

13/99

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
(E.N.P)

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المسرة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique  
*Projet de fin d'étude*

*Contribution à l'élaboration de catalyseurs de  
cracking à base de Bentonite et  
Kieselguhr(80/20).  
Application au cracking catalytique du gas-oil  
et du bitume.*

Proposé par:  
Pr S.E CHITOUR

Etudié par:  
S. LADOUL

Dirigé par:  
Pr S.E CHITOUR  
M<sup>me</sup> S.SHADDOUM

PROMOTION  
Septembre 1999.

E.N.P 10 AVENUE HACENE BADI EL-HARRACH ALGER.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

(E.N.P)

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique  
*Projet de fin d'étude*

*Contribution à l'élaboration de catalyseurs de  
cracking à base de Bentonite et  
Kieselguhr(80/20).  
Application au cracking catalytique du gas-oil  
et du bitume.*

Proposé par:  
Pr S.E CHITOUR

Etudié par:  
S. LADOUL

Dirigé par:  
Pr S.E CHITOUR  
M<sup>me</sup> S.HADDOUM

PROMOTION  
Septembre 1999.

E.N.P 10 AVENUE HACENE BADI EL-HARRACH ALGER.

## *B*EDICACES

*A* mes très chers parents

*A* mes chers sœurs et frères

*A* ma cousine Imane

*A* ma très chère amie Mounia

*A*insi qu'à tous mes ami(es) : Assia, Fouad, Mokdad, Mohamed,

Salim, Saïd et Moncef.

*Salima.*

## REMERCIEMENTS



*Le présent travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département chimique de l'école nationale polytechnique, sous la direction du professeur S.C.CHITOUR à qui j'adresse mes sincères remerciements pour m'avoir suivi et guidé jusqu'à son aboutissement.*

*Notre profonde gratitude est également adressée à M<sup>me</sup> S.HADDOM pour l'assistance et l'aide qu'elle m'a fourni tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Que M AHMED ZAID, chargé de cours à l'E.N.P, trouve ici mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.*

*Que M<sup>me</sup> A.MEFTI, chargé de cours à l'E.N.P, M HADJADJ.AOUL, chargé de cours à l'E.N.P et M HADDAD, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*Je tiens également à remercier M HADJ SAID et M HADDAD pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au niveau du C.E.R. Y.D, service catalyse de DAR EL BEIDA.*

*Je remercie M H.GUERMOUCHE, professeur à l'USTHB pour son aide précieuse dans la réalisation de certaines analyses.*

*Je ne saurais oublier toute personne qui m'a apporté une aide technique durant ce travail.*

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

ملخص :

هذا العمل يتمثل في إعداد محفزات للتكسير على أساس كل من البترونت و الكيسلغور. أولا قمنا بتنشيط المحفزات بمحضر الكلور و إشرأها بالحديد و النحاس. بعض المميزات الفيزيائية و الكيميائية حددت. ثانيا قمنا بتجارب محفزية على جزينات نموذجية ثم على الغازويل، مكنتنا بعد التحليل من اختيار المحفز الذي يملك أحسن مردود، هذا الأخير استعمل في التكسير الحفزي للبتوم المحلل في التوليان بهدف دراسة فعاليته في إنتاج البترين.

### *Résumé:*

Le présent travail consiste en l'élaboration de catalyseurs de cracking à base de bentonite et de Kieselghur. En premier lieu, on a procédé à l'activation des supports à l'acide chlorhydrique et à des imprégnations aux sels précurseurs de Fer et de Cuivre. Certaines propriétés physico-chimiques des catalyseurs ont été déterminées. En deuxième lieu, on a effectué des tests de cracking catalytiques sur des molécules sondes, puis sur le gas-oil qui nous ont permis, après analyses, de sélectionner le catalyseur le plus actif. Ce dernier a été utilisé dans le cracking du bitume en solution dans le toluène, dans le but de déterminer son éventuel apport dans la production d'essence et du gas-oil.

### *Abstract :*

The present work consists in the elaboration of a catalys for cracking based on bentonite and kieselghur. Firstly, we have undertaken the activation of supports by acid chloridrique and the impregnations by sel and copper. Some proprieties have been stydied. Secondly, we have done catalytics tests on modele molecules then on the gas-oil that make us enable, after analysis, to select the catalys that presents the best performances. The latter have been used in catalytic cracking of bitume in toluene solution, in order to study his contribution in petrol and gas-oil production.

### *Mots clés :*

*Catalyse, Catalyseurs, bentonite, Kieselguhr,  
Cracking catalytique, molécules sondes, gas-oil, nombre d'octane, bitume,  
essences.*

# SOMMAIRE

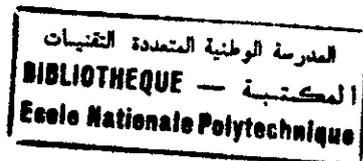
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	01
<b>PARTIE THEORIQUE</b>	
<b>Chapitre I: Catalyse et catalyseurs</b>	02
I- Généralités sur la catalyse et les catalyseurs	02
I-1- Catalyse et catalyseurs	02
I-2- Type de catalyseurs	03
I-3- Mécanismes fondamentaux de la catalyse hétérogène	03
I-4- Classification des catalyseurs	07
I-5- Propriétés et caractéristiques des catalyseurs	10
<b>Chapitre II: Présentation des supports utilisés</b>	12
II-1- Introduction	12
II-2- Présentation des supports utilisés	14
II-2-1- Bentonite	15
II-2-2- Kieselguhr	18
II-3- Activation des Argiles (Bentonite, Kieselguhr)	20
<b>Chapitre III: Cracking catalytique</b>	23
III-1- Introduction	23
III-1-1- Cracking thermique	23
III-1-2- Cracking catalytique	24
III-2- Mécanisme réactionnel du craquage des hydrocarbures	24
III-3- Cracking des différentes familles d'hydrocarbures	27
III-4- Thermodynamique du procédé du cracking	29
III-5- Cracking du gas-oil	31
III-6- Variables opératoires influent sur la conversion de la charge	32
III-7- Vieillessement des catalyseurs de cracking	34
III-8- Procédés industriels de craquage catalytique	36
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
<b>Chapitre I: Elaboration de la masse catalytique</b>	39
I- Introduction	39
I-1- Composition du support	39
I-2- Elaboration des catalyseurs	40
I-2-1- Activation thermique	40
I-2-2- Activation acide et activation par échange cationique	40
<b>Chapitre II: Caractérisation physico-chimique des catalyseurs</b>	43
II- Introduction	43
II-1- Mesure de la surface spécifique	43
II-2- Mesure du taux d'imprégnation	45
II-3- Mesure d'acidité	48

<b>Chapitre III: Cracking catalytique des molécules sondes</b>	50
III-1- Introduction	50
III-2- Dispositif expérimentale	50
III-3- Cracking des molécules sondes	53
III-3-1- Cracking catalytique de l'heptane	54
III-3-2- Cracking catalytique du cyclohexane	55
III-3-3- Cracking catalytique du toluène	56
Conclusion	
<b>Chapitre IV: Cracking catalytique du gas-oil</b>	59
IV- Introduction	59
IV-1- Caractéristiques du gas-oil	59
IV-2- Cracking catalytique du gas-oil	60
IV-3- Evaluation des performances du produit obtenu par craquage par l'étude des courbes de distillation A.S.T.M	66
IV-4- Calcul du nombre d'octane	68
VI-5- Récapitulation	69
<b>Chapitre V: Cracking catalytique du mélange bitume-toluène</b>	70
V- Introduction	70
V-1- Aperçu sur les bitumes	70
V-1-2- Méthode de caractérisation des bitumes	70
V-1-3- Méthodes de fabrication des bitumes	70
V-2- Caractérisation du mélange bitumes de base	71
V-3- Cracking du mélange bitume-toluène	72
Commentaire	75
 <b>CONCLUSION GENERALE</b>	 76
 <b>Bibliographie</b>	 77
<b>Annexe</b>	78

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## ***INTRODUCTION GENERALE***

## INTRODUCTION GENERALE



Il est bien connu qu'il existe un déséquilibre entre les débouchés et les produits provenant de la distillation du brut, puisque la demande en produits pétroliers est caractérisée dans les pays industrialisés par une diminution de la consommation de coupes lourdes et une augmentation de la consommation de carburants.

Afin d'arriver à l'ajustement de la production à la demande du marché, l'outil raffinage a adopté certains procédés de transformation chimique, parmi ces procédés, le cracking catalytique représente à la fois un procédé de valorisation des coupes lourdes, mais aussi une source de production de carburants à haut indice d'octane.

L'objectif de notre étude est de valoriser des fractions lourdes telles que ( le gas-oil et bitume en solution dans le toluène ) pour l'obtention des qualités supplémentaires d'essences à haut indice d'octane. Nous avons mis en œuvre le cracking catalytique en utilisant des catalyseurs obtenus à partir de matières premières disponibles dans le pays : **la bentonite** et **le kieselguhr** que nous avons utilisées comme support catalytique.

La première partie de cette étude a été consacrée à la préparation des catalyseurs utilisant un support mixte ( **bentonite / kieselguhr** ) de support massique ( **80/20** ), proprement dit. Trois catalyseurs seront préparés par activation thermique et acide et sur lesquels ont été déposés des métaux ( **Fe, Cu** ). Quelques propriétés physico-chimiques des catalyseurs seront étudiées ( surfaces spécifiques, taux d'imprégnation, indice d'acidité ).

Dans la deuxième partie, des tests catalytiques sur des molécules sondes appartenant aux trois principales familles chimiques présentes dans les pétroles : (**heptane, cyclohexane, toluène** ), dont le but est d'approcher le catalyseur présentant la meilleure activité, sont réalisés. Ils seront complétés par des tests catalytiques sur le **gas-oil**, ce qui nous permettra de retenir le catalyseur présentant plus de performances après un classement purement hypothétique.

Ce dernier sera l'objet d'un test catalytique sur le **bitume** en solution dans le toluène, afin de mieux valoriser le bitume et d'étudier son éventuel apport dans la production d'essence et de produits énergétiques tels que les kérosène et les gas-oil.

***PARTIE THEORIQUE***

## Catalyse et catalyseurs

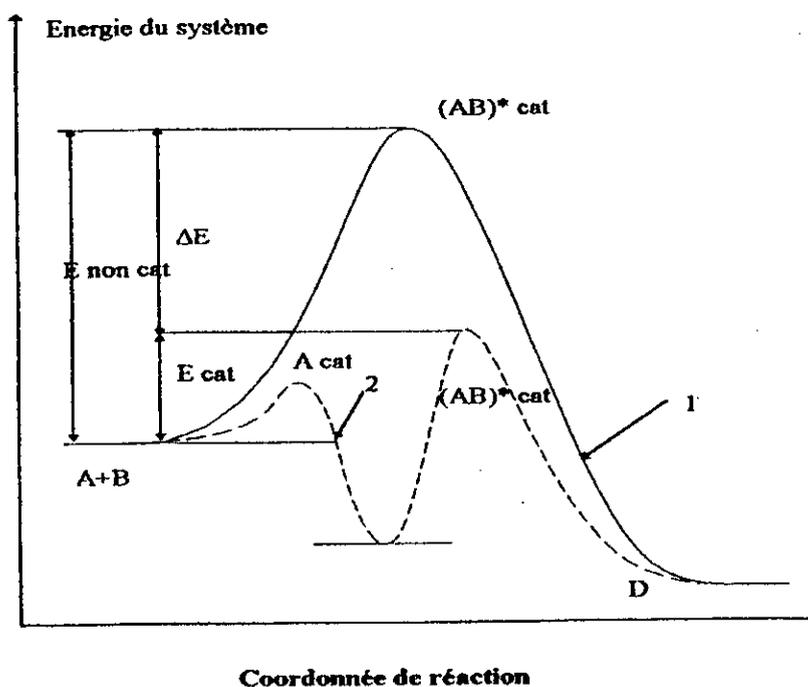
### I- Généralités sur la catalyse et les catalyseurs :

#### I-1-catalyse et catalyseurs :

La catalyse traduit une interaction chimique intermédiaire entre réactifs et catalyseurs, elle fournit ainsi un chemin réactionnel qui est plus complexe que celui empreinté dans le cas d'absence de catalyseur.

Ce chemin bien qu'il comprenne plusieurs étapes intermédiaires, réduit visiblement l'énergie d'activation de la réaction. En effet; puisque les hauteurs de barrières d'énergie de ces étapes individuelles sont toutes inférieures à celles des étapes intermédiaires d'une même réaction globale non catalysée, la catalyse finit par accélérer l'évolution chimique de la réaction [1].

Par conséquent, on réunit sous le nom de catalyse, tout procédé autre que les apports d'énergie (température, photons, etc....) qui accélère une évolution chimique sans en modifier le bilan. Et on peut appeler catalyseur, toute espèce chimique qui exerce une telle action accélératrice sans qu'elle ait - en aucun cas - un effet sur la thermodynamique de la réaction chimique[2].



- 1) Réaction non catalytique
- 2) Réaction catalytique

Figure-I-1- Diminution de l'énergie d'activation dans une réaction catalytique.

## **I-2- Types de catalyseurs :**

Selon l'état d'agrégation des réactifs et des catalyseurs, les procédés catalytiques se subdivisent en deux, à savoir la catalyse homogène et la catalyse hétérogène, ceci dépend de la nature de la phase qui forme réactif et catalyseur.

### **I-2-1-Catalyse homogène :**

Si tous les constituants actifs, y compris la ou les espèces introduites pour obtenir l'effet accélérateur constituent une même phase fluide, la catalyse correspondante est qualifiée d'homogène, son mécanisme consiste en une formation d'intermédiaires résultants de l'interaction entre les réactifs et le catalyseur.

### **I-2-2-Catalyse hétérogène :**

La catalyse hétérogène ou encore catalyse de contact, se produit à la surface de contact entre un catalyseur, généralement un solide, et un fluide, généralement un réactif gazeux. Ce type de catalyse est plus complexe que le précédent et s'intéresse de près aux phénomènes de surface.

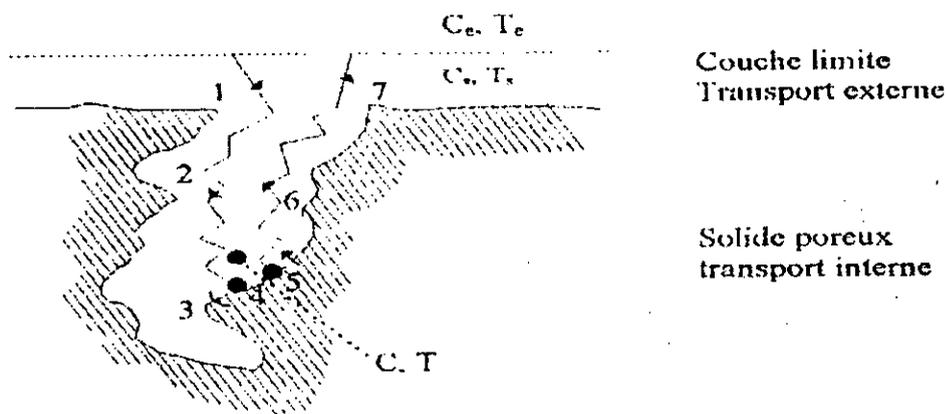
## **I-3-Mécanismes fondamentaux de la catalyse hétérogène :**

En catalyse hétérogène, la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface de contact du catalyseur et au cours de laquelle, il y a couplage des cinétiques chimiques et physiques.

Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives ayant une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation, ce sont :

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

Les étapes 1 et 5 sont des processus physiques de transfert de matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain qui est généralement poreux ; les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques[2].



- 1,7 : Transport externe.
- 2,6 : Transport interne.
- 3,5 : Adsorption/désorption.
- 4 : Réaction.

Figure -I-2- Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène [3].

### I-3-1-Diffusion des réactifs et des produits :

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Comme c'est à la surface du catalyseur que les molécules du réactif disparaissent le plus vite, c'est à cet endroit que leur concentration sera la plus faible. Il s'établit donc un « courant de diffusion » vers la surface du catalyseur, ce déplacement des molécules est régi par la loi de diffusion (loi de Fick).

Dans cette étape, les réactifs doivent atteindre rapidement la surface active, tandis que les produits doivent s'en éloigner pour que cette surface - sur laquelle se déroule la réaction - soit constamment alimentée et épuisée de toute sa potentialité, c'est pourquoi cette étape peut être déterminante dans l'acte catalytique.

En pratique, la diffusion des réactifs s'opère en deux étapes :

#### A- Diffusion externe $D_E$ :

Le réactif doit franchir la couche laminaire qui s'établit autour du grain de catalyseur. Cette couche, constituée de molécules (réactifs, produits, diluants), dite le film laminaire, crée une résistance au passage des molécules de réactif et provoque une diminution de concentration qui est la force motrice de la diffusion.

Le flux de réactif à travers cette couche limite sera exprimé d'après la loi de Fick proportionnel à cette différence :  $(C_h - C_s)$ .

