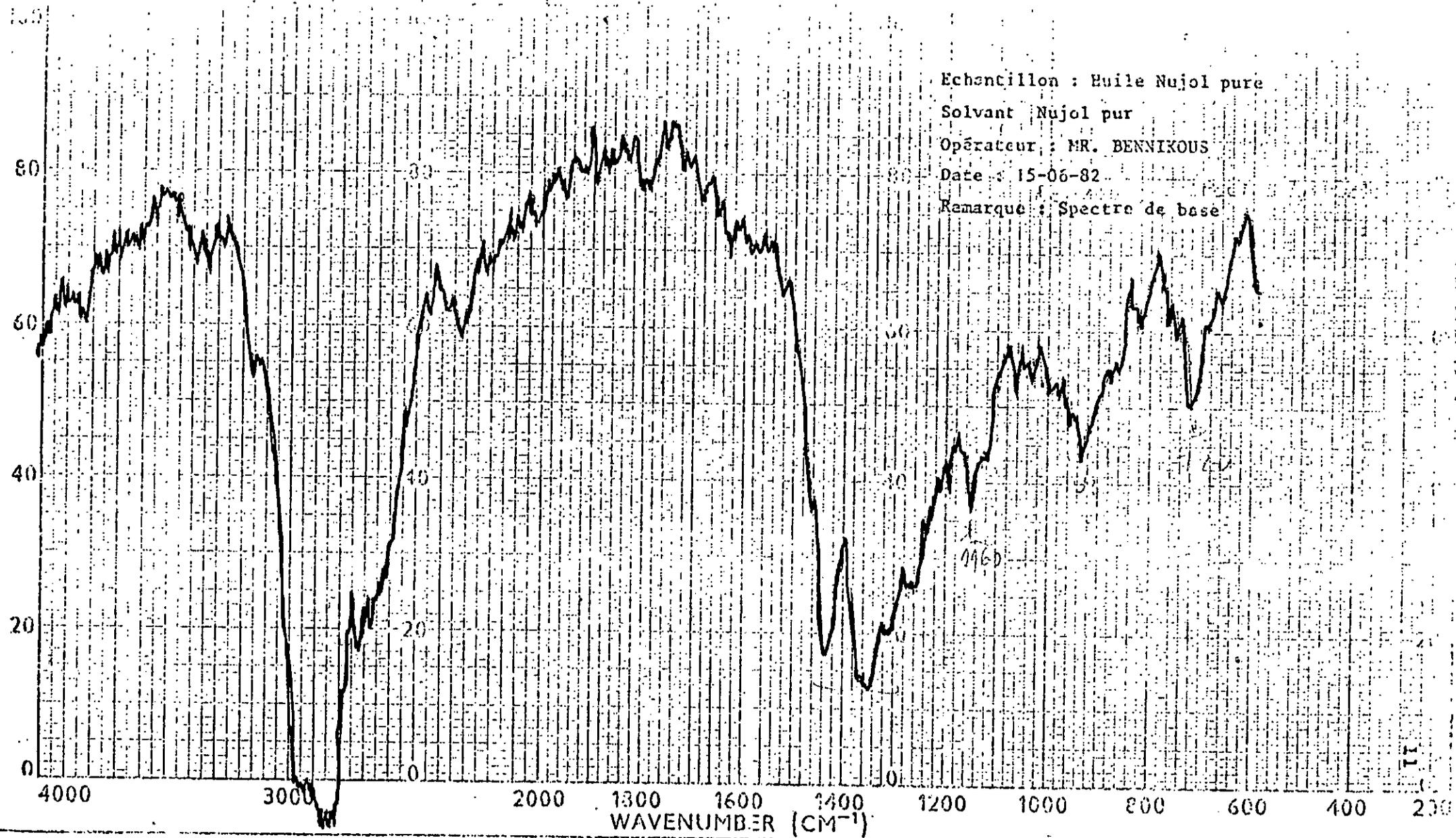


FIGURE 30 Spectre IR de l'huile de nujol

TROISIEME PARTIE

ETUDE DES REACTIONS DE TRANSFORMATION DE

L'ISOOCTANE ET DU NORMAL HEXANE SUR LES

ECHANTILLONS PREPARES

CHAPITRE I : LA PARTIE EXPERIMENTALE

I.1 - APPAREILLAGE

La transformation des hydrocarbures est réalisée en phase gazeuse dans un réacteur à lit catalytique fixe traversé en régime permanent par les réactifs à la pression atmosphérique.

Le réacteur utilisé est constitué d'un tube en pyrex (12 millimètres de diamètre intérieur et 80 millimètres de hauteur) comportant à sa base une plaque de verre fritté destinée à maintenir le catalyseur. Ce réacteur est prolongé à sa partie supérieure par une spirale de préchauffage en pyrex (diamètre intérieur de 5 millimètres) et à sa partie inférieure par un tube en pyrex reliant le réacteur à une vanne d'injection automatique des produits de la réaction. Le réacteur est placé dans la zone isotherme d'un four vertical de 70 cm de hauteur.

Il est muni en son milieu d'un puits thermométrique à l'intérieur duquel plonge un thermocouple nickelchrome qui asservit la régulation de température par l'intermédiaire d'un régulateur de type staticor (CORECI).

- . Les réactifs liquides sont injectés à débit constant par un perfuseur "Braun" équipé d'une seringue de 50 cm³.
- . L'alimentation du réacteur en hydrogène, air ou azote se fait par deux circuits indépendants constitués par :
 - un déoxo au palladium, un tube contenant du charbon actif et un piège de zéolithe 13X et de silicage) pour l'hydrogène ;
 - un tube de cuivre déposé sur néolithe 13X et un piège de zéolithe 13X et de silicagel pour l'azote ;
 - un piège de zéolithe 13X et de silicagel pour l'air.

Les débits sont réglés par des régulateurs de débit "Brooks" et contrôlés à l'aide de débitmètres à bulles de savon.

A la sortie du réacteur, les échantillons gazeux sont envoyés directement dans le chromatographe par une vanne d'injection automatique INTERSMAT.

I.2 - REACTIFS

Les réactifs sont des produits Fluka de pureté supérieure à 99,9 %. Ils sont utilisés après percolation sur une colonne d'actigel puis conservés sur sodium.

./.

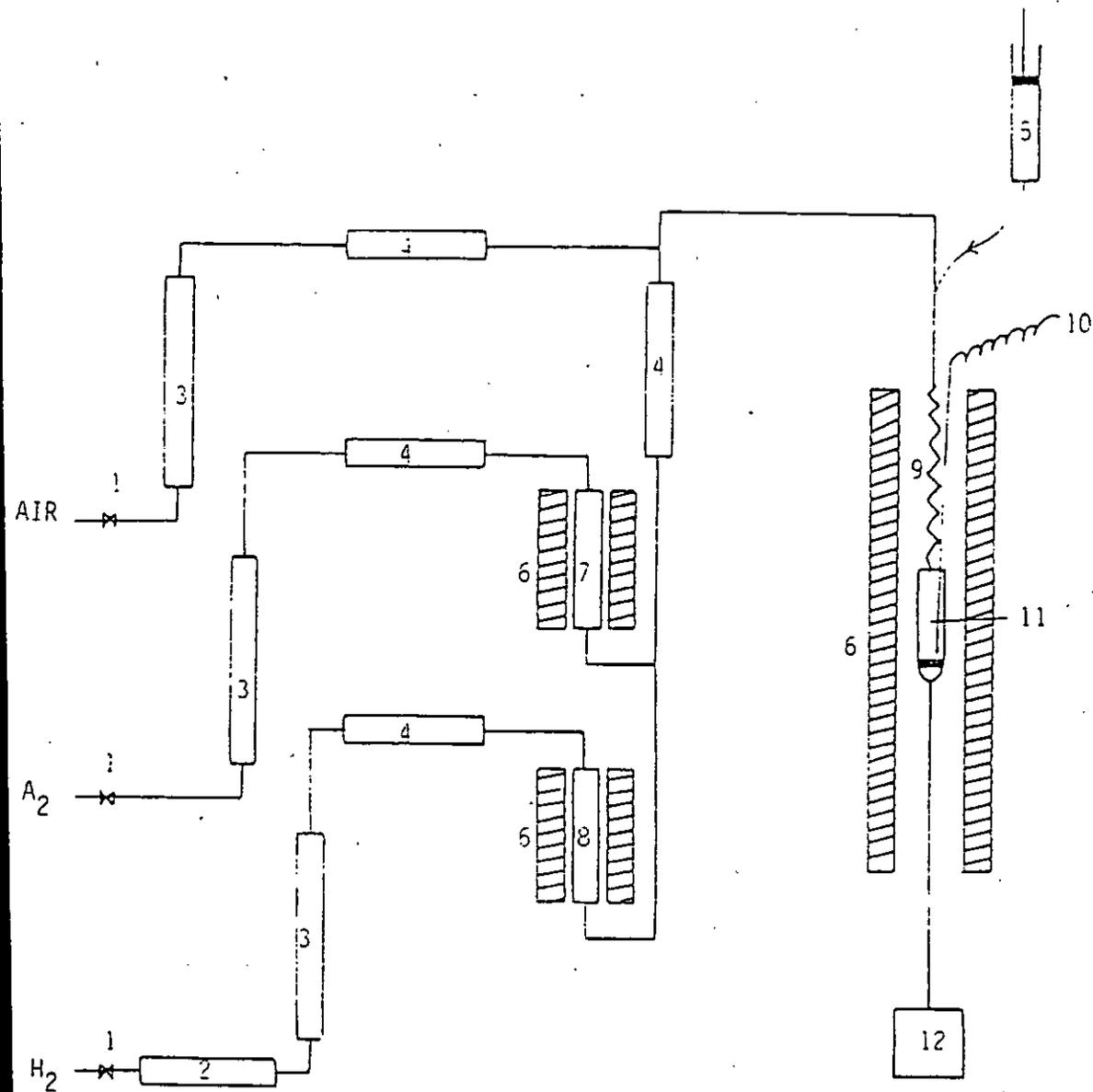


FIGURE 40 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- | | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1- Régulateur de débit (Brooks) | 7- Cuivre sur zéolithe 13X |
| 2- Deoxo au palladium | 8- Charbon actif |
| 3- Débitmètre à bulles de savon | 9- Spirale de préchauffage |
| 4- Piège de silicagel + zéolithe 13X | 10- Thermocouple |
| 5- Perfuseur | 11- Réacteur |
| 6- Four | 12- Vanne d'injection automatique |

1.3 - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

1.3.1. Conditions d'analyse

Les produits de réaction sont analysés en phase gazeuse à température constante ou avec un gradient de température, selon les réactifs. Les analyses se font automatiquement et à intervalles de temps réguliers par l'intermédiaire d'une vanne d'injection automatique chauffée (néanmoins la fréquence d'analyses est plus importante au début de la réaction où la désactivation est plus rapide). Les prélèvements gazeux sont envoyés directement par la vanne d'injection automatique dans un chromatographe INTERSMAT IGC 16 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire en verre MOOT SE 30 de 25 mètres de longueur et de 0,26 millimètre de diamètre intérieur.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- Température du four, n-pentane ambiante
- n-hexane ambiante
- n-heptane 40°
- n-octane programmation de 30°C à 150°C
- n-décane à raison de 60°C/min
- Température de l'injection et du détecteur : 250°C
- Débit d'azote dans la colonne : 1 cm³/min
- Diviseur d'entrée : 1/100
- Température de la vanne d'injection : choisie égale à la température d'ébullition du réactif.

Un exemple de chromatogramme est présentée dans la figure n° 2 pour la transformation du n-décane.

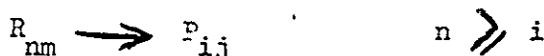
1.3.2. Identification des produits de la réaction

Les produits de réaction sont identifiés par comparaison de leur temps de rétention à ceux de produits pure et par reconstitution du mélange réactionnel. Cependant, tous les produits n'ont pas été identifiés (c'est le cas notamment des oléfines ayant plus de 4 atomes de carbone et certains produits cycliques).

1.3.3. Exploitation du chromatogramme

La mesure des aires des pics est effectuée par intégration automatique à l'aide d'un appareil INTERSMAT MINIGRATOR.

On admet en général qu'avec un détecteur à ionisation de flamme, la réponse de chaque constituant d'un mélange (mesurée par l'aire du pic correspondant) est proportionnelle à sa fraction molaire et à son nombre d'atomes de carbone. Soient, pour la réaction de craquage et isomérisation où le réactif R_{nm} est transformé en produits F_{ij} .



n , le nombre d'atomes de carbone par molécule de réactif

i , le nombre d'atomes de carbone par molécule de produit

j , l'ordre d'élution des produits

m , le nombre total de constituants du mélange

N_{ij} , le nombre de moles de produits dans le mélange

M_{ij} , le nombre de moles de réactif transformé en chaque produit

a_{ij} , l'aire du pic correspondant au produit P_{ij}

P_{ij} , le pourcentage de chaque produits dans le mélange

T_{ij} , le pourcentage de réactif transformé en produit P_{ij}

$k_i k'$, les constantes de proportionnalité

Le pourcentage molaire de chaque produit P_{ij} dans le mélange réactionnel est alors calculé comme suit :

$$P_{ij} = \frac{N_{ij}}{\sum_{i=n}^{j=m} \sum_{i=j=1} N_{ij}}$$

avec $a_{ij} = k_i N_{ij}$ $N_{ij} = k' \frac{a_{ij}}{i}$

$$P_{ij} = \frac{\frac{a_{ij}}{i}}{\sum_{i=n}^{j=m} \sum_{i=j=1} \frac{a_{ij}}{i}} \times 100$$

et le pourcentage du réactif transformé en un produit P_{ij} est donné par :

$$T_{ij} = \frac{M_{ij}}{\sum_{i=n}^{j=m} \sum_{i=j=1} M_{ij}} \times 100$$

où $M_{ij} = \frac{N_{ij} \cdot i}{n}$

$$T_{ij} = \frac{a_{ij}}{\sum_{i=n}^{j=m} \sum_{i=j=1} a_{ij}} \times 100$$

L'ensemble des résultats est traité par un calculateur HEWLETT-PACKARD 9015 A puis stocké sur bande magnétique.

1.3.4. Catalyseurs

Les catalyseurs utilisés sont ceux préparés :

No 0, No 1, No 2, No 3, No 4, No 5, "P1", "BB-18-AC" et "BB-18-AC-F1".

1.3.5. Conditions opératoires

1.3.5.1. Réactions

La transformation des alcanes est réalisée à 350°C à la pression atmosphérique (dans notre cas $T = 450^\circ\text{C}$). Le rapport des pressions partielles d'hydrogène ou d'azote et des réactifs est égal à 9.

Les quantités de catalyseur utilisées sont comprises entre 1 et 2 (dans notre cas 1 gramme) et le débit de réactif varie de 1 à 6ml/h. (dans notre cas 1ml/h)

La première analyse des produits de réaction est réalisée après 5 minutes de réaction. La durée de la réaction est de 6 heures.

1.3.5.2. Dosage du coke

En fin de réaction, le catalyseur est laissé 1 heure à 350°C sous le même débit d'hydrogène que lors de la réaction puis ramené rapidement à la température ambiante pour poser le coke.

Le coke déposé sur le catalyseur est dosé par une méthode mise au point au laboratoire (30). Dans cette technique de dosage, on brûle progressivement, en augmentant la température, le coke déposé sur le catalyseur, dans un courant d'oxygène.

Par une analyse chromatographique périodique des produits de combustion après piégeage de l'eau formée, on peut suivre l'évolution du pic correspondant au CO_2 formé dans la réaction de combustion du coke.

Après un étalonnage préalable, la quantité de coke déposé sur le catalyseur est déterminée par l'intégration de l'enveloppe des pics correspondants au CO_2 , qui correspond au volume de CO_2 dégagé.

C H A P I T R E - II

LES REACTIONS DE TRANSFORMATION DE L'ISOOCTANE SONT LES ECHANTILLONS PREPARES

II.1. Transformation de l'isooctane seul (craquage thermique)

Cette manipulation n'a été envisagée qu'après avoir constaté les résultats médiocres en termes aussi bien de taux de conversion que d'activité craquage, (l'activité isomérisation étant presque négligeable). Cette essai nous permet de situer la référence "zéro" à partir de laquelle on peut conclure valablement sur l'activité effective des catalyseurs préparés ainsi que sur le taux de conversion dû au craquage thermique exclusivement. Les conditions opératoires choisies sont les suivantes : $t = 450^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{N}_2} = 0,9 \text{ atm}$, $p_{\text{isooctane}} = 0,1 \text{ atm}$.

Si le taux de craquage thermique selon le tableau 12, est aux alentours de 1,65 % il est bon de signaler qu'en termes de sélectivité il concerne à plus de 80 % la production des (C_4 , sans aucune production de (C_2 , $\text{C}_2=$) et de (C_3 , $\text{C}_3=$), production que nous rencontrons à taux convenable (entre 10 et 30 %) selon chaque catalyseur préparé.

II.2. Transformation de l'isooctane sur le Catalyseur n° 0

Le tableau 13 rassemble les résultats des calculs des huit paramètres d'étude à savoir :

La distribution molaire des produits, le taux de conversion de chaque produit ou groupe de produits, le taux de conversion dû au craquage, le taux de conversion dû à l'isomérisation, le taux de conversion totale, l'activité craquage, l'activité isomérisation, l'activité totale.

Ces résultats nous son fournis automatiquement par une calculatrice.

A l'aide du tableau 13, nous avons construit les courbes suivantes :

- . taux de conversion craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 41).
- . activité craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 42).
- . distribution molaire des produits obtenus en fonction du temps (Fig 43).

L'abscisse des "TEMPS" est exprimé en nombre d'intervalles de 26 minutes chacun (incrément choisi pour la durée de chaque injection).

- . taux de conversion total démarre (les cinq premières minutes) à 2,4 % pour chuter brutalement et rester aux alentours de 0,8 %, après 6 heures.
- . l'activité totale démarre à 14,5 ($10^{-5} \text{ moles. g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) environ pour chuter brutalement et se maintenir autour de 4 à 5, après 6 heures.
- . la sélectivité de la réaction n'est pas affectée par la désactivation, on obtient quatre types de produits :

- entre 50 et 85 % de (total C_4)
- entre 0 et 35 % de (total C_5)
- entre 4 et 7 % de (total C_2)
- entre 6 et 9 % de (total C_3).

II. 3. Transformation de l'isooctane sur le catalyseur n° 1

Comme expliqué en IV 2.2, le tableau 14 rassemble les huit (08) même paramètres. Sur la base de ce tableau nous avons construit les courbes suivantes :

- . taux de conversion craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 44).
- . activité craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 45).
- . distribution molaire des produits obtenus en fonction du temps (Fig 46).

L'abscisse des "TEMPS" est exprimé en nombre d'intervalles de 26 minutes chacun (incrément choisi pour la durée de chaque injection).

- . le taux de conversion total démarre (les cinq premières minutes) à 2 % pour chuter brutalement et rester aux alentours de 1,5 %, après 6 heures.
- . l'activité totale démarre à 12 (10^{-5} moles. $g^{-1} \cdot h^{-1}$) environ pour passer aux alentours de 9, après 6 heures.
- . la sélectivité de la réaction n'est pas affectée par la désactivation, on obtient quatre types de produits :
 - autour de 30 % de (total C4)
 - autour de 2,5 % de (total C5)
 - autour de 10 % de (total C3)
 - autour de 5 % de (total C2).

II.4. Transformation de l'isooctane sur le catalyseur n° 2

Le tableau 15 rassemble les huit (08) paramètres calculés comme précédemment.

A l'aide du tableau 67 nous avons construit les courbes suivantes :

- . taux de conversion craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 47).
- . activité craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 48).
- . distribution molaire des produits obtenus en fonction du temps (Fig. 49).

L'abscisse des "TEMPS" est exprimé en nombre d'intervalles de 26 minutes chacun (incrément choisi pour la durée de chaque injection).

- . le taux de conversion varie autour de 1,9 % (car nous avons raté le premier point des cinq premières minutes).
- . l'activité varie aux alentours de 12 (10^{-5} moles. $g^{-1} \cdot h^{-1}$), après 6 heures.
- . la sélectivité de la réaction, n'est pas affectée par la désactivation, on obtient quatre types de produits.
 - autour de 75 % de (total C4)
 - autour de 1 % de (total C5)
 - autour de 15 % de (total C3)
 - autour de 9 % de (total C2).

II. 5. Transformation de l'isooctane sur le catalyseur n° 3

Le tableau 16 rassemble les huit (08) paramètres calculés.

À l'aide de ce tableau nous avons construit les courbes suivantes :

- . taux de conversion craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 50)
- . activité craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 51).
- . distribution molaire des produits obtenus en fonction du temps (Fig 52).

L'abscisse des "TEMPS" est exprimé en nombre d'intervalles de 26 minutes chacun (incrément choisi pour la durée de chaque injection).

- . le taux de conversion passe de 2,6 % aux alentours de 1,3, après 6 heures.
- . l'activité passe de 16 (10^{-5} moles . g⁻¹) aux alentours de 9 après 6 h.
- . la sélectivité de la réaction n'est pas affectée par la désactivation, on obtient quatre types de produits :
 - entre 65 - 80 % de (total C4)
 - entre 0,5 - 15 % de (total C5)
 - 12,5 % de (total C3)
 - 7,5 % de (total C2)

II. 6. Transformation de l'isooctane sur le catalyseur n° 4

Le tableau 17 rassemble les huit (08) paramètres calculés.

À l'aide de ce tableau nous avons construit les courbes suivantes :

- . taux de conversion craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 53).
- . activité craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 54).
- . distribution molaire des produits obtenus en fonction du temps -Fig 55)

L'abscisse des "TEMPS" est exprimé en nombre d'intervalles de 26 minutes chacun (incrément choisi pour la durée de chaque injection).

- . le taux de conversion passe de 1,6 % aux alentours de 0,8 %, après 6 heures.
- . l'activité passe de 9,5 (10^{-5} moles . g⁻¹ . h⁻¹) aux alentours de 6, après 6 heures.
- . La sélectivité de la réaction n'est pas affectée par la désactivation, on obtient quatre types de produits :
 - entre 70 et 90 % de (total C4)
 - entre 70 et 0 % de (total C5)
 - entre 3 et 10 % de (total C3)
 - entre 0 et 15 % de (total C2).

II. 7 Transformation de l'isooctane sur le catalyseur n° 5

Le tableau 18 rassemble les huit (08) paramètres calculés.

A l'aide de ce tableau nous avons construit les courbes suivantes :

- . taux de conversion craquage et isomérisation en fonction du temps (fig 56)
- . activité craquage et isomérisation en fonction du temps (fig 57).
- .. distribution molaire des produits obtenus en fonction du temps (fig 58).

L'abscisse des "TEMPS" est exprimé en nombre d'intervalles de 26 minutes chacun (incrément choisi pour la durée de chaque injection).

- . Le taux de conversion passe de 0,66 % aux alentours de 1,9 % après 6 heures c'est le seul catalyseur qui agit de façon aussi bizarre, en particulier pour les premières cinq minutes d'injection,
- . l'activité passe de 4 (10^{-5} moles. $g^{-1} \cdot h^{-1}$) aux alentours de 6, après 6 heures.
- . la sélectivité de la réaction n'est pas affectée par la désactivation, on obtient quatre types de produits :
 - autour de 70 % de (total C4)
 - autour de 1 % de (total C5)
 - autour de 15 % de (total C3)
 - autour de 9,5 % de (total C2)

II. 8. Transformation de l'isooctane sur le catalyseur "P1"

Le tableau 19 rassemble les huit (08) paramètres calculés.

A l'aide de ce tableau nous avons construit les courbes suivantes :

- . taux de conversion craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 59)
- . activité craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 60).
- . distribution molaire des produits obtenus en fonction du temps (Fig 61).

L'abscisse des "TEMPS" est exprimé en nombre d'intervalles de 26 minutes chacun (incrément choisi pour la durée de chaque injection).

- . le taux de conversion passe de 4,55 (le meilleur taux obtenu jusqu'à présent) aux alentours de 1 %, après 6 heures.
- . l'activité passe de 35,26 (10^{-5} moles. $g^{-1} \cdot h^{-1}$) (la meilleure activité obtenue jusqu'à présent) aux alentours de 9, après 6 heures.
- . La sélectivité de la réaction n'est pas affectée par la désactivation, on obtient quatre types de produits :
 - entre 55 et 70 % de (total C4)
 - entre 0 et 15 % de (total C5)
 - aux alentours de 18 % de (total C3)
 - aux alentours de 10 % de (total C2).

II.9 Détermination de la teneur en coke déposé sur les différents catalyseurs après craquage de l'isooctane.

Le principe est détaillé en annexe 1 intitulée "partie expérimentale et des calculs des craquages de l'isooctane et du normal hexane".

Afin de pouvoir calculer cette teneur en coke déposé sur les différents catalyseurs, il s'agit de déterminer deux inconnues :

- la surface "S" couverte par la courbe des différents pics de CO₂ dégagé par la combustion du coke (fig. 65).
- le débit d'oxygène (O₂) grâce à la courbe d'étalonnage de la Fig 62.

On applique ensuite la formule :

$$\% \text{ Coke} = S \cdot O_2 \cdot \frac{273}{293} \cdot \frac{1}{22400} \cdot 12 \cdot \frac{1}{m}$$

- où - m = masse du catalyseur couvert de coke (en gramme)
- S = surface (en cm²)
- O₂ = débit d'oxygène (en ml/min).

II. 10. C O N C L U S I O N :

Dans le tableau 20 sont reportées, en plus du taux de conversion et de la distribution molaire des produits, l'activité initiale des catalyseurs, et leur activité après 6 heures de travail. Le catalyseur "P1" est le plus actif : son activité initiale est 2,5 fois plus grande que celle de l'argile brute et 9 fois plus grande que celle l'argile activée thermiquement à 650 °C (N° 5).

La désactivation de sept catalyseurs est importante "P1" se désactive très rapidement dans les deux premières heures de réaction puis ensuite plus lentement, l'argile brute (N° 0) et les argiles activées (N° 1 à n° 5) se désactivent plus régulièrement. La vitesse de désactivation chiffrée par le rapport de l'activité initiale et de l'activité après 6 heures de travail est faible pour les argiles activées (N° 1 à n° 5) autour de 2, mais passe à 4 pour "P1".

La désactivation des catalyseurs s'accompagne d'une formation de coke. En effet, après 6 heures de réaction le coke non désorbable correspond à un pourcentage de la masse du catalyseur que nous calculons selon la méthode présentée au sous-chapitre suivant (I.9). Le tableau 21 récapitule les résultats obtenus en teneurs en coke.

TABLEAU 20 : Comparaison* des résultats obtenus au cours de la réaction de craquage de l'isooctane sur les différents catalyseurs préparés.

Catalyseur No	Taux de conversion (%)	Activité (10^{-5} moles.g ⁻¹ .h ⁻¹)	Distribution molaire des produits			
			total C ₄	total C ₅	total C ₃	total C ₂
0	2,4 - 0,8	14,5 - 4 - 5	50 - 84 %	0 - 35 %	6 - 9 %	4 - 7 %
1	2 - 1,5	12 - 9	80 %	2,5 %	10 %	5 %
2	1,9	12	75 %	1 %	15 %	9 %
- 3	2,6 - 1,3	16 - 9	65 - 80 %	0,5 - 15 %	12,5%	7,5 %
4	1,6 - 0,8	9,5 - 6	70 - 90 %	0 %	3 - 10 %	0 - 15 %
5	0,66 - 0,9	4 - 6	70 %	1 %	15 %	9,5 %
"P1"	4,35 - 1	35,26 - 9	55 - 70 %	0 - 15 %	18 %	10 %

* Le catalyseur "P1" même s'il est moins stable au niveau du taux de conversion, présente les meilleurs résultats d'activité.

Le catalyseur à pilier reste à approfondir, au cours des travaux ultérieurs de recherche.

TABLEAU 13 Résultats des produits de la réaction de craquage de l'isooctane sur le catalyseur No 0

TEMPS (min)	DISTRIBUTION RELATIVE DES PRODUITS													% REACT										%	%	%	(10 ⁻⁵) mole. g ⁻¹ h ⁻¹ act. craq.	(10 ⁻⁵) mole. g ⁻¹ h ⁻¹ act. isom.	(10 ⁻⁵) mole. g ⁻¹ h ⁻¹ act. total			
	C ₂ -C ₂	C ₃ -C ₃	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)	C ₅ (4)	C ₅ (5)	TOTAL C ₅	C ₂ -C ₂	C ₃ -C ₃	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)							C ₅ (4)	C ₅ (5)	TOTAL C ₅
6	4.217	7.902	4.798	73.451	4.687	3.205	18.141					0.804	0.804	0.05	0.15	0.12	1.8	0.12	0.08	2.12					0.02	0.02	2.34	0.05	2.39	14.16	0.2786	14.44
32	4.675	7.316	4.281	72.779	4.257	2.879	84.196					0	0	0.02	0.05	0.04	0.63	0.04	0.02	0.73					0	0	0.79	0.07	0.86	4.812	0.3938	5.211
58	4.812	7.346	4.063	67.637	3.787	2.525	78.012					4.965	4.965	0.02	0.04	0.03	0.55	0.03	0.02	0.63					0.05	0.05	0.75	0.08	0.83	4.799	0.4799	5.024
84	5.003	7.266	4.165	66.326	3.529	2.366	76.386					7.843	7.843	0.02	0.05	0.04	0.57	0.03	0.02	0.66					0.08	0.08	0.81	0.05	0.87	4.928	0.3667	5.295
110	5.786	8.126	4.464	70.756	3.598	2.379	81.197					1.586	1.586	0.02	0.05	0.04	0.6	0.03	0.02	0.69					0.02	0.02	0.78	0.06	0.84	4.729	0.3391	5.068
136	6.168	8.622	4.591	70.341	3.645	2.331	80.908					0	0	0.02	0.04	0.03	0.47	0.02	0.02	0.54					0	0	0.60	0.06	0.66	3.661	0.4321	4.003
162	6.03	8.5	4.695	70.27	3.439	2.183	80.587					0	0	0.02	0.04	0.03	0.48	0.02	0.01	0.54					0	0	0.61	0.07	0.68	3.693	0.4008	4.003
188	6.325	8.599	4.198	64.99	3.176	2.127	74.491					7.126	7.126	0.03	0.05	0.04	0.59	0.03	0.02	0.68					0.08	0.08	0.85	0.06	0.91	5.133	0.3918	5.515
214	5.554	7.995	4.159	66.136	3.302	2.169	75.766					0	0	0.01	0.02	0.01	0.2	0.01	0.01	0.23					0	0	0.26	0.07	0.33	1.57	0.347	1.967
240	5.14	6.916	3.532	52.62	2.582	1.643	50.377					21.771	21.77	0.02	0.03	0.02	0.31	0.02	0.01	0.36					0.16	0.16	0.56	0.07	0.63	3.414	0.4151	3.829
266	5.981	7.906	3.862	56.057	2.692	1.729	54.35					18.266	18.26	0.03	0.05	0.03	0.49	0.02	0.02	0.56					0.2	0.2	0.84	0.06	0.90	5.098	0.3711	5.469
292	6.824	9.165	4.446	65.141	3.199	2.051	47.837					4.869	4.869	0.02	0.05	0.03	0.46	0.02	0.01	0.52					0.04	0.04	0.64	0.06	0.70	3.893	0.3676	4.261
318	6.777	9.191	4.447	64.7	3.157	2.017	47.321					0	0	0.01	0.02	0.01	0.21	0.01	0.01	0.24					0	0	0.28	0.06	0.34	1.676	0.3848	2.061
344	4.721	6.469	3.256	47.35	2.284	1.432	53.322					25.527	25.527	0.01	0.02	0.01	0.17	0.01	0.01	0.2					0.11	0.11	0.33	0.06	0.39	2.021	0.3876	2.409
370	4.472	6.034	2.953	44.038	2.183	1.487	50.661					36.078	36.078	0.02	0.05	0.03	0.48	0.02	0.02	0.55					0.49	0.49	1.12	0.06	1.18	6.778	0.3643	7.143

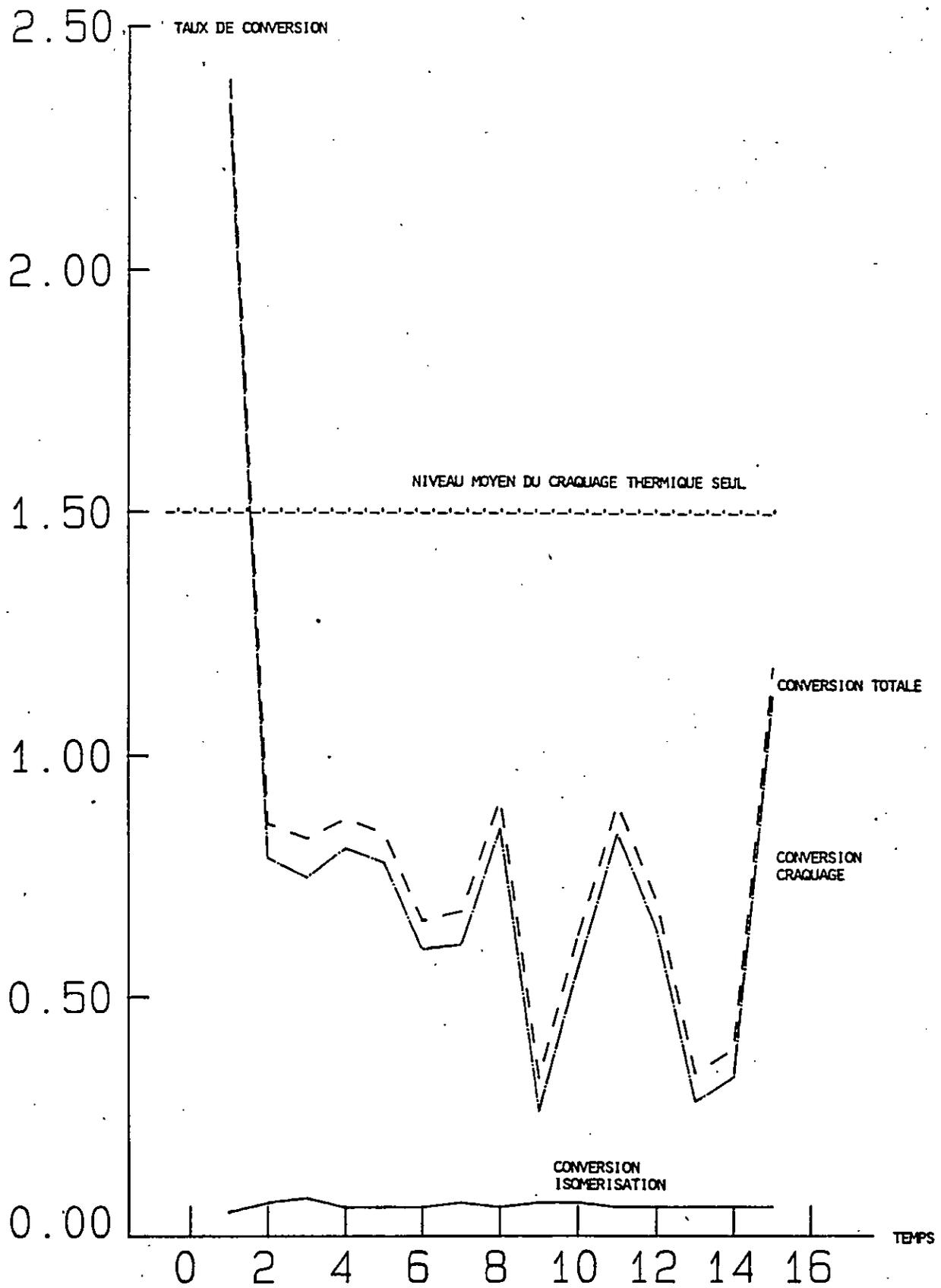


FIGURE 41

TAUX DE CONVERSION DE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DE L'ISOOCTANE
SUR LE CATALYSEUR NO 0

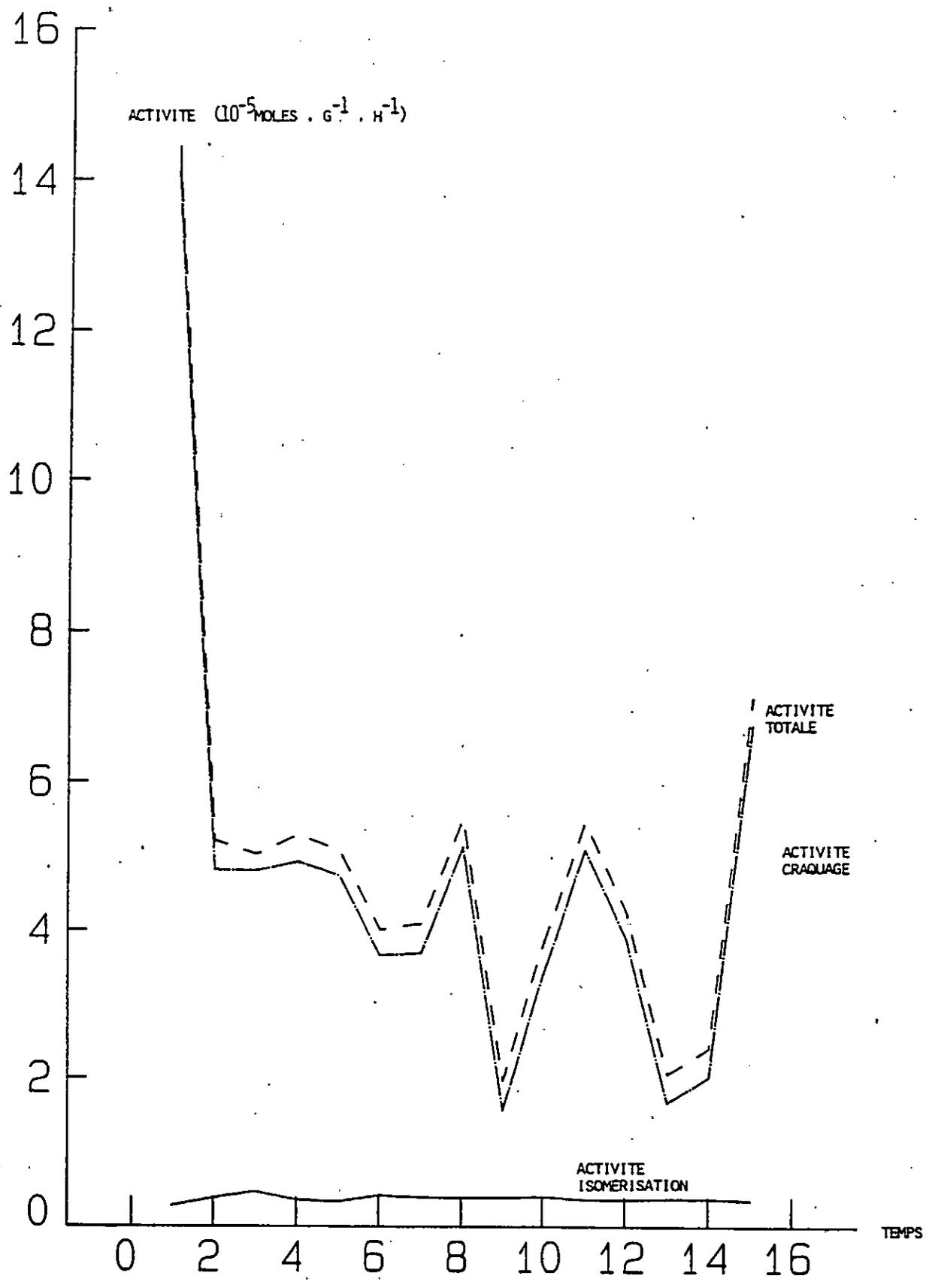


FIGURE 2. ACTIVITE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU CATALYSEUR NO 0 (REACTIF = ISOCTANE)

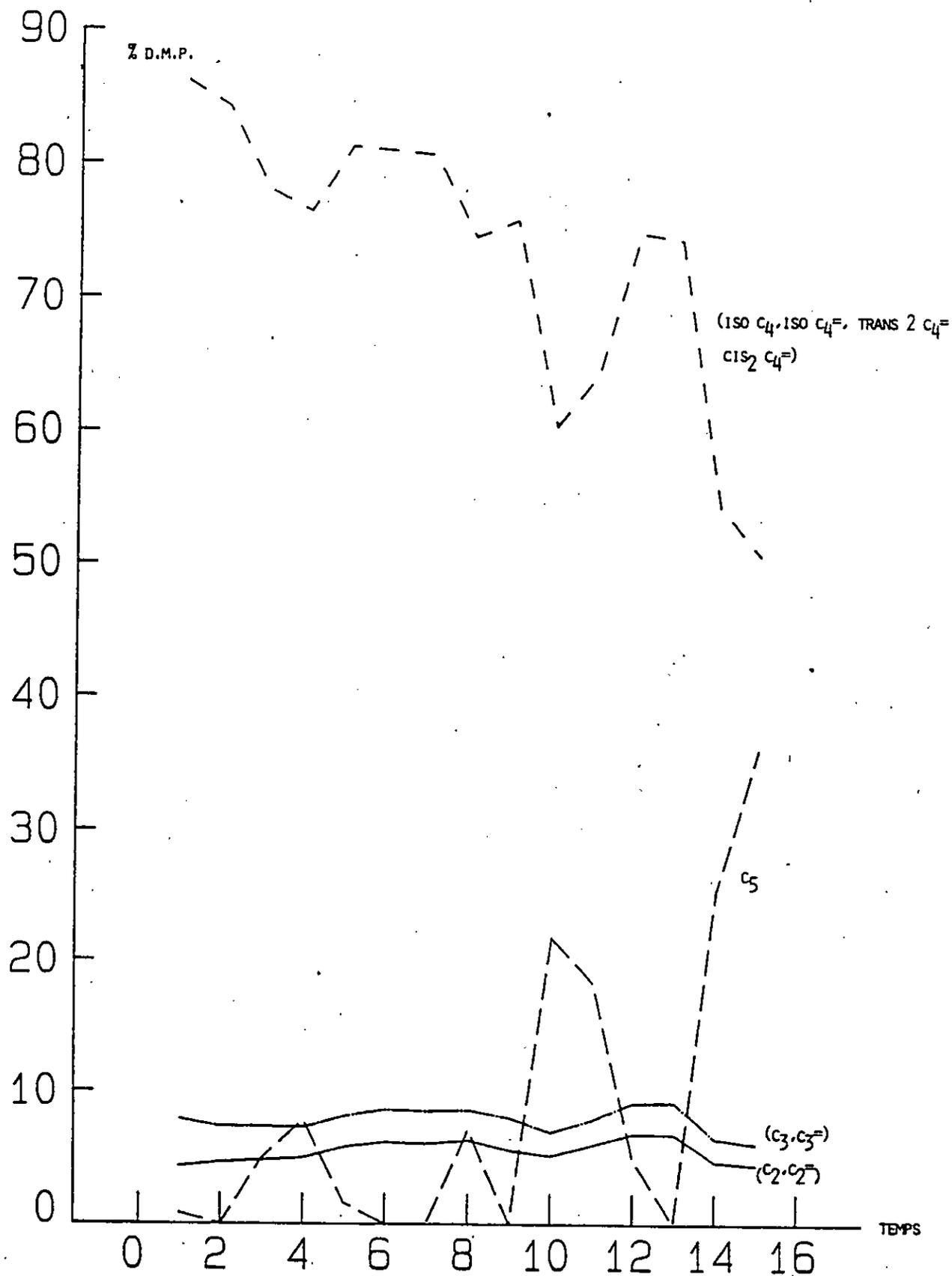


FIGURE 43

DISTRIBUTION MOLLAIRE DES PRODUITS DE LA REACTION
DE CRAQUAGE DE L'ISOOCTANE SUR LE CATALYSEUR NO 0

TABLEAU 14 Résultats des produits de la réaction de craquage de l'isooctane sur le catalyseur No 1

IDP's Unit	DISTRIBUTION RELATIVE DES PRODUITS													Σ REACT											x craçq.	x Isom.	x total	(10 ⁻⁵) miles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. craçq.	(10 ⁻⁵) miles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. Isom.	(10 ⁻⁵) miles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. tota.			
	C ₂ , C ₂ '	C ₃ , C ₃ '	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)	C ₅ (4)	C ₅ (5)	TOTAL C ₅	C ₂ , C ₂ '	C ₃ , C ₃ '	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)	C ₅ (4)							C ₅ (5)	TOTAL C ₅	
7	4.377	10.142	8.913	53.493	11.134	7.972	81.512	0.208	0.117	0.455	0.318	0.183 1.107	2.400	0.04	0.15	0.18	1.09	0.23	0.16	1.66	0.01	0	0.01	0.01	0	0.03	0.06	1.92	0.06	1.98	11.63	0.3948	12.02
33	5.121	10.658	8.282	53.051	10.957	7.826	80.116	0.207	0	0.474	0.438	0.188 0.979	2.286	0.04	0.12	0.12	0.79	0.16	0.12	1.19	0	0	0.01	0.01	0	0.02	0.04	1.39	0.05	1.44	8.44	0.3285	8.769
59	3.688	9.211	7.906	55.862	11.234	8.014	83.016	0.152	0	0.47	0.353	0.197 1.116	2.268	0.03	0.12	0.14	1.01	0.2	0.14	1.49	0	0	0.01	0.01	0	0.03	0.05	1.71	0.07	1.78	10.36	0.3977	10.76
85	4.935	10.059	7.62	51.93	10.289	7.284	77.123	0.389	0.255	0.94	0	3.491	5.075	0.04	0.11	0.11	0.75	0.15	0.11	1.12	0.01	0	0.02	0	0.06	0.09	1.35	0.08	1.43	8.17	0.491	8.661	
111	4.882	10.023	7.441	52.428	10.221	7.204	77.294	0.407	0.278	0.915	0	3.56	5.16	0.04	0.11	0.11	0.76	0.15	0.11	1.13	0.01	0.01	0.02	0	0.06	0.10	1.37	0.08	1.45	8.277	0.4664	8.743	
137	5.425	10.686	7.612	52.392	10.036	7.052	77.032	0.392	0.287	0.938	0	2.94	4.557	0.04	0.11	0.11	0.73	0.14	0.10	1.08	0.01	0.01	0.02	0	0.05	0.09	1.31	0.05	1.37	7.913	0.3791	8.293	
163	5.785	11.22	7.548	51.103	9.739	6.847	75.237	0.374	0.249	0.826	0	3.265	4.714	0.04	0.11	0.10	0.66	0.13	0.09	0.98	0.01	0	0.01	0	0.05	0.07	1.19	0.08	1.27	7.234	0.4764	7.71	
189	5.233	10.5	7.415	52.667	9.944	7.023	77.049	0.417	0.264	0.918	0	3.101	4.599	0.04	0.11	0.10	0.74	0.14	0.10	1.08	0.01	0	0.02	0	0.05	0.08	1.31	0.07	1.38	7.924	0.4369	8.353	
215	5.667	10.973	7.72	51.362	9.695	6.83	75.567	0.414	0.278	0.876	0	3.244	4.812	0.04	0.11	0.10	0.69	0.13	0.09	1.01	0.01	0	0.01	0	0.05	0.07	1.25	0.07	1.32	7.516	0.442	7.987	
241	6.738	12.476	8.019	52.04	9.751	6.496	76.606	0.37	0.262	0.901	0	0	1.533	0.04	0.11	0.10	0.63	0.12	0.08	0.93	0.01	0	0.01	0	0	0.02	1.1	0.06	1.16	6.679	0.3875	7.066	
267	7.413	13.193	7.765	51.305	9.714	6.774	75.558	0.349	0	0.792	0	0	1.141	0.05	0.12	0.09	0.63	0.12	0.08	0.92	0.11	0	0.01	0	0	0.02	1.11	0.07	1.18	6.70	0.3986	7.099	
293	4.587	9.985	7.319	54.395	9.783	6.831	78.318	0.425	0.289	1.002	0.176	2.639	4.531	0.04	0.12	0.12	0.87	0.16	0.11	1.26	0.11	0.01	0.02	0	0.05	0.09	1.49	0.08	1.57	9.063	0.4977	9.561	
319	3.834	8.837	7.055	55.72	10.105	7.155	80.035	0.456	0.291	1.077	0.182	3.193	5.199	0.03	0.11	0.12	0.93	0.17	0.12	1.34	0.01	0.01	0.02	0	0.07	0.11	1.39	0.07	1.66	9.636	0.424	10.06	
345	3.928	9.032	7.232	56.634	10.051	7.15	81.057	0.476	0.285	1.089	0.164	1.932	3.916	0.03	0.11	0.12	0.95	0.17	0.12	1.36	0.01	0.01	0.02	0	0.04	0.08	1.60	0.07	1.67	9.68	0.4189	10.09	
371	5.489	10.605	7.749	55.37	9.768	6.893	79.78	0.365	0.29	0.886	0	0	1.541	0.03	0.1	0.1	0.7	0.12	0.09	1.01	0.01	0	0.01	0	0	0.02	1.17	0.07	1.24	7.081	0.3964	7.478	

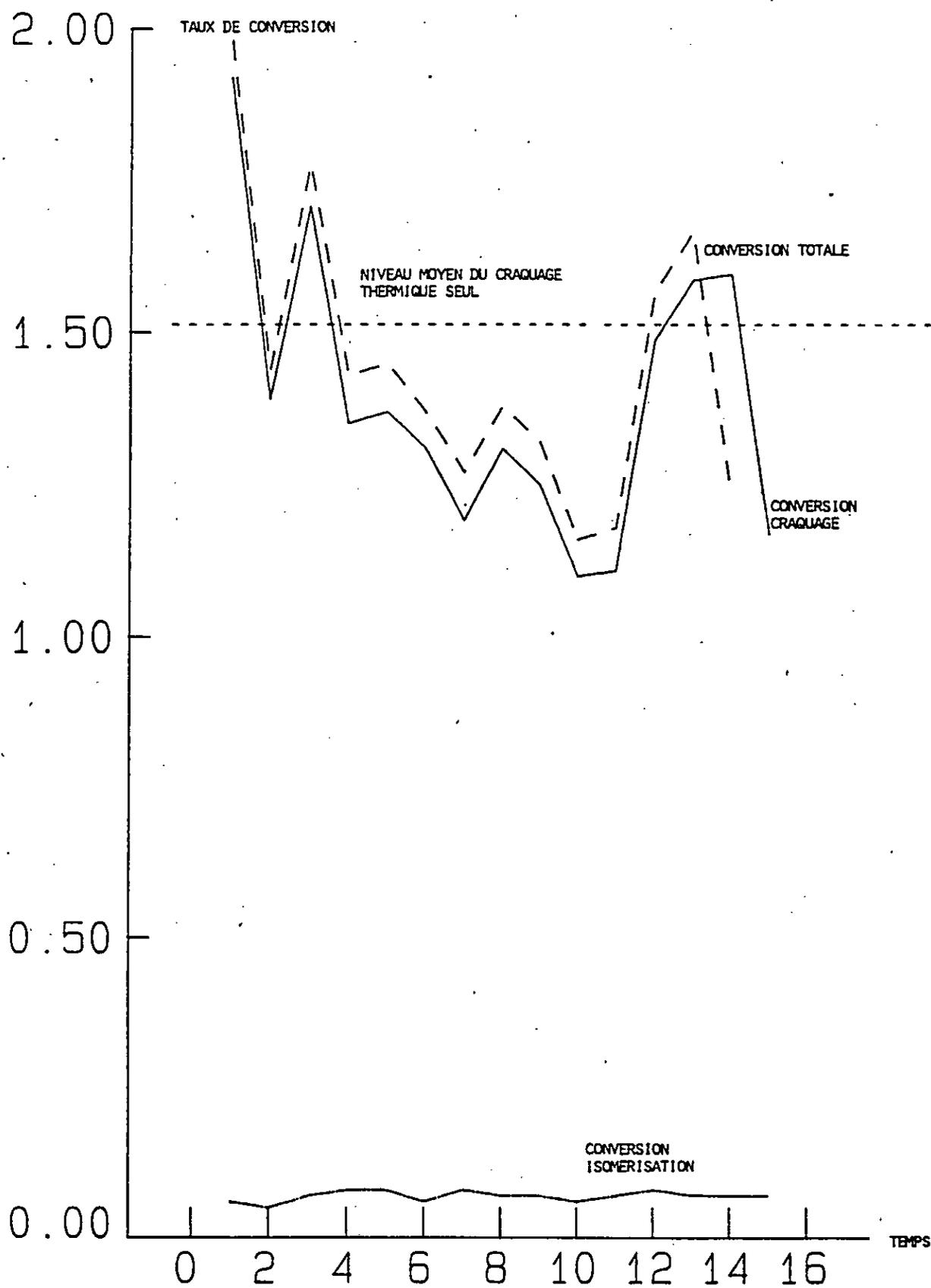


FIGURE 41

TALX DE CONVERSION DE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DE L'ISOOCTANE
SUR LE CATALYSEUR NO 1

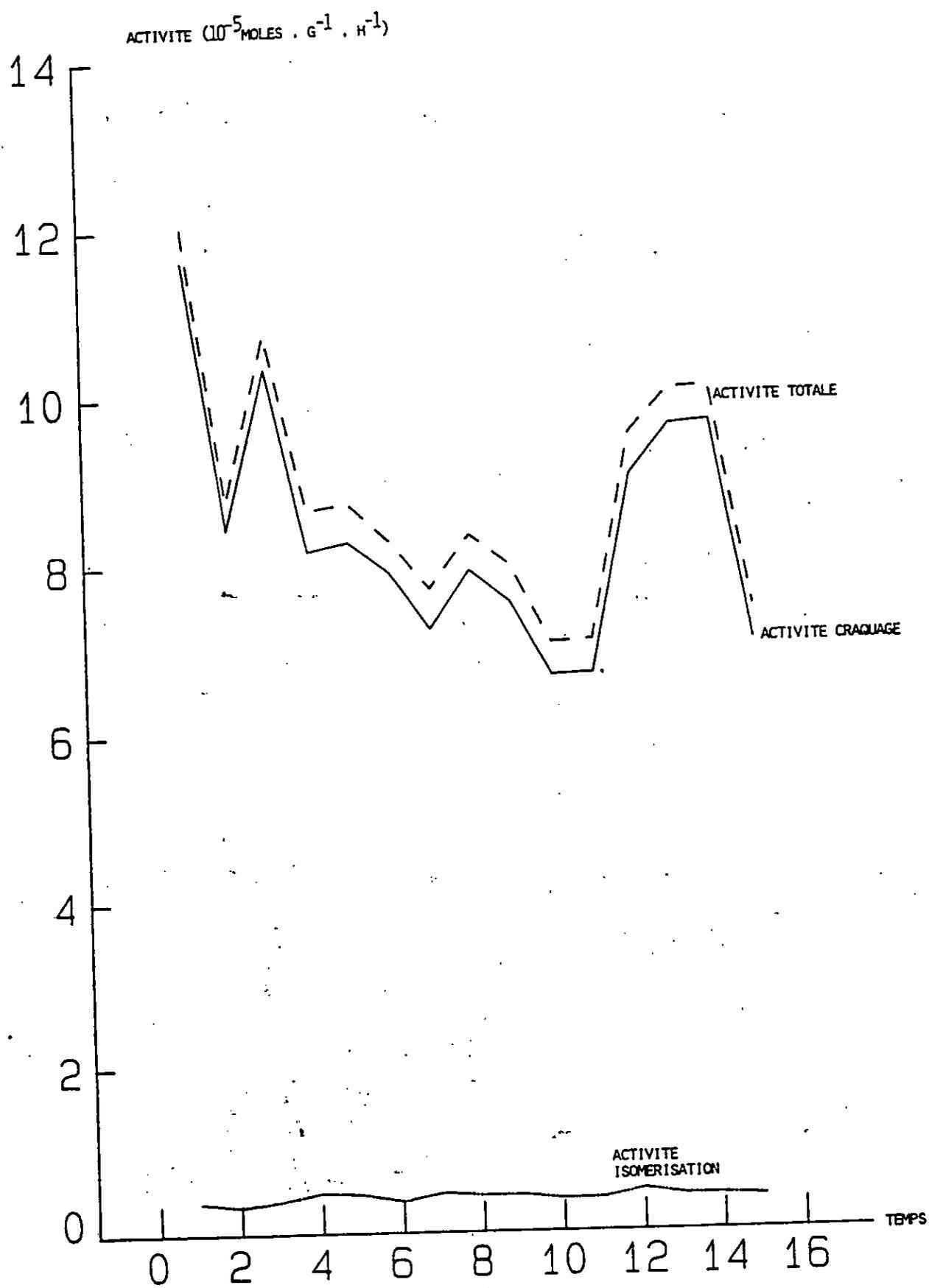


FIGURE 45 ACTIVITE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU CATALYSEUR NO 1
(REACTIF = ISOCTANE)

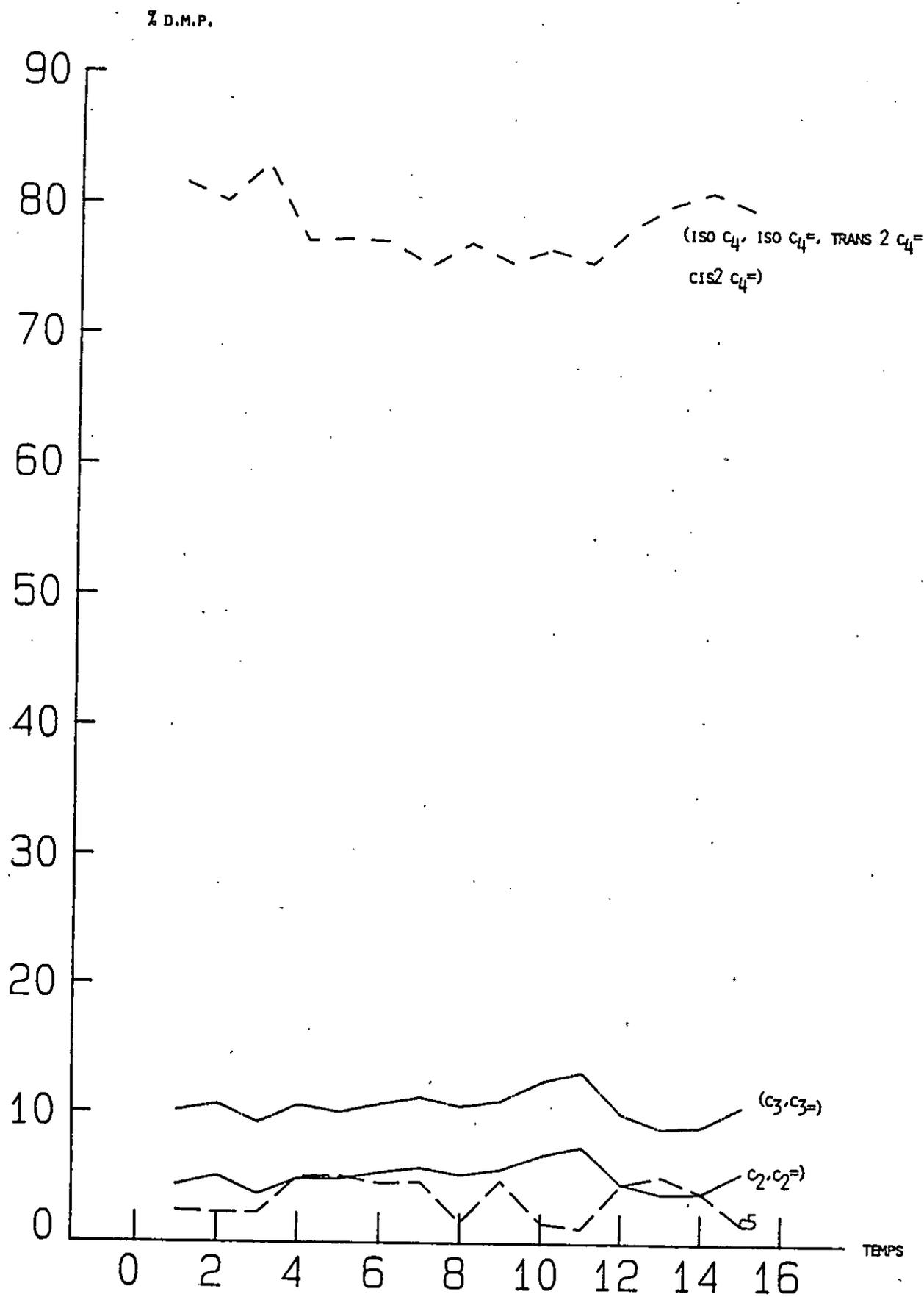


FIGURE 46

DISTRIBUTION MOLAIRES DES PRODUITS DE LA REACTION
DE CRAQUAGE DE L'ISOOCTANE SUR LE CATALYSEUR NO 1

TABLEAU 15 Résultats des produits de la réaction de craquage de l'isooctane sur le catalyseur No 2

TEMPS (min)	DISTRIBUTION RELATIVE DES PRODUITS														% REAGI											% craqu.	% sum.	% total	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. craqu.	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. sum.	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. total	
	C ₂ , C ₂	C ₃ , C ₃	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)	C ₅ (4)	C ₅ (5)	TOTAL C ₅	C ₂ , C ₂	C ₃ , C ₃	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)	C ₅ (4)	C ₅ (5)							TOTAL C ₅
9	6.157	12.761	9.454	47.88	11.603	8.306	77.243	0.211	0.465	0.317	0.175	0.894	2.052	0.07	0.21	0.21	1.04	0.25	0.18	1.68	3.01	0.01	0.01	0	0.02	0.05	2.02	0.08	2.1	13.31	0.5139	13.82
30	6.969	13.808	8.283	47.952	11.253	8.081	75.569	0.199	0.412	0.259	0.153	0.894	1.917	0.08	0.22	0.18	1.03	0.24	0.17	1.62	3.01	0.01	0.01	0	0.02	0.05	1.98	0.07	2.5	11.99	0.4535	12.44
56	7.878	15.169	8.205	47.052	10.442	7.404	73.113	0.171	0.358	0.326	0	0.774	1.629	0.08	0.22	0.16	0.91	0.2	0.14	1.41	0	0.01	0.01	0	0.02	0.04	1.74	0.09	1.83	10.54	0.5151	11.05
82	8.328	15.78	8.564	46.263	10.228	7.222	72.277	0.18	0.378	0.295	0	0.792	1.645	0.08	0.24	0.17	0.93	0.21	0.15	1.46	0	0.01	0.01	0	0.02	0.04	1.82	0.08	1.9	11.03	0.481	11.51
108	8.472	15.773	8.281	46.38	9.936	7.08	71.677	0.191	0.344	0.315	0.244	0.932	2.026	0.08	0.24	0.16	0.92	0.2	0.14	1.42	0	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05	1.79	0.08	1.87	10.87	0.4943	11.37
134	9.452	17.169	7.609	45.57	9.543	6.765	69.487	0.197	0.383	0.276	0	0.748	1.604	0.09	0.24	0.14	0.87	0.18	0.13	1.32	0	0.01	0.01	0	0.02	0.04	1.69	0.09	1.78	10.25	0.5266	10.78
160	9.666	17.498	8.008	44.729	9.423	6.669	68.819	0.162	0.297	0.259	0	0.685	1.403	0.09	0.24	0.15	0.83	0.17	0.12	1.27	0	0.01	0.01	0	0.02	0.04	1.64	0.1	1.74	9.941	0.5874	10.53
186	10.199	18.345	8.386	43.703	9.119	6.390	67.617	0.171	0.288	0.299	0.653	0.16	1.483	0.09	0.25	0.15	0.78	0.16	0.11	1.2	0	0.01	0.01	0.01	0	0.03	1.58	0.08	1.66	9.557	0.5122	10.07
212	10.118	18.129	8.037	44.305	9.137	6.555	68.034	0.351	0.262	0.189	0	0.674	1.476	0.09	0.24	0.14	0.8	0.16	0.12	1.22	0.01	0.01	0	0	0.02	0.04	1.59	0.08	1.67	9.628	0.4881	10.12
239	9.964	17.939	8.297	44.501	9.161	6.46	68.419	0.167	0.281	0.205	0	0.74	1.393	0.09	0.24	0.15	0.8	0.16	0.12	1.23	0	0.01	0	0	0.02	0.03	1.59	0.08	1.67	9.61	0.4957	10.11
318	6.532	13.309	7.526	52.315	9.469	6.706	76.016	0.16	0.463	0.361	0.172	0.123 0.976	2.256	0.07	0.22	0.16	1.13	0.2	0.15	1.64	0	0.01	0.01	0	0	0.05	1.99	0.08	2.07	12.08	0.49	12.57
344	5.419	11.64	7.036	55.259	9.794	6.953	79.042	0.141	0.473	0.359	0.168	1.023	2.164	0.06	0.21	0.17	1.3	0.23	0.16	1.86	0	0.01	0.01	0	0.03	0.05	2.19	0.08	2.27	13.27	0.4942	13.76
370	9.998	17.08	7.811	46.671	8.602	6.028	69.112	0.335	0.247	0	0.17	0.665	1.437	0.09	0.22	0.14	0.81	0.15	0.11	1.21	0.01	0.01	0	0	0.01	0.03	1.55	0.08	1.63	9.38	0.502	9.882