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

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

Le profil de concentration des réactifs est représenté sur la (figure-I-3-)

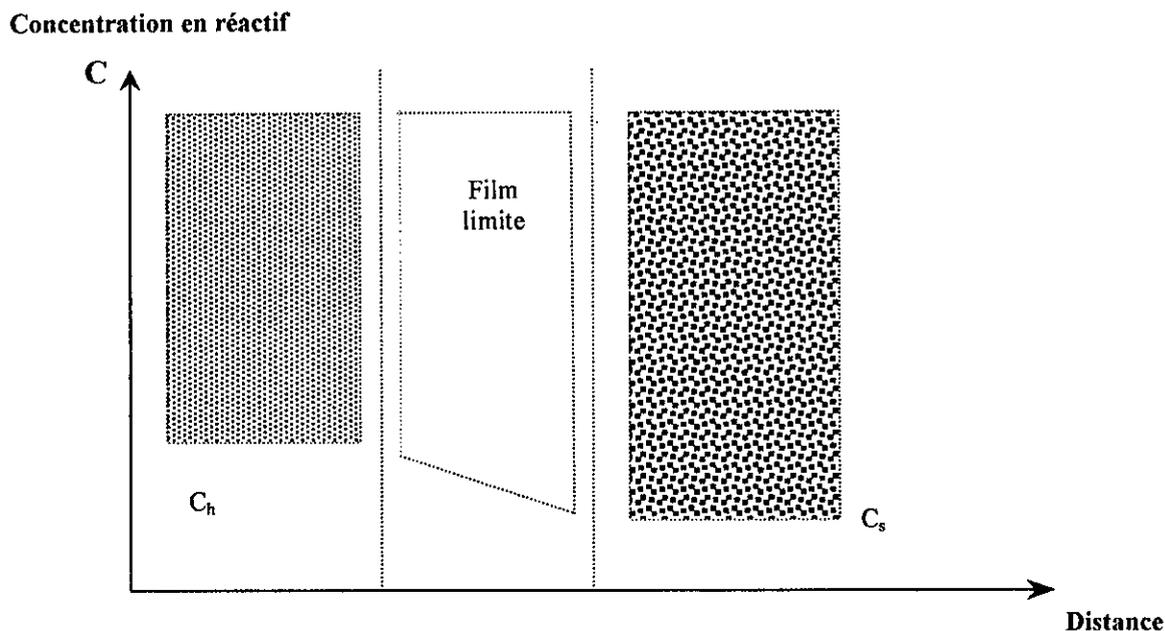


Figure-I-3-Variation de la concentration au niveau de la couche limite

**B- Diffusion interne  $D_1$  :**

Il s'agit de la diffusion interne dans les pores du catalyseur qui permet au réactif l'accès à la surface interne du solide (s). Ce type de diffusion est plus complexe que la diffusion précédente, elle se déroule selon plusieurs mécanismes et suivant la dimension des pores du catalyseur :

- Diffusion Moléculaire.
- Diffusion de Knudsen.

La diffusion interne résulte de la différence de la concentration du ( $c_s - c$ ) due à la résistance qu'oppose le milieu poreux au transfert du réactif mais surtout au fait que le réactif se consomme par réaction chimique sur la surface active des pores (Figure-I-4-).

$C$  : concentration en un point quelconque du solide.

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

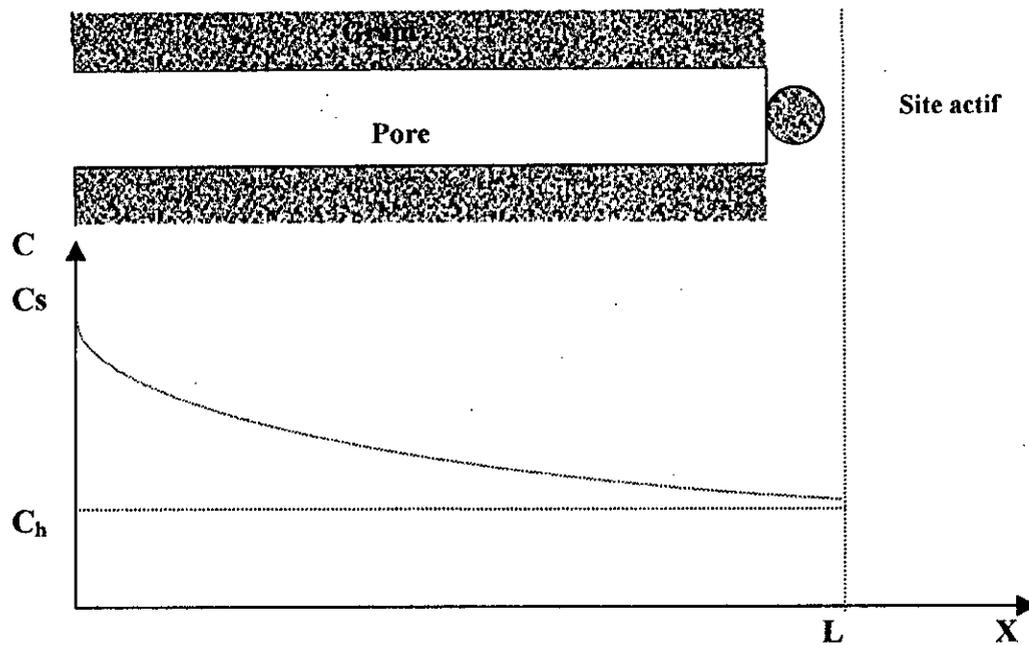


Figure-I-4-Evolution de la concentration du réactif à l'intérieur du grain du catalyseur.

On définit un facteur d'efficacité  $\eta$  comme suit :

$$\eta = r/r^*$$

$r$  : la vitesse moyenne effective à l'intérieur du pore.

$r^*$  : la vitesse de la réaction chimique.

### I-3-2-Adsorption de réactifs et des produits :

Parvenus au voisinage de la surface catalytique, les réactifs adsorbés réagissent avec celle-ci et donnent naissance à de nouvelles espèces chimiques plus actives.

Le réactif subit en premier lieu une adsorption physique qui fait intervenir des forces de Van Der Waals pour attirer les molécules à la surface du catalyseur. Cette adsorption caractérisée par une chaleur d'adsorption très faible, croît avec les points d'ébullition des molécules mises en jeu. Son intérêt dans le déroulement de l'acte catalytique est de réduire considérablement l'énergie d'activation de l'adsorption chimique subséquente[3].

L'adsorption chimique se traduit par la formation de liaisons entre la surface du solide et la molécule adsorbée, qui sont des liaisons du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule.

C'est une adsorption très spécifique - contrairement à l'adsorption physique -, est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique.

Cette description qualitative de l'adsorption n'est qu'une esquisse très simplifiée d'un processus très complexe.

### I-3-3-La transformation des espèces adsorbées :

Les complexes de surfaces qui se sont formées au cours de l'adsorption - surtout lors de l'adsorption chimique- s'activent à leur tour et deviennent plus mobiles à la surface du solide. Et c'est avec une température suffisante que la réaction chimique se réalise.

Il est difficile d'établir le mécanisme de l'acte catalytique en phase adsorbée, dans la mesure où on ne connaît pas la nature des complexes pour la plupart des réactions.

### I-3-4-La désorption des produits :

Cette étape est en fait le processus inverse de l'adsorption, mais répond aux mêmes lois.

Les produits de réaction ne doivent pas être trop fortement adsorbés sur le catalyseur, sinon ils peuvent interdire aux réactifs l'accès à la surface active, jouant ainsi le rôle de poison.

## I-4- Classification des catalyseurs :

Cette classification est basée sur les résultats de faits expérimentaux, qui ont porté un intérêt premier aux propriétés électroniques des phases actives. Ce qui conduit à diviser le catalyseur en trois classes :

1. Les catalyseurs métalliques (conducteurs).
2. Les catalyseurs semi-conducteurs.
3. Les catalyseurs isolants.

### I-4-1-Catalyseurs métalliques :

La plupart des métaux qui participent aux réactions catalytiques sont ceux des 4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup> périodes de transition, et certains métaux **IB** limitrophes. Les métaux d'usage courant sont ceux du groupe **VIIIA** (Tableau-I-1).

Tableau-I-1-Principaux métaux catalytiques dans la classification périodique des éléments.

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

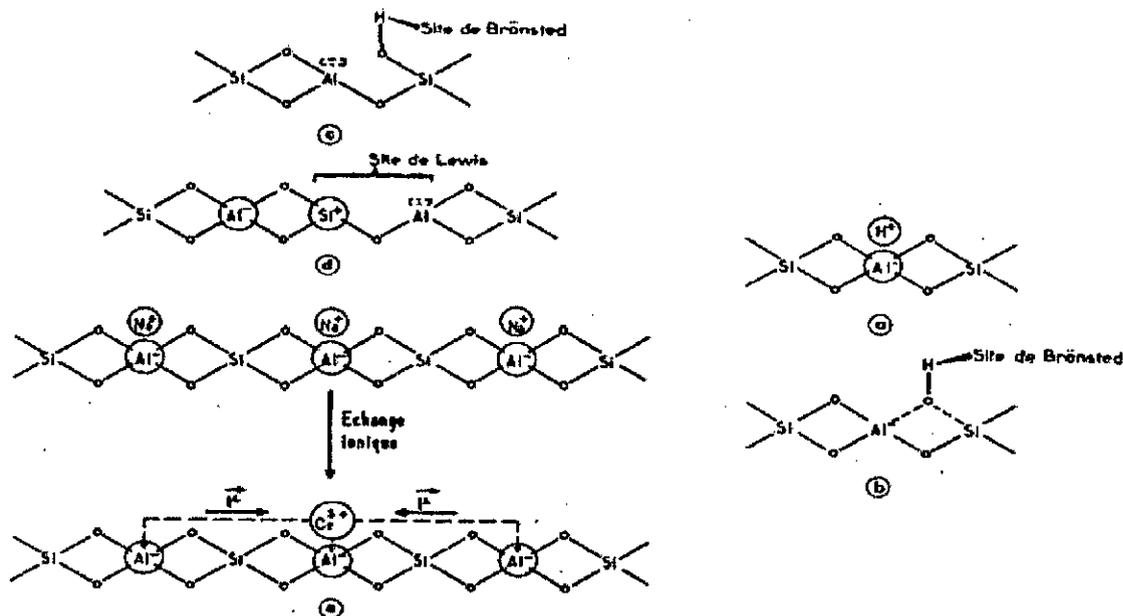


Figure-I-5- Nature des sites acides superficiels dans les catalyseur de craquage[5].

Nous présentons dans le (tableau -I- 2-) les principaux types de catalyseurs.

Tableau-I-2- les principaux types de catalyseurs[6]

	Métaux	Sulfures	Oxydes	Ions supportés	Acides
<b>Principales phases actives</b>	Ni, Co, Fe, Pd, Rh, Ru Pt, Ir Cu, Ag	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> MoS <sub>2</sub> WS <sub>2</sub>	ZnO CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub>	Ni <sup>2+</sup> , Mo <sup>6+</sup> Cr <sup>3+</sup> , Ti <sup>3+</sup> Zr <sup>4+</sup> , Re <sup>7+</sup>	Alumine modifiée (Cl, F) Silice- alumine Silice- magnésie Acide phosphorique supporté Zéolithes Résine sulfuriques
<b>Réactions</b>	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyse Oxydations Cyclisations	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses	Oxydations Hydrogénations Déshydrogénations Cyclisations	Oligomérisations Métathèses Polymérisations. Oxychlorations.	Hydratations Déshydrogénations Isomérisations Oligomérisations Alkylations
<b>Principales applications industrielles</b>	Synthèse de l'ammoniac Raffinage pétrolier Hydrogénations en chimie fine Postcombustions (1) Oxydations ménagées Production du gaz de synthèse	Hydrotraitements en raffinage Hydrocraquage	Oxydations Synthèse du méthanol .	Dimérisation des oléfines. Métathèses. Polymérisation de l'éthylène Polymérisations du propylène Polymérisation du chlorure de vinyle	Production d'éthers Craquage catalytique Alkylation de l'isobutane par les oléfines Alkylation des aromatiques Isomérisation des paraffines

(1) : Pots catalytique en automobile.

### **I-5- Propriétés et caractéristiques du catalyseur :**

Les catalyseurs doivent être conformes à certaines exigences de l'utilisation pour le bon fonctionnement du procédé, des exigences fondamentales comme : l'activité, la sélectivité, la stabilité, d'une part, et à des propriétés dites secondaires telles que la régénérabilité, la reproductibilité et les caractéristiques morphologiques.

#### **I-5-1-L'activité :**

L'activité d'un catalyseur se traduit soit, par son efficacité à accélérer les réactions chimiques souhaitées, soit par un fonctionnement dans des conditions opératoires (température, pression) mêmes favorables, mais opérant avec une bonne sélectivité et une bonne stabilité.

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

$$a = k / C$$

a : activité.

k : constante de vitesse.

c : concentration.

L'activité peut être reliée à d'autres caractéristiques toutes aussi importantes :

#### **1. Surface spécifique :**

Surface spécifique s'exprime en m<sup>2</sup>/g et représente la surface réellement offerte aux réactifs par un gramme de catalyseur.

#### **2. Porosité :**

Une surface spécifique élevée ne peut être obtenue que grâce à la grande porosité du grain de catalyseur. La porosité d'un grain de catalyseur permet de distribuer les réactifs sur de plus grandes surfaces actives du catalyseur.

#### **I-5-2- Sélectivité :**

La sélectivité est liée à la proportion des réactifs convertis en produits recherchés selon la réaction désirable en évitant toutes les réactions parasites, concurrentes et consécutives afin d'obtenir le produit exigé. Ainsi dans le cas du craquage catalytique, on recherche des catalyseurs produisant le maximum d'essence et le minimum de gaz légers et de coke.

### **I-5-3- Stabilité :**

En pratique, les catalyseurs ne restent pas à l'écart de l'évolution au cours de l'acte catalytique et subissent ainsi certaines modifications qui entraînent progressivement une perte de sélectivité et même de solidité. Pour cela, les catalyseurs doivent présenter une bonne stabilité, ce qui implique une bonne résistance aux températures élevées et une sensibilité aussi faible que possible aux poisons.

### **I-5-4- Morphologie :**

La morphologie ou la forme (granulométrie) doit être adéquate au procédé catalytique correspondant (lit fixe, lit mobile).

Dans un lit fixe, on pourra utiliser des billes, des anneaux des pastilles, des extrudés des écailles.

La forme et les dimensions des grains influenceront sur les pertes de charge ; et pour un diamètre équivalent donné, les catalyseurs ayant les formes précitées se classeront comme suit en fonction des pertes de charge qu'ils provoquent :

**Anneaux < Billes < Pastilles < Extrudés < Concassés.**

Il faudra que cette perte de charge soit assez élevée pour assurer une bonne distribution du fluide réactionnel dans la totalité du lit catalytique.

## Présentation des supports utilisés

### II-1- Introduction :

La majorité des catalyseurs solides sont des composés minéraux qui, exposés à certaines modifications ou activations, révèlent des propriétés catalytiques plus intéressantes.

Les premiers catalyseurs utilisés industriellement, ont été les argiles naturelles, en raison de leur porosité importante, de leur résistance mécanique convenable et de la modicité relative de leur coût. Mais leur sensibilité à l'empoisonnement - vue la présence diverse d'impuretés - a incité les chercheurs à s'orienter vers des catalyseurs synthétiques, telles que les Zéolithes synthétiques, qui sont des aluminosilicates cristallisés; car possédant des propriétés craquantes beaucoup plus importantes que les alumino-silicates amorphes, du fait de la nature de la répartition de leurs sites acides.

Les Zéolithes sont constituées d'une charpente de tétraèdres unis par leurs sommets, et centrés sur un atome silicium ou sur un ion aluminium tétravalent (figure-II-1). Par répétition selon des axes privilégiés, les Zéolithes obtiennent leur organisation traditionnelle. Ces caractéristiques géométriques confèrent à ces derniers des propriétés très particulières. Par contre, ils sont susceptibles de trier par adsorption préférentielle les constituants d'un mélange selon la géométrie de leurs molécules, d'où le terme de "Tamis moléculaire" pour qualifier ces substances.

C'est ainsi que les Zéolithes ne laissent pénétrer que les molécules de petite taille ( $H_2O$ ,  $H_2S$ , paraffines linéaires légères) [5].

Par ailleurs, la nature des cations compensateurs qui trouvent place au niveau des structures sodalitiques et des supucages, influe considérablement sur les propriétés cinétiques et la stabilité des Zéolithes. De plus, le remplacement par échange ionique de la totalité des atomes de Sodium par des protons conduit les Zéolithes à se décomposer et perdre ainsi leur cristallinité lors des traitements d'activation ultérieurs.

Dans la recherche des catalyseurs Zéolithiques à haute activation, on a tendance à s'orienter vers le remplacement des ions sodium par des cations bivalents (Ca, Mg, Mn) et surtout trivalents, comme les terres rares, pour contribuer à stabiliser le réseau cristallin; mais d'autre part, il suscite l'apparition ou le renforcement des sites acides qui sont responsables de l'activité craquante.