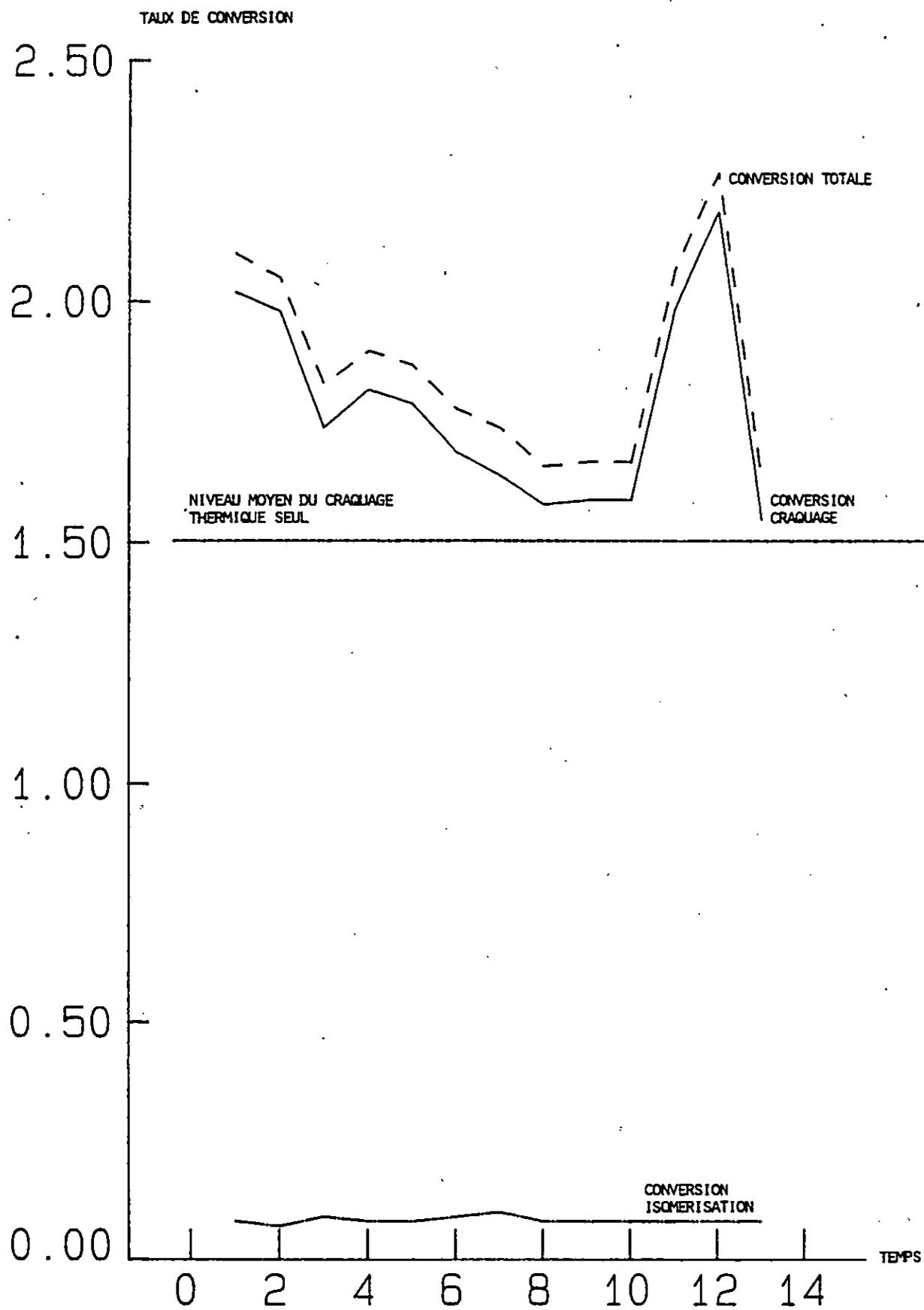


FIGURE 47 Taux de Conversion de Craquage et Isomerisation de l'isooctane sur le catalyseur No 2

ACTIVITE (10^{-5} MOLES . G⁻¹ . H⁻¹)

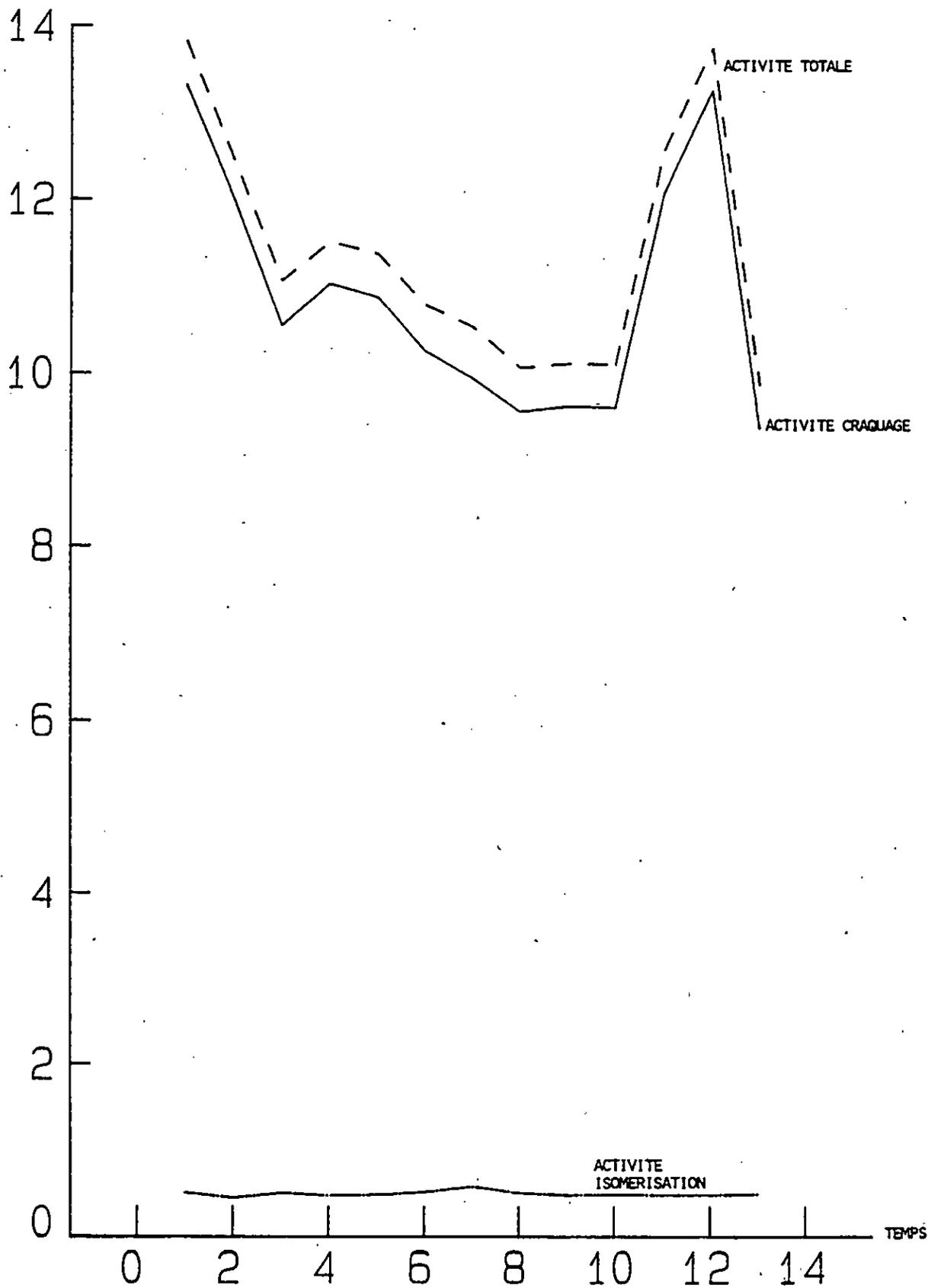


FIGURE 48

ACTIVITE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU CATALYSEUR NO 2
(REACTIF = ISOCTANE)

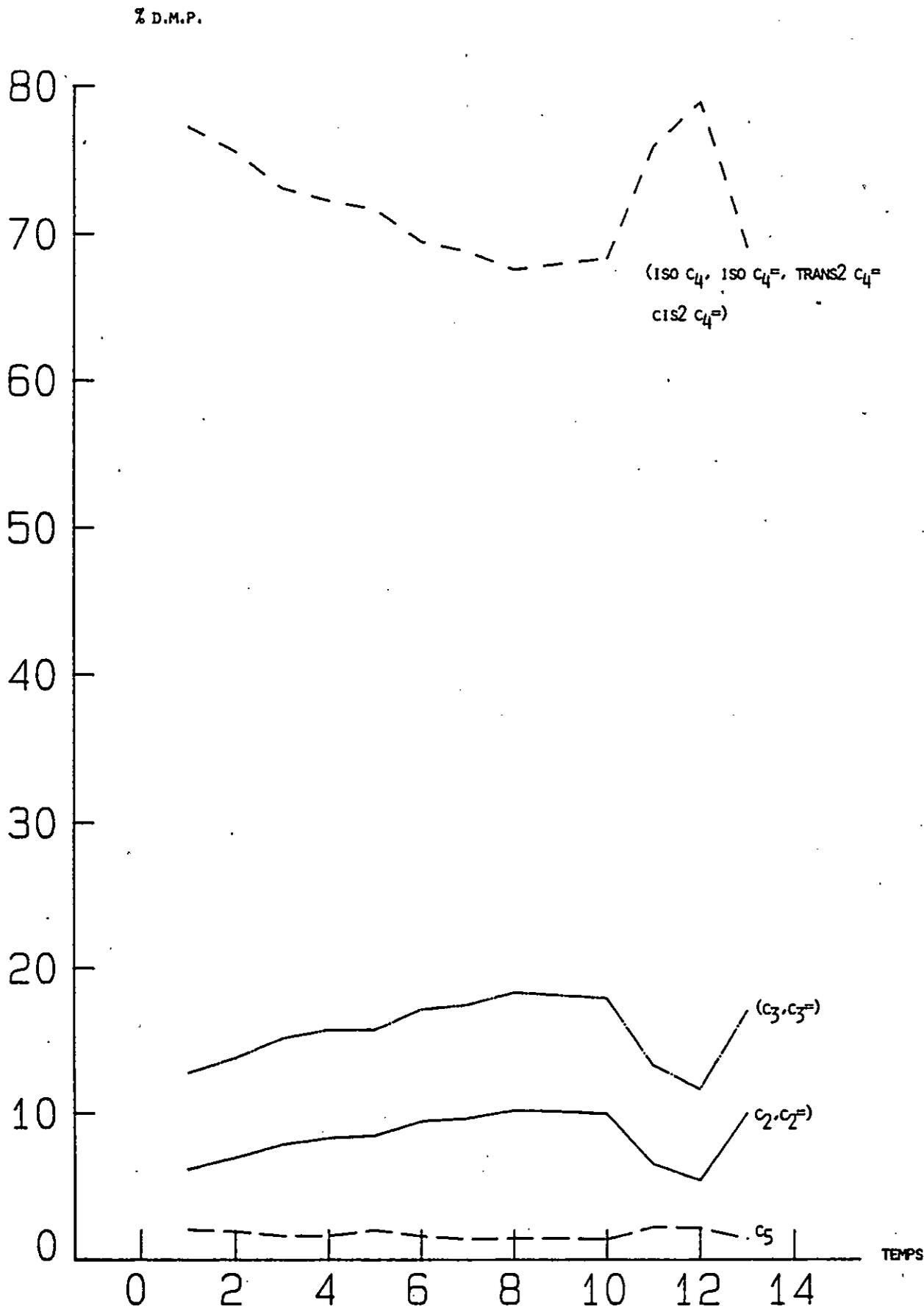


FIGURE 49 DISTRIBUTION MOLAIRES DES PRODUITS DE LA REACTION DE CRAQUAGE DE L'ISOOCTANE SUR LE CATALYSEUR NO 2

TABLEAU 16

Résultats des produits de la réaction de craquage de l'isooctane sur le catalyseur No 3

TEMP (°C)	DISTRIBUTION CLAIRE DES PRODUITS													% REAGI											% craq.	% isom.	% total	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. craq.	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. isom.	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. total			
	C ₂ , C ₂	C ₃ , C ₃	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)	C ₅ (4)	C ₅ (5)	TOTAL C ₅	C ₂ , C ₂	C ₃ , C ₃	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)	C ₅ (4)							C ₅ (5)	TOTAL C ₅	
6	6.533	11.049	5.813	66.606	4.128	2.663	79.21	0.341	0.652	0.117	0	0.765	3.185	0.09	0.22	0.16	1.81	0.11	0.07	2.15	3.01	0.02	0	0	0.03	0.06	2.52	0.07	2.59	15.3	0.4383	15.74	
32	7.318	12.584	5.73	65.126	3.637	2.354	76.847	0.529	0.389	0.288	0.126	0.814	2.146	0.10	0.26	0.15	1.76	0.1	0.06	2.07	3.02	0.01	0.01	0	0.03	0.07	2.5	0.06	2.56	15.17	0.362	15.53	
58	6.089	10.436	7.306	66.196	3.633	2.306	79.441	0.502	0.359	0.291	0.351	0.171 0.825	2.499	0.08	0.21	0.19	1.76	0.1	0.06	2.11	3.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.11	2.5	0.06	2.56	15.13	0.3334	15.46
84	6.479	10.689	6.441	67.105	3.481	2.189	79.226	0.595	0.595	0.188	0	0.7	2.078	0.06	0.16	0.13	1.31	0.07	0.04	1.55	0.01	0.01	0	0	0.02	0.04	1.81	0.06	1.87	11.0	0.3608	11.36	
111	6.813	10.953	5.837	65.593	3.582	2.302	77.314	0.309	0.26	0.249	0	0.688	1.506	0.06	0.15	0.1	1.17	0.06	0.04	1.37	0.01	0.01	0.01	0	0.02	0.05	1.62	0.12	1.74	9.843	0.7598	10.58	
137	6.857	11.217	6.285	67.082	3.029	2.073	78.479	0.325	0.25	0.325	0	0.694	1.594	0.06	0.15	0.11	1.38	0.05	0.04	1.38	0.01	0.01	0.01	0	0.02	0.05	1.62	0.07	1.69	9.835	0.3946	10.23	
163	8.125	12.625	6.154	63.762	3.594	2.25	75.76	0.273	0.191	0.223	0	0.553	1.24	0.06	0.14	0.09	0.95	0.05	0.03	1.12	0.01	0	0	0	0.01	0.02	1.35	0.07	1.42	8.187	0.4065	8.592	
189	7.738	12.232	6.479	64.488	3.606	2.247	76.83	0.297	0.259	0	0	0.655	1.211	0.06	0.14	0.1	1.02	0.06	0.04	1.22	0.01	0.01	0	0	0.01	0.03	1.44	0.06	1.5	8.748	0.3807	9.129	
215	7.405	11.776	6.873	64.8	3.733	2.337	77.743	0.265	0.241	0	0	0.654	1.16	0.06	0.15	0.11	1.07	0.06	0.04	1.28	0.01	0	0	0	0.01	0.02	1.52	0.06	1.58	9.186	0.3839	9.57	
241	9.001	12.957	4.46	64.339	4.132	2.7	75.631	0	0	0	0	0.671	0.671	0.06	0.12	0.06	0.81	0.05	0.03	0.95	0	0	0	0	0.01	0.01	1.15	0.04	1.19	6.945	0.3663	7.212	
267	9.806	14.774	4.749	61.582	3.979	2.55	72.86	0	0	0	0	0.668	0.668	0.06	0.13	0.05	0.7	0.05	0.03	0.83	0	0	0	0	0.01	0.01	1.03	0.04	1.07	6.212	0.2619	6.473	
293	8.208	12.965	6.195	63.711	3.564	2.178	75.648	0.283	0	0	0	0.599	0.892	0.06	0.14	0.09	0.89	0.05	0.03	1.06	0.11	0	0	0	0.01	0.02	1.26	0.06	1.32	6.212	0.3869	8.05	
319	8.249	12.969	6.652	63.212	3.509	2.236	75.609	0.253	0.333	0	0	0.601	1.187	0.07	0.16	0.11	1.06	0.06	0.04	1.27	0.01	0.01	0	0	0.01	0.03	1.53	0.07	1.6	9.259	0.4041	9.663	
345	8.741	13.318	6.285	62.347	3.533	2.266	74.531	0.257	0.161	0	0	0.585	1.013	0.06	0.14	0.09	0.9	0.05	0.03	1.07	0	0	0	0	0.01	0.01	1.3	0.07	1.37	7.864	0.4181	8.282	
371	8.196	13.074	6.332	56.64	3.157	1.985	68.114	0.328	0.199	0.549	0	2.516	3.502	0.03	0.07	0.05	0.4	0.02	0.01	0.84	0	0	0	0	0.02	0.02	0.62	0.01	0.72	3.732	0.6145	4.346	

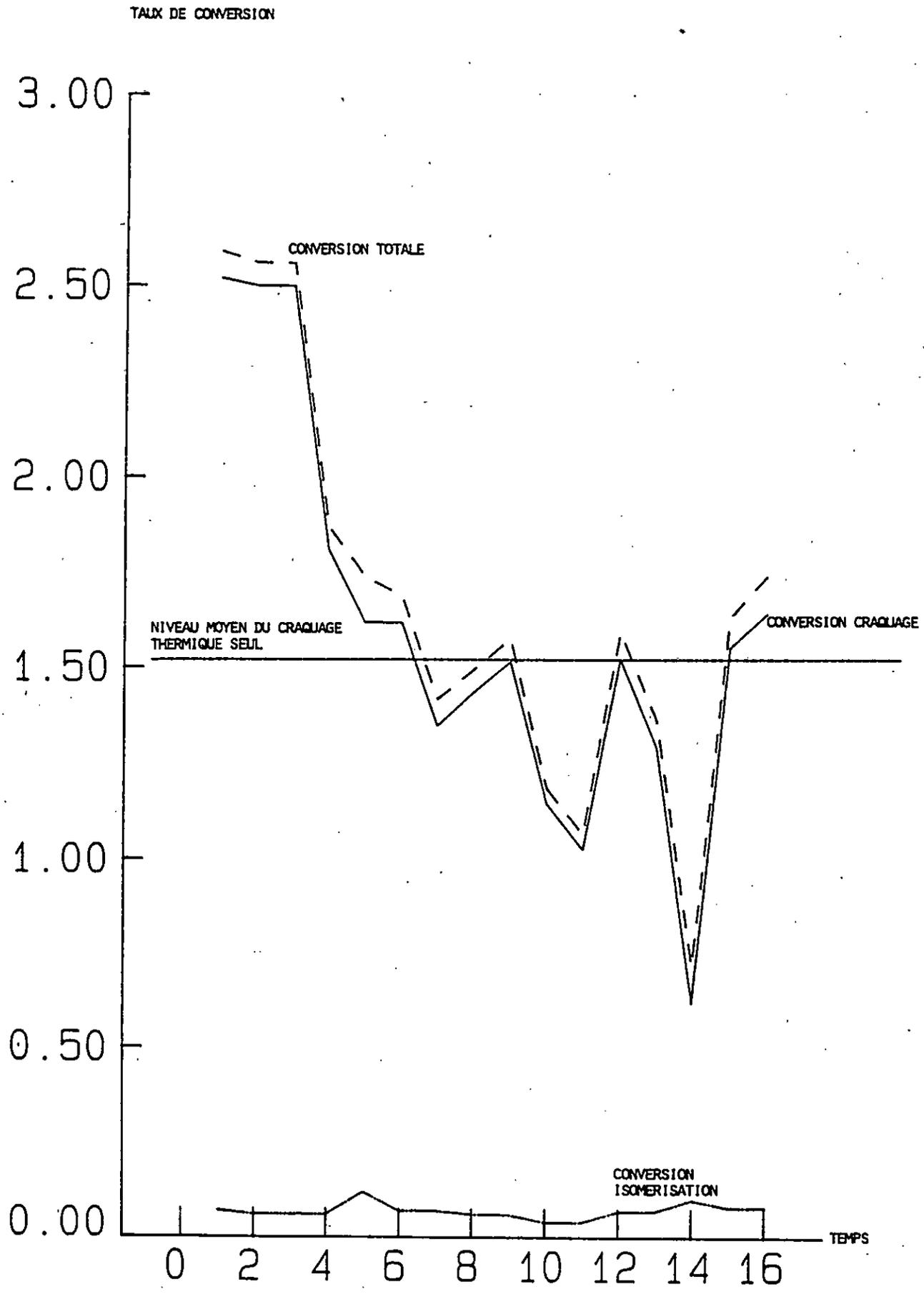


FIGURE ⁵⁶
TAUX DE CONVERSION DE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DE L'ISOOCTANE
SUR LE CATALYSEUR NO 3

ACTIVITE (10^{-5} MOLES \cdot G $^{-1}$ \cdot H $^{-1}$)

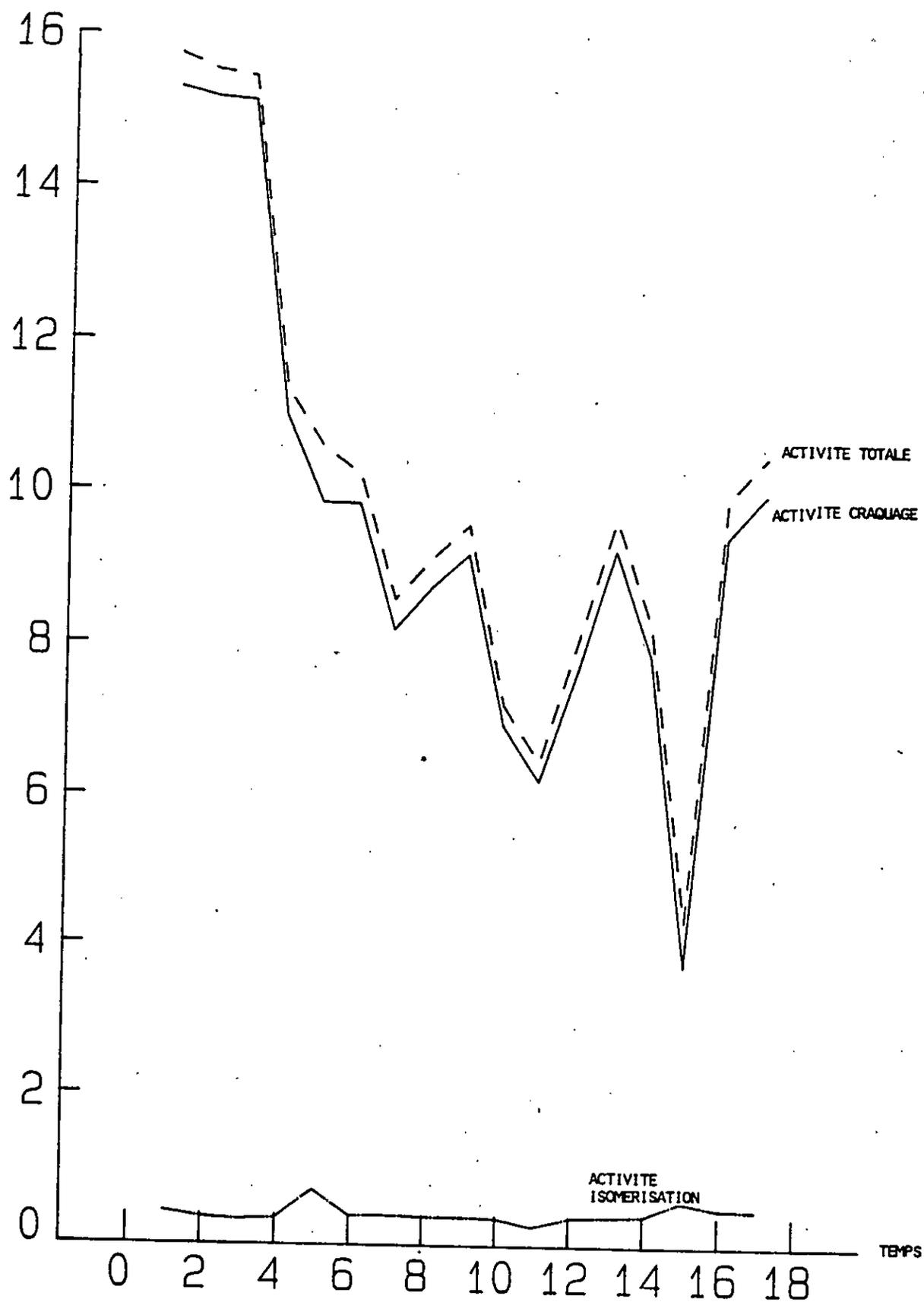


FIGURE 51 ACTIVITE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU CATALYSEUR NO 3
(REACTIF = ISOCTANE)

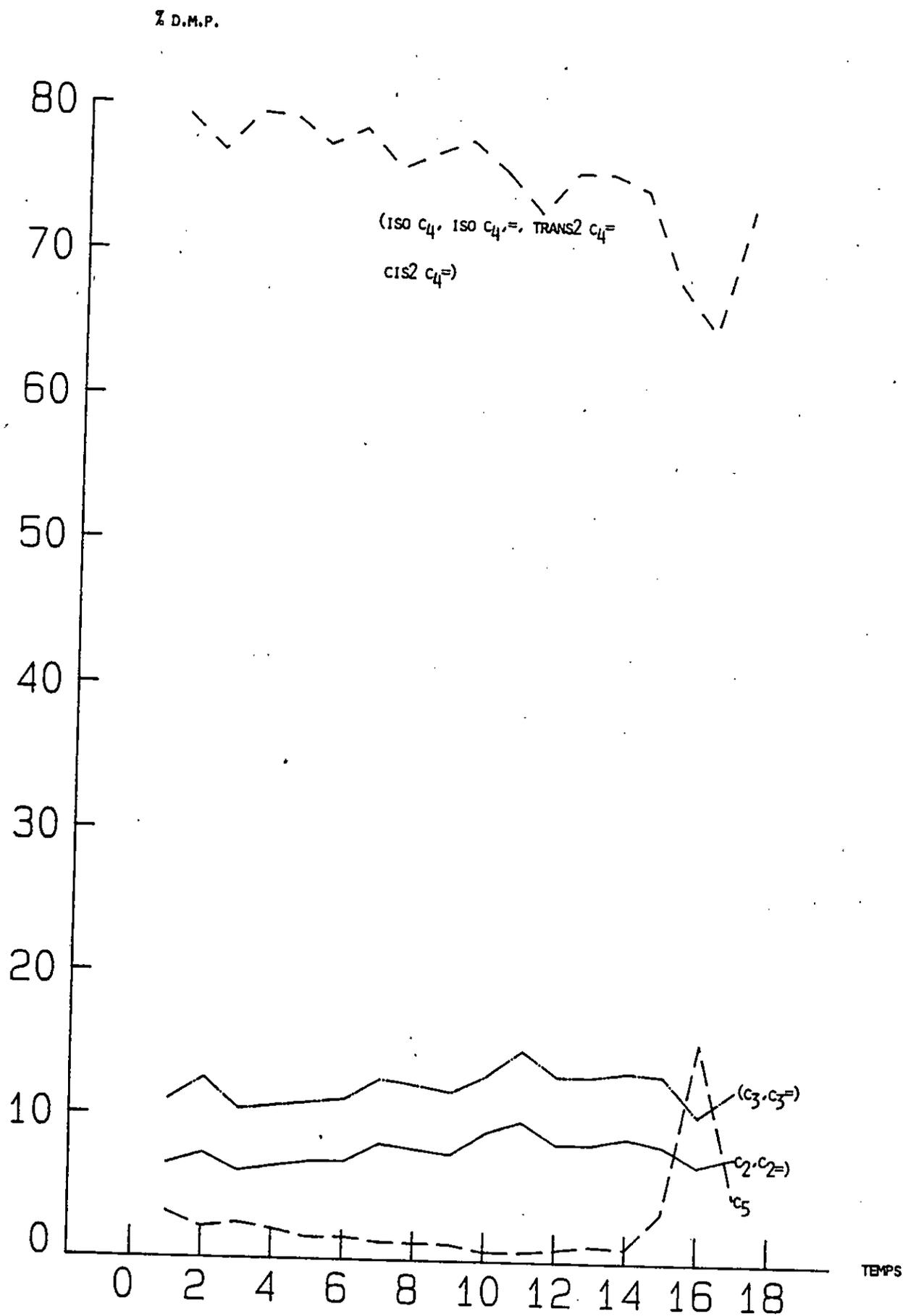


FIGURE 52

DISTRIBUTION MOLAIRES DES PRODUITS DE LA REACTION DE CRAQUAGE DE L'ISOOCTANE SUR LE CATALYSEUR NO 3

TABLEAU 17 Résultats des produits de la réaction de craquage de l'isooctane sur le catalyseur No 4

TEMPS (s)	DISTRIBUTION MOLEULAIRE DES PRODUITS													% REACT										x craq.	x isom.	x total	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. craq.	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. isom.	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. tot.			
	C ₂ .C ₂	C ₃ .C ₃	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)	C ₅ (4)	C ₅ (5)	TOTAL C ₅	C ₂ .C ₂	C ₃ .C ₃	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)							C ₅ (4)	C ₅ (5)	TOTAL C ₅
4	5.677	7.613	2.806	75.155	3.754	2.552	84.267					0.89	0.89	0.05	0.09	0.05	1.23	0.06	0.04	1.38					0.02	0.02	1.54	0.05	1.59	9.351	0.3094	9.66
30	0	3.431	2.712	81.159	3.82	2.474	90.165							0	0.01	0.02	0.46	0.02	0.01	0.51							0.52	0.07	0.59	3.163	0.4968	3.6
56	15.472	9.768	2.598	65.13	2.207	0	69.935							0.05	0.04	0.02	0.38	0.01	0	0.41							0.5	0.06	0.56	3.005	0.3409	3.344
82	2.694	4.205	3.916	83.023	2.953	1.874	91.766							0.02	0.04	0.05	1.05	0.04	0.02	1.17							1.23	0.05	1.28	7.466	0.207	7.673
108	0	3.954	3.433	82.491	3.498	2.369	91.791							0	0.02	0.02	0.55	0.02	0.02	0.61							0.63	0.06	0.69	3.823	0.3433	4.166
160	2.704	4.094	3.98	81.117	3.108	2.084	90.239							0.01	0.05	0.05	0.68	0.05	0.02	0.67							0.8	0.05	0.85	4.84	0.303	5.143
186	3.905	6.394	5.322	78.99	2.294	1.366	87.972							0.05	0.07	0.08	1.12	0.03	0.02	1.25							1.34	0.05	1.39	8.137	0.2372	8.435
212	11.084	10.332	6.288	65.979	1.572	3.557	77.396							0.05	0.08	0.07	0.7	0.02	0.04	0.83							0.96	0.05	0.99	5.839	0.1531	5.992
238	8.675	10.603	7.248	67.478	1.6	3.353	79.679							0.05	0.09	0.08	0.79	0.02	0.04	0.93							1.07	0.02	1.09	6.502	0.1476	6.649
265	0	4.412	4.099	81.06	3.227	2.124	90.51							0	0.02	0.05	0.51	0.02	0.01	0.57							0.6	0.06	0.66	3.609	0.3308	4.0
291	3.143	5.133	5.078	79.138	2.74	1.738	88.694							0.02	0.04	0.05	0.83	0.05	0.02	0.93							0.99	0.06	1.05	5.975	0.3847	6.36
317	0	0	0	90.716	0	0	90.716							0.02	0	0	0.2	0	0	0.2							0.2	0.04	0.24	1.232	0.2525	1.484
343	3.454	5.782	6.082	76.969	2.518	1.481	87.06							0.02	0.05	0.07	0.85	0.05	0.02	0.97							1.03	0.08	1.11	6.261	0.4382	6.76
369	15.019	13.233	6.224	61.74	0	0	67.97							0.05	0.07	0.04	0.44	0	0	0.48							0.61	0.05	0.66	3.68	0.3256	4.006
421	12.679	11.578	6.419	61.3	1.345	0	69.054	2.975					2.975	0.07	0.09	0.07	0.55	0.01	0	0.74	0.04					0.04	0.95	0.08	1.03	5.735	0.4838	6.215

TALX DE CONVERSION

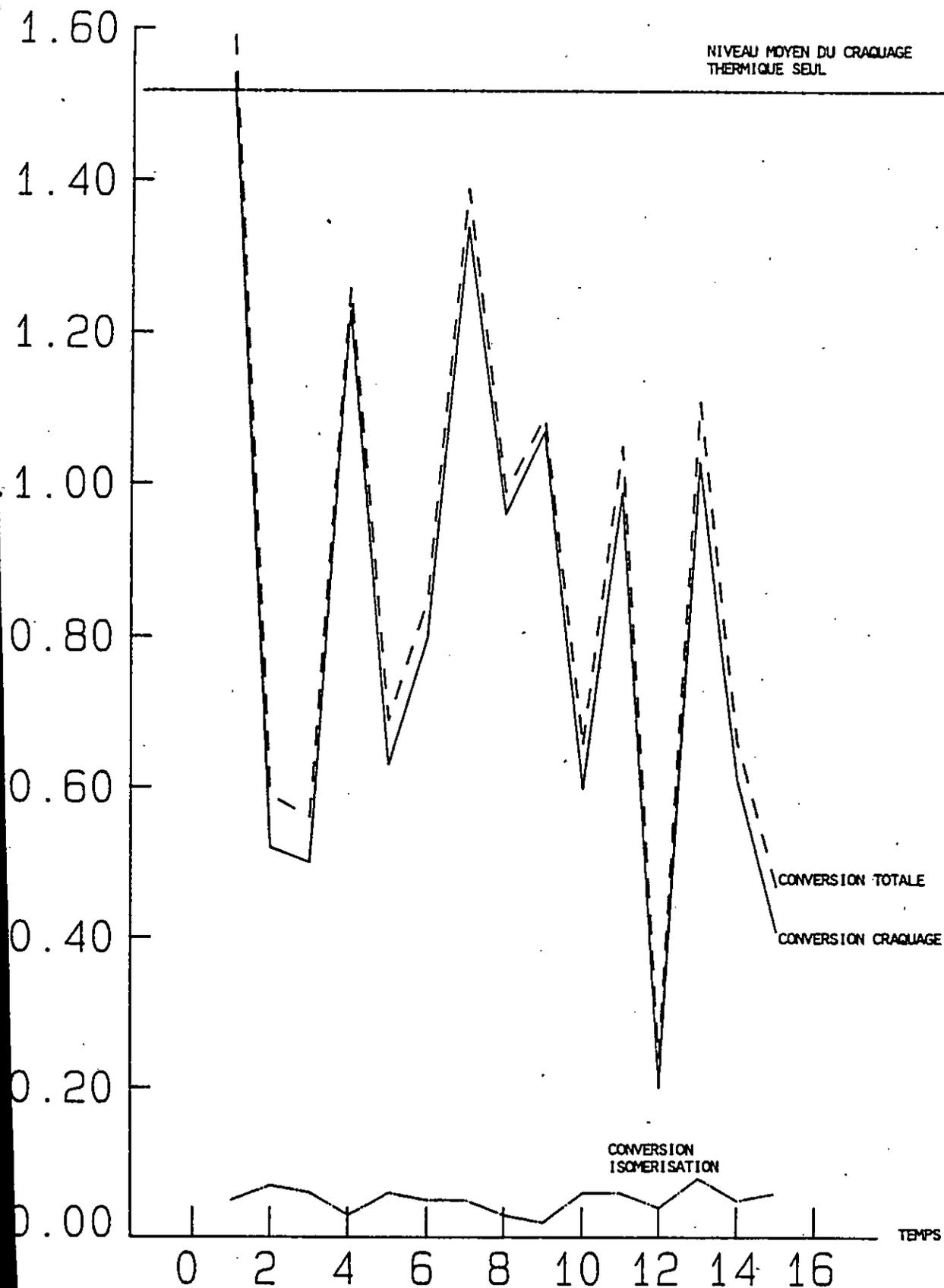


FIGURE 53 TALX DE CONVERSION DE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DE L'ISOOCTANE SUR LE CATALYSEUR NO 4

ACTIVITE (10^{-5} MOLES . G⁻¹ . H⁻¹)

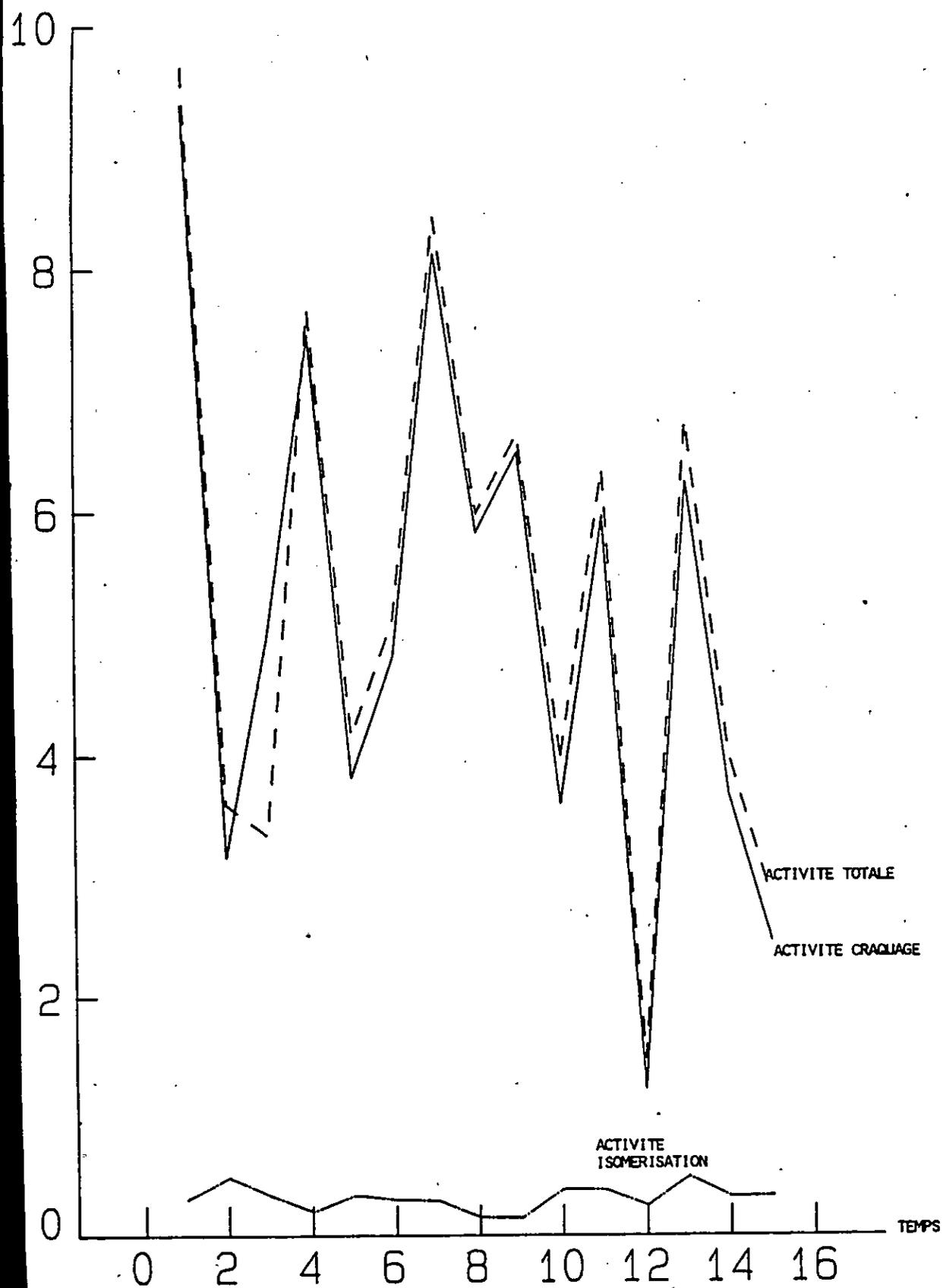


FIGURE 54 ACTIVITE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU CATALYSEUR NO 4
(REACTIF = ISOCTANE)

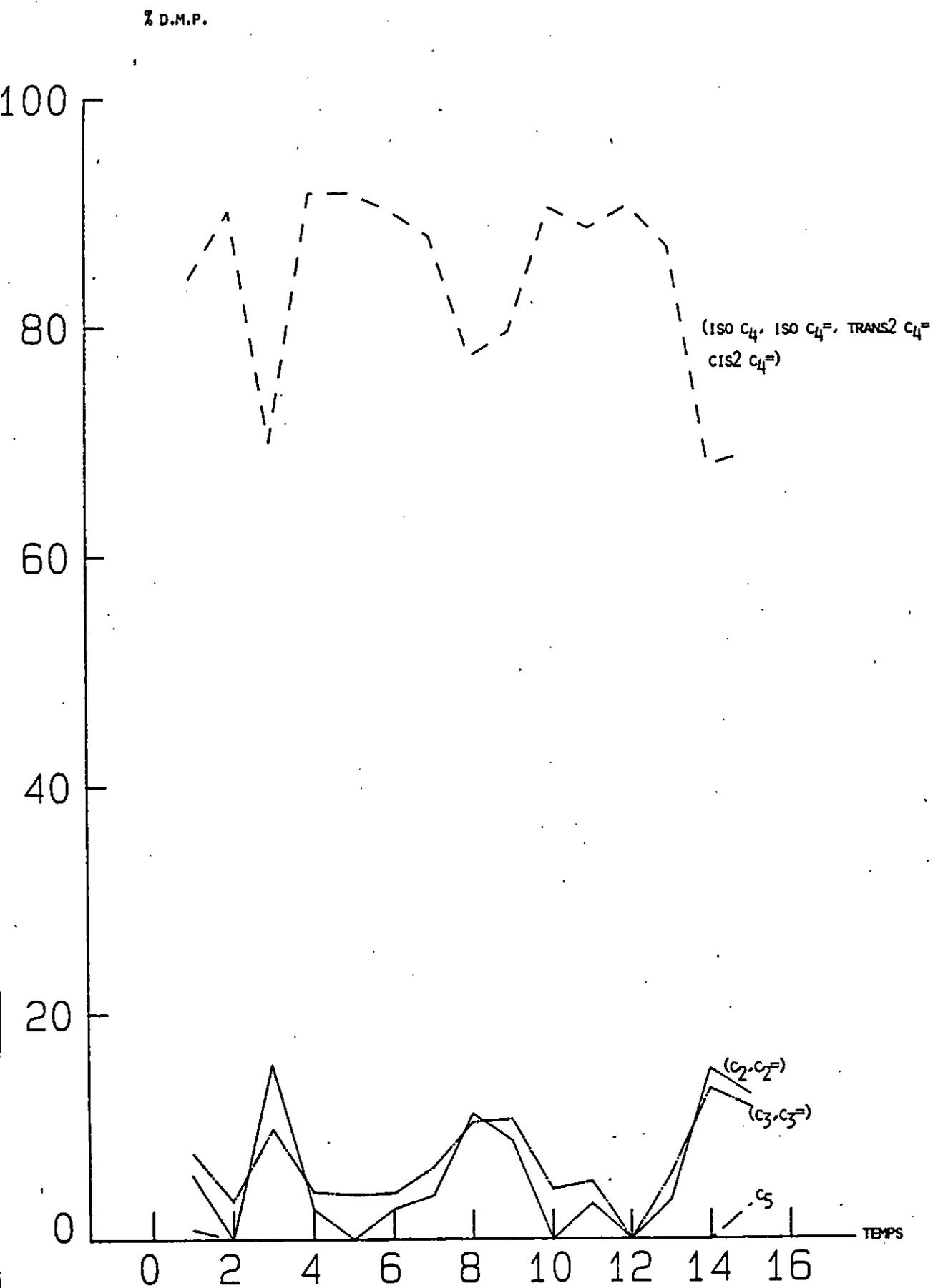


FIGURE 55 DISTRIBUTION MOLAIRES DES PRODUITS DE LA REACTION DE CRAQUAGE DE L'ISOOCTANE SUR LE CATALYSEUR NO 4

TABLEAU 16 Résultats des produits de la réaction de craquage de l'isooctane sur le catalyseur No 5

104

TEMP (min)	DISTRIBUTION RELATIVE DES PRODUITS													% REACT											X CRAQ.	X ISOM.	X TOTAL	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. CRAQ.	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. ISOM.	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. TOTAL		
	C ₂ , C ₃	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)	C ₅ (4)	C ₅ (5)	TOTAL C ₅	C ₂ , C ₃	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)	C ₅ (4)	C ₅ (5)	TOTAL C ₅								
5	9.477	14.215	4.291	58.942	3.207	2.08	68.52	0.37	0.844	0.37	0	0	1.584	0.03	0.07	0.03	0.04	0.02	0.01	0.46	0	0.01	0	0	0	0.01	0.58	0.08	0.66	3.933	0.5061	4.009
31	7.531	13.605	6.367	61.659	3.705	2.46	47.191	0.526	0.243	0.316	0.936	0	2.081	0.06	0.13	0.08	0.76	0.06	0.03	0.92	0.01	0	0	0.02	0	0.03	1.11	0.06	1.17	6.699	0.3826	7.082
57	7.705	13.775	6.615	59.72	3.59	2.344	72.269	0.467	0.304	0.942	3.222	0	4.935	0.05	0.12	0.08	0.7	0.04	0.03	0.85	0.01	0	0.01	0.05	0	0.07	1.09	0.03	1.12	6.597	0.1863	6.733
83	9.091	15.4	6.361	57.806	3.496	2.279	69.92	0.266	0.381	0.77	0.301	0.832	2.56	0.05	0.12	0.07	0.62	0.04	0.02	0.75	0	0.01	0.01	0	0.01	0.03	0.96	0.06	1.02	5.786	0.091	6.177
109	7.42	13.627	6.389	62.362	3.457	2.224	74.432	0.388	0.323	0	0	0	0.711	0.04	0.12	0.08	0.75	0.04	0.03	0.9	0.01	0	0	0	0.01	1.08	0.06	1.14	6.522	0.39	6.912	
135	9.897	16.879	5.708	57.182	3.639	2.435	68.964	0.346	0.806	0	0	0	1.152	0.05	0.14	0.06	0.61	0.04	0.03	0.88	0	0.01	0	0	0	0.01	0.94	0.07	1.01	5.675	0.4	6.076
161	9.971	17.07	6.118	56.748	3.533	2.228	68.627	0.414	0.798	0	0	0	1.212	0.05	0.13	0.06	0.59	0.04	0.02	0.71	0.01	0.01	0	0	0.02	0.92	0.07	0.99	5.526	0.3922	5.918	
187	9.828	16.961	6.471	56.145	3.543	2.265	68.424	0.372	0.762	0	0	0	1.134	0.06	0.13	0.07	0.58	0.04	0.02	0.71	0	0.01	0	0	0.01	0.90	0.08	0.98	5.424	0.4531	5.878	
213	9.843	17.343	6.377	55.771	3.538	2.382	68.068	0.356	0.751	0	0	0	1.107	0.05	0.14	0.07	0.58	0.04	0.02	0.71	0	0.01	0	0	0.01	0.91	0.08	0.99	5.477	0.4563	5.933	
239	10.637	18.17	6.082	54.229	3.499	2.214	66.024	0.366	0.692	0	0	0	1.058	0.05	0.14	0.06	0.54	0.04	0.02	0.66	0	0.01	0	0	0.01	0.87	0.08	0.95	5.21	0.4963	5.707	
266	7.63	14.006	6.209	60.954	3.452	2.276	72.891	0.521	0.308	1.0	0	0	1.829	0.04	0.12	0.07	0.69	0.04	0.03	0.83	0.01	0	0.01	0	0.02	1.02	0.08	1.1	6.143	0.5002	6.643	
292	9.829	16.572	5.905	57.035	3.503	2.278	68.781	0.426	0.782	0	0	0	1.208	0.05	0.13	0.06	0.6	0.04	0.02	0.72	0.11	0.01	0	0	0.02	0.92	0.08	1.0	5.547	0.4568	6.004	
318	9.421	16.351	5.863	57.449	3.469	2.227	69.008	0.348	0.891	0	0	0	1.239	0.05	0.13	0.06	0.6	0.04	0.02	0.72	0	0.01	0	0	0.01	0.91	0.08	0.99	5.468	0.4974	5.968	
344	10.263	17.562	6.166	55.027	3.387	2.146	66.726	0.414	0.745	0	0	0	1.159	0.05	0.13	0.06	0.54	0.03	0.02	0.65	0.01	0.01	0	0	0.02	0.84	0.08	0.92	5.066	0.5028	5.569	
370	9.75	16.686	6.208	55.919	3.443	2.357	67.927	0.346	0.79	0.306	0	0	1.442	0.05	0.13	0.06	0.56	0.03	0.02	0.67	0	0.01	0	0	0.01	0.87	0.08	0.95	5.25	0.5057	5.755	

TAUX DE CONVERSION

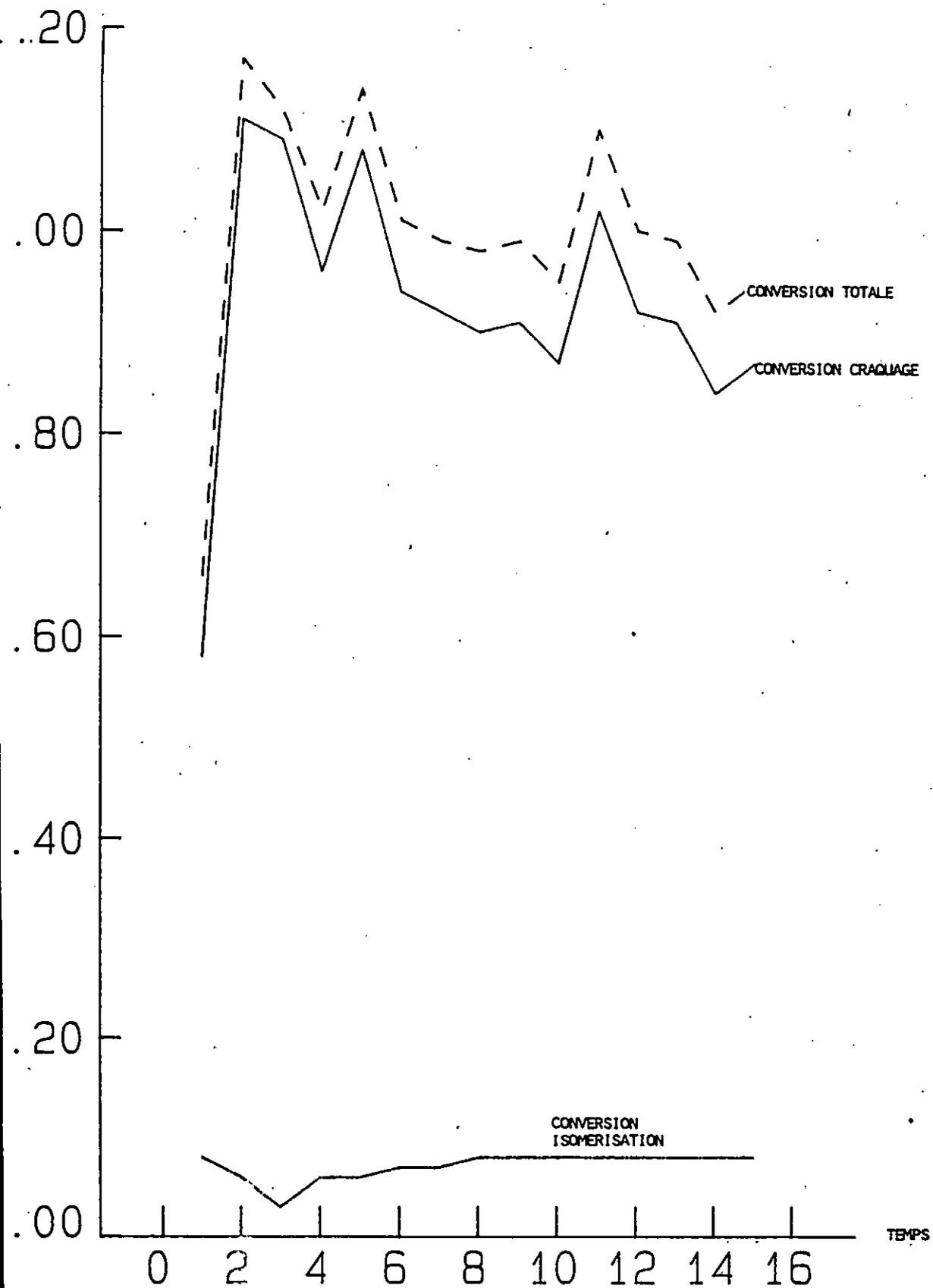
NIVEAU MOYEN DU CRAQUAGE
THERMIQUE SEUL

FIGURE 56

TAUX DE CONVERSION DE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DE L'ISOOCTANE
SUR LE CATALYSEUR NO 5

ACTIVITE (10^{-5} MOLES . G⁻¹ . H⁻¹)

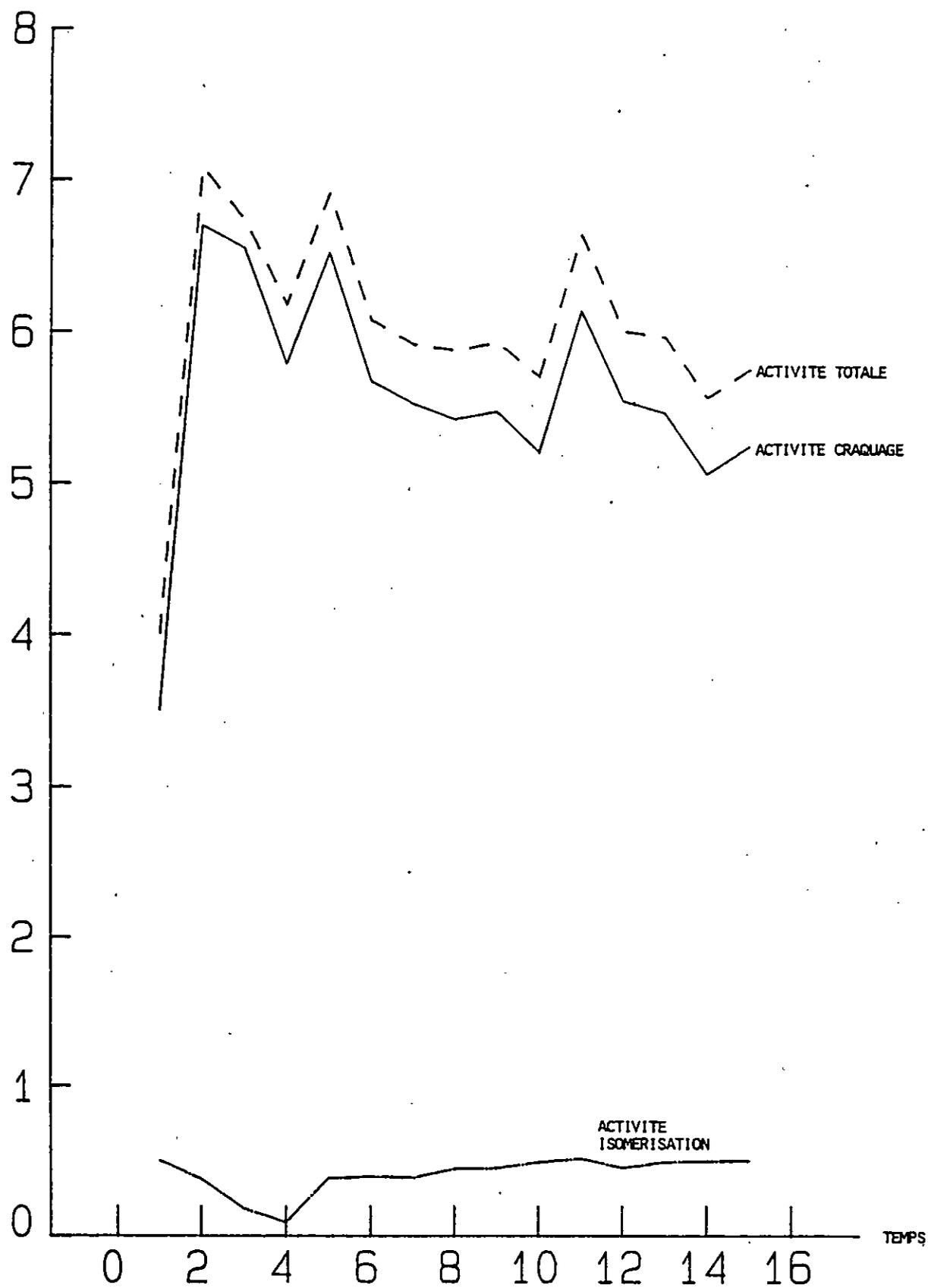


FIGURE 57

ACTIVITE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU CATALYSEUR NO 5
(REACTIF = ISOCTANE)

% D.M.P.

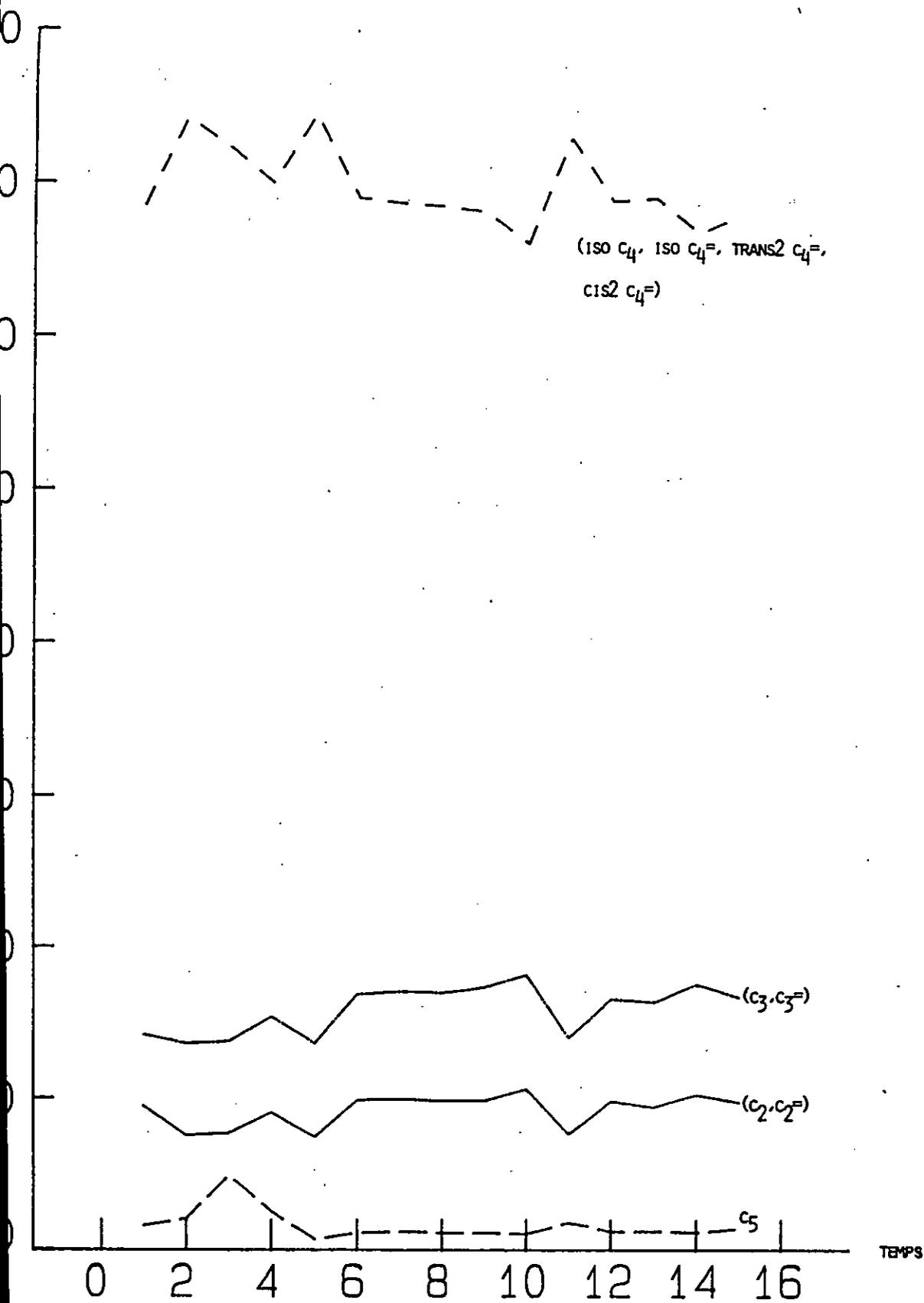


FIGURE 58

DISTRIBUTION MOLAIRES DES PRODUITS DE LA REACTION
DE CRAQUAGE DE L'ISOOCTANE SUR LE CATALYSEUR NO 5

TABLEAU 19 Résultats des produits de la réaction de craquage de l'isooctane sur le catalyseur No "P1"

PS (°)	DISTRIBUTION RELATIVE DES PRODUITS														% REACT											% craq.	% isou.	% total	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. craq.	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. isou.	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. total	
	C ₂ -C ₂	C ₃ -C ₃ *	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)	C ₅ (4)	C ₅ (5)	TOTAL C ₅	C ₂ -C ₂ *	C ₃ -C ₃ *	C ₄ (1)	C ₄ (2)	C ₄ (3)	C ₄ (4)	TOTAL C ₄	C ₅ (1)	C ₅ (2)	C ₅ (3)	C ₅ (4)	C ₅ (5)							TOTAL C ₅
5	8.383	19.346	15.67	39.805	7.858	4.923	68.256	1.005	0.583	0.47	0.225	1.256	3.539	0.2	0.68	0.74	1.88	0.37	0.23	3.22	1.05	0.03	0.03	0.01	0.07	0.2	4.31	0.04	4.34	34.9	0.3639	35.26
31	7.703	15.202	13.544	46.945	7.683	5.029	73.211	0	0	0.473	0.421	1.042	1.936	0.08	0.24	0.29	0.99	0.16	0.11	1.55	0	0	0.01	0.01	0.03	0.05	1.92	0.08	2.0	15.52	0.6657	16.19
57	8.334	15.052	11.518	49.523	7.466	4.975	73.512	0	0	0	0	0.97	0.97	0.07	0.18	0.18	0.78	0.12	0.08	1.16	0	0	0	0	0.02	0.02	1.42	0.07	1.49	11.49	0.543	12.03
83	9.2	15.576	9.915	46.592	6.796	4.471	67.774	0	0	0	0.836	3.497	4.333	0.06	0.16	0.14	0.66	0.1	0.06	0.96	0	0	0	0.01	0.06	0.07	1.26	0.09	1.35	10.23	0.7134	10.95
119	10.996	17.812	9.612	47.158	6.628	4.304	67.702	0	0	0	0.745	0	0.745	0.07	0.17	0.12	0.6	0.08	0.05	0.85	0	0	0	0.01	0	0.01	1.11	0.07	1.18	8.947	0.5614	9.508
155	11.401	18.125	9.368	47.103	6.402	4.114	66.987	0	0	0	0.644	0	0.644	0.07	0.16	0.11	0.57	0.08	0.05	0.81	0	0	0	0.01	0	0.01	1.05	0.07	1.12	8.533	0.557	9.09
161	11.335	17.943	8.956	47.106	6.266	4.097	66.425	0	0	0	0.665	0	0.665	0.07	0.15	0.1	0.54	0.07	0.05	0.76	0	0	0	0.01	0	0.01	0.99	0.08	1.07	8.053	0.677	8.73
187	11.161	17.981	9.159	45.542	5.777	3.704	64.182	0	0	0	0	3.462	3.462	0.07	0.17	0.11	0.56	0.07	0.05	0.79	0	0	0	0	0.05	0.05	1.08	0.08	1.16	8.779	0.6444	9.423
213	9.84	15.609	7.646	47.333	5.788	3.856	64.623	0	0	0	0.701	5.485	6.186	0.05	0.13	0.09	0.53	0.06	0.04	0.72	0	0	0	0.01	0.08	0.09	0.99	0.08	1.07	8.046	0.675	8.721
249	11.614	17.922	7.472	45.879	5.726	3.781	62.858	0	0	0	0	3.536	3.536	0.06	0.14	0.08	0.47	0.06	0.04	0.65	0	0	0	0	0.04	0.04	0.88	0.08	0.96	7.104	0.6682	7.773
355	9.532	15.131	7.237	46.906	5.548	3.724	63.414	0	0	0	0.746	3.524	4.27	0.03	0.07	0.05	0.3	0.04	0.02	0.41	0	0	0	0.01	0.03	0.04	0.54	0.1	0.64	4.384	0.7907	5.174
391	9.92	15.327	6.754	41.746	4.937	3.256	56.682	0	0	0	0	14.69	14.69	0.06	0.14	0.08	0.51	0.06	0.04	0.69	0	0	0	0	0.22	0.22	1.11	0.08	1.19	9.014	0.6638	9.677
317	13.083	19.505	7.223	47.104	5.704	3.932	63.623	0	0	0	0	0	0	0.06	0.14	0.07	0.44	0.05	0.03	0.59	0	0	0	0	0	0	0.79	0.07	0.86	6.381	0.5699	6.951
343	11.686	17.963	7.075	46.472	5.562	3.67	62.779	0	0	0	0	3.978	3.978	0.07	0.15	0.08	0.53	0.06	0.04	0.71	0	0	0	0	0.06	0.06	0.99	0.08	1.07	8.047	0.6646	8.711
369	10.995	17.118	7.413	50.678	5.836	3.876	67.803	0	0	0	0.734	0	0.734	0.06	0.13	0.08	0.53	0.06	0.04	0.71	0	0	0	0.01	0	0.01	0.91	0.07	0.98	7.363	0.5667	7.93

TAUX DE CONVERSION

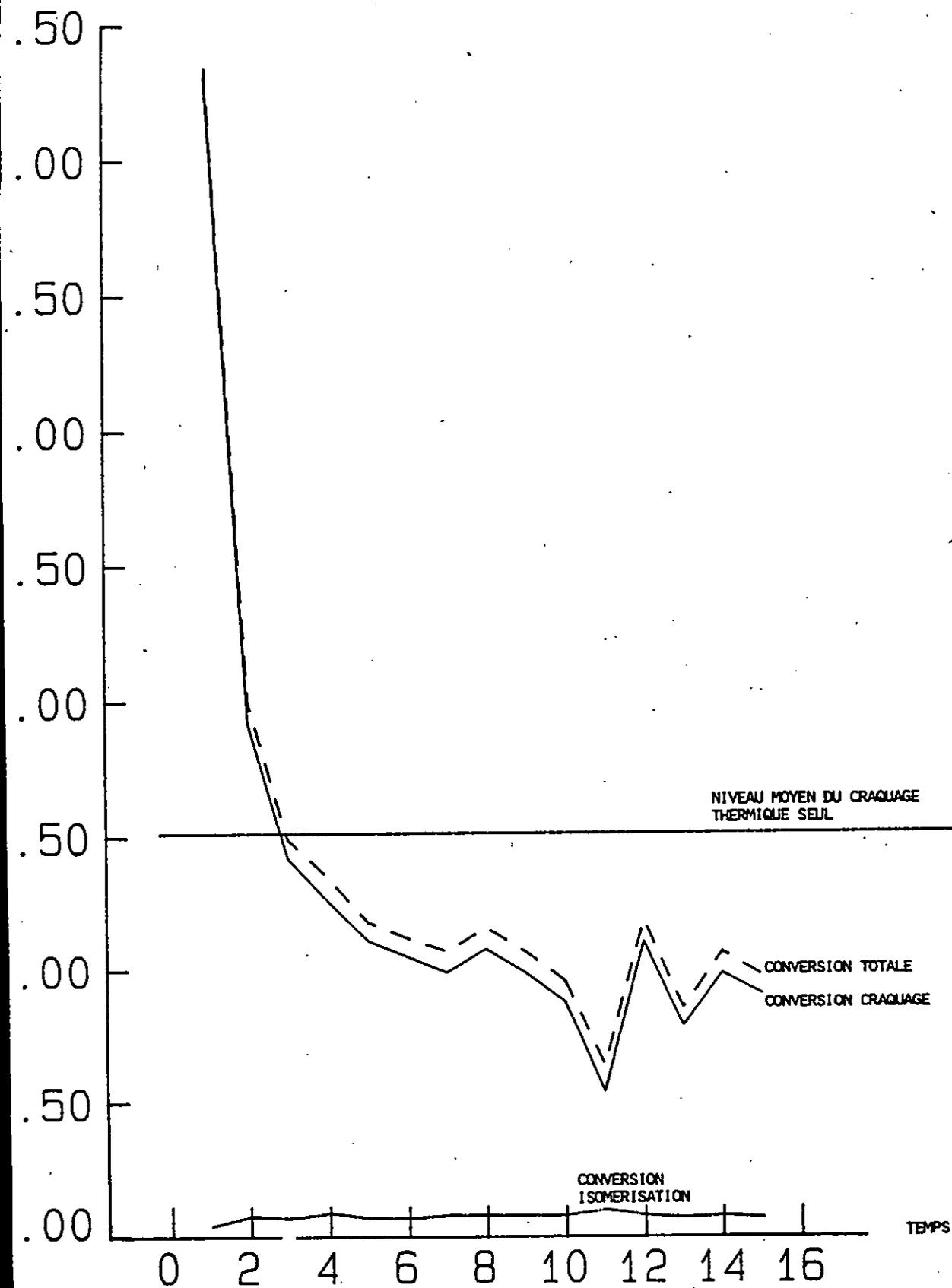


FIGURE 59

TAUX DE CONVERSION DE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DE L'ISOOCTANE
SUR LE CATALYSEUR Pt

ACTIVITE (10^{-5} MOLES . G⁻¹ . H⁻¹)

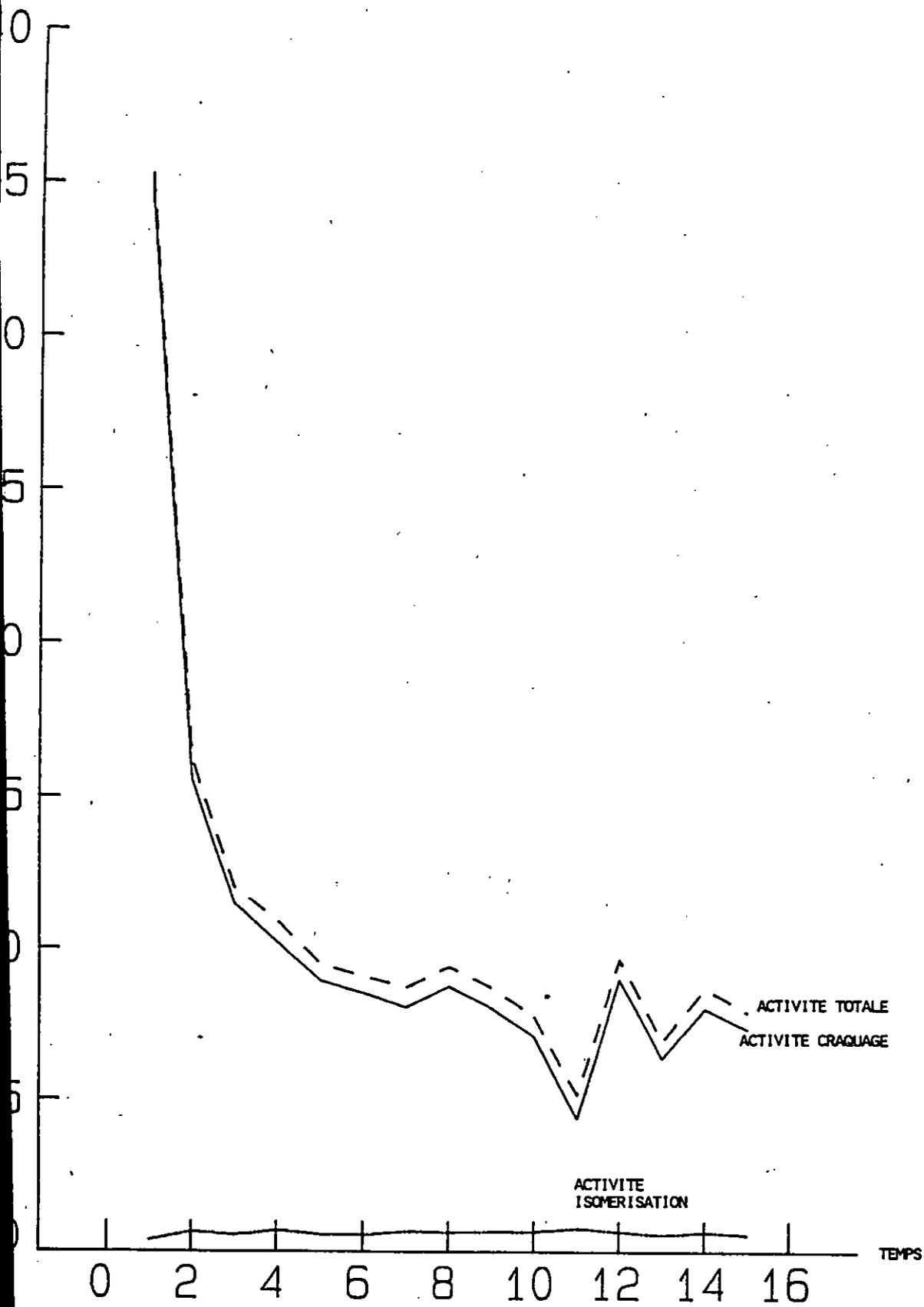


FIGURE 60 ACTIVITE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU CATALYSEUR P1
(REACTIF = ISOCTANE)

z D.M.P.