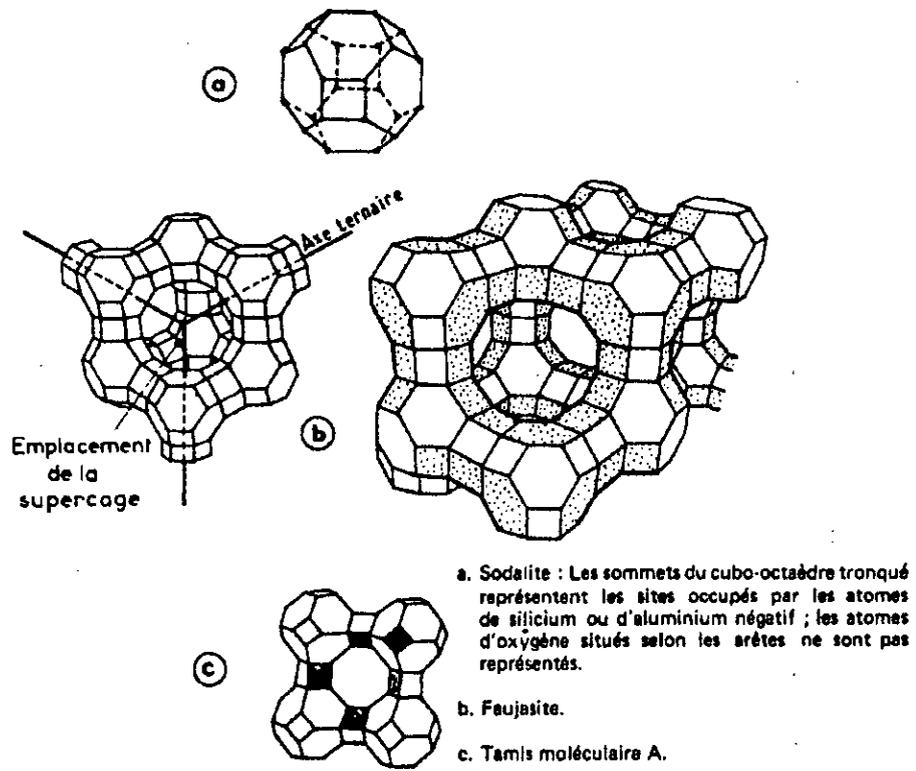


Figure -II-1- Structure chimique des Zéolithes

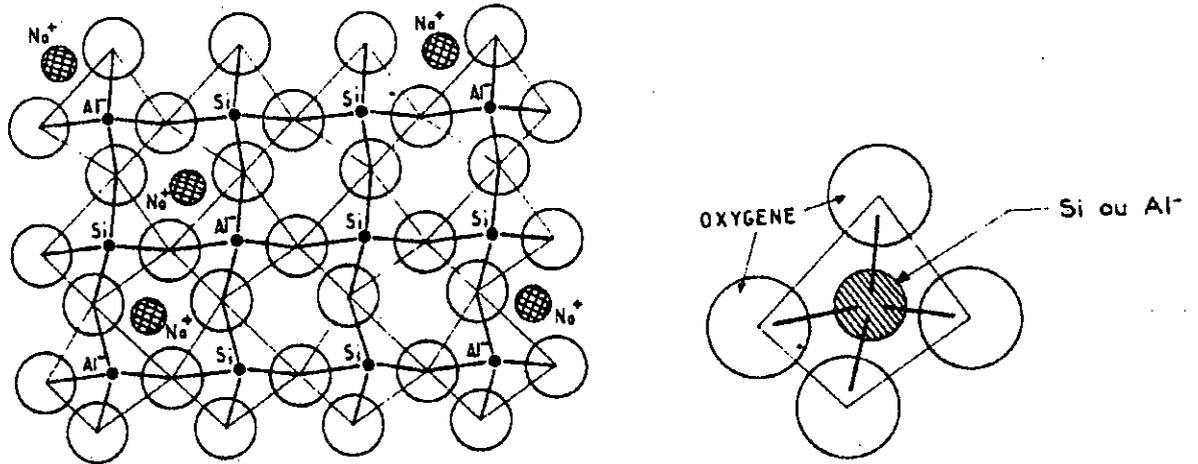


Figure -II-2- Structure chimique des Alumino-silicates

Mais, si les catalyseurs à base des Zéolithes tirent avantage de leurs meilleures propriétés cinétiques (stabilité, activité, sélectivité ) leur emploi offre toutefois quelques difficultés de mise en œuvre. C'est en raison de leur constitution particulière et des faibles dimensions des ouvertures commandant aux pores des tamis moléculaires, que les industries chimiques et pétrochimiques ont recours aux catalyseurs Aluminosilicates amorphes (figure-II-2) afin de favoriser le transfert de matière et d'assurer une alimentation correcte en réactifs des sites actifs.

La structure élémentaire de ces catalyseurs est tétraédrique et porte à chacun de ses sommets un atome d'oxygène, alors que la position centrale du tétraèdre est occupée par un atome tétravalent qui peut être soit le silicium, soit l'aluminium.

Il est important de noter que de récentes recherches travaillent sur une troisième génération de catalyseurs, dont les modifications visent à combiner les avantages que présentent la texture de la matrice amorphe et ceux que présentent la géométrie des Zéolithes.

## **II-2-Présentation des supports utilisés :**

Les argiles font partie des plus importantes matières premières industrielles. Elles sont composées d'une juxtaposition de minéraux (Quartz, feldspath, etc....) dont la taille est le plus souvent inférieure à 02 microns ( $02 \mu\text{m}$ ), non visible à l'œil nu, ni à la loupe, et même rarement au microscope[7].

Les argiles sont constituées de minéraux argileux qui sont des silicates possédant un réseau cristallin parfaitement organisé. Suivant l'arrangement de certains ions (oxygène, aluminium, fer, magnésium, potassium) et selon diverses classifications, les argiles sont divisées en deux groupes, en les considérant comme : des silicates de structure bidimensionnelle (phyllosilicate ou en feuillets) ou monodimensionnelle (fibreuse)[8].

- Les argiles fibreuses comprennent des siphonites et des polygorskites.
- Les argiles phyllosilicatées comprennent des kaolinitiques, des montmorillonitiques, illitiques (Bentonite).

Les argiles présentent généralement un caractère acide qui lui confère un pouvoir catalytique important. Cette acidité peut être de type Lewis ou encore de Brönsted

#### **A - Acidité de Brönsted:**

Un acide de Brönsted est une substance capable de céder des protons en solution aqueuse. Dans les argiles, il existe deux sources de protons: les hydroxyles de constitution et l'eau adsorbée. Les sites de Brönsted sont représentés par les hydroxyles structuraux situés sur les arrêtes ou dans les faces des particules .

#### **B- Acidité de Lewis:**

Un acide de Lewis est une substance qui peut échanger avec un substrat basique des électrons. Leur présence à la surface de l'argile est démontrée par leur capacité à oxyder des substances organiques [9].

Pour les argiles qui n'ont pas atteint le point de déshydroxylation et dont les sites d'échange sont occupés par les cations communs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ), les principaux sites de Lewis proviennent des ions ferriques situés dans la structure, et des ions aluminium octaédriques situés aux arrêtes des particules.

L'adsorption de pyridine, mesurée par spectroscopie infrarouge, est la méthode la plus utilisée pour identifier et quantifier les sites de Lewis.

Le travail qui nous est confié, est une contribution à l'utilisation de la Bentonite et du kieselguhr comme catalyseurs de cracking.

Nous avons opté pour un mélange (80/ 20) dont les caractéristiques initiales (activité, sélectivité, etc.) sont équivalentes à celles des catalyseurs synthétiques, nous nous baserons sur la partie théorique et sur les travaux ultérieurs que nous allons exposer par la suite pour la préparation et l'utilisation de ces catalyseurs .

### **II-2-1- Bentonite :**

#### **II-2-1-1-Origine de la Bentonite :**

Connue sous le nom de la Bentonite qui est une nomination technique et commerciale du terme Montmorillonite, c'est une argile parvenue de la montagne Mont Morillonite de Vienne (France), d'où elle tire son appellation. Remarquable par ses propriétés physico-chimiques, la bentonite est utilisée comme boue de forage, et en tant que catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière. Elle est également utilisée dans diverses industries : céramique, produits pharmaceutiques, fabrication du papier et traitement des eaux ...

### II-2-2-1- Propriétés physiques :

La Bentonite est une roche tendre de teinte blanche ou même légèrement teintée de bleu, elle présente un aspect gras qui la rend très onctueuse au toucher.

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

Ses propriétés colloïdales (gels et suspensions) expliquent son application dans l'industrie du pétrole pour préparer des émulsions d'asphaltes et en tant que catalyseur. Ces gels manifestent le phénomène de thixotropie, un phénomène qui permet à ces gels de s'épaissir durant un repos prolongé et de reprendre leur viscosité par une simple agitation.

Ce phénomène est attribué aux propriétés électriques des particules colloïdales et correspond à un équilibre de force d'attraction et de répulsion entre les ions du cristal d'argile et les ions du milieu dispersant. Les fractions colloïdales sont constituées de particules très fines de diamètre compris entre 0.2 et 0,01  $\mu\text{m}$ [10].

Concernant la plasticité, des analyses granulométriques montrent que l'état argileux est en rapport étroit avec l'extrême finesse des constituants, et la propriété essentielle des argiles est la possibilité d'adsorption certains cations et anions et de les retenir dans certaines conditions d'échange[11]. Cette propriété de capacité d'échange est mesurée en milliéquivalents retenus par 100g d'argile et est déterminé à un  $\text{pH} = 7$ . Cette capacité varie de 60 à 150 milliéquivalents retenus par 100g de montmorillonite.

### II-2-1-3-Propriétés chimiques :

Les Bentonites diffèrent fortement les unes des autres par leurs teneurs dissemblables en impuretés formées de fer, calcium, magnésium, titane, potassium, manganèse et silice sous forme de feldspath, gypse, quartz, carbone de calcium[12]. Ces impuretés influent quelquefois négativement sur la qualité de l'adsorbant.

En générale, les oxydes de silicium et d'aluminium et leur rapport moléculaire, représentent un indice caractéristique de la Montmorillonite[10].

Ce rapport ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), généralement égal à 3 ou 4, peut atteindre exceptionnellement 7, ce qui s'explique par un excès de  $\text{SiO}_2$  dû à la pression de quartz libre[10].

Parmi les propriétés chimiques les plus importantes des Argiles et de la Bentonite en particulier, on peut citer :

1) - L'affinité adsorptionnelle aux liquides polaires: Cette propriété dépend dans une large mesure de la forme de liaison de l'eau avec l'argile.

les différentes affinités ont donné lieu à des théories diverses. On distingue celle de MARKENZI [13] qui sépare :

- L'eau liée chimiquement sous formes d'ions hydroxydes.
- L'eau d'adsorption sur la couche monomoléculaire.
- L'eau de capillarité absorbée par suite d'une condensation capillaire.
- L'eau libre.

Selon le mode de liaisons des molécules d'eau, on trouve :

L'eau retenue par simple entraînement mécanique qu'on peut extraire par chauffage à 100°C, l'eau d'absorption retenue par action de surface ou par des ions du réseau cristallin, l'eau de constitution composée non pas de molécules d'eau mais de groupements OH intégrés dans la structure cristalline et liés à la composition chimiques du composé.

- 2) - Sa capacité d'échange des cations : il arrive souvent que du calcium, sodium ou potassium donnent lieu à des échanges avec certaines protons (H<sup>+</sup>).
- 3) - Son pouvoir gonflant exceptionnel et sa colloïdabilité.

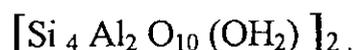
A l'état brut, les bentonites présentent une faible capacité adsorption. En effet, pour améliorer cette dernière, il est recommandé de procéder à certaines activations (activation thermique, chimique ou bien par échange cationique) que l'on développera plus tard.

#### II-2-1-4- Structure de la Montmorillonite :

Constituant principal de la Bentonite, la montmorillonite est un minéral argileux caractérisé par des feuillets complexes à trois couches séparées par des molécules d'eau.

A vrai dire, la structure exacte des mont moillionite reste inconnue du fait que les cristaux de celle-ci sont des particules extrêmement petites.

Plusieurs chercheurs ont fait des suppositions pour expliquer cette structure ; selon l'hypothèse de HOFFMAN, ENDELL et WILM, une unité structurale de montmorillonite correspond à la formule suivante :



Une maille de montmoillonite est constituée par une couche centrale d'octaèdre située entre deux couches externes de tétraèdre, les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordinence (figure-II-3).

Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène, reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence. Par cette disposition très particulière (figure-II-4), la structure de la montmorillonite offre la possibilité pour certaines molécules (eau, molécules organique polaires...) de pénétrer entre les couches et de les écarter.

De plus, un petit nombre d'atomes d'aluminium, ou plus précisément l'aluminium  $Al^{+3}$  peut parfois être remplacé par des cations de valence inférieur ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ) et provoquent ainsi un déficit de charges positives, d'où la capacité d'échange au sein du cristal [14].

### **II-2-2-Kieselguhr :**

Le Kieselguhr est une roche silicieuse d'origine organique formée par un dépôt d'algues unicellulaires (diatomées).

Il s'agit d'une roche blanche de couleur, plus au moins claire, friable, très légère : elle contient environ 85% de silice hydratée, d'oxyde de fer et de matières organiques [15].

Le Kieselguhr peut se présenter sous forme feuilletée ou compacte, on le trouve très fréquemment en liaison avec des cendres volcaniques. L'altération de celles-ci engendre notamment les Bentonites.

Le Kieselguhr, vue sa grande porosité donc sa grande capacité d'adsorption jusqu'à 80% de son poids, est utilisé dans l'industrie chimique et dans différentes applications. En effet, on l'utilise pour la fabrication d'abrasifs afin d'augmenter la résistance des béton, ou comme matière première inerte pour stabiliser la dynamite, ou comme produit filtrant et décolorant et souvent comme support catalyseur.

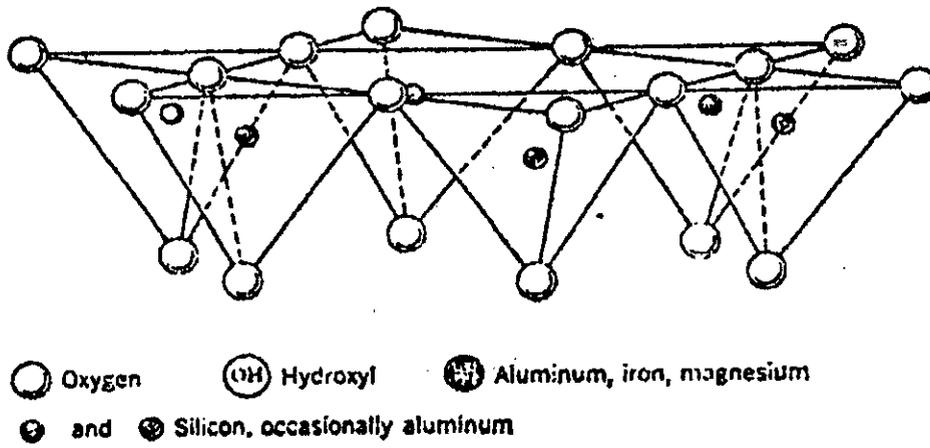


Figure-II-3- Diagramme schématique de la montmorillonite [14].

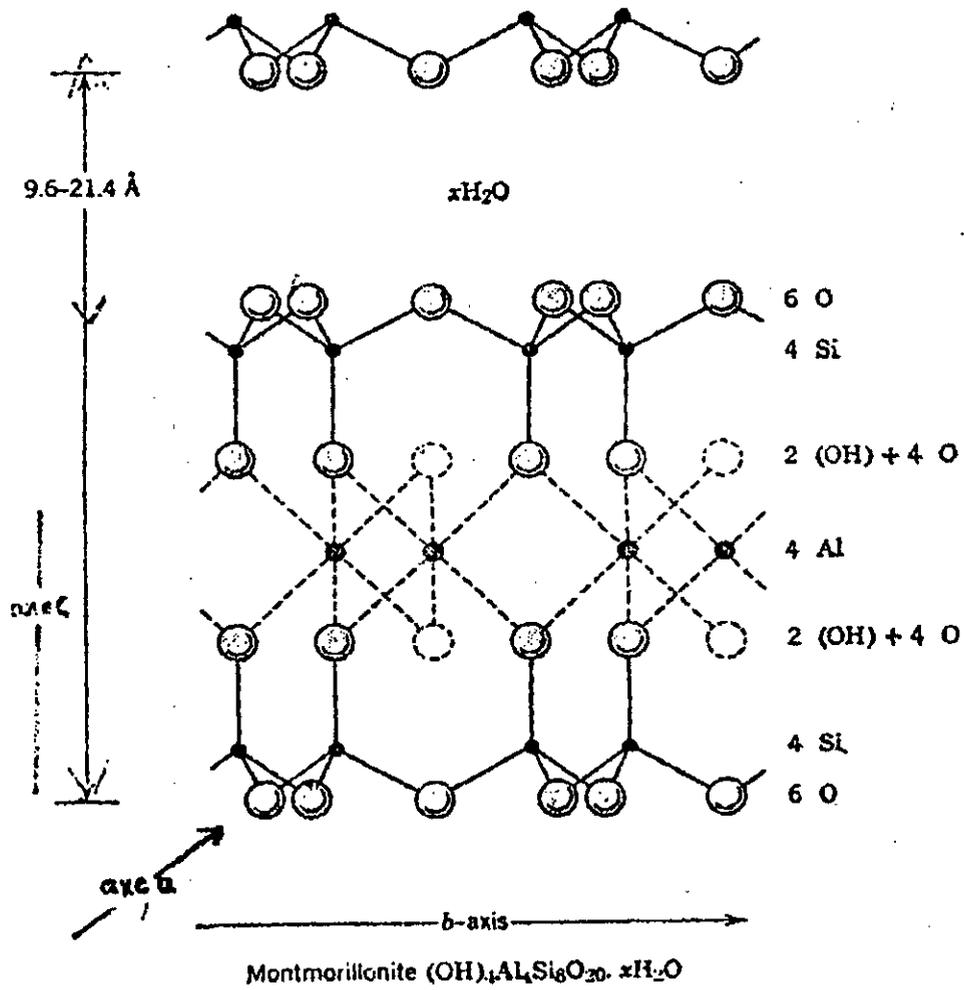


Figure-II-4- Présentation schématique de la structure de la montmorillonite [14].

### II-3-Activation des argiles (bentonite, kieselguhr) :

A l'état brut, la plupart des argiles ont de faibles capacités sorptionnelles. Les études ont montré que diverses méthodes d'activation influent sur cette propriété. Ainsi, des bentonites activées de diverses façons ont pu servir dans différents domaines et particulièrement comme support catalytique.

Les différents modes d'activation sont :

#### II-3-1- Activation thermique :

C'est l'activation la plus simple. L'activation thermique, d'après certains ouvrages, fait augmenter le pouvoir adsorbant grâce à la libération de sites actifs occupés par l'eau, ainsi le chauffage à une température de 105° d'une bentonite entraîne l'élimination de l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure ; une augmentation de celle-ci à 500°c provoque le départ de l'eau de constitution et l'élimination de carbonate de calcium qui se décompose en chaux et gaz carbonique, ce qui provoque la transformation des pores (surface spécifique) par conséquent sa capacité sorptionnelle.