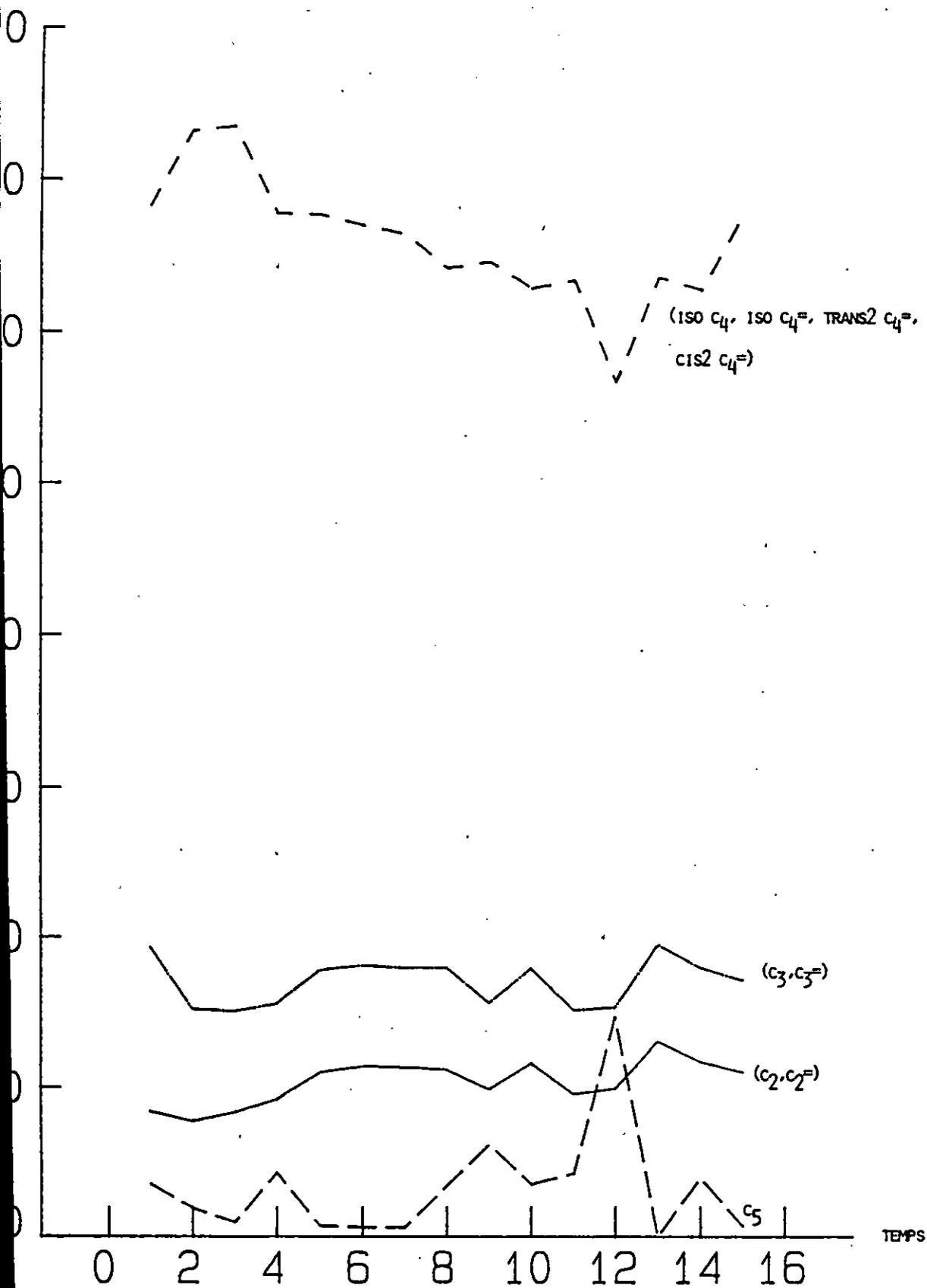
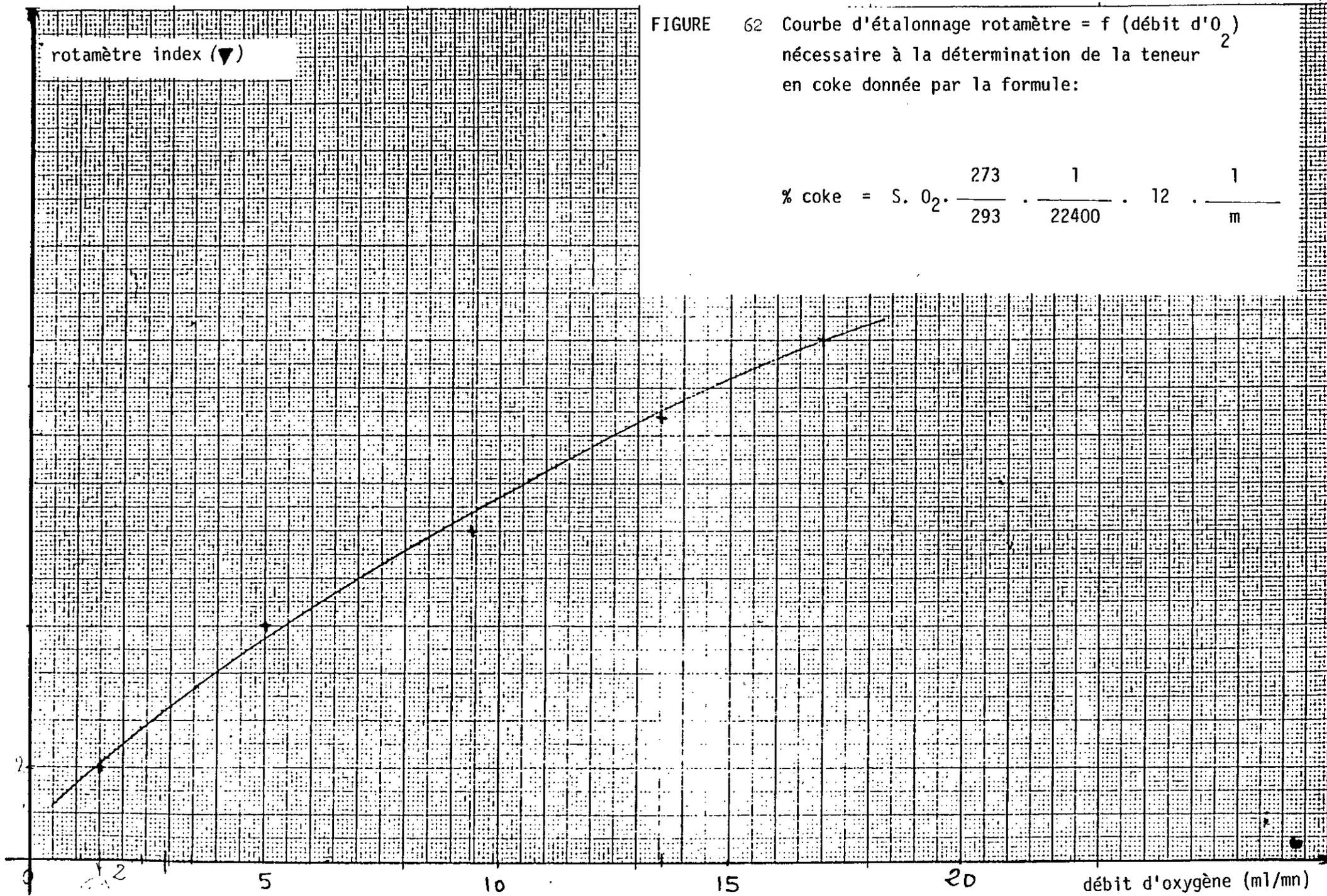


FIGURE 61

DISTRIBUTION MOLAIRES DES PRODUITS DE LA REACTION DE CRAQUAGE DE L'ISOOCTANE SUR LE CATALYSEUR P1



Détermination de la teneur en coke déposé sur le catalyseur No 0 après craquage de l'isooctane

($m = 0,100$ g; $O_2 = 1,5$; $S = 21,7$ cm²)

% Coke = 0,162

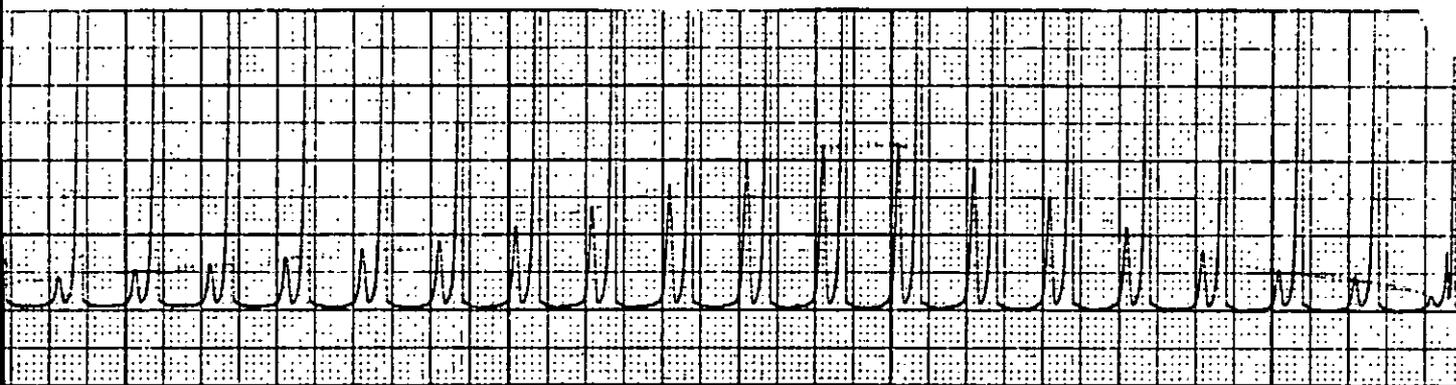


TABLEAU 21

Récapitulatif des teneurs en coke déposé sur les différents catalyseurs après craquage de l'isooctane

Catalyseur No	% Coke calculé	Classement
0	0,162	sixième
1	0,217	quatrième
2	0,400	premier
3	0,120	septième
4	0,167	cinquième
5	0,220	troisième
"P1"	0,258	deuxième

CHAPITRE III - LES REACTIONS DE TRANSFORMATION DU NORMAL HEXANE SUR LES
ECHANTILLONS PREPARES

III.1. TRANSFORMATION DU NORMAL HEXANE SEUL

Seules quatre injections ont été programmées, (de 5 à 50 minutes) ce qui est suffisant pour avoir une idée du taux de conversion dû exclusivement au craquage thermique. (voir tableau 22).

III.2. TRANSFORMATION DU NORMAL HEXANE SUR LE CATALYSEUR No 0

Comme dans le cas de l'isooctane, le tableau 23 rassemble les huit paramètres calculés.

A l'aide de ce tableau nous avons construit les courbes suivantes :

- taux de conversion craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 64)
- Activité craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 65)
- distribution molaire des produits obtenus en fonction du temps (Fig 66)

L'abscisse des "TEMPS" est exprimé en nombre d'intervalles de 20 minutes chacun (incrément choisi pour la durée de chaque injection).

- Le taux de conversion varie entre 2,58 % et 2,14 % de façon assez stable, après 3 heures.
- L'activité varie entre 20 (10^{-5} moles \cdot g⁻¹ \cdot h⁻¹) et 16,5 de manière stable aussi, après trois heures la sélectivité des produits n'est pas affectée par la désactivation on obtient cinq types de produits :
 - . 52 % de (total C₂)
 - . 24 % de (total C₃)
 - . 14 % de (total C₄)
 - . 4 % de (total C₅)
 - . 6 % de (total C₆)

III. 3. CRAQUAGE DU NORMAL HEXANE SUR LE CATALYSEUR No 3

En règle général, lorsque les résultats du craquage de l'isooctane sont médiocres sur un catalyseur donné, il est inutile de le repasser sur un craquage du normal hexane, puisque l'isooctane se craque plus facilement que le normal hexane. Mais par curiosité scientifique, nous avons choisi un représentant des catalyseurs préparés par activation thermique pour le passer à l'étude complète du craquage du normal hexane sur ce type de catalyseur. Les résultats obtenus sont meilleurs avec le normal hexane qu'avec le craquage de l'isooctane.

Tableau 24 présente les résultats des calculs des huit paramètres d'étude du craquage.

A l'aide de ce tableau nous avons construit les courbes suivantes :

- taux de conversion craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 67)
- activité craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 68)
- distribution molaire des produits obtenus en fonction du temps (69)

L'abscisse des "TEMPS" est exprimé en nombre d'intervalles de 20 minutes chacun (incrément choisi pour la durée de chaque injection).

- Le taux de conversion passe de 6,09 % à 4,17 % relativement stable, après 4 heures.
- L'activité passe de 46,73 (10^{-5} moles. $g^{-1} \cdot h^{-1}$) à 32 (relativement stable), après 4 heures la sélectivité des produits n'est pas affectée par la désactivation. On obtient 5 types de produits :
 - . 56 % de (total C_2)
 - . 24 % de (total C_3)
 - . 14 % de (total C_4)
 - . 3,5 % de (total C_5)
 - . 3,5 % de (total C_6)

III.4. CRAQUAGE DU NORMAL HEXANE SUR LE CATALYSEUR "P1"

Le tableau 25 rassemble les résultats des calculs des huit paramètres d'étude.

A l'aide de ce tableau nous avons construit les courbes suivantes :

- taux de conversion craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 70)
- activité craquage et isomérisation en fonction du temps (fig 71)
- distribution molaire des produits obtenus en fonction du temps (Fig 72)

L'abscisse des "TEMPS" est exprimé en nombre d'intervalles de 20 minutes chacun (incrément choisi pour la durée de chaque injection).

- Le taux de conversion passe de 27,55 % à 1,5 % après 3 heures, taux extrêmement intéressant (dans les premières cinq minutes) et qui chute brutalement à 2,15 % taux encore plus bas qu'avec les autres catalyseurs. Les études ultérieures doivent tenter d'obtenir des catalyseurs du type "P1" en approfondissant les études, sur les moyens à mettre en oeuvre pour le stabiliser. En tout état de cause c'est le meilleur résultat de toute cette recherche, que l'on obtient dans le craquage du normal hexane et non dans celui de l'isooctane.

- L'activité passe de 193 (10^{-5} moles. $g^{-1} \cdot h^{-1}$) à 10 après 3 heures ce qui représente une trop forte instabilité. (A approfondir.....)
- La sélectivité n'est pas affectée par la désaction, on obtient cinq types de produits :
 - . 46 % de (total C_2)
 - . 23 % de (total C_3)
 - . 13 % de (total C_4)
 - . 3,5% de (total C_5)
 - . 14,5% de (total C_6)

Soit une diminution du pourcentage des C_2 au profit des C_6 par rapport au catalyseur No 0.

III.5. TRANSFORMATION DU NORMAL HEXANE SUR LE CATALYSEUR "BB-18-AC-F1" (No7)

Le tableau 26 rassemble les résultats des calculs des huit paramètres d'étude.

A l'aide de ce tableau nous avons construit les courbes suivantes :

- taux de conversion craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 73)
- activité craquage et isomérisation en fonction du temps (Fig 74)
- distribution molaire des produits obtenus en fonction du temps (Fig 75)

L'abscisse des "TEMPS" est exprimé en nombre d'intervalle de 20 minutes chacun (incrément choisi pour la durée de chaque injection).

- le taux de conversion : assez stable autour de 5 % après 4 heures.
- l'activité est assez stable : autour de 40 (10^{-5} moles. $g^{-1} \cdot h^{-1}$) après 4 heures. La sélectivité n'est pas affectée par la désactivation on obtient 5 types de produits :
 - . 56 % de (total C_2)
 - . 25 % de (total C_3)
 - . 13 % de (total C_4)
 - . 3 % de (total C_5)
 - . 3 % de (total C_6)

Soit une augmentation de la production des C_2 au détriment des C_6 .

III. 6. DÉTERMINATION DE LA TENUEUR EN COKE DÉPOSÉ SUR LES CATALYSEURS APRES
CRAQUAGE DU NORMAL HEXANE

Cette détermination n'a pu être faite que sur les catalyseurs n° 3 (Fig ~~75~~ ⁷⁶) et "F1" (Fig ~~77~~) (Les essais sur les catalyseurs No 0 et "BB-16-10-F1" ont été ratés).

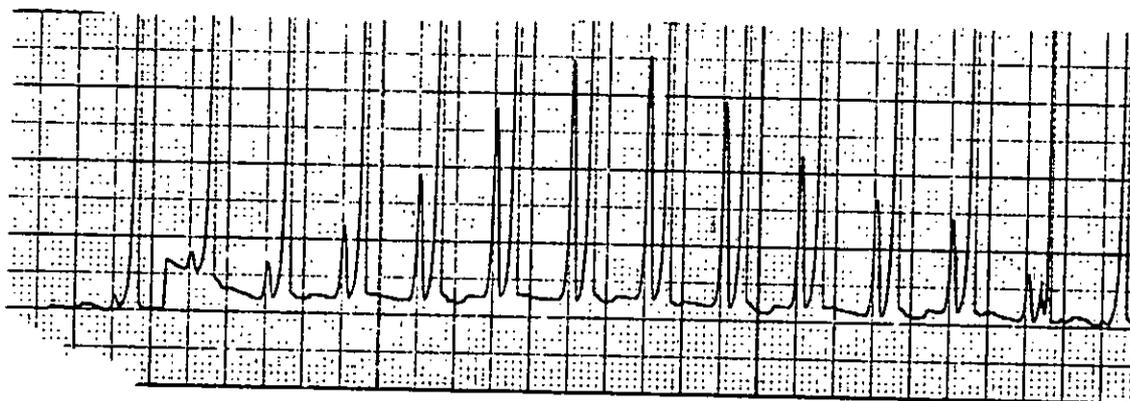
On remarque que la teneur en coke déposé sur le catalyseur "F1" est extrêmement élevée (0,844 %). C'est sans doute le dépôt de coke élevé qui pourrait expliquer la chute brutale du taux de conversion et de l'activité de ce catalyseur.

FIGURE 76

Détermination du pourcentage en coke déposé sur le catalyseur No 3 après craquage du normal hexane

(m = 0,1 g; O₂ = 1,5 ml/mn; S = 23 cm²)

% Coke = 0,1722



%Coke = 0,844

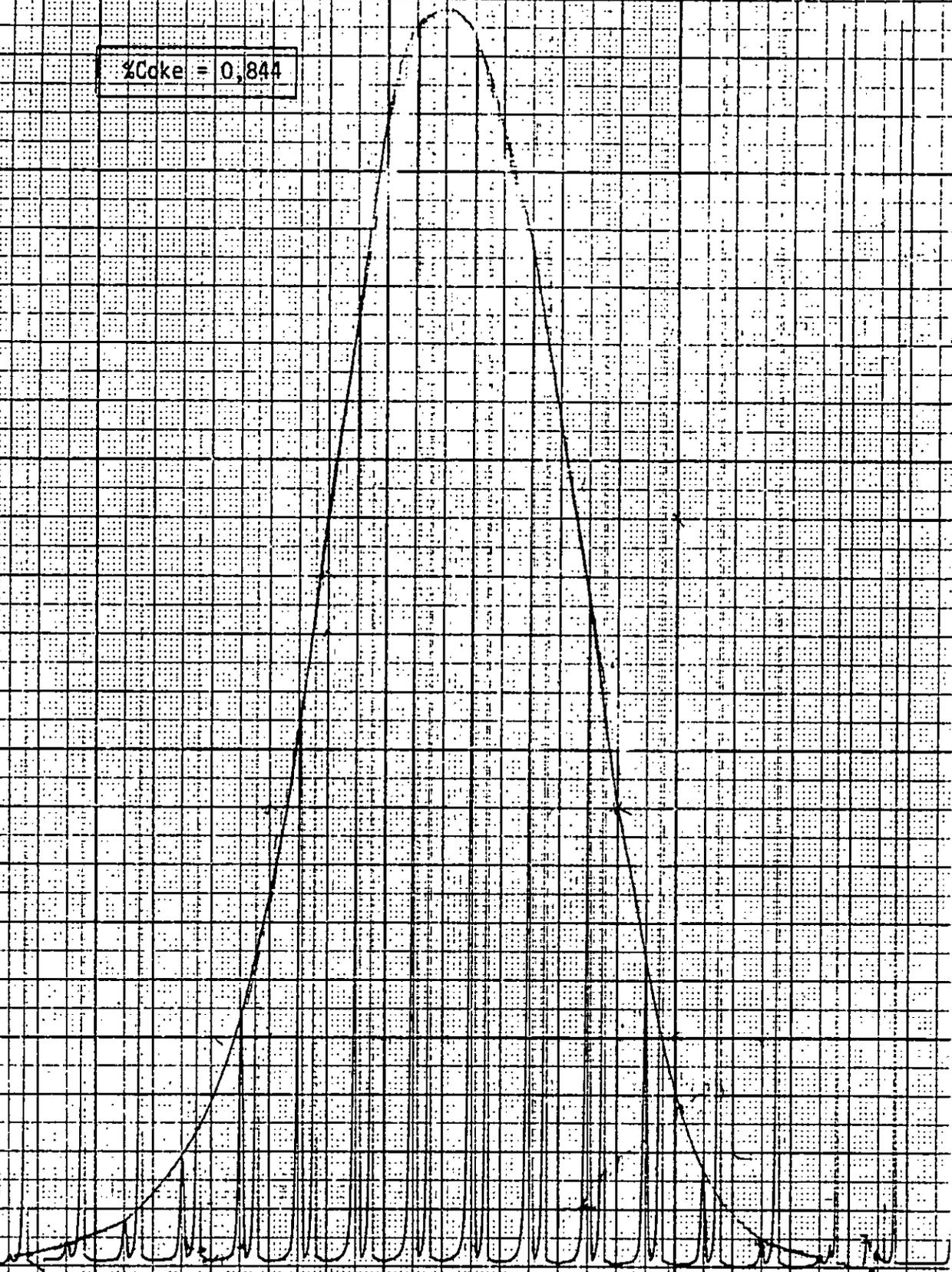


FIGURE 77. Détermination de la teneur en coke sur le catalyseur "P1" après craquage au normal hexane (m= 0,1 g; O₂ = 1,5 ml/mn; S = 114,3 cm²)

III. 7. CONCLUSION

Le tableau 27, en plus de la distribution molaire des produits et du taux de conversion, l'activité initiale des catalyseurs et leur activité après environ 3 à 4 heures de réaction.

Le catalyseur "P1" est le plus actif, son activité initiale est presque 20 fois plus grande que l'argile brute et 4 fois plus grande que celle de l'argile activée thermiquement à 400°C (No5) et que celle de l'argile activée à l'acide sulfurique et stratifiée (No7).

"P1" se désactive rapidement dans les deux premières heures de réaction puis ensuite plus lentement, l'argile brute, (No0), l'argile activée thermiquement à 400°C (No5) et la n° 7 se désactivent plus régulièrement ; la vitesse de désactivation est faible pour la No 0, No 5 et No 7 (Autour de 1,2) mais passe à 19 pour "P1". La teneur en coke après 3 heures de réaction pour "P1" correspond à 0,844 % de la masse du catalyseur, ce qui est extrêmement élevée (Fig 77)

TABLEAU 27 Récapitulatif des résultats obtenus durant l'opération de craquage du normal hexane sur les différents catalyseurs

Catalyseur No	Taux de conversion (%)	Activite (10^{-5} moles.g ⁻¹ .h ⁻¹)	% Distribution molaire des produits				
			total C ₂	total C ₃	total C ₄	total C ₅	total C ₆
0	2,58 - 2,14	20 - 16,5	52	24	14	4	6
3	6,09 - 4,17	46,73 - 32	56	24	14	3,5	3,5
"P1"	27,55 - 1,5	193 - 10	46	23	13	3,5	14,5
"BB-18-AC-P1" (N°7)	5	40	56	25	13	3	3