#### II-3-2-Activation acide :

Concernant cette activation, aucune théorie existante n'explique son mécanisme physico-chimique car plusieurs facteurs varient en même temps (nature et quantité d'impuretés, granulométrie du support, température et durée d'activation).

En se basant sur la formule structurale proposée par HOFFMAN, ENDELL et WILL, l'amélioration de la capacité sorptionnelle des bentonites traitées par les acides, est due essentiellement à la formation de (la bentonite H<sup>+</sup>), qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium. Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative, qui serait immédiatement compensée par un ion H<sup>+</sup> de l'acide de traitement (figure-II-5), conférant ainsi le caractère acide aux argiles activées et duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption [14].

D'après d'autres chercheurs, l'activation chimique des argiles par traitement acide est due au développement des pores après une dissolution uniforme du réseau, de façon à ce qu'il y ait exactement un atome de silicium pour un atome d'aluminium ; lorsque la solution est saturée en silicium, l'aluminium continue à se dissoudre et disparaît du réseau, ce qui entraînerait l'effondrement de ce dernier [16].

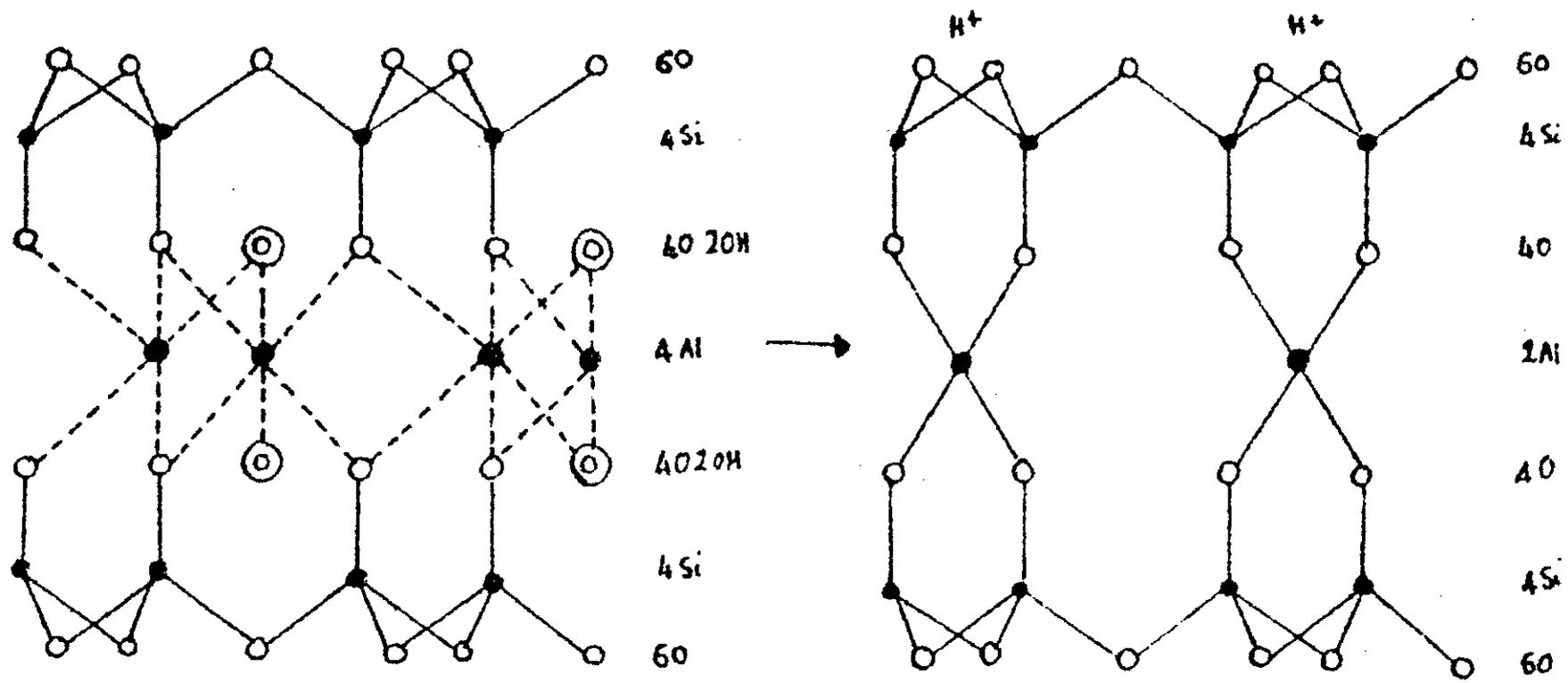


Figure -II-5- Mécanisme d'activation acide des montmorillonites[16].

### **II-3-3-Activation par échange de cations :**

les argiles généralement, et la bentonite en particulier, présentent une capacité d'adsorber certains cations et de les retenir dans les conditions d'échange[17].

Ils existent trois facteurs principaux qui favorisent l'échange de cations :

- les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'aluminosilicates, sont rompues, ce qui fait augmenter la proportion des charges libres.
- Le broyage fin diminue la dimension des particules d'argile et augmente le nombre de liaisons cassées. Ainsi 30% de la capacité d'échange des bentonite dépend du broyage.
- Le remplacement des cations de haute valence par des cations de plus faible valence, en laissant ainsi des charges libres ( $Al^{3+}$  peut être remplacé par  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ). Malgré qu'on obtient à la fin une structure non équilibrée, ceci donne lieu à des échanges cationiques très intéressants (80% des échanges sont dues à cette raison) pour la bentonite.
- Existence de groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets qui pourront être parfaitement remplacés par des cations  $H^+$ . Généralement, l'échange sur la surface est plus grand qu'entre les feuillets, puisque la pénétration des cations est gouvernée par la taille de celle-ci et la distance entre ces feuillets.

Il existe d'autres modes d'activation tels que:

- l'activation hydrothermale,
- l'activation par les acides organiques,
- l'activation par radioactivité.

## Cracking catalytique

### III-1-Introduction :

Le cracking fait partie des divers procédés de conversion dans l'industrie pétrolière. Il s'agit d'un procédé qui vise à transformer des coupes lourdes en composés plus légers pour mieux les valoriser. C'est un traitement qui consiste à accroître la proportion relative d'hydrocarbures légers ou plus volatils par modification de la structure chimique de la coupe d'hydrocarbures initiale, sans s'écarter de son but essentiel qui est de recueillir de l'essence et à un degré moindre en gaz de pétrole liquéfié.

Ce procédé est gouverné par la réaction fondamentale qui consiste en la scission d'un hydrocarbure aliphatique saturé en une paraffine et une oléfine, c'est : **le craquage primaire**.

Les entités ainsi formées conduisent, par des réactions de **craquage secondaire** en divers points de leur chaîne hydrocarbonée, à des produits légers variés : gaz incondensables (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>), gaz liquifiés (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>) et essences riches en oléfines, dont la composition et le rendement dépendent des conditions opératoires[5].

On distingue les opérations de craquage suivantes :

#### III-1-1- Cracking thermique :

Le cracking thermique a été mis en œuvre pendant la première guerre mondiale, il utilise la température comme agent d'activation afin de produire de l'essence à partir de coupes lourdes.

Selon la nature de la charge, les procédés de cracking thermique fonctionnent entre 460° et 530°C à une pression de 30 à 40 atmosphères[17].

Les réactions de scission dans ce procédé - le cracking thermique -, sont de type radicalaire, comme le montre la réaction suivante :



Opérant dans des conditions sévères, et vue la qualité des essences obtenues, ce procédé est avéré non efficace - un rendement de 40 à 45 % par rapport à la charge initiale et avec des indices d'octane compris entre 75 et 80 -, de plus les essences obtenues présentent des caractères insaturés, vu la présence d'oléfines et de dioléfines leur conférant ainsi une mauvaise stabilité thermique, surtout chimique et une susceptibilité au plomb médiocre.

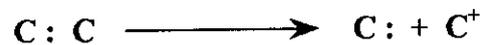
Ce procédé fut progressivement abandonné au profit d'un nouveau procédé qui est : le cracking catalytique.

### **III-1-2- Cracking catalytique :**

Contrairement au cracking thermique qui emploie l'action de la température, le cracking catalytique s'effectue sous l'effet unique du catalyseur.

C'est à un certain EUGENE HANDRY, un industriel français, en 1923, qu'on doit le développement et le passage à l'échelle industrielle du procédé de cracking catalytique, avec l'aide de "Sun Oil", bien que des premières expériences dans le domaine de la catalyse de contact pour la transformation d'hydrocarbure existaient déjà.

Dans ce procédé, le catalyseur en question modifie le mécanisme de rupture des liaisons, entre les atomes de carbone. Ce mécanisme permet d'obtenir un ion carbonium par transfert d'un doublet et formation d'ion électro-positif, comme l'indique la réaction suivante :



Ce mode de rupture ne peut se produire qu'en présence des donneurs de proton  $H^+$ , que sont les centres actifs du catalyseurs[18].

Le cracking catalytique traite des charges dont les points de distillation extrêmes sont généralement compris entre 300° et 550°C, l'opération se déroule en phase vapeur vers 500°C, à une pression voisine de la pression atmosphérique[ 17].

Ainsi, ce procédé permet d'obtenir des essences de meilleure qualité et en quantité plus importante.

### **III-2- Mécanisme réactionnel du craquage des hydrocarbures :**

Par craquage primaire (**réaction I , II**), la scission d'hydrocarbures aliphatiques donne une paraffine et une oléfine (**réaction I**), les entités ainsi formées conduisent, par des réactions de craquage secondaire (**réaction II ,III**) à des produits légers (gaz incondensables, gaz liquifiés et essences riches en oléfines).

La transformation chimique des paraffines, s'avère beaucoup plus complexe du fait que de nombreux autres processus interfèrent avec le craquage primaire et secondaire.

Parmi ceux-ci (tableau III-1-), les réactions réalisant la déshydrogénation plus poussée des oléfines directement issues du crackage, sont les plus gênantes, car elles fournissent des composés fortement insaturés comme les oléfines (**réaction IV**) qui possèdent une réactivité chimique prononcée, notamment lorsque les doubles liaisons qu'elles renferment sont en position conjuguée dans la molécule.

Or, ces dernières donnent naissance à des produits lourds, soit par oligomérisation (**réaction V**), soit par cycloaddition, c'est à dire par attaque d'une oléfine par une dioléfine conjuguée avec formation d'une structure cyclique comprenant six atomes de carbone (**réaction VI**).

Les composés cycliques insaturés ainsi formés, sont alors susceptibles de fournir par une déshydrogénation ultérieure poussée (**réaction VII**) des hydrocarbures aromatiques variés porteurs de chaînes latérales diverses.

La transformation d'une coupe paraffinique en hydrocarbures de masse moléculaire moindre, peut donc provoquer une aromatisation marquée de la fraction lourde des affluents de réaction. Ces derniers constituent de plus les précurseurs naturels de substances polyaromatiques condensées (asphaltènes et coke), vers lesquels ils évoluent inéluctablement par une succession de réactions de cycloaddition, de déshydrogénation et d'élimination des chaînes aliphatiques latérales (**réaction VIII**)[5].

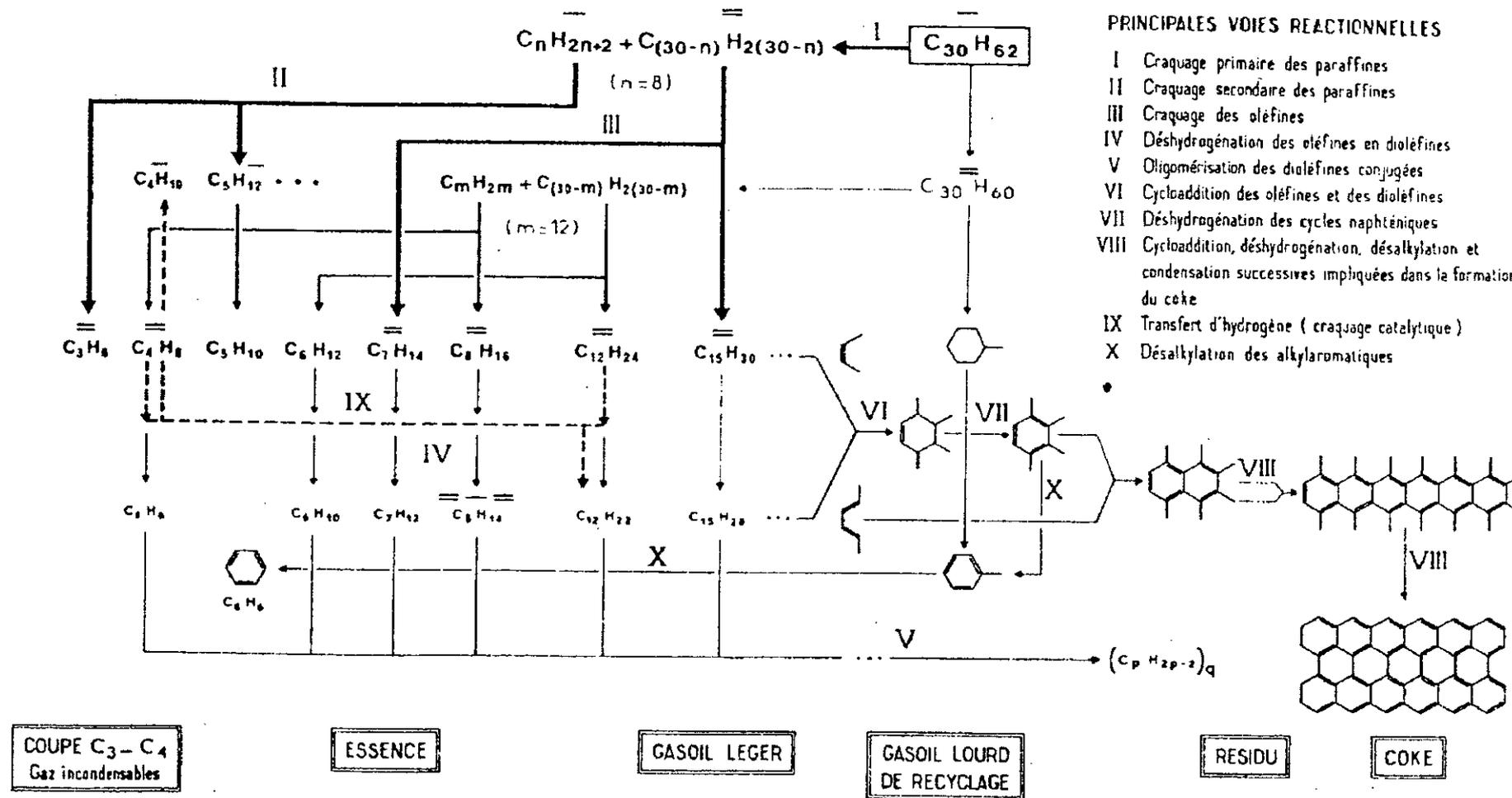


Tableau -III-1- Schéma réactionnel du craquage d'un alcane

### III-3- cracking des différentes familles d'hydrocarbures :

Afin de comprendre les caractéristiques réactionnelles au sein de la charge initiale qui contient plus d'un millier d'hydrocarbures, appartenant généralement à ces grandes familles d'hydrocarbures qui sont :

- Les paraffines (n, iso),
- Les naphènes ou cyclo-alcanes,
- Les aromatiques et les asphaltènes,

Il est indispensable d'envisager en premier lieu le comportement des grandes familles d'hydrocarbures. l'ensemble des réactions peut se diviser en deux groupes :

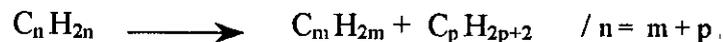
- Les réactions primaires de scission de la molécule,
- Les réactions secondaires de polymérisation mettant en jeu les produits de la réaction primaire.

A l'intérieur de chaque famille, les hydrocarbures se comportent d'une façon assez semblable. Nous examinerons par la suite le comportement de chacune d'elles.

#### III-3-1-Le cracking des paraffines :

Le cracking des paraffines donne :

- **Par scission :**



On obtient une nouvelle paraffine plus légère et une oléfine.

- **Par déshydrogénation :**



On obtient une oléfine et de l'hydrogène.

- **Par isomérisation des paraffines plus ramifiées :**

Les paraffines peuvent s'isomériser en produisant des chaînes ramifiées. Du point de vue thermodynamique, cette réaction est possible et favorisée par des basses températures[19].

On peut obtenir une cyclisation des paraffines en aromatiques à température élevée ou en présence de certains catalyseurs. La réaction d'isomérisation des paraffines améliore le nombre d'octane.

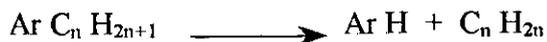
### III-3-2- Le cracking des naphènes :

Le hydrocarbures naphéniques se comportent de manière analogue aux paraffines; toutefois le craquage proprement dit, implique l'ouverture préalable des cycles carbonés. Il manifeste en outre une légère tendance à la déshydrogénation donnant naissance à des cycles insaturés.

Par contre, les naphènes se déshydrogèment assez facilement en présence de certains catalyseurs pour former des aromatiques, ce qui fait augmenter le NO[5].

### III-3-3- Le cracking des aromatiques :

Les alkyloaromatiques craquent en aromatiques et oléfines, selon la formule suivante :



La séparation des chaînes alkylées a lieu au ras du noyau.

Les hydrocarbures aromatiques polycondensés ne comportant pas de chaîne latérale, s'avèrent quant à eux, par suite de la grande stabilité du noyau benzénique, quasi réfractaires au craquage.

Donc, dans des conditions réactionnelles habituelles, ils évoluent principalement selon les voies parasites conduisant à la formation de coke.

Les charges fortement aromatiques, comme le gasoil de recyclage, ne constituent en fait qu'une alimentation médiocre pour les unités de craquage catalytique[5].