TABLÉAU 22

RÉSULTATS DES PRODUITS DE LA RÉACTION DE
 CHLORURE DU NÉOPYL ALUMINE

TEMPS (min)	DISTRIBUTION RELATIVE DES PRODUITS										X REACT										C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₉ H ₁₂	C ₁₀ H ₁₄	C ₁₁ H ₁₆	C ₁₂ H ₁₈	C ₁₃ H ₂₀	C ₁₄ H ₂₂	C ₁₅ H ₂₄	C ₁₆ H ₂₆	C ₁₇ H ₂₈	C ₁₈ H ₃₀	C ₁₉ H ₃₂	C ₂₀ H ₃₄	C ₂₁ H ₃₆	C ₂₂ H ₃₈	C ₂₃ H ₄₀	C ₂₄ H ₄₂	C ₂₅ H ₄₄	C ₂₆ H ₄₆	C ₂₇ H ₄₈	C ₂₈ H ₅₀	C ₂₉ H ₅₂	C ₃₀ H ₅₄	C ₃₁ H ₅₆	C ₃₂ H ₅₈	C ₃₃ H ₆₀	C ₃₄ H ₆₂	C ₃₅ H ₆₄	C ₃₆ H ₆₆	C ₃₇ H ₆₈	C ₃₈ H ₇₀	C ₃₉ H ₇₂	C ₄₀ H ₇₄	C ₄₁ H ₇₆	C ₄₂ H ₇₈	C ₄₃ H ₈₀	C ₄₄ H ₈₂	C ₄₅ H ₈₄	C ₄₆ H ₈₆	C ₄₇ H ₈₈	C ₄₈ H ₉₀	C ₄₉ H ₉₂	C ₅₀ H ₉₄	C ₅₁ H ₉₆	C ₅₂ H ₉₈	C ₅₃ H ₁₀₀	C ₅₄ H ₁₀₂	C ₅₅ H ₁₀₄	C ₅₆ H ₁₀₆	C ₅₇ H ₁₀₈	C ₅₈ H ₁₁₀	C ₅₉ H ₁₁₂	C ₆₀ H ₁₁₄	C ₆₁ H ₁₁₆	C ₆₂ H ₁₁₈	C ₆₃ H ₁₂₀	C ₆₄ H ₁₂₂	C ₆₅ H ₁₂₄	C ₆₆ H ₁₂₆	C ₆₇ H ₁₂₈	C ₆₈ H ₁₃₀	C ₆₉ H ₁₃₂	C ₇₀ H ₁₃₄	C ₇₁ H ₁₃₆	C ₇₂ H ₁₃₈	C ₇₃ H ₁₄₀	C ₇₄ H ₁₄₂	C ₇₅ H ₁₄₄	C ₇₆ H ₁₄₆	C ₇₇ H ₁₄₈	C ₇₈ H ₁₅₀	C ₇₉ H ₁₅₂	C ₈₀ H ₁₅₄	C ₈₁ H ₁₅₆	C ₈₂ H ₁₅₈	C ₈₃ H ₁₆₀	C ₈₄ H ₁₆₂	C ₈₅ H ₁₆₄	C ₈₆ H ₁₆₆	C ₈₇ H ₁₆₈	C ₈₈ H ₁₇₀	C ₈₉ H ₁₇₂	C ₉₀ H ₁₇₄	C ₉₁ H ₁₇₆	C ₉₂ H ₁₇₈	C ₉₃ H ₁₈₀	C ₉₄ H ₁₈₂	C ₉₅ H ₁₈₄	C ₉₆ H ₁₈₆	C ₉₇ H ₁₈₈	C ₉₈ H ₁₉₀	C ₉₉ H ₁₉₂	C ₁₀₀ H ₁₉₄	C ₁₀₁ H ₁₉₆	C ₁₀₂ H ₁₉₈	C ₁₀₃ H ₂₀₀	C ₁₀₄ H ₂₀₂	C ₁₀₅ H ₂₀₄	C ₁₀₆ H ₂₀₆	C ₁₀₇ H ₂₀₈	C ₁₀₈ H ₂₁₀	C ₁₀₉ H ₂₁₂	C ₁₁₀ H ₂₁₄	C ₁₁₁ H ₂₁₆	C ₁₁₂ H ₂₁₈	C ₁₁₃ H ₂₂₀	C ₁₁₄ H ₂₂₂	C ₁₁₅ H ₂₂₄	C ₁₁₆ H ₂₂₆	C ₁₁₇ H ₂₂₈	C ₁₁₈ H ₂₃₀	C ₁₁₉ H ₂₃₂	C ₁₂₀ H ₂₃₄	C ₁₂₁ H ₂₃₆	C ₁₂₂ H ₂₃₈	C ₁₂₃ H ₂₄₀	C ₁₂₄ H ₂₄₂	C ₁₂₅ H ₂₄₄	C ₁₂₆ H ₂₄₆	C ₁₂₇ H ₂₄₈	C ₁₂₈ H ₂₅₀	C ₁₂₉ H ₂₅₂	C ₁₃₀ H ₂₅₄	C ₁₃₁ H ₂₅₆	C ₁₃₂ H ₂₅₈	C ₁₃₃ H ₂₆₀	C ₁₃₄ H ₂₆₂	C ₁₃₅ H ₂₆₄	C ₁₃₆ H ₂₆₆	C ₁₃₇ H ₂₆₈	C ₁₃₈ H ₂₇₀	C ₁₃₉ H ₂₇₂	C ₁₄₀ H ₂₇₄	C ₁₄₁ H ₂₇₆	C ₁₄₂ H ₂₇₈	C ₁₄₃ H ₂₈₀	C ₁₄₄ H ₂₈₂	C ₁₄₅ H ₂₈₄	C ₁₄₆ H ₂₈₆	C ₁₄₇ H ₂₈₈	C ₁₄₈ H ₂₉₀	C ₁₄₉ H ₂₉₂	C ₁₅₀ H ₂₉₄	C ₁₅₁ H ₂₉₆	C ₁₅₂ H ₂₉₈	C ₁₅₃ H ₃₀₀	C ₁₅₄ H ₃₀₂	C ₁₅₅ H ₃₀₄	C ₁₅₆ H ₃₀₆	C ₁₅₇ H ₃₀₈	C ₁₅₈ H ₃₁₀	C ₁₅₉ H ₃₁₂	C ₁₆₀ H ₃₁₄	C ₁₆₁ H ₃₁₆	C ₁₆₂ H ₃₁₈	C ₁₆₃ H ₃₂₀	C ₁₆₄ H ₃₂₂	C ₁₆₅ H ₃₂₄	C ₁₆₆ H ₃₂₆	C ₁₆₇ H ₃₂₈	C ₁₆₈ H ₃₃₀	C ₁₆₉ H ₃₃₂	C ₁₇₀ H ₃₃₄	C ₁₇₁ H ₃₃₆	C ₁₇₂ H ₃₃₈	C ₁₇₃ H ₃₄₀	C ₁₇₄ H ₃₄₂	C ₁₇₅ H ₃₄₄	C ₁₇₆ H ₃₄₆	C ₁₇₇ H ₃₄₈	C ₁₇₈ H ₃₅₀	C ₁₇₉ H ₃₅₂	C ₁₈₀ H ₃₅₄	C ₁₈₁ H ₃₅₆	C ₁₈₂ H ₃₅₈	C ₁₈₃ H ₃₆₀	C ₁₈₄ H ₃₆₂	C ₁₈₅ H ₃₆₄	C ₁₈₆ H ₃₆₆	C ₁₈₇ H ₃₆₈	C ₁₈₈ H ₃₇₀	C ₁₈₉ H ₃₇₂	C ₁₉₀ H ₃₇₄	C ₁₉₁ H ₃₇₆	C ₁₉₂ H ₃₇₈	C ₁₉₃ H ₃₈₀	C ₁₉₄ H ₃₈₂	C ₁₉₅ H ₃₈₄	C ₁₉₆ H ₃₈₆	C ₁₉₇ H ₃₈₈	C ₁₉₈ H ₃₉₀	C ₁₉₉ H ₃₉₂	C ₂₀₀ H ₃₉₄	C ₂₀₁ H ₃₉₆	C ₂₀₂ H ₃₉₈	C ₂₀₃ H ₄₀₀	C ₂₀₄ H ₄₀₂	C ₂₀₅ H ₄₀₄	C ₂₀₆ H ₄₀₆	C ₂₀₇ H ₄₀₈	C ₂₀₈ H ₄₁₀	C ₂₀₉ H ₄₁₂	C ₂₁₀ H ₄₁₄	C ₂₁₁ H ₄₁₆	C ₂₁₂ H ₄₁₈	C ₂₁₃ H ₄₂₀	C ₂₁₄ H ₄₂₂	C ₂₁₅ H ₄₂₄	C ₂₁₆ H ₄₂₆	C ₂₁₇ H ₄₂₈	C ₂₁₈ H ₄₃₀	C ₂₁₉ H ₄₃₂	C ₂₂₀ H ₄₃₄	C ₂₂₁ H ₄₃₆	C ₂₂₂ H ₄₃₈	C ₂₂₃ H ₄₄₀	C ₂₂₄ H ₄₄₂	C ₂₂₅ H ₄₄₄	C ₂₂₆ H ₄₄₆	C ₂₂₇ H ₄₄₈	C ₂₂₈ H ₄₅₀	C ₂₂₉ H ₄₅₂	C ₂₃₀ H ₄₅₄	C ₂₃₁ H ₄₅₆	C ₂₃₂ H ₄₅₈	C ₂₃₃ H ₄₆₀	C ₂₃₄ H ₄₆₂	C ₂₃₅ H ₄₆₄	C ₂₃₆ H ₄₆₆	C ₂₃₇ H ₄₆₈	C ₂₃₈ H ₄₇₀	C ₂₃₉ H ₄₇₂	C ₂₄₀ H ₄₇₄	C ₂₄₁ H ₄₇₆	C ₂₄₂ H ₄₇₈	C ₂₄₃ H ₄₈₀	C ₂₄₄ H ₄₈₂	C ₂₄₅ H ₄₈₄	C ₂₄₆ H ₄₈₆	C ₂₄₇ H ₄₈₈	C ₂₄₈ H ₄₉₀	C ₂₄₉ H ₄₉₂	C ₂₅₀ H ₄₉₄	C ₂₅₁ H ₄₉₆	C ₂₅₂ H ₄₉₈	C ₂₅₃ H ₅₀₀	C ₂₅₄ H ₅₀₂	C ₂₅₅ H ₅₀₄	C ₂₅₆ H ₅₀₆	C ₂₅₇ H ₅₀₈	C ₂₅₈ H ₅₁₀	C ₂₅₉ H ₅₁₂	C ₂₆₀ H ₅₁₄	C ₂₆₁ H ₅₁₆	C ₂₆₂ H ₅₁₈	C ₂₆₃ H ₅₂₀	C ₂₆₄ H ₅₂₂	C ₂₆₅ H ₅₂₄	C ₂₆₆ H ₅₂₆	C ₂₆₇ H ₅₂₈	C ₂₆₈ H ₅₃₀	C ₂₆₉ H ₅₃₂	C ₂₇₀ H ₅₃₄	C ₂₇₁ H ₅₃₆	C ₂₇₂ H ₅₃₈	C ₂₇₃ H ₅₄₀	C ₂₇₄ H ₅₄₂	C ₂₇₅ H ₅₄₄	C ₂₇₆ H ₅₄₆	C ₂₇₇ H ₅₄₈	C ₂₇₈ H ₅₅₀	C ₂₇₉ H ₅₅₂	C ₂₈₀ H ₅₅₄	C ₂₈₁ H ₅₅₆	C ₂₈₂ H ₅₅₈	C ₂₈₃ H ₅₆₀	C ₂₈₄ H ₅₆₂	C ₂₈₅ H ₅₆₄	C ₂₈₆ H ₅₆₆	C ₂₈₇ H ₅₆₈	C ₂₈₈ H ₅₇₀	C ₂₈₉ H ₅₇₂	C ₂₉₀ H ₅₇₄	C ₂₉₁ H ₅₇₆	C ₂₉₂ H ₅₇₈	C ₂₉₃ H ₅₈₀	C ₂₉₄ H ₅₈₂	C ₂₉₅ H ₅₈₄	C ₂₉₆ H ₅₈₆	C ₂₉₇ H ₅₈₈	C ₂₉₈ H ₅₉₀	C ₂₉₉ H ₅₉₂	C ₃₀₀ H ₅₉₄	C ₃₀₁ H ₅₉₆	C ₃₀₂ H ₅₉₈	C ₃₀₃ H ₆₀₀	C ₃₀₄ H ₆₀₂	C ₃₀₅ H ₆₀₄	C ₃₀₆ H ₆₀₆	C ₃₀₇ H ₆₀₈	C ₃₀₈ H ₆₁₀	C ₃₀₉ H ₆₁₂	C ₃₁₀ H ₆₁₄	C ₃₁₁ H ₆₁₆	C ₃₁₂ H ₆₁₈	C ₃₁₃ H ₆₂₀	C ₃₁₄ H ₆₂₂	C ₃₁₅ H ₆₂₄	C ₃₁₆ H ₆₂₆	C ₃₁₇ H ₆₂₈	C ₃₁₈ H ₆₃₀	C ₃₁₉ H ₆₃₂	C ₃₂₀ H ₆₃₄	C ₃₂₁ H ₆₃₆	C ₃₂₂ H ₆₃₈	C ₃₂₃ H ₆₄₀	C ₃₂₄ H ₆₄₂	C ₃₂₅ H ₆₄₄	C ₃₂₆ H ₆₄₆	C ₃₂₇ H ₆₄₈	C ₃₂₈ H ₆₅₀	C ₃₂₉ H ₆₅₂	C ₃₃₀ H ₆₅₄	C ₃₃₁ H ₆₅₆	C ₃₃₂ H ₆₅₈	C ₃₃₃ H ₆₆₀	C ₃₃₄ H ₆₆₂	C ₃₃₅ H ₆₆₄	C ₃₃₆ H ₆₆₆	C ₃₃₇ H ₆₆₈	C ₃₃₈ H ₆₇₀	C ₃₃₉ H ₆₇₂	C ₃₄₀ H ₆₇₄	C ₃₄₁ H ₆₇₆	C ₃₄₂ H ₆₇₈	C ₃₄₃ H ₆₈₀	C ₃₄₄ H ₆₈₂	C ₃₄₅ H ₆₈₄	C ₃₄₆ H ₆₈₆	C ₃₄₇ H ₆₈₈	C ₃₄₈ H ₆₉₀	C ₃₄₉ H ₆₉₂	C ₃₅₀ H ₆₉₄	C ₃₅₁ H ₆₉₆	C ₃₅₂ H ₆₉₈	C ₃₅₃ H ₇₀₀	C ₃₅₄ H ₇₀₂	C ₃₅₅ H ₇₀₄	C ₃₅₆ H ₇₀₆	C ₃₅₇ H ₇₀₈	C ₃₅₈ H ₇₁₀	C ₃₅₉ H ₇₁₂	C ₃₆₀ H ₇₁₄	C ₃₆₁ H ₇₁₆	C ₃₆₂ H ₇₁₈	C ₃₆₃ H ₇₂₀	C ₃₆₄ H ₇₂₂	C ₃₆₅ H ₇₂₄	C ₃₆₆ H ₇₂₆	C ₃₆₇ H ₇₂₈	C ₃₆₈ H ₇₃₀	C ₃₆₉ H ₇₃₂	C ₃₇₀ H ₇₃₄	C ₃₇₁ H ₇₃₆	C ₃₇₂ H ₇₃₈	C ₃₇₃ H ₇₄₀	C ₃₇₄ H ₇₄₂	C ₃₇₅ H ₇₄₄	C ₃₇₆ H ₇₄₆	C ₃₇₇ H ₇₄₈	C ₃₇₈ H ₇₅₀	C ₃₇₉ H ₇₅₂	C ₃₈₀ H ₇₅₄	C ₃₈₁ H ₇₅₆	C ₃₈₂ H ₇₅₈	C ₃₈₃ H ₇₆₀	C ₃₈₄ H ₇₆₂	C ₃₈₅ H ₇₆₄	C ₃₈₆ H ₇₆₆	C ₃₈₇ H ₇₆₈	C ₃₈₈ H ₇₇₀	C ₃₈₉ H ₇₇₂	C ₃₉₀ H ₇₇₄	C ₃₉₁ H ₇₇₆	C ₃₉₂ H ₇₇₈	C ₃₉₃ H ₇₈₀	C ₃₉₄ H ₇₈₂	C ₃₉₅ H ₇₈₄	C ₃₉₆ H ₇₈₆	C ₃₉₇ H ₇₈₈	C ₃₉₈ H ₇₉₀	C ₃₉₉ H ₇₉₂	C ₄₀₀ H ₇₉₄	C ₄₀₁ H ₇₉₆	C ₄₀₂ H ₇₉₈	C ₄₀₃ H ₈₀₀	C ₄₀₄ H ₈₀₂	C ₄₀₅ H ₈₀₄	C ₄₀₆ H ₈₀₆	C ₄₀₇ H ₈₀₈	C ₄₀₈ H ₈₁₀	C ₄₀₉ H ₈₁₂	C ₄₁₀ H ₈₁₄	C ₄₁₁ H ₈₁₆	C ₄₁₂ H ₈₁₈	C ₄₁₃ H ₈₂₀	C ₄₁₄ H ₈₂₂	C ₄₁₅ H ₈₂₄	C ₄₁₆ H ₈₂₆	C ₄₁₇ H ₈₂₈	C ₄₁₈ H ₈₃₀	C ₄₁₉ H ₈₃₂	C ₄₂₀ H ₈₃₄	C ₄₂₁ H ₈₃₆	C ₄₂₂ H ₈₃₈	C ₄₂₃ H ₈₄₀	C ₄₂₄ H ₈₄₂	C ₄₂₅ H ₈₄₄	C ₄₂₆ H ₈₄₆	C ₄₂₇ H ₈₄₈	C ₄₂₈ H ₈₅₀	C ₄₂₉ H ₈₅₂	C ₄₃₀ H ₈₅₄	C ₄₃₁ H ₈₅₆	C ₄₃₂ H ₈₅₈	C ₄₃₃ H ₈₆₀	C ₄₃₄ H ₈₆₂	C ₄₃₅ H ₈₆₄	C ₄₃₆ H ₈₆₆	C ₄₃₇ H ₈₆₈	C ₄₃₈ H ₈₇₀	C ₄₃₉ H ₈₇₂	C ₄₄₀ H ₈₇₄	C ₄₄₁ H ₈₇₆	C ₄₄₂ H ₈₇₈	C ₄₄₃ H ₈₈₀	C ₄₄₄ H ₈₈₂	C ₄₄₅ H ₈₈₄	C ₄₄₆ H ₈₈₆	C ₄₄₇ H ₈₈₈	C ₄₄₈ H ₈₉₀	C ₄₄₉ H ₈₉₂	C ₄₅₀ H ₈₉₄	C ₄₅₁ H ₈₉₆	C ₄₅₂ H ₈₉₈	C ₄₅₃ H ₉₀₀	C ₄₅₄ H ₉₀₂	C ₄₅₅ H ₉₀₄	C ₄₅₆ H ₉₀₆	C ₄₅₇ H ₉₀₈	C ₄₅₈ H ₉₁₀	C ₄₅₉ H ₉₁₂	C ₄₆₀ H ₉₁₄	C ₄₆₁ H ₉₁₆	C ₄₆₂ H ₉₁₈
----------------	------------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

TABEAU 23

RESULTATS DES PRODUITS DE LA REACTION DE
OXYDATION DU NITRILE MAXIME SUR LE CATALYSEUR NO 0

TEMP (°C)	DISTRIBUTION RELATIVE DES PRODUITS											I REACT											S crae.	S Ison.	S total	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. crae.	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. Ison.	(10 ⁻⁵) moles. g ⁻¹ h ⁻¹ act. total	TOTAL (I _g)	TOTAL (C _g)	TOTAL (C _g)				
	C ₂ .C ₂	C ₃ .C ₃	w ₄	IC ₄										IC ₄	IC ₄	IC ₄	IC ₄																		
5	53.281	23.623	0	4.265	0.1	5.289	4.363	0.288	0.629	2.38	0.469	4.52	0.816	0.96	0.69	0	0.15	0	0.19	0.16	0.01	0.05	0.11	0.05	0.25	0.04	2.26	0.31	2.58	17.34	2.407	19.77	13.935	3.277	5.825
31	50.991	23.685	0.131	4.955	0	5.29	4.54	0.307	0.802	2.463	0.585	5.056	1.055	0.85	0.6	0	0.17	0	0.18	0.15	0.01	0.05	0.1	0.05	0.25	0.05	2.09	0.34	2.43	16.07	2.581	18.65	14.916	3.992	6.716
51	51.399	24.188	0.064	5.053	0.269	4.739	4.163	0.296	0.603	2.346	0.544	5.181	0.836	0.81	0.57	0	0.16	0.01	0.15	0.13	0.02	0.05	0.09	0.05	0.25	0.04	1.98	0.31	1.29	15.19	2.389	17.58	14.298	3.594	6.581
71	51.531	24.01	0	5.168	0.323	4.697	4.15	0.296	0.746	2.256	0.602	5.133	0.789	0.51	0.57	0	0.16	0.01	0.15	0.13	0.02	0.05	0.09	0.05	0.24	0.04	1.98	0.31	2.29	15.17	2.371	17.54	14.338	3.598	6.524
91	51.464	23.631	0.052	5.352	0.287	4.725	4.125	0.604	0.727	2.275	0.615	5.321	0.743	0.59	0.54	0	0.16	0.01	0.15	0.13	0.02	0.05	0.09	0.05	0.25	0.05	1.92	0.31	1.23	14.75	2.352	17.11	14.601	3.605	6.679
111	50.861	23.572	0	5.342	0.27	4.666	4.085	0.673	0.653	2.103	0.788	5.36	1.618	0.78	0.54	0	0.16	0.01	0.14	0.13	0.03	0.02	0.08	0.04	0.25	0.07	1.89	0.336	2.25	14.48	2.731	17.21	14.371	3.429	7.765
131	51.005	23.848	0.078	5.488	0.297	4.483	4.042	0.69	0.733	2.198	0.574	5.321	1.242	0.78	0.55	0	0.17	0.01	0.14	0.12	0.03	0.05	0.08	0.05	0.24	0.06	1.90	0.33	2.23	14.62	2.511	17.13	14.388	3.621	7.137
151	51.044	23.729	0.067	5.582	0.285	4.471	3.999	0.681	0.749	2.261	0.649	5.404	1.15	0.78	0.54	0	0.17	0.01	0.14	0.12	0.03	0.05	0.09	0.05	0.25	0.05	1.90	0.33	2.23	14.57	2.527	17.09	14.324	3.701	7.205
171	51.344	23.548	0	5.382	0.208	4.352	3.736	0.652	0.683	2.04	0.625	5.701	1.47	0.76	0.52	0	0.16	0.01	0.13	0.11	0.02	0.05	0.08	0.05	0.25	0.07	1.83	0.35	2.18	14.02	2.666	16.68	13.938	3.575	7.795
191	51.379	23.661	0	5.7	0.21	4.262	3.781	0.763	0.674	2.27	0.61	5.688	1.284	0.75	0.52	0	0.17	0.01	0.12	0.11	0.03	0.02	0.07	0.05	0.25	0.06	1.81	0.33	2.14	13.88	2.599	16.44	13.953	3.464	7.582

TAUX DE CONVERSION

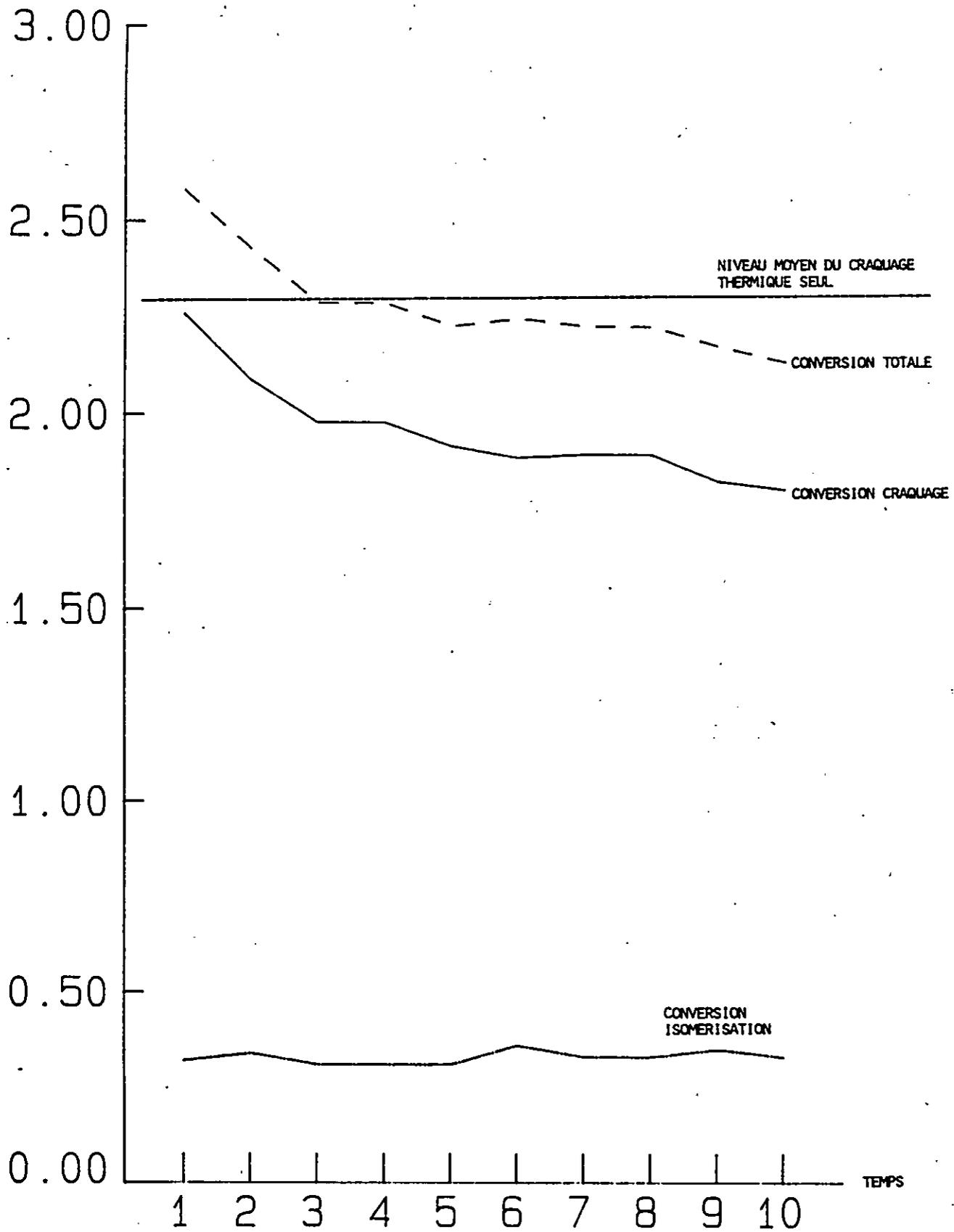


FIGURE 64

TAUX DE CONVERSION DE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU NORMAL HEXANE
SUR LE CATALYSEUR NO 0

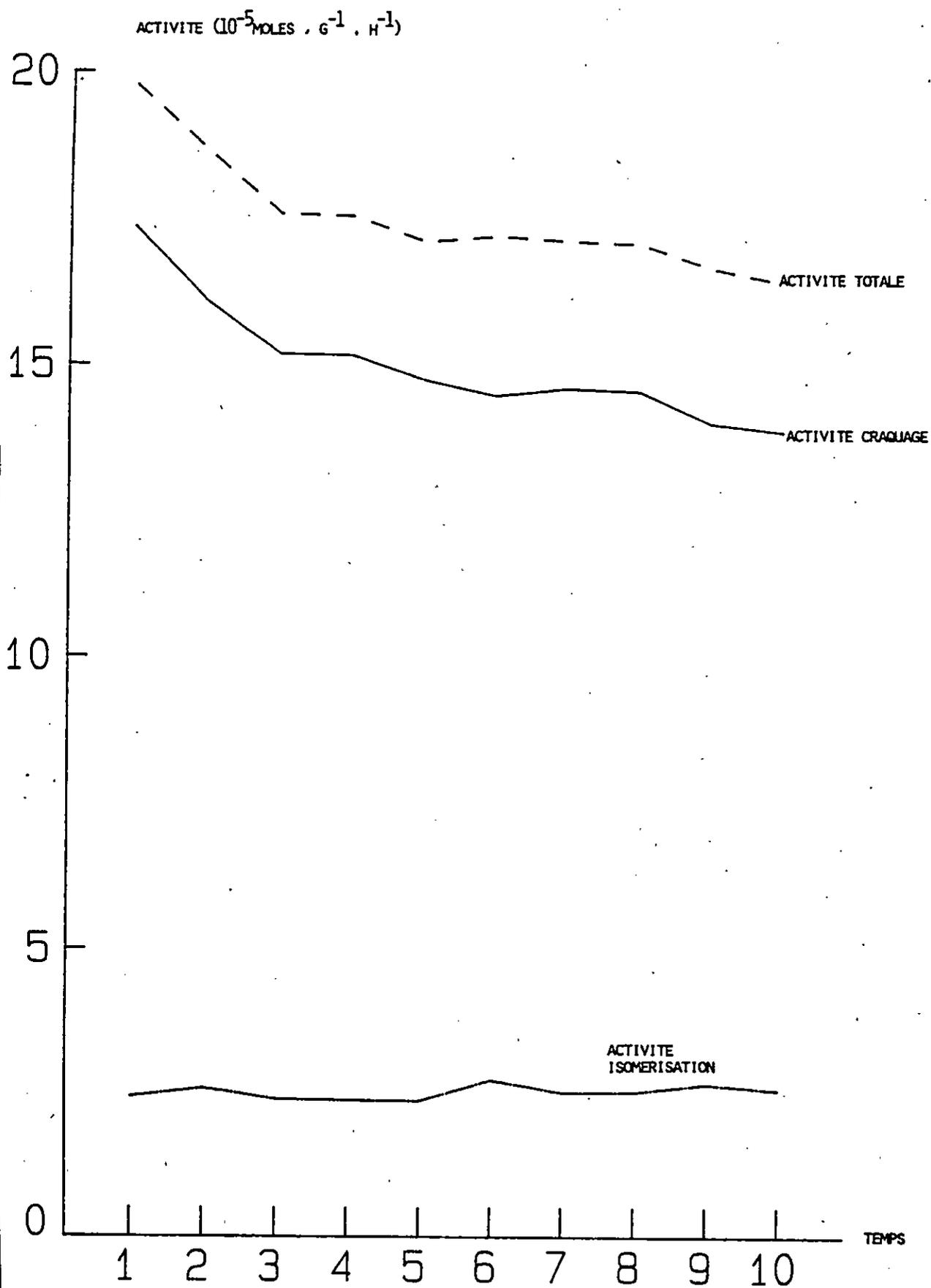


FIGURE 65. ACTIVITE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU CATALYSEUR NO 0
(REACTIF = NORMAL HEXANE)

% D.M.P.

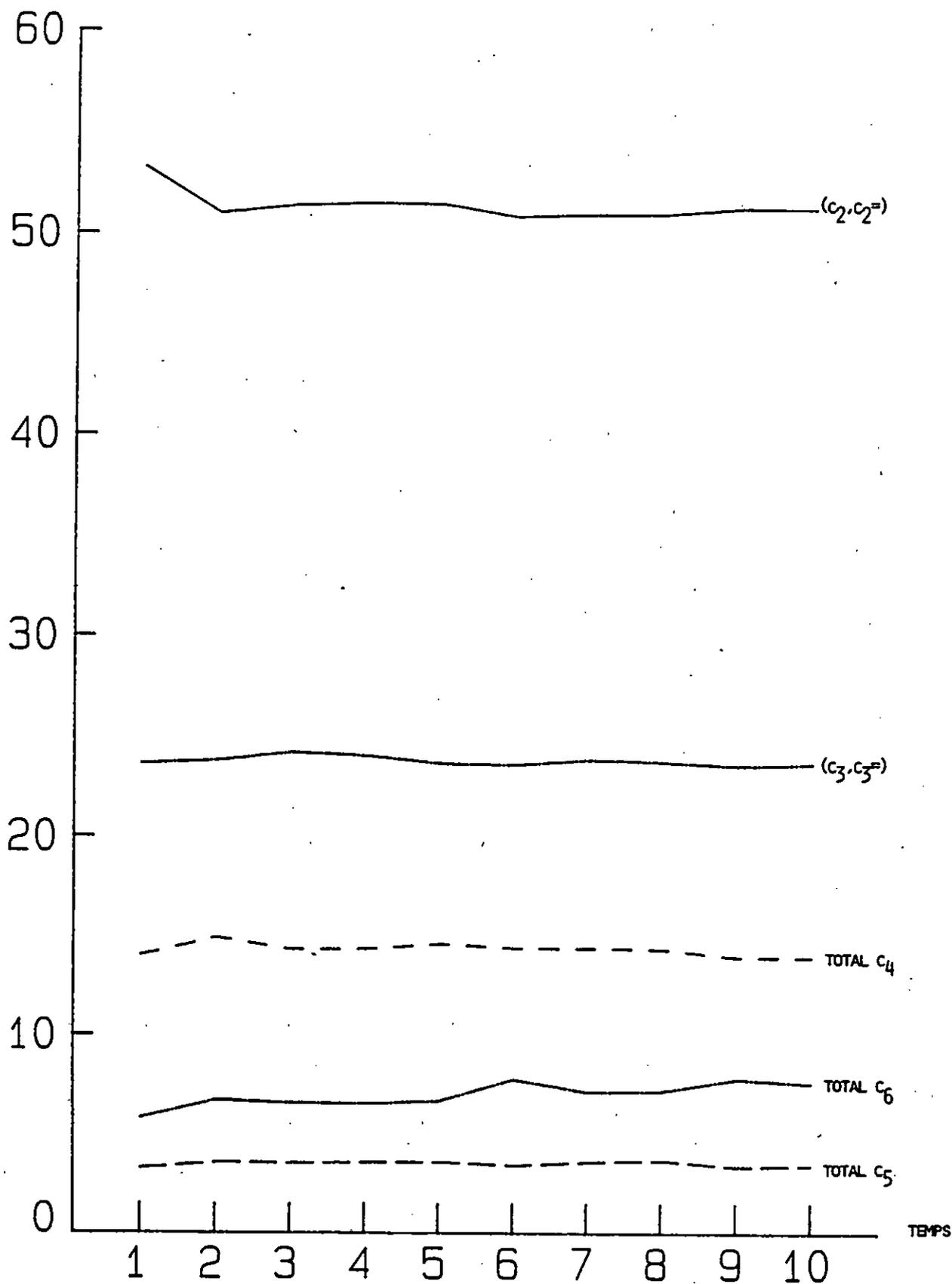


FIGURE 66

DISTRIBUTION MOLAIRE DES PRODUITS DE LA REACTION
DE CRAQUAGE DU NORMAL HEXANE SUR LE CATALYSEUR NO 0 (GRANULES)

TABLEAU 24 RESULTATS DES PRODUITS DE LA REACTION DE
OXYDATION DU NITRAL ACROUE SUR LE CATALYSEUR NO 3

TEMPS (hrs)	DISTRIBUTION PELEAIRE DES PRODUITS													X REACT											X croq.	X (ton. total)	Y (10 ⁻⁵) notes. g ⁻¹ h ⁻¹ act. croq.	Y (10 ⁻⁵) notes. g ⁻¹ h ⁻¹ act. total	Y (10 ⁻⁵) notes. g ⁻¹ h ⁻¹ act. total	TOTAL (C ₂)	TOTAL (C ₃)	TOTAL (C ₄)			
	C ₂ C ₂	C ₃ C ₃	HC ₄	HC ₄	HC ₂	HC ₄	HC ₄	HC ₅	HC ₅	C ₅	HC ₅	HC ₅	C ₆	C ₂ C ₂	C ₃ C ₃	HC ₄									HC ₄	HC ₄	HC ₄								
5	57.786	24.553	0	4.057	0	5.056	2.605	0.187	0.75	2.089	0.275	0.279	1.736	2.62	1.67	0	0.37	0	0.46	0.24	0.02	0.08	0.24	0.04	0.04	0.24	5.69	0.4	6.09	45.69	3.042	46.73	11.718	3.026	2.29
17	55.89	25.787	0.058	4.56	0	5.135	4.189	0.442	0.7	2.456	0.185	1.849	0.829	2.46	1.57	0.01	0.4	0	0.45	0.36	0.05	0.08	0.27	0.02	0.24	0.11	5.64	0.38	6.02	45.29	2.899	46.19	13.862	3.998	2.864
36	55.307	24.025	0.022	4.837	0.316	4.713	3.974	0.546	0.728	2.408	0.226	2.017	0.822	2.16	1.41	0	0.38	0.02	0.37	0.31	0.05	0.07	0.24	0.05	0.24	0.1	5.01	0.36	5.37	38.41	2.751	41.16	13.862	3.702	3.055
57	55.45	23.833	0.034	4.981	0.273	4.607	3.935	0.567	0.705	2.369	0.259	2.198	0.777	2.04	1.32	0	0.37	0.02	0.34	0.39	0.05	0.05	0.22	0.05	0.24	0.08	4.70	0.35	5.05	36.1	2.683	38.79	13.831	3.692	3.184
77	55.527	23.788	0.028	5.141	0.278	4.53	3.942	0.635	0.715	2.32	0.234	2.123	0.738	2.1	1.35	0	0.39	0.02	0.34	0.3	0.05	0.07	0.22	0.05	0.24	0.08	4.85	0.35	5.2	37.2	2.683	39.89	13.919	3.671	3.035
97	54.981	23.81	0	5.227	0.288	4.455	3.836	0.704	0.664	2.324	0.272	2.502	0.719	1.81	1.18	0	0.34	0.02	0.29	0.25	0.05	0.07	0.19	0.05	0.25	0.07	4.22	0.35	4.57	32.28	2.644	35.05	13.806	3.892	3.443
117	55.084	23.7	0.023	5.334	0.284	4.346	3.802	0.732	0.806	2.24	0.29	2.575	0.723	1.76	1.14	0	0.34	0.02	0.28	0.24	0.05	0.05	0.18	0.05	0.25	0.07	4.09	0.34	4.43	31.4	2.644	34.04	13.791	3.832	3.588
137	54.941	23.59	0	5.446	0.302	4.334	3.855	0.748	0.777	2.337	0.264	2.446	0.79	1.83	1.19	0	0.36	0.02	0.29	0.26	0.05	0.05	0.19	0.05	0.24	0.08	4.27	0.35	4.62	32.74	2.684	35.43	13.937	3.862	3.5
157	55.397	23.55	0	5.548	0.26	4.245	3.733	0.811	0.73	2.299	0.267	2.251	0.847	1.86	1.19	0	0.37	0.02	0.29	0.25	0.07	0.05	0.19	0.05	0.23	0.09	4.3	0.35	4.65	33.01	2.686	35.7	13.806	3.78	3.465
177	55.484	23.588	0	5.586	0.252	4.166	3.719	0.806	0.733	2.132	0.289	2.473	0.782	1.80	1.15	0	0.36	0.02	0.27	0.24	0.07	0.05	0.17	0.05	0.24	0.08	4.15	0.34	4.49	31.82	2.679	34.46	13.723	3.671	3.524
197	55.529	23.479	0	5.663	0.287	4.138	3.734	0.831	0.72	2.16	0.294	2.416	0.734	1.88	1.19	0	0.38	0.02	0.28	0.25	0.07	0.05	0.18	0.05	0.24	0.07	4.32	0.35	4.67	33.13	2.648	35.78	13.877	3.711	3.404
217	54.894	23.75	0	5.777	0.288	4.136	3.706	0.915	0.728	2.157	0.285	2.587	0.771	1.73	1.12	0	0.36	0.02	0.26	0.23	0.07	0.05	0.17	0.05	0.24	0.07	4.05	0.34	4.37	30.89	2.64	33.53	13.907	3.8	3.643
237	55.306	23.507	0.035	5.854	0.236	4.011	3.633	0.909	0.753	1.998	0.235	2.665	0.74	1.74	1.11	0	0.37	0.02	0.25	0.23	0.07	0.05	0.16	0.05	0.25	0.07	4.01	0.35	4.36	30.75	2.679	33.43	13.829	3.66	3.698
257	55.411	23.631	0	5.899	0.281	3.977	3.652	0.917	0.713	2.005	0.287	2.587	0.681	1.70	1.09	0	0.36	0.02	0.24	0.22	0.07	0.05	0.15	0.05	0.24	0.06	3.92	0.33	4.25	30.06	2.515	32.57	13.769	3.635	3.555
277	55.138	23.513	0	6.007	0.257	3.895	3.581	0.936	0.681	2.095	0.299	2.736	0.601	1.65	1.05	0	0.36	0.02	0.24	0.22	0.07	0.05	0.16	0.05	0.25	0.07	3.82	0.35	4.17	29.32	2.666	31.99	13.78	3.732	3.856