Le tableau-III-2- résume les principales réactions intervenant dans le craquage catalytique des diverses familles d'hydrocarbures

Hydrocarbures	Structure chimique schématique	Nature des réactions prédominantes	Principaux produits obtenus
Paraffines (normales et iso)		Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points ; les ruptures en bout de chaîne sont défavorisées.	Paraffines et oléfines ramifiées comprenant au moins 3 atomes de carbone ; peu de méthane.
Naphtènes		Rupture des cycles et des chaînes latérales.	Paraffines et oléfines ; un peu d'aromatiques.
Naphtènes aromatiques		Ouverture du cycle naphténiq ue ; rupture des chaînes latérales au niveau du cycle aromatique.	Paraffines, oléfines et aromatiques.
Aromatiques sans chaîne latérale		Craquage négligeable.	Coke
Aromatiques avec chaînes latérales		Rupture des chaînes latérales au niveau des cycles aromatiques.	Oléfines et aromatiques.
Oléfines		Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points.	Oléfines ramifiées ; un peu de paraffines.

Tableau-III-2. Principales réactions intervenant dans le craquage catalytique des diverses familles d'hydrocarbures[5].

### III-4- Thermodynamique du procédé du cracking :

Les études sur la thermodynamique des réactions intervenant dans le cracking, révèlent que les hydrocarbures sont à haute température, instables par rapport au carbone et à l'hydrogène mais que la stabilité relative des oléfines par rapport aux paraffines et aux naphtènes croît lorsque la température s'élève.

De même, les aromatiques sont thermodynamiquement favorisés à haute température.

Les réactions recherchées sont :

- la scission :



$$\Delta G_1 = 18000 - 34T \text{ cal /ml}$$

- La déshydrogénation :



$$\Delta G_2 = 30000 - 34t$$

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

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

$$\Delta G_3 = -19000 + 34t,$$

qui est notamment défavorisée par la température et évidemment favorisée par la pression[20].

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

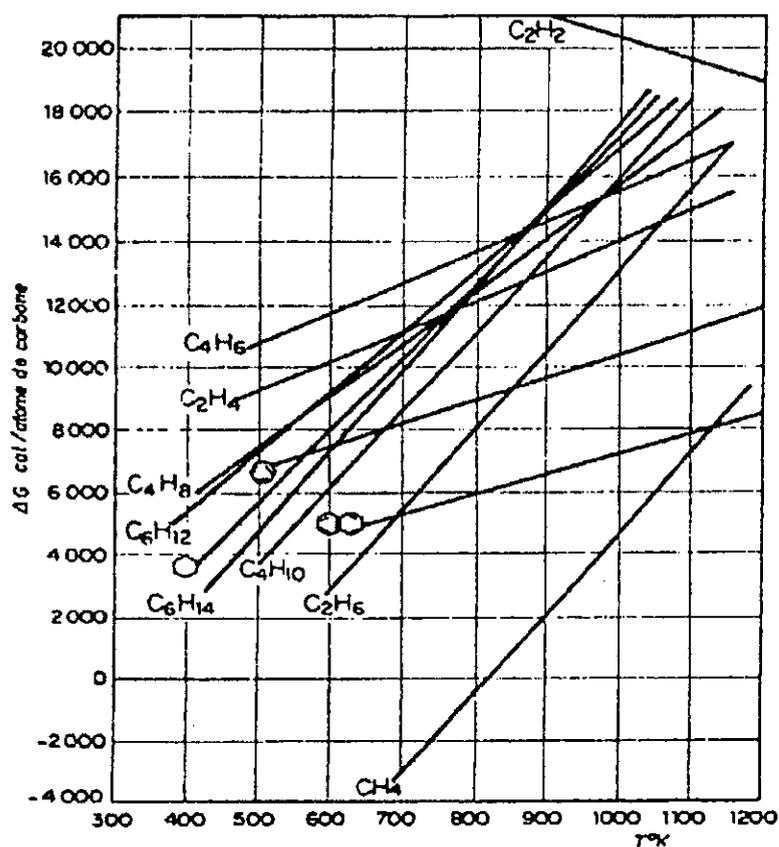
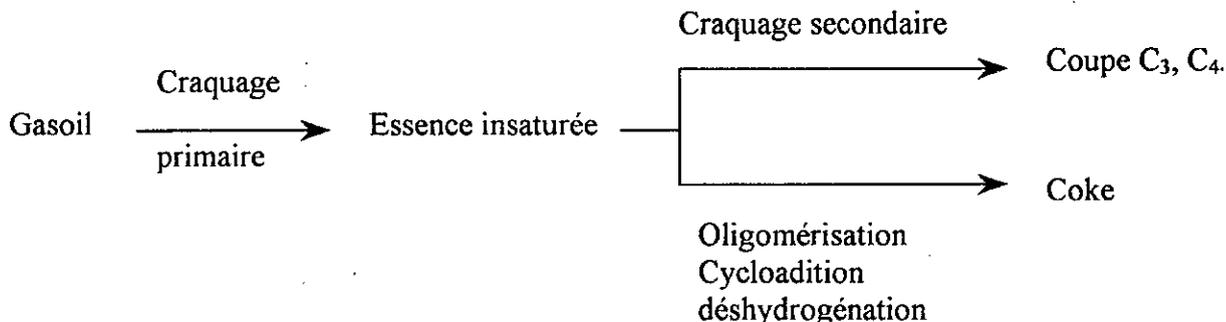


Figure -III-1-Energie libre de formation rapportée à 1 atome de carbone.

III-5- Cracking du gas-oil :

Le gas-oil de charge donne naissance par craquage primaire, à une essence insaturée qui constitue généralement le produit recherché; mais cette dernière peut réagir à son tour, soit par craquage secondaire pour conduire aux coupes C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>, soit par oligomérisation et cycloaddition de ses constituants insaturés pour mener après déshydrogénation au coke. [5]



L'approche du cracking catalytique du gasoil est très difficile à cause du grand nombre de composés et des réactions qu'il présente[21].

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

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

$$\tau = 100 - Y$$

Avec:  $\tau$ : est le taux de conversion.

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

Plusieurs chercheurs proposent plusieurs schémas réactionnels du cracking catalytique du gas-oil, dont JOHN et WOJCIECHOWSKI [22] qui ont proposé un schéma réactionnel détaillant la composition des gaz (figure-III-2).

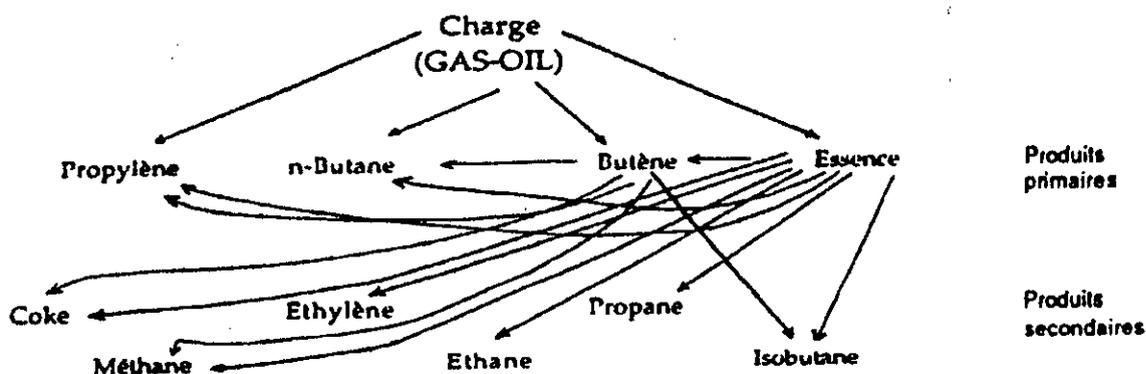


Figure -III-2- Schéma proposé par JHON et WOJCIECHOWSKI pour le cracking du gas-oil.

Ainsi, le Propylène, le n- butane , le butène et l'essence sont considérés comme des produits primaires. Quant aux Coke, méthane, éthylène, éthane, propane et isobutane, ils sont considérés comme des produits uniquement secondaires car formés seulement à partir de l'essence.

### **III-6-Variables opératoires influent sur la conversion de la charge :**

La conversion de la charge dépend de plusieurs paramètres. la plupart d'entre eux sont interdépendants.

Ce sont des paramètres qui peuvent fixer la quantité et la qualité des produits de cracking catalytique, parmi lesquels on peut citer :

#### **1. La température :**

Les températures de cracking se situent entre 450 et 550°C. Il s'agit d'un paramètre très important, puisqu'il agit sur l'équilibre des transformations chimiques qui sont des réactions endothermiques[23].

L'augmentation de la température conduit et engendre une augmentation de :

- la conversion et du rendement en gaz et en coke.
- la production d'essence, pourvu que la température atteinte ne provoque pas par craquage la destruction de l'essence formé.
- une modification de la nature chimique des produits. Ainsi :
  - A partir de 400°C : les chaînes d'hydrocarbures sont coupées en leur milieu. Ce qui conduit à des proportions d'oléfines plus importantes dans les produits légers.
  - Supérieure à 400°C : la scission se déplace vers l'extrémité de la chaîne, c'est à dire cette température favorise la formation d'oléfines plus légers.
  - Proportion d'aromatique augmente ; ce qui conduit en particulier à une augmentation du NO dans les produits moyens et lourds.

#### **2. Pression :**

Ce paramètre n'a que peu d'effet sur le taux de conversion, mais il est souvent utilisé dans certains procédés thermiques dans le but de diminuer la proportion du gaz, du coke et celle d'oléfines.

L'élévation de la pression favorise la polymérisation et la condensation des oléfines ; et pour éviter ça le cracking catalytique s'opère à des pressions très faibles ne dépassant pas la pression atmosphérique[21].

### 3. Temps de contact :

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

On la désigne par :

$$P.P.H = M^{\circ}_R / m$$

$M^{\circ}_R$  : débit massique.

$m$  : masse du catalyseur.

On utilise également le rapport du débit volumique de la charge liquide au volume du lit catalytique. C'est ce qu'on appelle la vitesse spatiale volumique.

$$V.V.H = Q / V = P.P.H \cdot d_l / d_R$$

$Q$  : débit volumique.

$V$  : volume du lit catalytique.

$d_l$  : masse spécifique du lit catalytique.

$d_R$  : masse du réactif.

### 4. La nature de la charge :

Pour des conditions opératoires identiques, le craquage des charges comportant principalement des composés aliphatiques ou naphthémiques, s'avère beaucoup plus aisé et sélectif que le craquage de coupes de nature aromatique[17].

Le rendement en essence varie selon la charge d'alimentation, il est plus élevé pour les coupes à base de naphthènes ou d'alkylbenzènes s'avère, moyen pour les coupes paraffiniques et faible pour les coupes contenant essentiellement des hydrocarbures aromatiques polycondensés.

### **5. La nature des catalyseurs:**

Les catalyseurs généralement, subissent deux types de réaction :

- Les réactions de cracking, qui sont des réactions endothermiques et qui nécessitent un caractère acide du catalyseur.
- Les réactions de régénération du catalyseur, qui sont l'oxydation exothermique du coke déposé sur le catalyseur.

En pratique, on regroupe les catalyseurs industriels d'après la quantité d'aluminium qu'ils renferment, et qui peut varier entre (10-14 % poids) pour les catalyseurs à basse teneur en aluminium, et entre(25-30 % poids) pour les catalyseurs à haute teneur en aluminium.

L'efficacité des catalyseurs est souvent liée à cette propriété. Les catalyseurs à haute teneur en aluminium, conduisent notamment à un accroissement du rendement en essence pour une même production de coke, l'augmentation de la teneur en aluminium enregistre une amélioration de la stabilité et de la résistance mécanique des édifices catalytiques. Par contre, les essences obtenus sont moins riches en oléfines et présentent par la suite un nombre d'octane recherché plus faible.

C'est ainsi que d'autres types de catalyseurs apparaissent, ce sont les catalyseurs à base d'alumino-silicate cristallisés ou Zéolithes.

Etant donné la mauvaise résistance mécanique de ces derniers, une troisième génération de catalyseurs a vu le jour. Celle-ci porte des modifications en jouant, essentiellement, sur la texture de la matrice amorphe qui possède une structure suffisamment solide, et la géométrie des Zéolithes[5].

### **III-7-Vieillessement des catalyseurs de cracking :**

Les catalyseurs au cours du fonctionnement s'usent et tendent ainsi à perdre leur activité en raisons de plusieurs facteurs :

#### **III-7-1-Les contaminants métalliques :**

les métaux généralement apportés par la charge se déposent sur les catalyseurs et peuvent par la suite, modifier l'activité de ces derniers et contribuer à leur empoisonnement.

Les principaux métaux naturellement présent dans les charges à traitées sont le Nickel (Ni), le Vanadium(V), et le Sodium(Na).

➤ **Le Nickel :**

Le Nickel déposé à la surface du catalyseur, joue un rôle catalytique parasite; il produit une très importante quantité de coke et d'hydrogène.

➤ **Le Vanadium :**

L'effet du vanadium est très différent; le catalyseur pollué par le vanadium présente une activité très diminuée par rapport au catalyseur de référence. Cette baisse d'activité est due à la destruction d'une partie de la Zéolithe. C'est un catalyseur de déshydrogénation, très actif.

➤ **Le Sodium :**

L'empoisonnement par le sodium se traduit par une baisse d'activité de catalyseur. En effet, d'une part le sodium est un poison irréversible des sites acides du catalyseurs et, d'autre part, à la température du régénérateur en présence de vapeur d'eau, le sodium favorise la fusion du catalyseur provoquant un changement de structure qui bloque l'accès aux sites actifs.

### **III-7-2- Désactivation du catalyseur par dépôt de coke:**

Le coke catalytique est la fraction qui s'accumule dans les pores du catalyseur, il est en grande partie responsable de sa perte d'activité, puisqu'il modifie la qualité des sites actifs, de plus il masque une proportion croissante de ceux-ci aux réactifs.

#### **III-7-2-1- L'origine du coke :**

Le coke, sous produit du craquage, provient essentiellement de la déshydrogénation plus ou moins poussée des produits lourds fournis par oligomérisation d'entités insaturées comme les oléfines et surtout les dioléfines.

En présence de catalyseur acide, on peut supposer que les principales réactions responsables de la formation du coke sont :

- Condensation des cycles aromatique (réaction de type Diels –Alder).
- Les transferts d'hydrogène, qui conduisent à des composés insaturés lesquels pourront se polymériser, se cycliser et s'aromatiser.
- Alkylation des oléfines sur les cycles aromatiques avec formation de nouveaux cycles.

Comme autre origine du coke, on peut citer :

- Le coke qui résulte du stripage incomplet des hydrocarbures du catalyseur à la sortie du réacteur ( $C/O$  = rapport pondéral des débits du catalyseur et de la charge).

### **III-7-2-2- Régénération du catalyseur :**

L'empoisonnement des sites actifs d'un catalyseurs par le coke, constitue un processus réversible qui peut être combattue efficacement. [5]

Néanmoins, le coke n'est qu'un poison temporaire et peut être éliminé par combustion dans des conditions très sévères de température. La régénération permet au catalyseur de retrouver en quasi totalité ses qualités initiales.

La régénération s'effectue par combustion ménagée du catalyseur en présence d'air vers 600-650°C ; le coke déposé sur catalyseur est brûlé, se transforme ainsi en gaz : oxyde de carbone( $CO_2$ ), gaz carbonique( $CO$ ) et vapeur d'eau( $H_2O$ ). Donc dans le régénérateur, le carbone est gazéifié et séparé du catalyseur.

Il faut toutefois, éviter au cours de la régénération de porter le catalyseur sous l'influence de la chaleur dégagée par les réactions de combustion, à des degrés trop élevés ou se produisent des modifications structurales et texturales .

### **III-8-Procédés industriels de craquage catalytique :**

Plusieurs procédés se sont succédés après l'apparition du cracking catalytique en 19<sup>e</sup> siècle qui diffèrent dans le type du lit utilisé et le mode d'alimentation en charge (le cycle).

#### **1- Procédé à lit fixe :**

C'est avec un lit fixe que la première raffinerie conçue fonctionna en 1937; la production était assuré par l'emploi de batteries de réacteur en parallèle, dont certains fonctionnent en craquage alors que d'autres étaient en régénération(figure -III- a).

On a voulu ensuite faire passer le craquage et la régénération dans des appareillages séparés; ce qui implique une circulation du catalyseur entre le réacteur et le régénérateur (figure -III- b) , avec un débit massique approprié, une partie seulement de la quantité totale de catalyseur engagée dans l'unité étant présente à chaque instant.

**2-Procédé à lit mobile :**

Dans ce procédé, les catalyseurs prennent une granulométrie de quelques millimètres de diamètre et passent du réacteur au régénérateur par gravité; les granules de catalyseur régénérés sont ramenés au sommet du réacteur par entraînement gazeux (figure -III- c).

**3-Procédé à lit fluidisé :**

Le procédé à lit fluidisé est le plus répandu, il utilise les catalyseurs sous forme de particules sphériques de 20à150µm de diamètre.

En suspension dans un gaz, les particules de catalyseur sont mises dans un réacteur. Par suite de l'écoulement du fluide vers le haut, ces particules sont fluidisées.

La phase gazeuse est constituée dans le réacteur par la charge hydrocarbonée vaporisée et dans le régénérateur par l'air de combustion (figure -III- d).

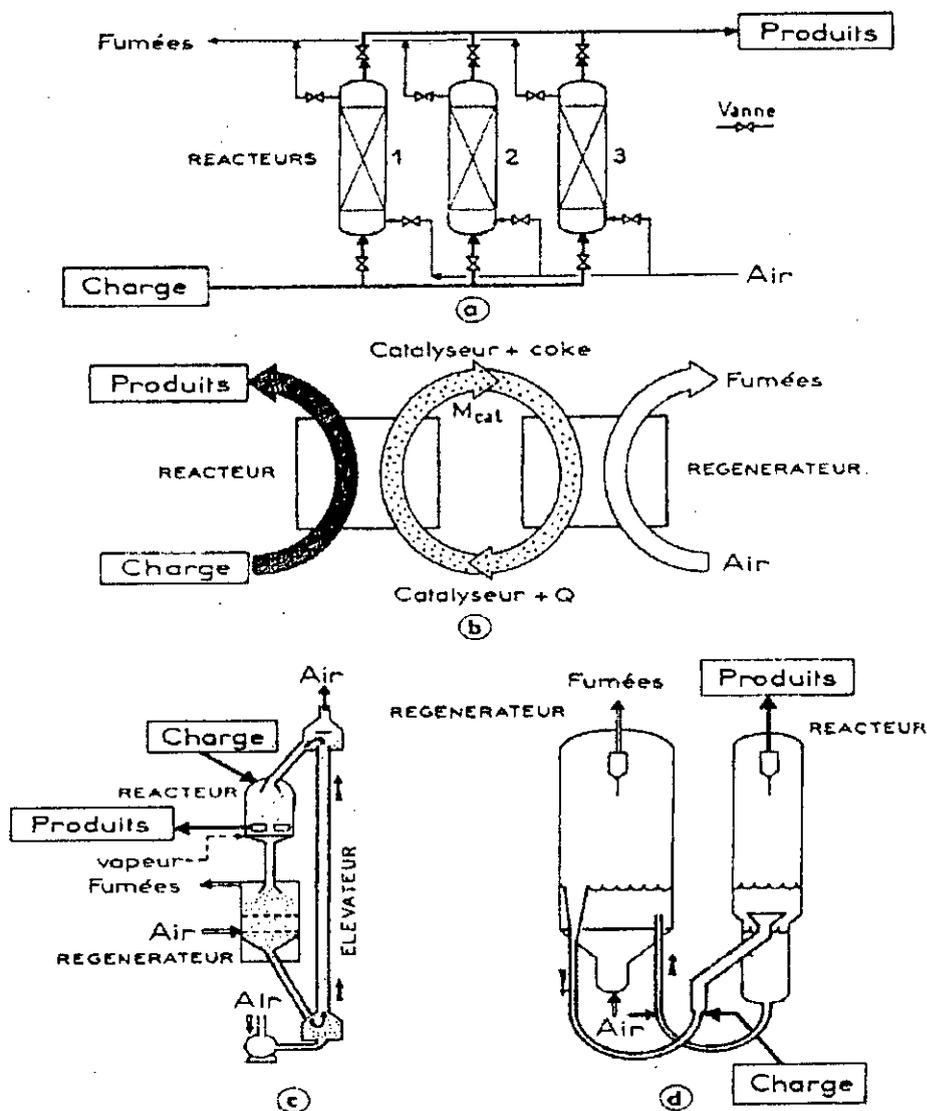


Figure -III- Schéma de principe des procédés de craquage catalytique.

### **III-8-1- Description d'un modèle d'équipements d'une unité de craquage catalytique :**

Il existe dans l'industrie plusieurs types d'unités de craquage catalytique qui diffèrent quant à l'agencement des différentes parties; elles ont néanmoins toutes en commun les sections suivantes :

- **Section de l'introduction de la charge et du catalyseur :**

Afin de permettre la circulation du catalyseur dans l'unité, on utilise de l'air qui agit comme agent porteur et qui permet une bonne dispersion du catalyseur dans la charge.

Le mélange air-catalyseur est donc introduit en continu avec la charge à traiter dans un conduit vertical qui amène le mélange dans le réacteur.

- **Apport de chaleur :**

Les réactions de craquage nécessitent de la chaleur. D'autre part, la régénération du catalyseur produit de la chaleur et c'est cette dernière qui est fournie à la réaction de craquage.

Lors du démarrage de l'unité, un apport extérieur est requis et c'est la raison pour laquelle les unités de craquage catalytique incluent habituellement un four; ce dernier est utilisé lors du démarrage.

- **Réacteur :**

On retrouve dans le réacteur, la charge à traiter ainsi que le catalyseur qui fournit également la chaleur requise. Les produits de craquage sont évacués par le haut pour être dirigés vers la section de fractionnement. Le catalyseur "usé" est soutiré par le fond du réacteur pour être acheminé au régénérateur.

- **Régénérateur:**

Le catalyseur "usé" en provenance du réacteur, est amené au régénérateur où il est mis en contact avec de l'air, afin de brûler le coke qu'il contient. On retrouve aussi dans le régénérateur des cyclones qui permettent de séparer et d'évacuer les "fines particules" contenues dans le catalyseur "usé".

- **Stripper :**

Le stripper, est la section située dans le bas du réacteur proprement dit et qui permet l'injection de vapeur. Cette vapeur permet de libérer les hydrocarbures contenues dans le catalyseur usé avant que ce dernier n'atteigne le régénérateur.

- **Section de fonctionnement :**

La section de fonctionnement consiste essentiellement en une colonne de distillation, qui a pour but de séparer les différents produits de craquage pour qu'ils soient par la suite utilisés de façon appropriée.

***PARTIE EXPERIMENTALE***

## Elaboration de la masse catalytique

### I- Introduction :

Cette partie consiste en l'élaboration d'un solide portant à sa surface une densité élevée de centres actifs spécifiques, dans le but d'atteindre une vitesse suffisante par unité de surface.

Nous présentons en premier lieu la composition chimique des supports ainsi que le mode opératoire pour l'élaboration des catalyseurs utilisés au craquage catalytique.

#### I-1- Composition du support :

Les supports utilisés sont : - la Bentonite.

- le Kieselguhr.

Ce sont deux matières premières locales.

- **La Bentonite** que nous avons utilisée provient de la mine de Mostaganem, elle est fournie par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux (E.N.O.F). Sa composition chimique est donnée dans le tableau -I-1- suivant :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	PAF
65.20	17.25	2.10	310	1.20	2.15	0.60	0.20	8.20

Tableau I-1. Composition chimique de la Bentonite.

Le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 3, 78.

- **Le Kieselguhr** utilisé est extrait de la mine de Sig produit par l'E. N. O.F. Sa composition chimique est donnée dans le tableau -I-2-suivant :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>3</sub>	MgO	CaO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	PAF
58.52	2.65	1.12	1.96	12.32	1.85	9.73	12

Tableau I-2. Composition chimique du Kieselguhr.

Le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 22.08

- Compte tenu des travaux déjà réalisés, nous avons opté pour un support mixte (Bentonite/Kieselguhr) de rapport massique (80/20).
- Par calcul d'une moyenne pondérée à partir de composition chimique de la Bentonite et de Kieselguhr, on obtient la composition chimique du support (tableau -I-3).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	PAF	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
63.86	14.33	1.904	2.872	3.44	2.15	0.60	0.20	8.96	1.96	9.75

Tableau I-3. Composition chimique du support élaboré (Bentonite/ Kieslguhr ).

Le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du support élaboré est de 4.46.

### I-2-Elaboration des catalyseurs :

La Bentonite et le Kieslguhr sous formes de roches, sont broyés puis tamisés afin de ne recueillir que des fractions inférieures à 140 µm de diamètre, par la suite, diverses activations sont réalisées:

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

Il s'agit de deux types d'activation thermique :

Dans un premier temps la fraction recueillie est séchée à 120° dans une étuve pendant 12 h afin d'éliminer les traces d'eau d'adsorption.

Dans un deuxième temps, cette fraction est calciné à 500° c pendant 8h. La calcination est l'étape finale dans la préparation des catalyseurs, son but est l'élimination de certaines impuretés tels que les calcites, les carbonates et le quartz, afin d'assurer une bonne résistance mécanique aux catalyseurs.

La calcination est réalisée après que les catalyseur aient subit l'activation acide et l'imprégnation de métaux.

#### I-2-2- Activation acide et activation par échange cationique :

Ces deux activations sont réalisées dans le but de doter le support de certaines fonctions désirées et d'augmenter sa surface spécifique.

##### 1- Activation acide :

###### • Mode opératoire:

Dans un bêcher , on met en contact 100 g du support et 100 ml d'acide chlorhydrique ( 20 % en poids). Le mélange est soumis à une agitation magnétique pendant un temps que nous supposons suffisant pour mener à bien cette activation acide, soit 48h à température ambiante, on procède par la suite, à une filtration de la substance obtenue, suivie d'un lavage à l'eau distillée jusqu'à élimination totale des ions chlorures (testés par le nitrate d'argent).

## **2-Activation par échange cationique :**

- **Mode opératoire:**

Cette activation consiste à disperser un agent actif sur le support qui possède lui-même une activité, afin d'obtenir un catalyseur encore plus performant.

On pèse 100g de support auquel on ajoute une solution métallique contenant 10 g de métal à imprégner, il s'agit de solution de nitrates de cuivre et nitrates de fer. Nous ajoutons au mélange 250 cc d'eau distillée, le tout est soumis à une agitation pendant 48 heures, la pâte finale obtenue subit une filtration et un lavage pour l'élimination des nitrates.

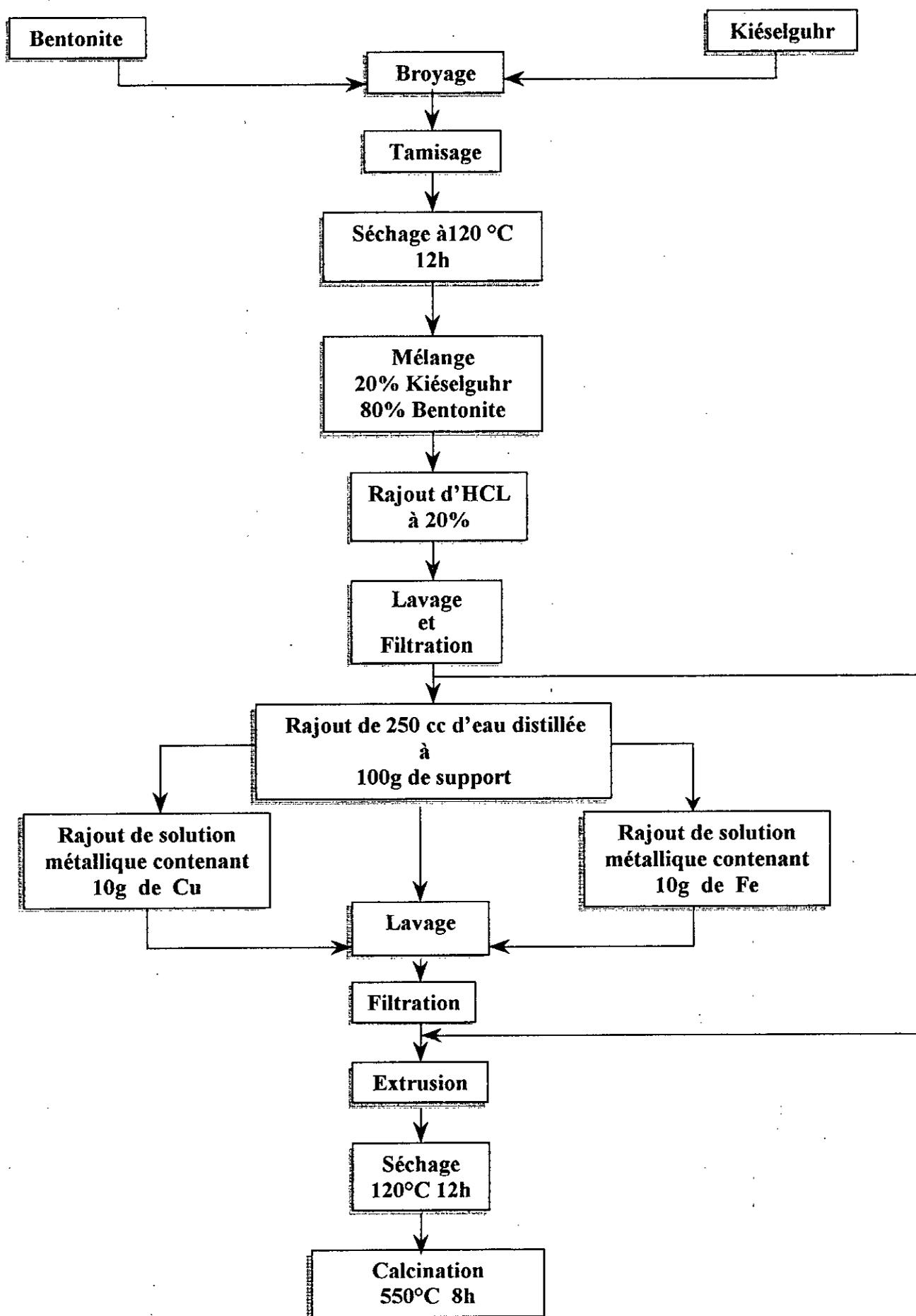
- Après chaque activation, les pâtes obtenues sont mises sous forme d'extrudés, que l'on sèche à 120°C puis calcinée à 500°C.

La nomenclature des différents catalyseurs est donnée dans le tableau suivant :

<b>KBA</b>	Catalyseur à base de Bentonite et Kieselguhr (80 /20) traité à l'acide
<b>KBAFe</b>	Catalyseur KBA imprégné au Fer
<b>KBACu</b>	Catalyseur KBA imprégné au Cuivre

**Tableau-I-4.** Nomenclature des différents catalyseurs élaborés.

cheminement suivi pour l'élaboration de nos catalyseurs est illustré dans la figure suivante :



Protocole de préparation des catalyseurs.

## Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

### II- Introduction :

Afin d'interpréter les performances des catalyseurs préparés, il est nécessaire d'étudier leurs caractéristiques physico-chimiques intrinsèques,

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

- La mesure de la texture par la méthode B.E.T.
- La mesure d'acidité.
- La mesure du taux de fixation du métal sur le catalyseur .

### II-1- Mesure de la surface spécifique :

La surface interne des particules d'un catalyseur est une grandeur de base, vue que les mécanismes réactionnels catalytiques sont des mécanismes de surface. On l'obtient généralement par la méthode B.E.T (Brunauer, Emmet, Teller).

#### II-1-1- Principe de la méthode :

Cette méthode consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption physique d'un gaz par le solide étudié à une température le plus souvent voisine du point d'ébullition de ce gaz.

Pour évaluer la surface, on est ramené au repérage sur l'isotherme du point correspondant à l'adsorption d'une couche monomoléculaire complète. Connaissant la quantité d'azote adsorbée pour former une monocouche sur la surface solide ( $V_m$ ) et l'aire occupée par une molécule d'azote ( $16,2 \text{ \AA}^2$ ), on en déduit la surface totale du catalyseur [s.e. Cours de chimie de surface]

L'équation de l'isotherme établie par B.E.T est la suivante :

$$\frac{P}{V_a(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_s}$$

$V_a$  : le volume de gaz adsorbé à T.P.N.

$V_m$  : le volume correspondant à la formation d'une monocouche à T.P.N.

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

$C$  : une constante.

La surface spécifique est déduite à partir de la représentation graphique de  $P/V_a(P_s-P)$  en fonction de  $(P/P_s)$ .

- On obtient alors une droite de pente  $A = \frac{(C-1)}{V_m C}$   
 et  
 d'ordonnée à l'origine  $B = \frac{1}{V_m C}$

La surface spécifique est donnée par la relation :

$$S = \frac{\sigma \cdot 10^{-2} \cdot N}{22.414 \cdot 10^3 (A+B)} \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

ou  $\sigma$  : représente l'aire d'une molécule d'absorbant ( $\text{Å}^2$ ).

$N$  : nombre d'avogadro .

### II-1-2-Appareillage :

Les analyses de la surface spécifique ont été faites au laboratoire de Chimie des surfaces à l'université de Bab Ezzouar. L'appareil utilisé est :

MECROMERITICS Accusrob 2100E

### II-1-3-Résultats :

La mesure des aires spécifiques par la méthode décrite précédemment, a fourni les résultats rapportés par le tableau suivant (tableau-II-1):

Catalyseurs	KBA	KBAFe	KBACu
Surface spécifique	36.18	39.65	43.24

Tableau II-1. Surface spécifique des différents catalyseurs.

### Commentaires :

Comparativement aux ordres de grandeur des surfaces spécifiques de la Bentonites (21 à 22  $\text{m}^2/\text{g}$ ), et du Kieselguhr (24.88  $\text{m}^2/\text{g}$ )[30], on remarque que les différents traitements qu'on a fait subir aux supports ont fait augmenter la surface spécifique de ces derniers.

On enregistre la surface la plus grande pour le catalyseur KBACu (43.24 m<sup>2</sup>/g), suivi par le KBAFe (39.65 m<sup>2</sup>/g). Le KBA présente la plus faible surface (36.18 m<sup>2</sup>/g), du fait que les échanges ioniques avec les sels précurseurs des métaux n'ont pas été effectués.

L'activation par échange ionique avec les sels précurseurs, fait augmenter la surface du fait que les cations [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup> occupent les espaces interfoliaires, formant ainsi des piliers. Les [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup> seront détruits pour ne garder que les cations métalliques dans le réseau après traitement thermique.

La différence enregistrée entre les catalyseurs KBACu et KBAFe est due probablement au taux de fixation de chacun liée à la taille des cations.

## II-2- Mesure du taux d'imprégnation :

Dans le but de doter le support de certaines fonctions, nous avons réalisé des imprégnations par des solutions contenant des cations métalliques. Il serait intéressant de mesurer le taux d'imprégnation de chaque cation métallique. Pour cela, nous procédons après chaque filtration, à une analyse de filtrat recueilli par colorimétrie.

### II-2-1-Analyse des filtrats par colorimétrie :

Cette méthode d'analyse nous permet de déterminer la quantité du métal qui a été fixée sur le support lors de l'agitation.

Connaissant la quantité initiale du métal dans le mélange, et par analyse du filtrat, on peut tirer la quantité non adsorbée par le support, et cela après avoir tracé la courbe d'étalonnage par dilutions successives. Par différence entre la quantité initiale et la quantité ainsi obtenue, on déduit la quantité du métal fixé.