TAUX DE CONVERSION

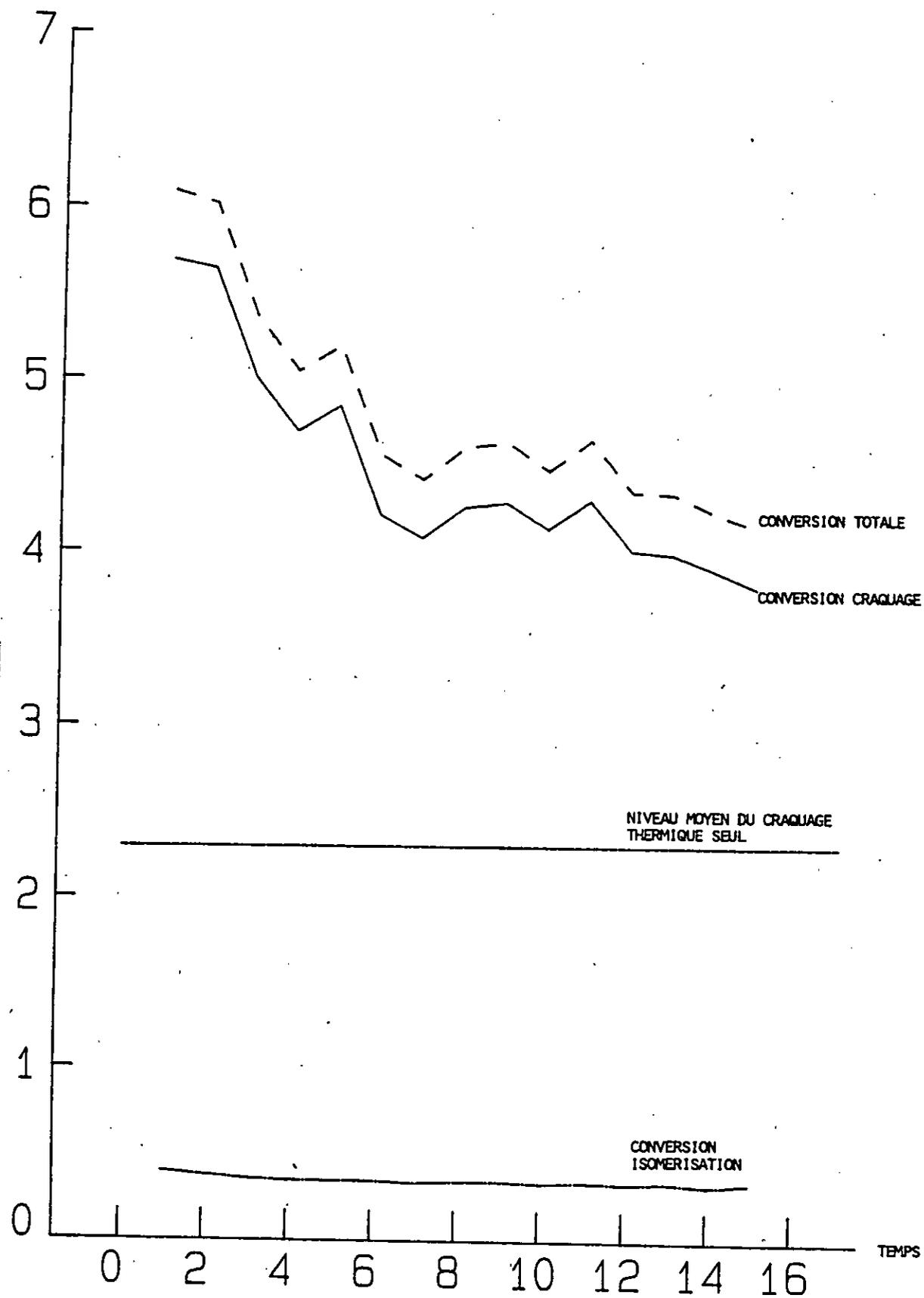


FIGURE 67

TAUX DE CONVERSION DE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU NORMAL HEXANE
SUR LE CATALYSEUR NO 3

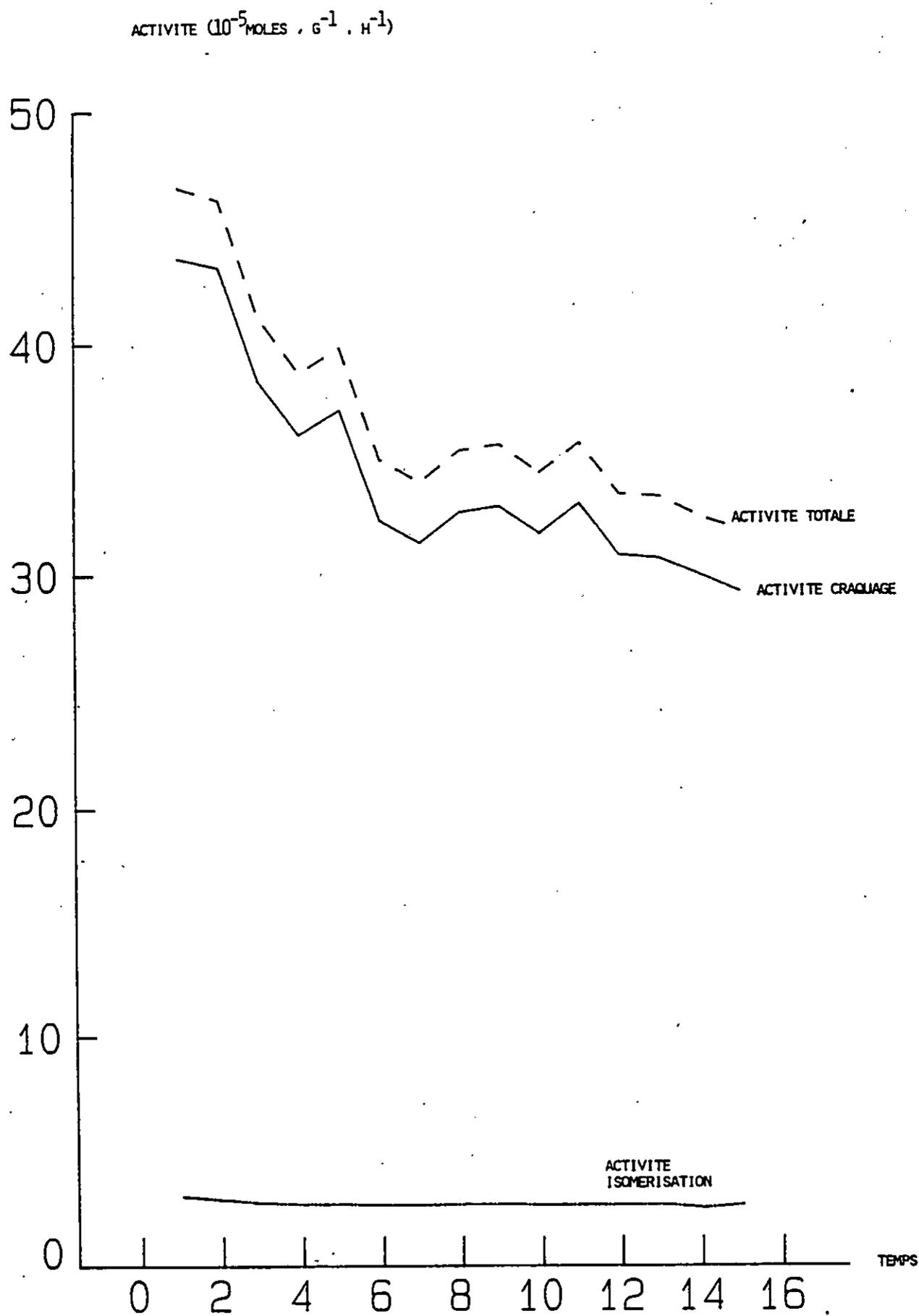


FIGURE 68 ACTIVITE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU CATALYSEUR NO 3
(REACTIF = NORMAL HEXANE)

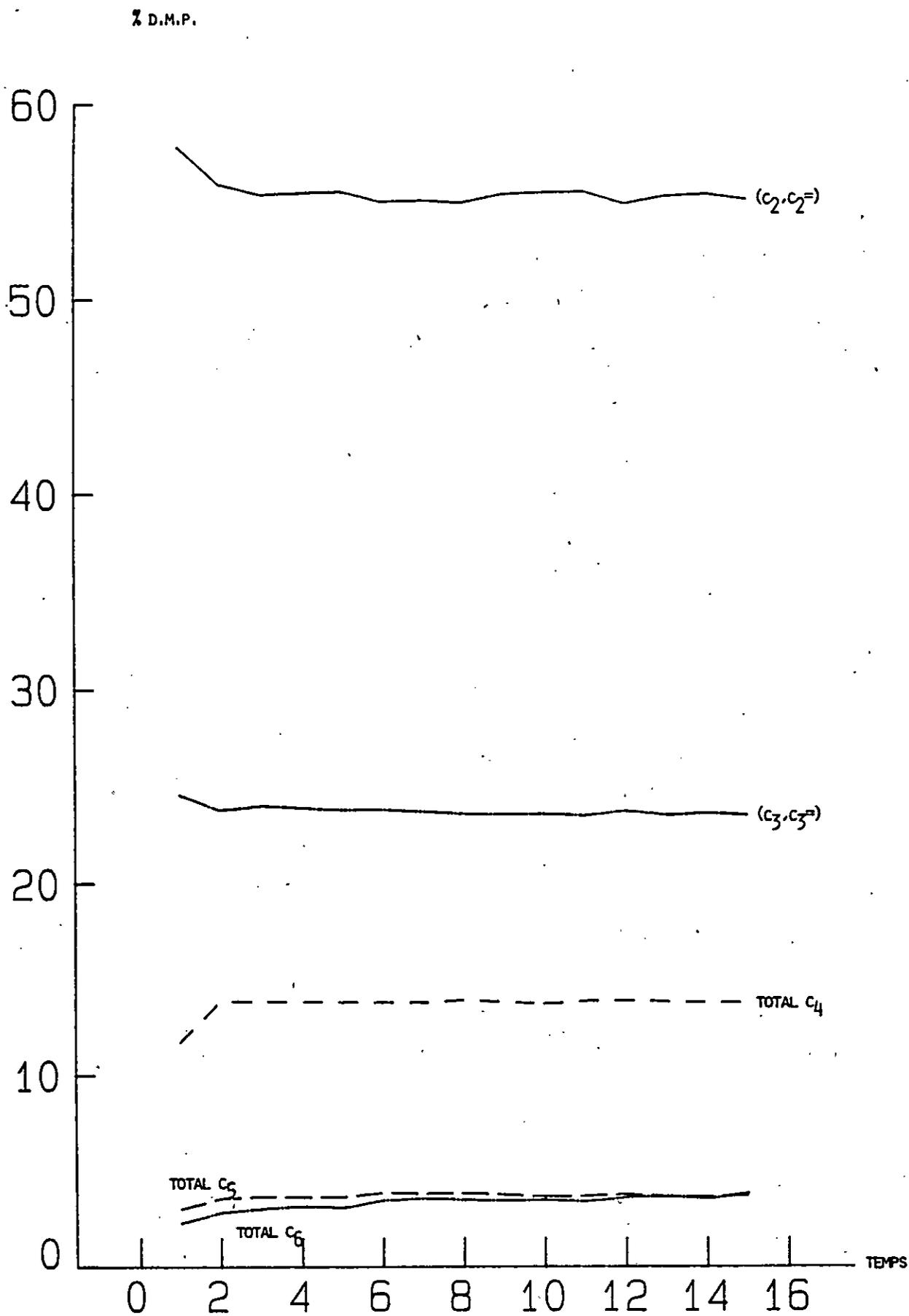


FIGURE 69 DISTRIBUTION MOLAIRE DES PRODUITS DE LA REACTION
DE CRAQUAGE DU NORMAL HEXANE SUR LE CATALYSEUR NO 3
(GRANULES)

TABLEAU 25: RESULTATS DES PRODUITS DE LA REACTION DE
CRAQUAGE DU NAPPAL HEXANE SUR LE CATALYSEUR NO 71

TEMP (°C)	DISTRIBUTION RELATIVE DES PRODUITS											Σ REACT											Σ C ₁₀	Σ C ₁₁	Σ C ₁₂	Σ C ₁₃	Σ C ₁₄	Σ C ₁₅	Σ C ₁₆	Σ C ₁₇	Σ C ₁₈	Σ C ₁₉	Σ C ₂₀	Σ C ₂₁	Σ C ₂₂	Σ C ₂₃	Σ C ₂₄	Σ C ₂₅	Σ C ₂₆	Σ C ₂₇	Σ C ₂₈	Σ C ₂₉	Σ C ₃₀	Σ C ₃₁	Σ C ₃₂	Σ C ₃₃	Σ C ₃₄	Σ C ₃₅	Σ C ₃₆	Σ C ₃₇	Σ C ₃₈	Σ C ₃₉	Σ C ₄₀	Σ C ₄₁	Σ C ₄₂	Σ C ₄₃	Σ C ₄₄	Σ C ₄₅	Σ C ₄₆	Σ C ₄₇	Σ C ₄₈	Σ C ₄₉	Σ C ₅₀	Σ C ₅₁	Σ C ₅₂	Σ C ₅₃	Σ C ₅₄	Σ C ₅₅	Σ C ₅₆	Σ C ₅₇	Σ C ₅₈	Σ C ₅₉	Σ C ₆₀	Σ C ₆₁	Σ C ₆₂	Σ C ₆₃	Σ C ₆₄	Σ C ₆₅	Σ C ₆₆	Σ C ₆₇	Σ C ₆₈	Σ C ₆₉	Σ C ₇₀	Σ C ₇₁	Σ C ₇₂	Σ C ₇₃	Σ C ₇₄	Σ C ₇₅	Σ C ₇₆	Σ C ₇₇	Σ C ₇₈	Σ C ₇₉	Σ C ₈₀	Σ C ₈₁	Σ C ₈₂	Σ C ₈₃	Σ C ₈₄	Σ C ₈₅	Σ C ₈₆	Σ C ₈₇	Σ C ₈₈	Σ C ₈₉	Σ C ₉₀	Σ C ₉₁	Σ C ₉₂	Σ C ₉₃	Σ C ₉₄	Σ C ₉₅	Σ C ₉₆	Σ C ₉₇	Σ C ₉₈	Σ C ₉₉	Σ C ₁₀₀	Σ C ₁₀₁	Σ C ₁₀₂	Σ C ₁₀₃	Σ C ₁₀₄	Σ C ₁₀₅	Σ C ₁₀₆	Σ C ₁₀₇	Σ C ₁₀₈	Σ C ₁₀₉	Σ C ₁₁₀	Σ C ₁₁₁	Σ C ₁₁₂	Σ C ₁₁₃	Σ C ₁₁₄	Σ C ₁₁₅	Σ C ₁₁₆	Σ C ₁₁₇	Σ C ₁₁₈	Σ C ₁₁₉	Σ C ₁₂₀	Σ C ₁₂₁	Σ C ₁₂₂	Σ C ₁₂₃	Σ C ₁₂₄	Σ C ₁₂₅	Σ C ₁₂₆	Σ C ₁₂₇	Σ C ₁₂₈	Σ C ₁₂₉	Σ C ₁₃₀	Σ C ₁₃₁	Σ C ₁₃₂	Σ C ₁₃₃	Σ C ₁₃₄	Σ C ₁₃₅	Σ C ₁₃₆	Σ C ₁₃₇	Σ C ₁₃₈	Σ C ₁₃₉	Σ C ₁₄₀	Σ C ₁₄₁	Σ C ₁₄₂	Σ C ₁₄₃	Σ C ₁₄₄	Σ C ₁₄₅	Σ C ₁₄₆	Σ C ₁₄₇	Σ C ₁₄₈	Σ C ₁₄₉	Σ C ₁₅₀	Σ C ₁₅₁	Σ C ₁₅₂	Σ C ₁₅₃	Σ C ₁₅₄	Σ C ₁₅₅	Σ C ₁₅₆	Σ C ₁₅₇	Σ C ₁₅₈	Σ C ₁₅₉	Σ C ₁₆₀	Σ C ₁₆₁	Σ C ₁₆₂	Σ C ₁₆₃	Σ C ₁₆₄	Σ C ₁₆₅	Σ C ₁₆₆	Σ C ₁₆₇	Σ C ₁₆₈	Σ C ₁₆₉	Σ C ₁₇₀	Σ C ₁₇₁	Σ C ₁₇₂	Σ C ₁₇₃	Σ C ₁₇₄	Σ C ₁₇₅	Σ C ₁₇₆	Σ C ₁₇₇	Σ C ₁₇₈	Σ C ₁₇₉	Σ C ₁₈₀	Σ C ₁₈₁	Σ C ₁₈₂	Σ C ₁₈₃	Σ C ₁₈₄	Σ C ₁₈₅	Σ C ₁₈₆	Σ C ₁₈₇	Σ C ₁₈₈	Σ C ₁₈₉	Σ C ₁₉₀	Σ C ₁₉₁	Σ C ₁₉₂	Σ C ₁₉₃	Σ C ₁₉₄	Σ C ₁₉₅	Σ C ₁₉₆	Σ C ₁₉₇	Σ C ₁₉₈	Σ C ₁₉₉	Σ C ₂₀₀	Σ C ₂₀₁	Σ C ₂₀₂	Σ C ₂₀₃	Σ C ₂₀₄	Σ C ₂₀₅	Σ C ₂₀₆	Σ C ₂₀₇	Σ C ₂₀₈	Σ C ₂₀₉	Σ C ₂₁₀	Σ C ₂₁₁	Σ C ₂₁₂	Σ C ₂₁₃	Σ C ₂₁₄	Σ C ₂₁₅	Σ C ₂₁₆	Σ C ₂₁₇	Σ C ₂₁₈	Σ C ₂₁₉	Σ C ₂₂₀	Σ C ₂₂₁	Σ C ₂₂₂	Σ C ₂₂₃	Σ C ₂₂₄	Σ C ₂₂₅	Σ C ₂₂₆	Σ C ₂₂₇	Σ C ₂₂₈	Σ C ₂₂₉	Σ C ₂₃₀	Σ C ₂₃₁	Σ C ₂₃₂	Σ C ₂₃₃	Σ C ₂₃₄	Σ C ₂₃₅	Σ C ₂₃₆	Σ C ₂₃₇	Σ C ₂₃₈	Σ C ₂₃₉	Σ C ₂₄₀	Σ C ₂₄₁	Σ C ₂₄₂	Σ C ₂₄₃	Σ C ₂₄₄	Σ C ₂₄₅	Σ C ₂₄₆	Σ C ₂₄₇	Σ C ₂₄₈	Σ C ₂₄₉	Σ C ₂₅₀	Σ C ₂₅₁	Σ C ₂₅₂	Σ C ₂₅₃	Σ C ₂₅₄	Σ C ₂₅₅	Σ C ₂₅₆	Σ C ₂₅₇	Σ C ₂₅₈	Σ C ₂₅₉	Σ C ₂₆₀	Σ C ₂₆₁	Σ C ₂₆₂	Σ C ₂₆₃	Σ C ₂₆₄	Σ C ₂₆₅	Σ C ₂₆₆	Σ C ₂₆₇	Σ C ₂₆₈	Σ C ₂₆₉	Σ C ₂₇₀	Σ C ₂₇₁	Σ C ₂₇₂	Σ C ₂₇₃	Σ C ₂₇₄	Σ C ₂₇₅	Σ C ₂₇₆	Σ C ₂₇₇	Σ C ₂₇₈	Σ C ₂₇₉	Σ C ₂₈₀	Σ C ₂₈₁	Σ C ₂₈₂	Σ C ₂₈₃	Σ C ₂₈₄	Σ C ₂₈₅	Σ C ₂₈₆	Σ C ₂₈₇	Σ C ₂₈₈	Σ C ₂₈₉	Σ C ₂₉₀	Σ C ₂₉₁	Σ C ₂₉₂	Σ C ₂₉₃	Σ C ₂₉₄	Σ C ₂₉₅	Σ C ₂₉₆	Σ C ₂₉₇	Σ C ₂₉₈	Σ C ₂₉₉	Σ C ₃₀₀	Σ C ₃₀₁	Σ C ₃₀₂	Σ C ₃₀₃	Σ C ₃₀₄	Σ C ₃₀₅	Σ C ₃₀₆	Σ C ₃₀₇	Σ C ₃₀₈	Σ C ₃₀₉	Σ C ₃₁₀	Σ C ₃₁₁	Σ C ₃₁₂	Σ C ₃₁₃	Σ C ₃₁₄	Σ C ₃₁₅	Σ C ₃₁₆	Σ C ₃₁₇	Σ C ₃₁₈	Σ C ₃₁₉	Σ C ₃₂₀	Σ C ₃₂₁	Σ C ₃₂₂	Σ C ₃₂₃	Σ C ₃₂₄	Σ C ₃₂₅	Σ C ₃₂₆	Σ C ₃₂₇	Σ C ₃₂₈	Σ C ₃₂₉	Σ C ₃₃₀	Σ C ₃₃₁	Σ C ₃₃₂	Σ C ₃₃₃	Σ C ₃₃₄	Σ C ₃₃₅	Σ C ₃₃₆	Σ C ₃₃₇	Σ C ₃₃₈	Σ C ₃₃₉	Σ C ₃₄₀	Σ C ₃₄₁	Σ C ₃₄₂	Σ C ₃₄₃	Σ C ₃₄₄	Σ C ₃₄₅	Σ C ₃₄₆	Σ C ₃₄₇	Σ C ₃₄₈	Σ C ₃₄₉	Σ C ₃₅₀	Σ C ₃₅₁	Σ C ₃₅₂	Σ C ₃₅₃	Σ C ₃₅₄	Σ C ₃₅₅	Σ C ₃₅₆	Σ C ₃₅₇	Σ C ₃₅₈	Σ C ₃₅₉	Σ C ₃₆₀	Σ C ₃₆₁	Σ C ₃₆₂	Σ C ₃₆₃	Σ C ₃₆₄	Σ C ₃₆₅	Σ C ₃₆₆	Σ C ₃₆₇	Σ C ₃₆₈	Σ C ₃₆₉	Σ C ₃₇₀	Σ C ₃₇₁	Σ C ₃₇₂	Σ C ₃₇₃	Σ C ₃₇₄	Σ C ₃₇₅	Σ C ₃₇₆	Σ C ₃₇₇	Σ C ₃₇₈	Σ C ₃₇₉	Σ C ₃₈₀	Σ C ₃₈₁	Σ C ₃₈₂	Σ C ₃₈₃	Σ C ₃₈₄	Σ C ₃₈₅	Σ C ₃₈₆	Σ C ₃₈₇	Σ C ₃₈₈	Σ C ₃₈₉	Σ C ₃₉₀	Σ C ₃₉₁	Σ C ₃₉₂	Σ C ₃₉₃	Σ C ₃₉₄	Σ C ₃₉₅	Σ C ₃₉₆	Σ C ₃₉₇	Σ C ₃₉₈	Σ C ₃₉₉	Σ C ₄₀₀	Σ C ₄₀₁	Σ C ₄₀₂	Σ C ₄₀₃	Σ C ₄₀₄	Σ C ₄₀₅	Σ C ₄₀₆	Σ C ₄₀₇	Σ C ₄₀₈	Σ C ₄₀₉	Σ C ₄₁₀	Σ C ₄₁₁	Σ C ₄₁₂	Σ C ₄₁₃	Σ C ₄₁₄	Σ C ₄₁₅	Σ C ₄₁₆	Σ C ₄₁₇	Σ C ₄₁₈	Σ C ₄₁₉	Σ C ₄₂₀	Σ C ₄₂₁	Σ C ₄₂₂	Σ C ₄₂₃	Σ C ₄₂₄	Σ C ₄₂₅	Σ C ₄₂₆	Σ C ₄₂₇	Σ C ₄₂₈	Σ C ₄₂₉	Σ C ₄₃₀	Σ C ₄₃₁	Σ C ₄₃₂	Σ C ₄₃₃	Σ C ₄₃₄	Σ C ₄₃₅	Σ C ₄₃₆	Σ C ₄₃₇	Σ C ₄₃₈	Σ C ₄₃₉	Σ C ₄₄₀	Σ C ₄₄₁	Σ C ₄₄₂	Σ C ₄₄₃	Σ C ₄₄₄	Σ C ₄₄₅	Σ C ₄₄₆	Σ C ₄₄₇	Σ C ₄₄₈	Σ C ₄₄₉	Σ C ₄₅₀	Σ C ₄₅₁	Σ C ₄₅₂	Σ C ₄₅₃	Σ C ₄₅₄	Σ C ₄₅₅	Σ C ₄₅₆	Σ C ₄₅₇	Σ C ₄₅₈	Σ C ₄₅₉	Σ C ₄₆₀	Σ C ₄₆₁	Σ C ₄₆₂	Σ C ₄₆₃	Σ C ₄₆₄	Σ C ₄₆₅	Σ C ₄₆₆	Σ C ₄₆₇	Σ C ₄₆₈	Σ C ₄₆₉	Σ C ₄₇₀	Σ C ₄₇₁	Σ C ₄₇₂	Σ C ₄₇₃	Σ C ₄₇₄	Σ C ₄₇₅	Σ C ₄₇₆	Σ C ₄₇₇	Σ C ₄₇₈	Σ C ₄₇₉	Σ C ₄₈₀	Σ C ₄₈₁	Σ C ₄₈₂	Σ C ₄₈₃	Σ C ₄₈₄	Σ C ₄₈₅	Σ C ₄₈₆	Σ C ₄₈₇	Σ C ₄₈₈	Σ C ₄₈₉	Σ C ₄₉₀	Σ C ₄₉₁	Σ C ₄₉₂	Σ C ₄₉₃	Σ C ₄₉₄	Σ C ₄₉₅	Σ C ₄₉₆	Σ C ₄₉₇	Σ C ₄₉₈	Σ C ₄₉₉	Σ C ₅₀₀
	5	32.878	30.82	0.871	6.197	0.452	5.253	4.336	0.409	0.782	5.425	0.212	0.668	11.692	5.4	7.6	0.29	2.04	0.15	1.73	1.43	0.17																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
27	48.243	22.307	0.039	4.276	0.116	5.178	4.366	0.484	0.868	2.446	0.657	6.26	4.73	0.57	0.47	0	0.12	0	0.14	0.12	0.02	0.05	0.08	0.05	0.26	0.2	1.66	0.49	2.15	11.61	3.404	15.02	14.005	3.797	11.647																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
43	46.898	20.77	0.104	3.936	0.103	4.601	3.936	0.621	0.775	2.206	0.342	8.852	6.804	0.48	0.32	0	0.08	0	0.09	0.08	0.02	0.02	0.06	0.01	0.27	0.21	1.16	0.5	1.66	8.14	3.472	11.61	12.74	3.802	15.938																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
64	48.449	21.763	0	3.988	0	4.91	4.506	0.498	0.437	2.77	0.916	8.205	3.543	0.56	0.38	0	0.09	0	0.11	0.1	0.01	0.01	0.03	0.03	0.05	0.29	0.12	1.36	0.44	1.4	9.552	3.036	12.65	13.404	3.722	12.652																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
75	47.638	21.023	0	3.936	0	4.707	4.354	0.445	0.433	2.397	1.01	9.95	4.127	0.46	0.31	0	0.08	0	0.09	0.08	0.01	0.01	0.01	0.05	0.29	0.12	1.1	0.44	1.54	7.681	3.057	10.76	12.997	3.275	15.057																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
95	47.939	21.05	0	3.622	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												

TAUX DE CONVERSION

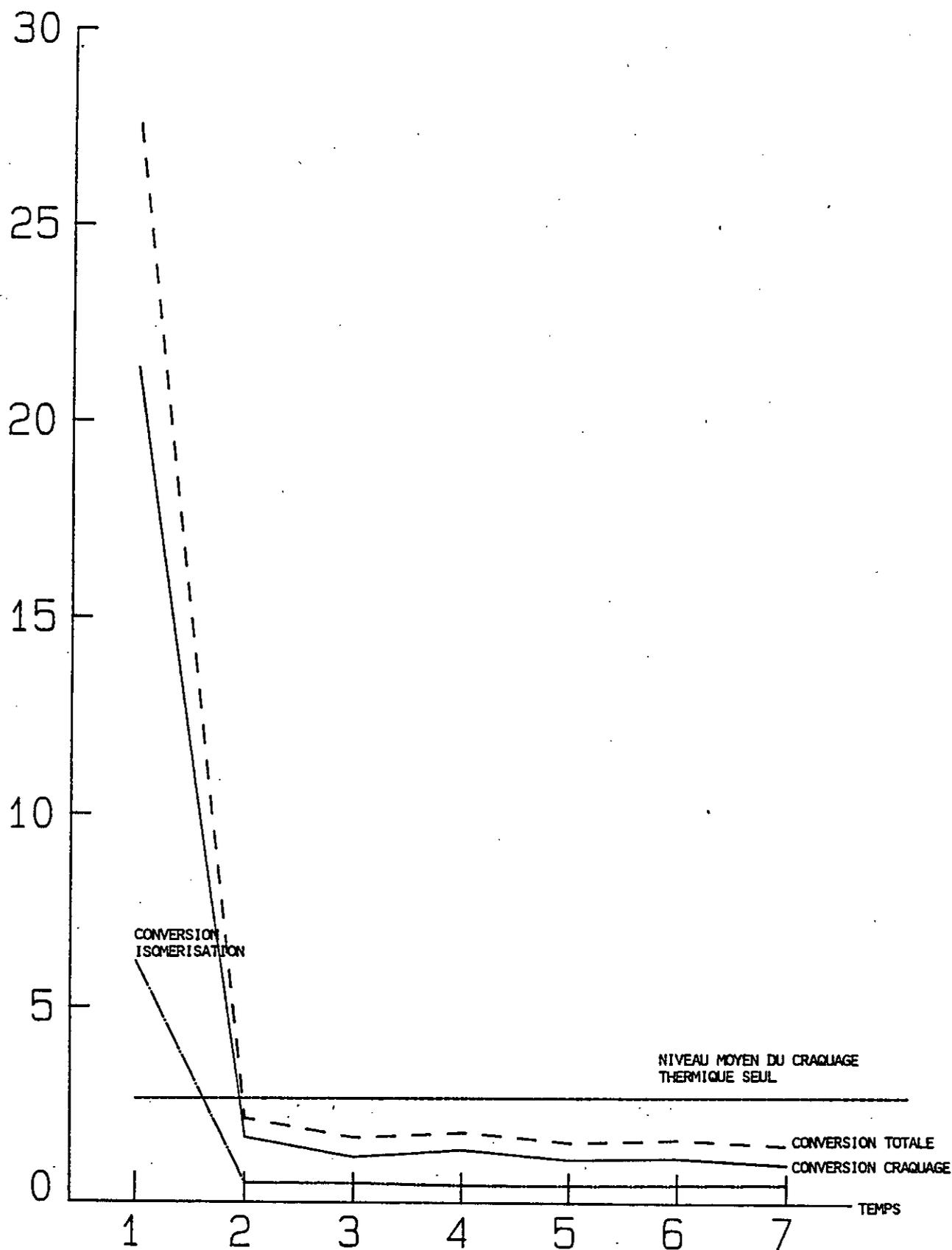


FIGURE 70 TAUX DE CONVERSION DE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU NORMAL HEXANE SUR LE CATALYSEUR Pt

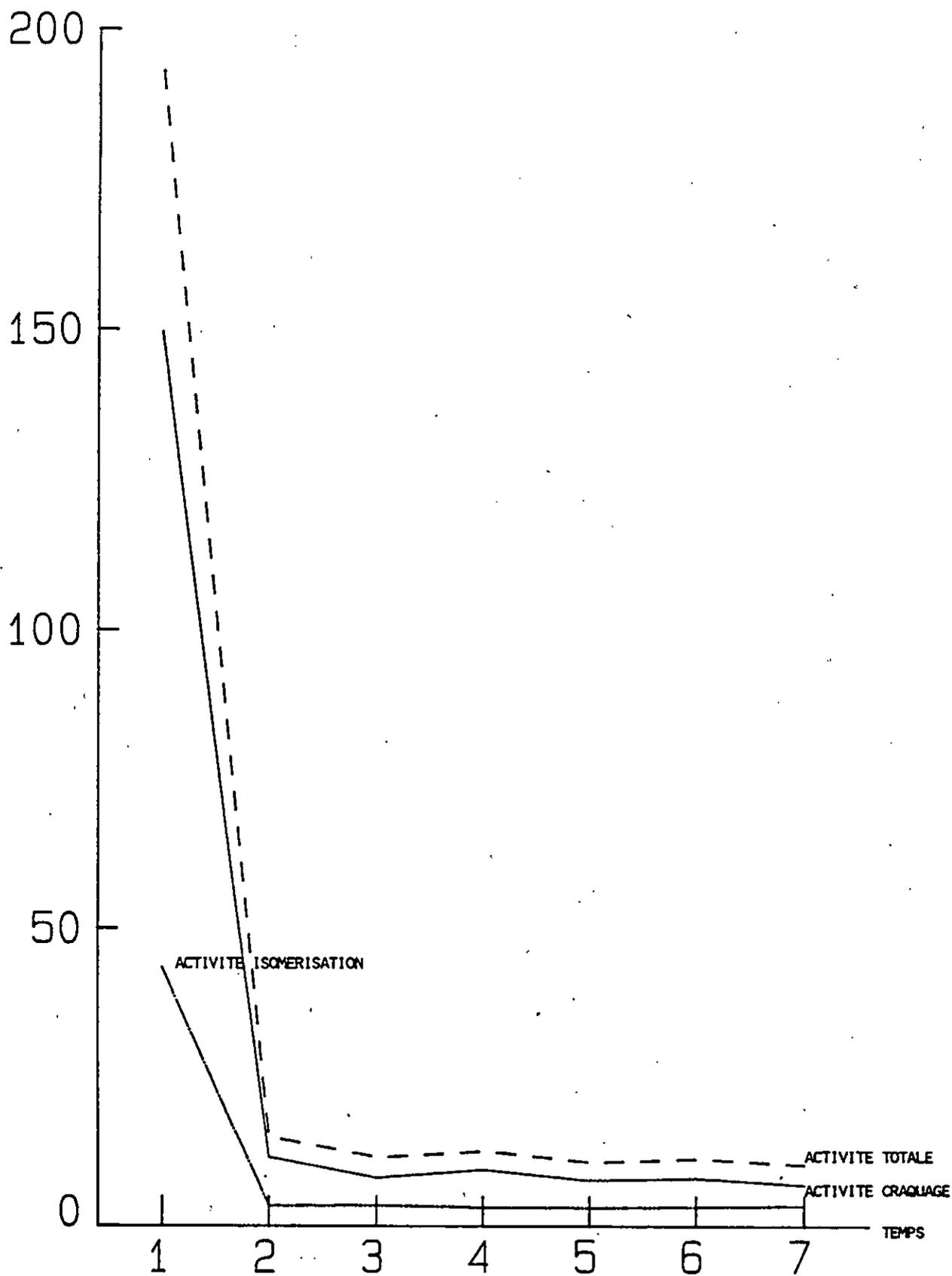
ACTIVITE (10^{-5} MOLES . G⁻¹ . H⁻¹)