Les résultats des analyses des filtrats par colorimétrie sont représentés dans le tableau suivant (tableau-II-2) :

Echantillon	Filtrats de Fer	Filtrat de Cuivre
%de transmission	52	56
N° Filtre	42	42

Tableau II-2. Pourcentage de transmission.

**II-2-2-Courbe d'étalonnage :**

Nous prenons une masse connue du métal contenu dans le sel précurseur et nous procédons à des dilutions successives

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II-3- :

Filtre	[Fe]g/l	3	5	8	10	12	15	20	25	30
42	% Tran	93	80	75	72	70	69	66	58	49
Filtre	[Cu] g/l	3	5	8	10	12	15	20	25	30
42	%Tran	84	78	70	66,5	64	57	53	47	42

Tableau II-3. Pourcentage de transmission après dilutions successive pour chaque métal.

A partir des courbes d'étalonnage tracées (figure-II-1), nous lisons les valeurs des concentrations correspondantes au % de transmission pour chaque métal.

Pour déterminer la quantité du métal fixée sur le support, nous retranchons la concentration finale de la concentration initiale (concentration avant la mise en contact avec le support).

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant (tableau-II-4):

Métal	Fe	Cu
Taux d'imprégnation	42.5	60

Tableau II-4. Taux d'imprégnation par les métaux .

**Interprétation :**

D'après les résultats, le taux d'imprégnation le plus élevé est enregistré pour le cuivre, ce qui est prévisible vu que le cation  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  est moins volumineux que le cation  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ , ce qui facilite son insertion et par conséquent sa fixation.

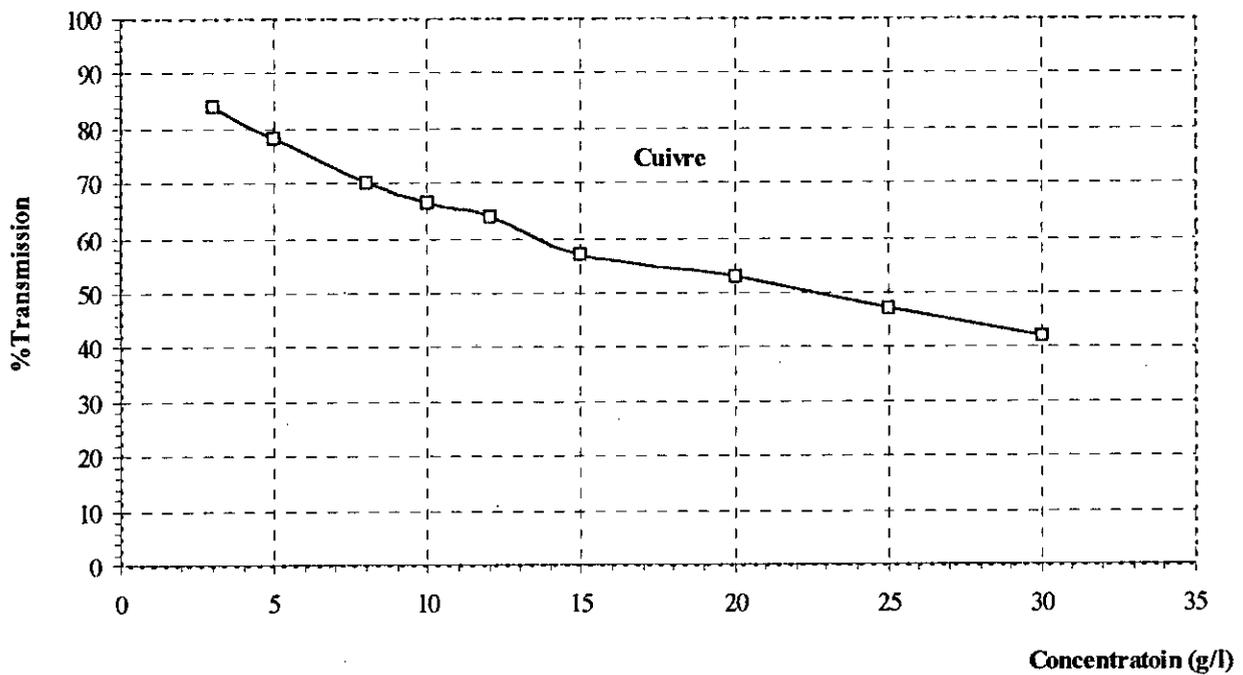
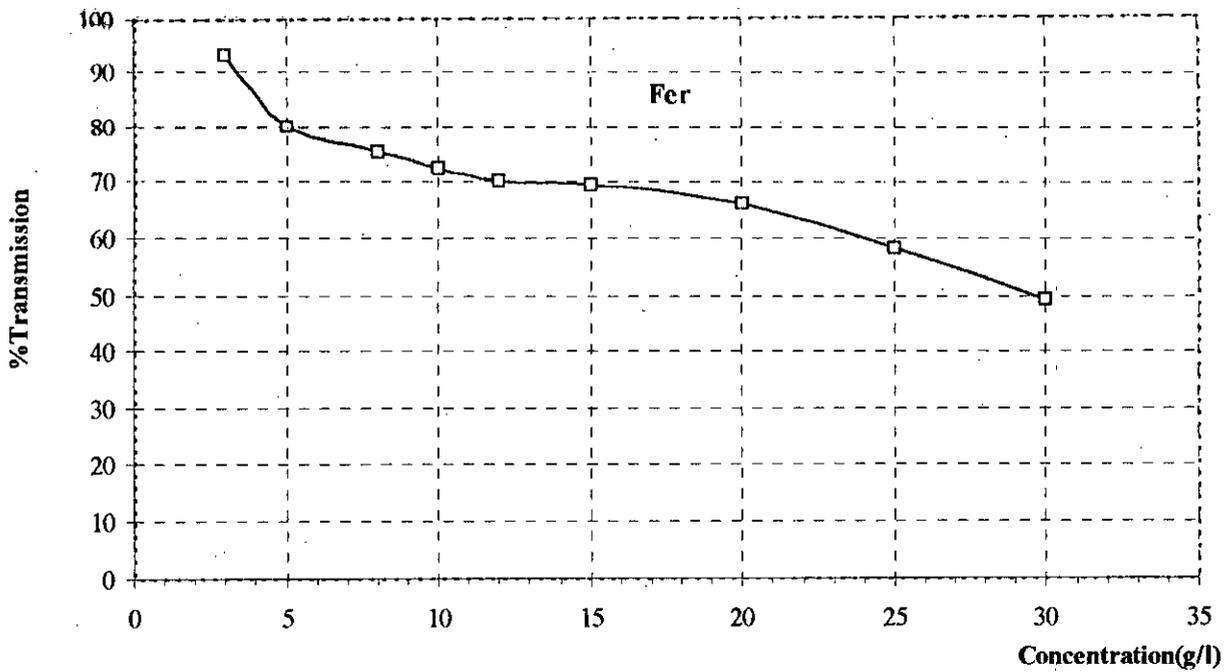


Figure -II-1- Courbe d'étalonnage des différent métaux.

### II-3-Mesure d'acidité :

L'acidité de surface est l'un des principaux critères de l'activité catalytique. Dans notre travail nous avons choisi une technique classique pour mesurer ce critère.

Cette technique consiste en l'imprégnation dans un solvant organique apolaire de poudre de catalyseur avec des bases. L'utilisation comme base d'un excès d'amine de basicité bien déterminée permet de neutraliser une partie ou la totalité de l'acidité de surface. Ainsi, en fonction de l'amine utilisé, il est possible de doser les acidités présentes.

#### A- Principe :

L'argile ayant un caractère acide réagit avec le n-butylamine. L'excès de base est dosé par l'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) en utilisant la méthode acido-basique.

#### B- Réactifs utilisés :

- $\text{HClO}_4$  (1N).
- 1 butylamine 0.1 N (dans le benzène).
- Butanol à 98.5%
- Rouge de méthyl .

#### C- Mode opératoire :

Dans un bêcher, on met 10 g du catalyseur, on y ajoute 5 ml de n-butylamine préparé dans du benzène, le tout est porté à une agitation pendant 24 heures, temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base et ce à température ambiante. Puis on transvase la solution dans un erlenmeyer de 200 ml, on y ajoute 5 ml de butanol et on titre à l'aide d'une burette par  $\text{HClO}_4$  (0.1 N) préparé dans du butanol.

#### E- Méthode de calcul :

l'acidité de nos catalyseur est déterminée par la relation suivante :

$$I_a = \frac{V_1 N_1 - N_2 V_2}{m}$$

ou

$I_a$  : indice d'acidité exprimé en  $\text{meqH}^+/\text{g}$ .

( ou milliéquivalent de n-butylamine par gramme de catalyseur ).

$N_1 V_1$ : sont respectivement la normalité et le volume de départ.

$N_2 V_2$ : sont respectivement la normalité et le volume de  $\text{HClO}_4$ .

m : Prise de catalyseur en gramme.

### III-3-1- Résultats :

Le dosage d'acidité des catalyseurs préparés nous a permis d'accéder aux résultats illustrés dans le tableau suivant (tableau-II-5) :

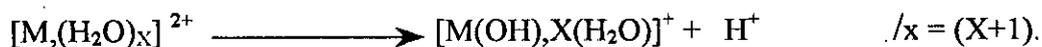
Catalyseurs	KBA	KBACu	KBAFe
I <sub>a</sub> [meqH <sup>+</sup> /g de catalyseur]	1.033	1.268	1.741

Tableau-II-5. L'indice d'acidité des différents catalyseurs.

#### Commentaire:

Nous constatons que ce sont les catalyseurs traités à l'acide et imprégnés par les métaux, qui donnent les plus grandes acidités. Ceci serait vraisemblablement dû au remplacement des ions monovalents (Na<sup>+</sup> et Ca<sup>++</sup>), initialement contenus dans le support, par des ions divalents (Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>).

Les cations ainsi insérés peuvent libérer par la suite des protons H<sup>+</sup> par le biais de la réaction suivante :



Pour le KBACu, l'acidité est légèrement supérieure à celle enregistrée pour le KBAFe, qui est probablement due au fait que le cations [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> est moins adsorbé que [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>2+</sup>.

## **Cracking catalytique des molécules sondes**

### **III-1- Introduction :**

Sachant qu'une fraction pétrolière contient des hydrocarbures des trois familles, paraffine(n, iso) naphènes et aromatiques, et en vue de comprendre et de savoir les types de réactions mises en jeu en cracking, et les activités des catalyseurs élaborés, nous avons choisi trois molécules modèles à étudier, représentatives de chaque famille (heptane, cyclohexane, toluène).

### **III-2- Dispositif expérimental :**

#### **III-2-1- Description de l'appareillage :**

L'appareil utilisé pour réaliser nos expériences- les réactions de crackage - est :

Un réacteur jumelé de type OL-105/02, existant au niveau du CERYDE.

Ce type de système sert à l'étude des processus catalytiques, homogène ou hétérogène.

Aussi, industriellement de nombreux procédés font appel à ce type de réacteur jumelé dont on peut citer les plus importants comme :

- La désulfuration catalytique de la benzine, du kérosène, des gas-oils.
- L'hydrocraquage catalytique.
- Préparation des différentes synthèses dans l'industrie chimique organique et pharmaceutique.

Le système réacteur jumelé permet l'exécution simultanée du même procédé technologique aux différents paramètres expérimentaux (température, pression de service, etc. ... ). Il comprend les mêmes unités qu'une installation à service, mais en dimension de laboratoire.

Il est constitué essentiellement d'une armoire de commande qui comprend les instruments de mesure et d'enregistrement de température et de quantité de gaz , et de part et d'autre se place les systèmes réacteurs (Figure-III-1-).

Les systèmes réacteurs ajustés symétriquement à droite et à gauche se composent de trois étages:

1. Sur l'étage inférieure, on trouve la pompe d'alimentation de liquide et le compresseur.
2. Sur l'étage du milieu sont placés les récipients d'alimentation de liquide, le rotatomètre, le compteur de gaz et le séparateur.

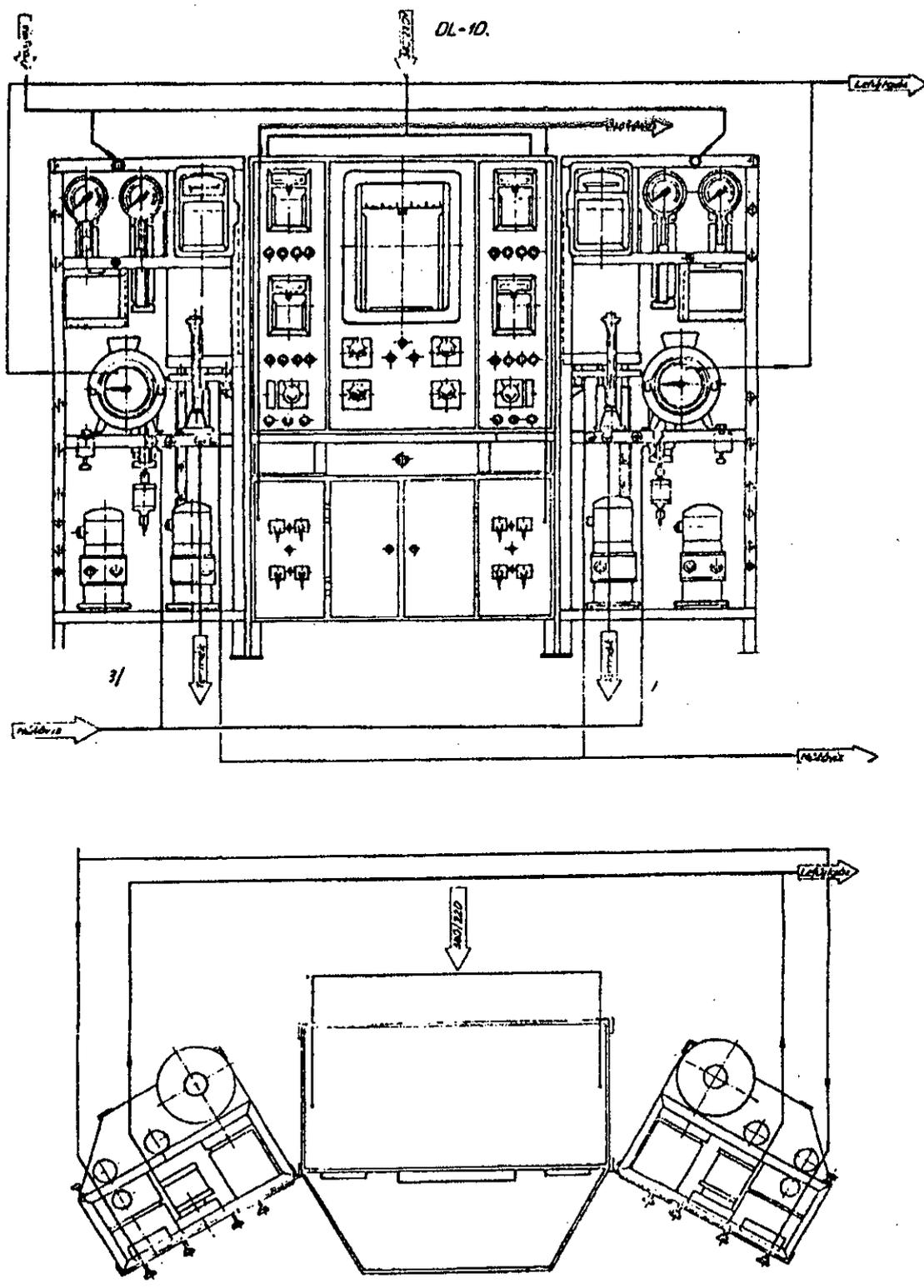


Figure -III-1- schéma descriptif du système réacteurs jumelés

3. Sur l'étage supérieur sont placés les manomètres et les enregistreurs de pression, au dos du montant, on trouve le réacteur, relié à sa sortie à un réfrigérant. Le réacteur est de type tubulaire et de volume de 250 cc, son chauffage est assuré par des résistances dont la puissance est de 1Kwat, enroulés aux extrémités inférieures et extérieures de telle manière que la température de la partie du milieu du réacteur soit uniforme. La température intérieure du réacteur est mesurée à l'aide d'un détecteur de température interne placé dans une gaine de protection de bas en haut, soudée dans le couvercle inférieur.

### **III-2-2-Mode opératoire :**

Les différentes opérations dans l'utilisation du réacteur jumelé sont les suivantes :

- 1- Démontez le réacteur de l'installation, le remplissez par le catalyseur et le support inerte, le refermez et le remettez en place.
- 2- Raccordez le réacteur au réfrigérant par le bas, par le haut au refoulement de la pompe.
- 3- Remplissez le récipient de la charge d'alimentation.
- 4- Réglez la pompe à un débit (afin d'obtenir une VVH bien déterminée).
- 5- Mettez en service les régulateurs de température.
- 6- Une fois la température de cracking est atteinte et stabilisée, on fait passer un gaz inerte à travers le réacteur.
- 7- Mettez la pompe en marche.
- 8- Dès que le temps de la réaction est écoulé, arrêtez la pompe et les régulateurs de température.
- 9- Arrêtez le réfrigérant quelques minutes après.
- 10- Notez le volume du liquide recueilli.
- 11- Attendez que le réacteur refroidisse, le videz et recueillez le catalyseur utilisé afin de déduire la masse du coke.

### **III-2-3- Remplissage du réacteur :**

Le catalyseur est mélangé avec un support inerte, il s'agit de billes de verres, afin d'assurer un bon transfert de matière et de chaleur dans le réacteur.

L'ensemble est soigneusement placé au milieu du réacteur (figure-III-2-).