FIGURE 71 ACTIVITE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU CATALYSEUR P1
(REACTIF = NORMAL HEXANE)

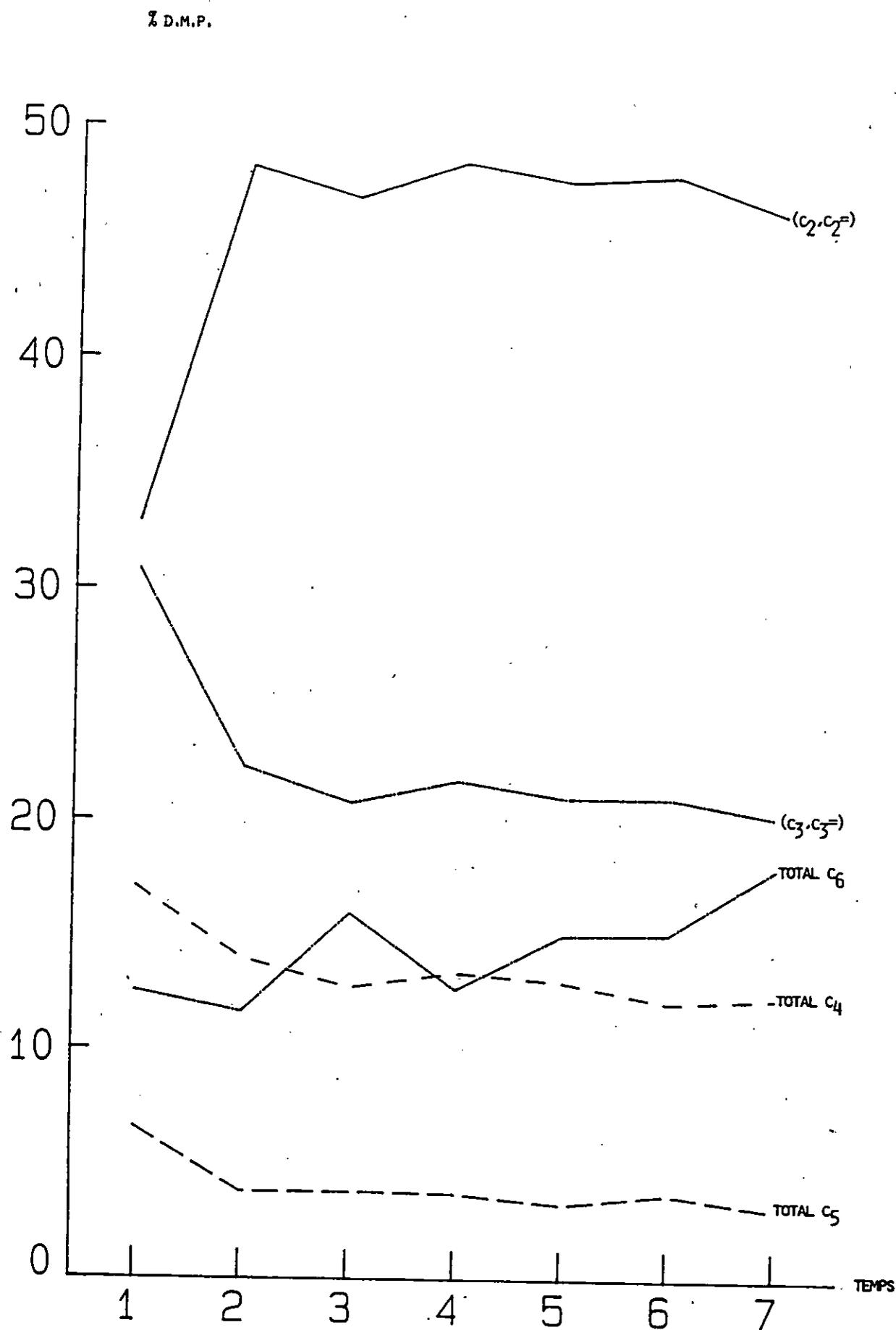


FIGURE 72 DISTRIBUTION MOLAIRES DES PRODUITS DE LA REACTION DE CRAQUAGE DU NORMAL HEXANE SUR LE CATALYSEUR P1 (GRANULES)

TAUX DE CONVERSION

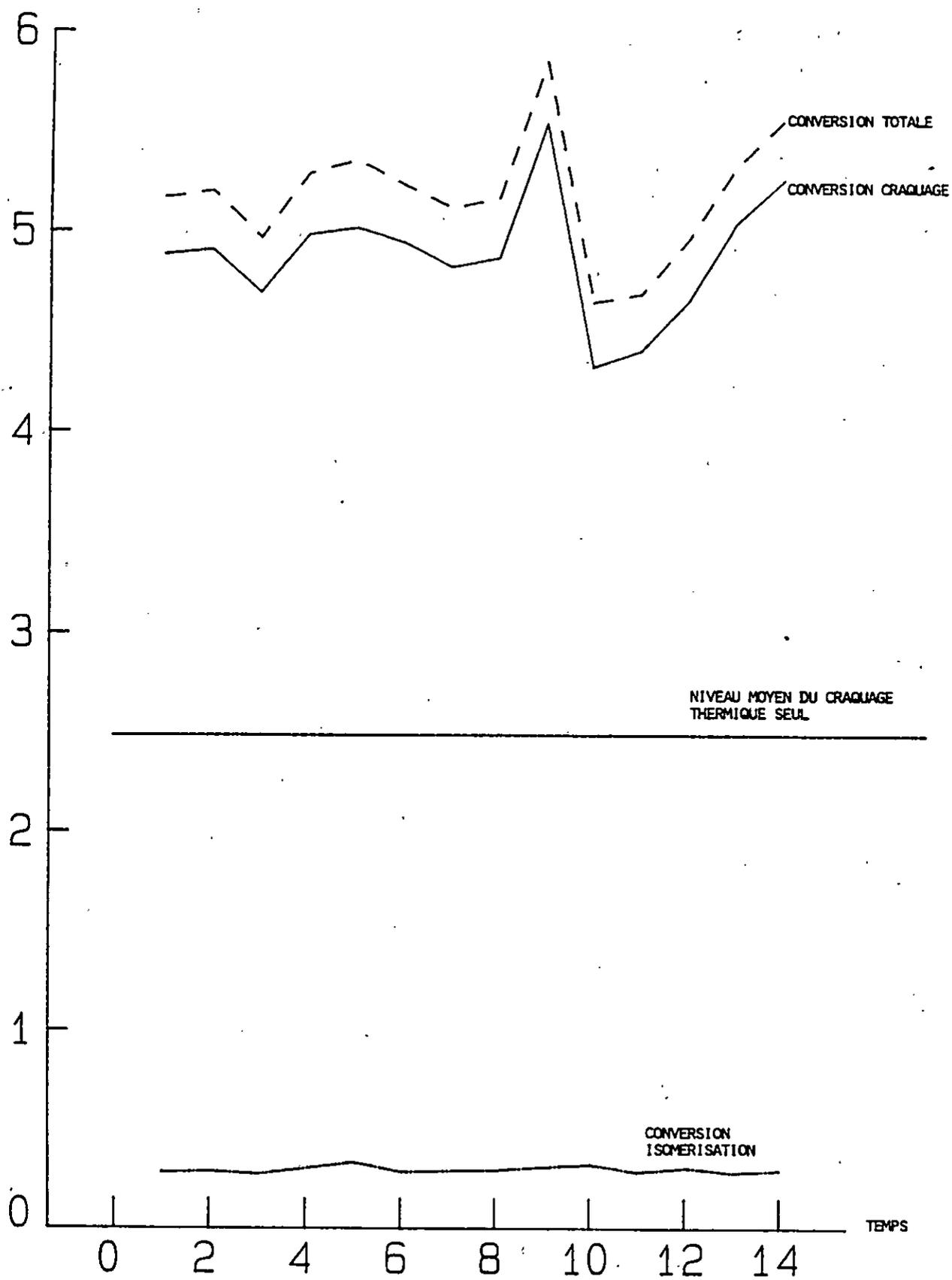


FIGURE 75 TAUX DE CONVERSION DE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU NORMAL HEXANE SUR LE CATALYSEUR BB-18-AC-P1

ACTIVITE (10^{-5} MOLES . G⁻¹ . H⁻¹)

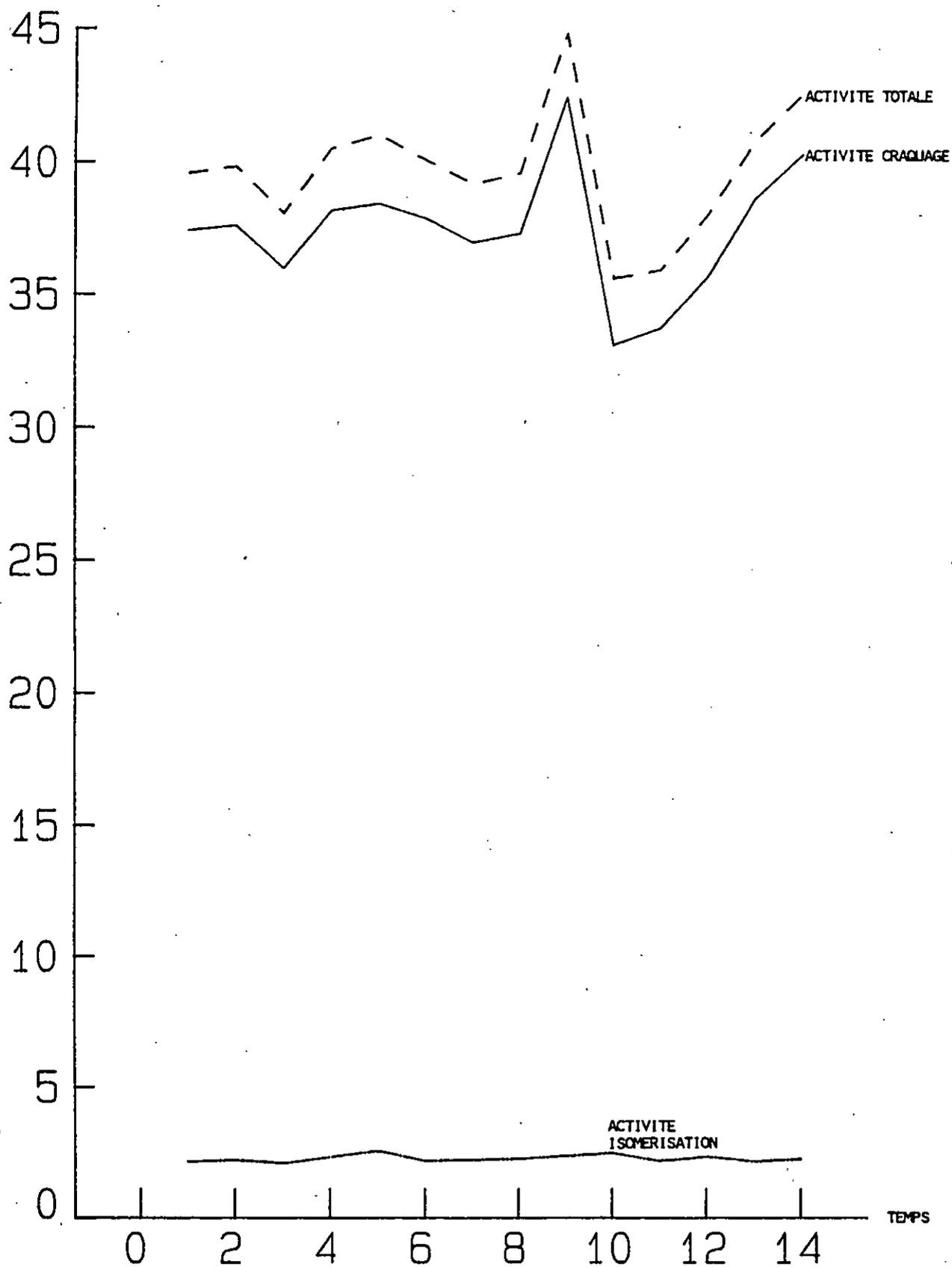


FIGURE 74 ACTIVITE CRAQUAGE ET ISOMERISATION DU CATALYSEUR BB-18-AC-P1
(REACTIF = NORMAL HEXANE)

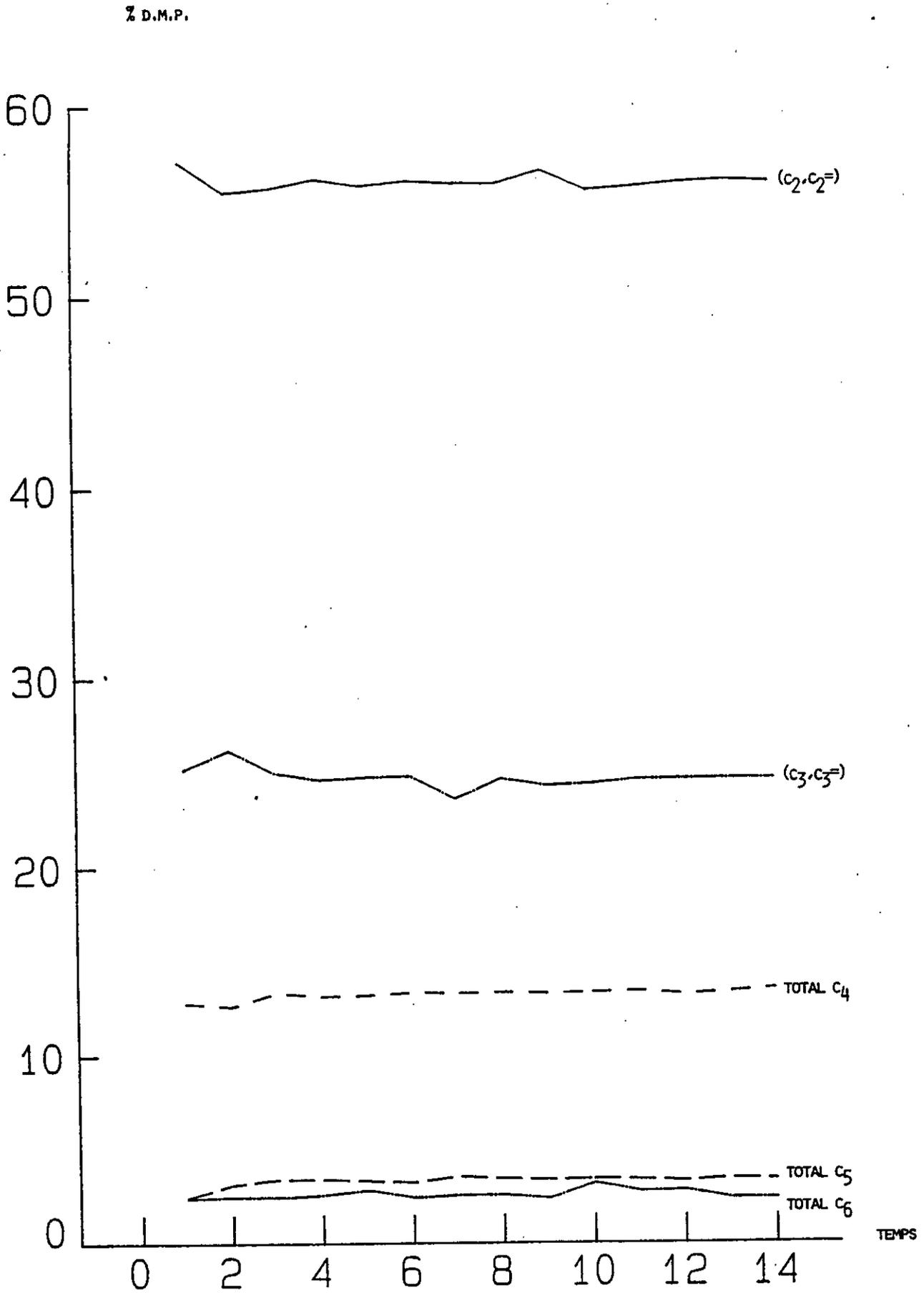


FIGURE 75

DISTRIBUTION MOLAIRES DES PRODUITS DE LA REACTION
DE CRAQUAGE DU NORMAL HEXANE SUR LE CATALYSEUR BB-18-AC-P1

Nous avons choisi délibérément deux hydrocarbures : l'isooctane et le n-hexane en admettant que sur nos catalyseurs plus l'hydrocarbure est ramifié, plus il est réactif, car nous avons supposé que la réactivité des n-alcanes et la sélectivité de leur transformation dépendent considérablement de leur nombre de carbones; leur réactivité augmente avec la longueur de leur chaîne mais la réaction de craquage prend une importance croissante aux dépens de la réaction d'isomérisation : dans le cas du n-pentane et du n-hexane, l'isomérisation est théoriquement la seule réaction possible tandis que pour les hydrocarbures plus lourds la craquage devient aussi rapide et parfois plus rapide que l'isomérisation. Quel que soit le n-alcane utilisé comme réactif, les produits de son craquage ne peuvent s'expliquer par une coupure simple de sa chaîne carbonée mais impliquent nécessairement l'isomérisation préalable du n-alcane et parfois des réactions secondaires des produits primaires du craquage. Le mécanisme classique par carbocations permet de rendre compte de la sélectivité de cette réaction à condition toutefois d'admettre que les réactions les plus rapides sont généralement les coupures des carbocations tertiaires à squelette monobranché.

On considère aussi que la désactivation par le coke formé en cours de réaction affecte de façon différente le craquage et l'isomérisation des n-alcanes. Mais cela ne semble être dû qu'à la modification du nombre de sites acides actifs qui diminue la probabilité de réactions successives des isooléfines; l'effet de la désactivation étant assimilable à un changement de la composition du catalyseur.

La réaction de cokage est incontestablement liée à la réaction de craquage : la quantité de réactif transformé en coke est proportionnelle à la quantité de réactif craqué; (cas de n-hexane sur "P1")

De nos résultats, on pourrait conclure que la sélectivité des catalyseurs préparés est déterminée par le nombre de centres acides que rencontre une molécule d'oléfine entre deux sites métalliques (c'est à dire par son temps de séjour sur les centres acides). On peut donner de la transformation des n-alcanes la représentation schématique suivante : sur le site métallique, le n-alcane se transforme en oléfines légères.

L'évolution de ces oléfines en fonction du nombre de sites qu'elles vont rencontrer, se ferait selon les 3 cas extrêmes suivants :

- 1) Une oléfine linéaire qui rencontre un seul site acide va s'isomériser en oléfine à squelette monobranché et le résultat de la transformation du n-alcane sera la production sélective d'isomères monobranchés.
- 2) Si l'oléfine linéaire rencontre un nombre limité de centres acides elle va s'isomériser en oléfine monobranchée puis en oléfine bibranchée et se craquer.
- 3) Enfin, si cette oléfine linéaire rencontre un grand nombre de centres acides, elle va s'isomériser, puis se craquer et enfin conduire à la formation de coke.

Les oléfines formées par craquage dans le cas 2 de même que les oléfines linéaires de départ participent à la croissance par alkylation du coke formé.

Il est évident que nous trouverons ces trois types de répartition de sites sur tous les catalyseurs mais leurs quantités relatives dépendront de l'acidité et de la structure poreuse de catalyseur de même que de la granulométrie des constituants du mélange catalytique. Ce schéma bien que très simple doit à notre avis rendre compte aussi de la transformation des alcanes sur les catalyseurs du type préparé. Pour un travail plus complet nous aurions pu choisir plus deux alcanes isooctane, diméthyl 2,4 pentane et déterminer méthyl-2pentane, hexane par exemple.

Dans un premier temps, les conditions opératoires permettant de négliger le craquage thermique en conservant le rapport $N_2/H.C = 9$ ou $H_2/H.C = 9$ et en faisant varier le débit du réactif en fonction de la température (bien que l'étude en fonction de la température n'ait qu'une valeur indicative car le craquage thermique se produit dans toute la partie chauffée de l'appareillage. La température de réaction sera toujours très mal définie). Dans les conditions où le craquage thermique ne peut être négligé, les résultats obtenus en présence de catalyseur pourront être corrigés en tenant compte des sélectivités obtenues en craquage thermique, ensuite la réactivité des quatre hydrocarbures choisis pourrait être comparée sur les catalyseurs préparés.

En tout cas, l'un des résultats clés de cette étude, même si elle est basée sur des conditions opératoires choisies arbitrairement, réside dans le fait que les argiles activées thermiquement et à l'acide ne donnent que des résultats médiocres dans les opérations de transformation des alcanes comparés à ceux obtenus avec les argiles acidifiées et à piliers.

Une des Directions de recherche à poursuivre pourrait être la préparation et la mise au point de catalyseurs acide et à piliers les plus stables possibles thermiquement dans les opérations de craquage catalytique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 P. WUITHIER, Raffinage et Génie Chimique, Tome I, Editions Technip, 1972.
- 2 F. CHEVALIER, Thèse Poitiers, 1979.
- 3 P.B. WEISZ, Advances in Catalysis 13, 137 (1968).
- 4 J.E. GERMAIN, Catalytic conversion of hydrocarbons, Academic Press, London 1969, 69.
- 5 F. CHEVALIER, M. GUISET, R. MAUREL, Proc. Intern. Cong. Catalysis 6 th, London 2, 478 (1976).
- 6 A.P. BOLTON, M.A. IANEWALA, J. Catal. 18, 1 (1970).
- 7 M.L. POUTSMA, Zeolite Chemistry and catalysis, J.A. Rabo Ed., ACS Monograph 171, 1976, 437.
- 8 M. EL MAIKI, J.P. FRANCK, G. THOMAS et R. MONTARNAL, C.R. Acad. Sc.Paris 1978, 287, 503.
- 9 G. PEROT, A. MONTES, P. HILAIREAU, F. CHEVALIER et M.GUISET, Catalyst deactivation, B. Delmon and G.F. Froment Eds. 1980, 431, Elsevier Scientific Company, Amsterdam.
- 10 F. RIBEIRO, C. MARCILLY et M. GUISET, Soumis au Journal of Catalysis
- 11 M. BOUDAR, A.W. ALDAG, L.P. PTAK et J.E. BENSON, J. Catal. 11,35 (1968).
- 12 G. PEROT, A. MONTES, M. GUISET, C. GUEGUEN et J. BOUSQUET, Proceedings of the 5th International conference on Zeolites, L.V. Rees ed., 1980, 64
- 13 B.C. GATES, J.R KATZER, G.C.A. SCHUIT, Chemistry of catalytic Processes 1979, 266, Mac Graw Hill Book Company.
- 14 J.H. SINFELT, Catalysis Reviews 3, 175 (1969).
- 15 W.W. KAEDING and S.A. BUTTER, J. Catal. 61, 155 (1980)
- 16 P. DEJALFVE, J.C. VEDRINE, V. BOLIS and E.G. DEROUANE, J. Catal. 63, 331 (1980).
- 17 P. DEJALFVE, J.C. VEDRINE, V. BOLIS, J.H.C. VAN HOOFF and E.G. DEROUANE, Preprints D.V. Petr. Chem., ACS Meeting Honolulu, 24, 286 (1979).

- 18 D.W. BRECK, Zeolite Molecular Sieves
J. WILEY and SONS (1974).
- 19 H.W. HAYNES JR, Catal. Rev. Sci. ENG. , 17, 273 (1978).
- 20 F.R. RIBEIRO, Thèse, Poitiers, 1980.
- 21 H.W. KOUWENHOVEN, Adv. Chem. Series, 121, 529 (1976).
- 22 M. GUISET, Coloquio Nacional, Lisbonne 1981, 185.
- 23 G.T. KOKOTAILO, P. CHU, S.L. LAUSTON et W.M. MEIER,
Nature 275, 119 (1978).
- 24 J.C. VEDRINE, A. AUROUX, V. BOLIS, P. DEJALFVE,
C. NACCACHE, P. WIERZCHOWSKI, E.G. DEROUANE, J.B. NAGY,
J.P. GILSON, J.H.C. VAN HOFF, J.P. VAN DER BERG and J. WOLTHUIZEN,
J. of Catalysis 59, 248-262 (1979).
- 26 J. WEITKAMP, Prep. Dev. Petrol. Chem. ACS 20, 489 (1975).
- 27 G. LOPEZ, Thèse, Poitiers, 1971.
- 28 J.E. BENSON et M. BOUDART, J. Cat. 4, 704 (1965).
- 29 R.J. ARGAUER and R.G. LANDOLT, U.S.P. 3.702.886/1972;
C.D. CHANG, W.H. LANG and A.J. SILVESTRI, U.S.P.
3.894.106/1975; S.A. BUTTER, W.W. KAEDING and
A.T. JUREWICZ, U.S.P. 3.894.107/1975; C.D. CHANG,
A.J. SILVESTRI and R.L. SMITH, U.S.P. 3.928.483/1976.
- 30 F. CHEVALIER, Résultats non publiés.
- 31 S.E. CHITOUR, Raffinage du Pétrole, Tome I et Tome 2.
- 32 A. DAMOUR ANN. PHYS. CHIM. 8,2, PP 316-321, 1843.
- 33 A. LACROIX - Mincral France 1, 95, pp. 435-458, 1893.
- 34 J. BARTHOUX - Ann. Mines, p. 19, 1923.
- 35 J. DE LAPPARENT - 11e CONGRES MONDIAL DU PETROLE PARIS, Juin 1937.
- 36 G. MILLOT - Comp. Rend. AC. SC., pp 257-259, Janvier 1954
- 37 S. CAILLERE, S. HENIN - Gt. Fr. Argiles, 8, pp 37.40 1956.
- 38 G.T. FAUST, J.C. ATTAWAY, G. Millot - Am.Min, 44, pp. 342, 370
Mars-Avril 1959.
- 39 G.W. BRINDLEY - XRAY identification of clay minerals, Min.Soc., Great
BRITAIN MONOGRAPH, LONDRE, 345p, 1951.
- 40 G. BROWN - XRAY Identification and Cristal Structures of Clay Minerals,
Min. Soc, LONDON 544p, 1961.
- 41 S. CAILLERE et S. HENIN - Mineralogie des Argiles, Masson, 355p. PARIS
1963.
- 42 G. MILLOT - Geologie des Argiles - Masson, 499, p, 1954.
- 43 R. STEVENS - Geol. Surv.Boll., 950, pp. 101-113, (1942 - 1945).
- 44 B. NAGY, W BRADLEY - ANN. MIN. 40, pp 885 - 892, 1955.

- 45 W. BRADLEY - Ann.Min., 25, pp. 405-410, 1940.
- 46 C.A. JOUENNE. Ceramique Générale Notions de Physico-Chimi. TII, GAUTHIER VILLARS, PARIS, 1960.
- 47 A. RUELLAN, J.DELETANG - Les Phénomènes d'échange de Cation S et D'Anions dans les Sols, Bull. Orstom., 1976.
- 48 CHAUSSIDON - Etude de l'Environnement ionique et des propriétés Electrochimiques de surface de particules d'argiles en suspension. Thèse, 1961, PARIS.
- 49 C. THOURET, D. VESTIER - J.SIL. IND, pp 23-47, 1957.
- 50 J.J. FRIPPIAT - Bull. Gr. Arg., TLX, pp.23-47, 1957.
- 51 R.M. Barrer, "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", Academic Press, London, (1978). Ch.8, 407.
- 52 R.I. Barnhisel, "Minerals In Soil Environnements", Soil Sc. Soc. Amer., Madison, Wisconsin, (1977), 331.
- 53 M.G. Reed and J. Jaffe, U.S. Patent 3,798,177 (1974) and 4,060,480 (1977).
- 54 R.H. Loeppert. Jr., M.M. Mortland and T.J. Pinnavaia, Clays and Clay Minerals, 1979, 27, 201.
- 55 N. Iahav, U. Shani and J. Shabtai, Clays and Clay Minerals, 1978, 26, 107; 116.
- 56 G.W. Brindley and R.E. Sempels, Clay Miner., 1977, 12, 229.
- 57 J.L. Jones, U.S. Patent 3,476,509, (1969).
- 58 British Patent 873,048, (1961).
- 59 R.J. Iussier, unpublished.
- 60 E. Matejevis, K.G. Mathai, R.H. Ottewill and M. Kerker, J. Phys. Chem., 1961, 65, 826.
- 61 R.J. Stol, A.K. Wanllelden and P.L. Debruyne, J. Colloid Interface Sc., 1976, 57, 115.
- 62 D.N. Waters and M.S. Henty, J. Chem. Soc. (Dalton), 1977, 243.
- 63 G. Johansson, Acta Chem. Scand., 1960, 14, 771.

- 64 W.B. Kamb, *Acta Cryst.*, 1960, 13, 15.
- 65 R. Signer and H. Gross, *Helv. Chim. Acta*, 1934, 17, 1076.
- 66 D.E.W. Vaughan, R.J. Lussier and J.S. Magee, Jr., German Patent 2,825,769, (1979).
- 67 D.E.W. Vaughan, P.K. Maher and E.W. Albers, U.S. Patent 3,838,037, (1974).
- 68 R.J. Lussier, J.S. Magee, Jr., E.W. Albers and G.H. Surland, U.S. Patent 3,974,099, (1976).
- 69 E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373.
- 70 P.J. LAUNER - *AM.MIN.*, 37, pp.240-244, 1965.
- 71 P. KEELING - *Transi. Britain Ceram. Soc.*, 62,7, pp.549-563,1963.
- 72 R.G. WOLF - *AM. MIN.*, 50,1; pp.240-244, 1965.
- 73 K. OTNUMA, H.HAYASHI - *AM.MIN.*, 50, Sept., pp. 1213-1227, 1965.
- 74 *J.AM. GER. SOC.*, 44, 12, pp. 1149 - 1173, 1964.
- 75 V. FARMER J.RUSSEL - *Spectrochemica. Acta*, 20 pp. 1149-1173,1964.
- 76 V.S. STUBICAN, R.ROY - *AM.MIN.*, 46, 1, pp. 32-52, 1961.
- 77 J.M. SERRATOSA - *AM. MIN.*, 45? 5, PP. 1101-1104, 1960.