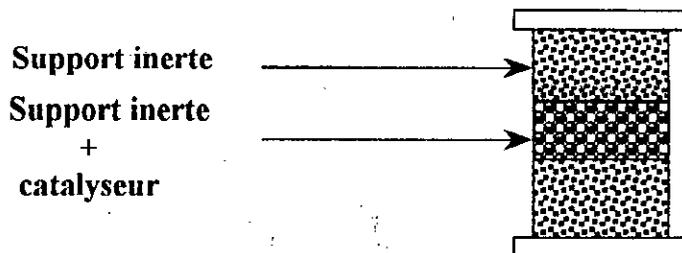


Figure -III-2- Remplissage du réacteur

### III-2-4-Conditions opératoires :

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

- Températures de réactions 500°C.
- Vitesse spatiale  $V.V.H = 1h^{-1}$ .
- Volume du lit catalytique = 30 cc.

### III-3-Cracking des molécules sondes :

Dans but de voir l'effet des catalyseurs préparés sur la transformation (cracking) des hydrocarbures, nous avons opté pour trois molécules sondes représentatives de ses trois familles, ce sont :

- Heptane,
- Cyclohexane,
- Toluène.

Les propriétés physiques des molécules sondes sont présentés dans le tableau -III-1- ci-dessous: :

Hydrocarbures	M(g)	Teb(°C)	d	n	Pureté %
Heptane	100.21	98.5	0.684	1.388	98
Cyclohexane	84.16	80.5	0.779	1.4250	98.5
Toluène	92.11	110.6	0.867	1.4954	98

Tableau -III-1. Propriétés physiques des molécules sondes.

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

La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) nous donne directement la composition massique des produits n'ayant pas réagi, ainsi Le taux de conversion se déduit directement par la relation suivante :

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

$C_I$  : pourcentage massique initial de l'hydrocarbure introduit.

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

### III-3-1- Cracking catalytique de l'heptane :

Une charge de 20cc d'heptane, de pureté 98% et de densité 0.6840 est craquée dans l'installation décrite précédemment aux conditions opératoires retenues ( $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $VVH = 1h$ ), en utilisant les différents catalyseurs élaborés. Les résultats des tests de cracking sont rapportés dans le tableau -III-2- suivant :

Catalyseurs	$R_L$	$R_C$	$R_G + \text{pertes}$	$n^{20}$	$d_L$	%final	%conversion
KBA	82.17	0.535	18.365	1.38732	0.6797	61.76	38.24
KBAFe	78.006	0.271	21.723	1.38263	0.6813	58.33	41.67
KBACu	78.33	0.873	20.797	1.38971	0.6782	56.84	43.16

Tableau-III-2. Résultats du cracking de l'heptane.

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

$R_C$ : rendement massique en coke.

$R_G$ : rendement en gaz.

$d_L$ : densité de la recette liquide.

#### ➤ Composition et nature chimique du produit :

La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif, au produit du craquage de l'heptane sont données dans le tableau -III-3- suivant:

Catalyseurs	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	O	P
KBA	10.7	27.5	61.8	31.3	68.7
KBACu	13.2	26.6	60.2	42.3	57.7
KBAFe	11.9	29.8	58.3	40.5	59.5

Tableau-III-3. Composition et nature chimique du produit.

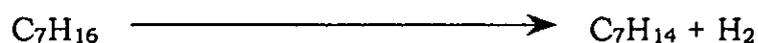
**Commentaires :**

D'après les résultats, nous remarquons que du point de vue conversion, les catalyseurs KBACu et KBAFe sont les meilleurs et sont aussi les plus sélectifs (% oléfines élevés) par rapport au catalyseur KBA, malgré que le taux de conversion pour tous les catalyseurs est relativement faible (inférieur à 50 %).

D'autre part, on note un meilleur rendement en liquide pour le catalyseur KBA, cependant ce dernier donne le pourcentage le plus faible en gaz.

Le rendement en coke est presque du même ordre de grandeur pour tous les catalyseurs, néanmoins le catalyseur KBACu présente le rendement le plus élevé.

Le craquage de l'heptane donne des C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> et surtout du C<sub>7</sub> de nature oléfinique et redonne toujours le n-heptane, ce qui nous suggère le mécanisme suivant :



**III-3-2-Cracking du cyclohexane :**

Une charge de 20cc de cyclohexane, de pureté de 98.5% et de densité 0.779 est craqué dans l'installation décrite précédemment dans les mêmes conditions opératoires que l'heptane en utilisant les différents catalyseurs.

Les résultats des tests de cracking sont résumés dans le tableau- III- 4- suivant :

Catalyseurs	R <sub>L</sub>	R <sub>C</sub>	R <sub>C</sub> + pertes	d	n <sup>20</sup>	%final	%de conversion
KBA	67.32	0.221	32.459	0.7239	1.40440	43	57
KBAFe	73.40	0.97	25.63	0.7191	1.40093	45.66	54.3
KBACu	71.98	1.03	26.99	0.7114	1.40160	39.87	60.3

Tableau-III-4. Résultats du cracking de cyclohexane.

➤ **Composition et nature chimique du produit :**

La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif, au produit du craquage du cyclohexane sont données dans le tableau -III-5- suivant:

Catalyseurs	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	P	O	N	A
KBA	—	100	—	—	37.1	62.9
KBACu	6.3	93.6	—	5.4	29.7	64.8
KBAFe	—	100	—	—	39.4	60.6

Tableau-III-5. Composition et nature chimique du produit.

**Commentaires :**

Le calcul du taux de conversion nous montre que le taux le plus élevé est enregistré pour le catalyseur KBACu suivi du KBA, ces même catalyseurs produisent la plus grande quantité de gaz. D'autre part, on note le meilleur rendement en liquide pour le KBAFe.

Concernant le rendement en coke, il est du même ordre de grandeur pour tous les catalyseurs.

En consultant le tableau-III-5-, nous constatons que le cracking du cyclohexane fournit des C<sub>6</sub> à tendance aromatiques en grande proportion, et des C<sub>6</sub> à tendance naphténes de proportion non négligeables, dont il s'agit surtout de cyclohexane non craqué pour tous les catalyseurs, malgré qu'on enregistre l'existence de traces d'oléfines pour le catalyseur KBACu, qui s'explique par l'ouverture du cycle naphténe. Et on note que ce même catalyseur, KBACu qui donne le pourcentage le plus élevé en produits aromatiques.

Ces résultats peuvent nous suggérer la réaction suivante :



**III-3-3-Cracking du toluène :**

Une charge de 20cc de toluène, de pureté de 98.% et de densité 0.8670 est craqué dans l'installation décrite précédemment et dans les même conditions opératoires en utilisant les différents catalyseurs.

Les résultats des tests de cracking sont résumés dans le tableau -III-6- :

Catalyseurs	R <sub>L</sub>	R <sub>C</sub>	R <sub>C</sub> + perte	d <sup>20</sup>	n <sup>20</sup>	%final.	% de conversion
KBA	72.16	0.64	27.2	0.8309	1.49443	61.33	39.7
KBAFe	73.38	0.823	29.797	0.8312	1.49372	54.83	45.2
KBACu	75.04	1.67	23.29	0.8203	1.49635	51.16	48.9

Tableau-III-6. Résultats de cracking du toluène.

➤ **Composition et nature chimique du produit :**

La composition en nombre de carbone ainsi que la nature chimique en fonction du pourcentage massique relatif du produit sont données dans le tableau -III-7:

Catalyseurs	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	P	O	N	A
KBA	46.8	53.2	—	5.5	—	94.5
KBACu	53.2	46.8	—	7.2	—	92.8
KBAFe	51.6	49.4	—	8.8	—	91.2

Tableau-III-7. Composition et nature chimique du produit.

**Commentaires :**

Du point de vue conversion, nous constatons que les catalyseurs imprégnés au cuivre et au fer sont les plus actifs dans la transformation du toluène, néanmoins cette conversion n'est pas importante puisque elle ne dépasse pas les 50 %.

Le catalyseur KBACu présente un faible rendement en gaz et un meilleur rendement en liquide, aussi le rendement en coke le plus élevé est observé pour ce même catalyseur.

Le KBAFe produit autant de liquide que le KBACu avec un rendement en coke réduit de la moitié (1.67% de coke pour le KBACu contre 0.823 pour le KBAFe).

Le craquage du toluène donne des proportions de C<sub>6</sub> de nature aromatique, il s'agit surtout du benzène, et redonne toujours de C<sub>7</sub> en proportion non négligeable.

L'ensemble des catalyseurs donnent des produits majoritaires de nature aromatique malgré l'existence de quantité très faible de produits de nature naphénique, dont le catalyseur KBACu présente le plus grand pourcentage, ce qui nous laisse supposer qu'il est le catalyseur le plus sélectif pour le craquage du toluène.

**Conclusion :**

Les résultats obtenus par les tests de cracking effectués avec les différents catalyseurs préparés, sur les molécules sondes, ont pu montrer l'effet de ces derniers sur chaque famille d'hydrocarbures, et mettre ainsi en évidence les performances de chacun d'eux.

- En tenant compte du taux de conversion, nous constatons que les catalyseurs imprégnés au métaux présentent les taux les plus élevés pour la transformation des naphènes et d'aromatiques, contrairement au KBA qui présente les taux de conversion les plus faibles pour toutes les charge quelque soit leur nature.
- Concernant le % en oléfine, nous constatons que le catalyseur KBACu est le seul catalyseur qui fournit des oléfines pour toutes les charges, et en plus grand proportion par rapport aux deux autres catalyseurs le KBA et le KBAFe.
- Le comportement des catalyseurs change avec la nature de la charge craquée, le KBAFe et le KBACu transforment mieux les naphènes et les aromatiques que les paraffines, contrairement au KBA qui craque mieux les paraffines que les aromatiques et les naphènes, ce qui rend le choix du meilleur catalyseur difficile. Cela nous conduit aux tests des trois catalyseurs dans la réaction du cracking catalytique du gas-oil.

## Cracking catalytique du gas-oil

### IV- Introduction :

Après avoir procédé au craquage des molécules sondes et tenant compte du comportement de chaque catalyseur préparé, vis à vis des différentes familles d'hydrocarbures, il nous a paru important de généraliser les résultats obtenus à des charges pétrolières réelles pouvant par suite du craquage, donner lieu à des coupes légères du type essence.

Nous allons utiliser une charge de gas-oil issue de la distillation d'un brut de Hassi Messaoud. Les résultats obtenus à partir du craquage du gas-oil nous permettront la sélection du catalyseur donnant les meilleures performances. Ce dernier sera utilisé par la suite au craquage d'autres charges .

### IV-1- Caractéristiques du gas-oil :

Le gas-oil se présente généralement comme un produit jaune clair, légèrement visqueux et distillant entre 190°C et 300°C ( les normes d'analyse donnent les caractéristiques de cette charge pétrolière) . Utilisé par excellence comme combustible dans les moteurs Diesel rapides, le gas-oil est soumis à des contraintes de fabrication qui lui sont spécifiques.

#### A- Détermination des propriétés du gas-oil utilisé.

Nous avons déterminé les propriétés physiques du gas-oil , conformément aux normes d'analyse. Les résultats sont donnés dans le tableau -IV-1 suivant :

Propriétés physiques	Normes d'analyses
Densité : $d_{28} = 0.8200$ . $d_{15} = 0.8287$ (densité électrique).	NF T 66-007
Point d'aniline : n.d. pA = 63°C.	NF M 07-021
Point d'éclaire : 68.5°C.	NF M 07-011
Indice de réfraction : $n^{20} = 1.46192$ .	ASTM 1218
Point d'écoulement : -14°C.	NF M 60-105

Tableau IV-1 . Détermination des propriétés physiques du gas-oil.

Ce gas-oil présente les caractéristiques moyennes d'un gas-oil, pour connaître sa composition , il faut la déterminer par différentes méthodes.

On applique les méthodes suivantes, la méthode n.d.pA qui se base sur les propriétés physiques déterminés au par avant. Ainsi que l'analyse du gas-oil par chromatographie en phase gazeuse en utilisant la méthode des indices de KOVATZ. Ces méthodes donnent la composition chimique globale des trois familles d'hydrocarbures : aromatiques, naphènes et paraffines, Les résultats trouvés sont présentés dans le tableau -IV-2 suivant :

	%C <sub>A</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>P</sub>
<b>Méthode n.d.pA</b>	15.55	29.29	55.16
<b>Méthode C.P.G.</b>	21.2	15.3	63.4

Tableau IV-2. Comparaison des méthodes de détermination de la composition chimique du gas-oil.

Les résultats donnés par les deux méthodes d'analyse sont assez différents, ce qui nous conduit à dire que la méthode n.d.pA ne peut pas distinguer entre un naphène très substitué et une chaîne paraffinique, mais les deux méthodes confirment la nature paraffinique de la charge, ce qui s'accorde avec le point d'aniline élevé enregistré.

Nous avons ensuite réalisé la distillation A.S.T.M , Les résultats de distillation A.S.T.M du gas-oil sont exposés dans le tableau -IV-3 suivant :

% volumique	PI	5	10	20	30	40	50	60	70
<b>Température (°C)</b>	165	202	216	228	248	262	277	292	311
<b>% Volumique</b>	80	90	95	PF	Résidu				
<b>Température (°C)</b>	332	361	381	386	2ml				

Tableau-IV-3. Distillation A.S.T.M du gas-oil.

De l'étude de cette distillation, nous voyons que le point 220°C : limite supérieur des Essences , correspond à un rendement potentiel en essence d'environ 11.5 %. L'un des buts du craquage est justement d'augmenter le rendement en essence.

#### IV-2- Cracking catalytique du gas-oil :

##### IV-2-1-Tests catalytiques du gas-oil :

Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'installation décrite au chapitre précédent (cf. chapitre : craquage des molécules sondes). Les conditions opératoires retenues sont celles données par les études précédentes réalisées au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles) , le volume de la charge introduite est là aussi de 20 cc. La durée du craquage est de 30 minutes.

La fraction liquide récupérée a été analysée dans un premier temps par la méthode n.d.p.A. Les résultats des tests de craquage sur les trois catalyseurs retenus , sont rapportés dans le tableau -IV-4. ci-dessous :

Catalyseurs	R <sub>L</sub>	R <sub>C</sub>	R <sub>G</sub> + Perte	n <sup>20</sup>	d <sup>15</sup>	PA(°C)	%C <sub>A</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>P</sub>
KBA	80.16	2.073	17.767	1.47356	0.8278	65	26.5	11.0	63.5
KBAFe	82.56	1.340	16.10	1.45346	0.7986	59	22.2	19.2	58.6
KBACu	84.13	2.170	13.70	1.44846	0.7918	57	20.8	22.2	57.0

Tableau IV-4. Résultats de cracking du gas-oil.

La conversion sera calculée en considérant tous les hydrocarbures qui éluent avant le C<sub>12</sub>. nous avons pris ce dernier par le point final théorique des essences.

- La conversion peut être calculée comme suit :

$$\text{Conversion ( \% poids )} = \text{rendement en essence / charge} + \% \text{ gaz.}$$

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

- Le rendement en essence est calculé en sommant les aires relatives aux corps sortant avant le nC<sub>12</sub>. En toute rigueur , le point final des essences se situant autour de 220°C , il faut tenir compte des hydrocarbures à 13 atomes de carbone pour les aromatiques et 14 atomes de carbone pour les paraffines.

Après analyse des recettes liquides par chromatographie, nous avons déterminé la composition chimique des essences légères (constituants éluants avant 200°C ) ainsi que les conversion. La complexité des pics obtenus nous a amené à ne tenir compte que des C<sub>12</sub> .Les résultats sont regroupés dans le tableau -IV-5 suivant :

Catalyseurs	%C <sub>5</sub>	%C <sub>6</sub>	%C <sub>7</sub>	%C <sub>8</sub>	%C <sub>9</sub>	%C <sub>10</sub>	%C <sub>11</sub>	%C <sub>12</sub>	%P	%N	%O	%A	%Conv
KBA	9.5	7.1	10.4	14.1	12.3	26.5	4.2	15.8	40.1	11.2	15.6	33.1	68.3
KBFe	7.8	6.6	9.4	11.4	14.3	23.4	9.5	17.4	39.1	15.8	15.6	29.4	71.2
KBACu	5.2	7.7	12.2	9.7	14.8	31.7	13.2	5.4	36.7	7.9	17.2	38.1	65.7

Tableau- IV-5. Composition des différentes essences issues du craquage du gas-oil .

**Commentaire :**

La charge de gas-oil de nature paraffinique a donné par craquage catalytique des taux de conversion élevés (quantité de charge initiale transformée), ce qui n'était pas le cas avec les molécules sondes, ceci serait dû probablement à la complexité du mélange que constitue le gas-oil et donc aux grandes possibilités réactionnelles qu'offre ce dernier.

Du point de vue rendement, on remarque que le catalyseur KBACu produit le rendement le plus élevé du liquide (Figure-IV-2-) et le pourcentage le plus élevé en aromatiques et en oléfines (Figure-IV-3-), par contre le taux de conversion le plus élevé est enregistré pour le catalyseur KBAFe (Figure-IV-1-).

**IV-2-2-Cracking du gas-oil sur le support inerte :**

On réalise un test de cracking du gas-oil sur le support inerte dans le but de mesurer l'apport éventuel du métal composant le réacteur ainsi l'apport éventuel du support inerte. Ce test est réalisé dans les mêmes conditions opératoires retenues au par avant : température de cracking 500°C, le volume de la charge introduite est de 20cc, la durée de craquage est de 30mn.

Les résultats de ce test sont exposés dans le tableau IV-6- :

	<b>R<sub>L</sub></b>	<b>R<sub>C</sub></b>	<b>R<sub>G</sub> + Perte</b>	<b>n<sup>20</sup></b>	<b>d<sup>20</sup></b>	<b>PA(°C)</b>
<b>Produit de cracking sur support inerte</b>	85.62	1.03	13.35	1.46583	0.8277	62

Tableau-IV-6. Résultats du cracking du gas-oil sur support inerte.

**Commentaire :**

On constate une modification des caractéristiques du gas-oil après réaction, on remarque une augmentation de l'indice de réfraction et une diminution de la densité. De cela, on peut supposer l'existence de transformation chimiques.

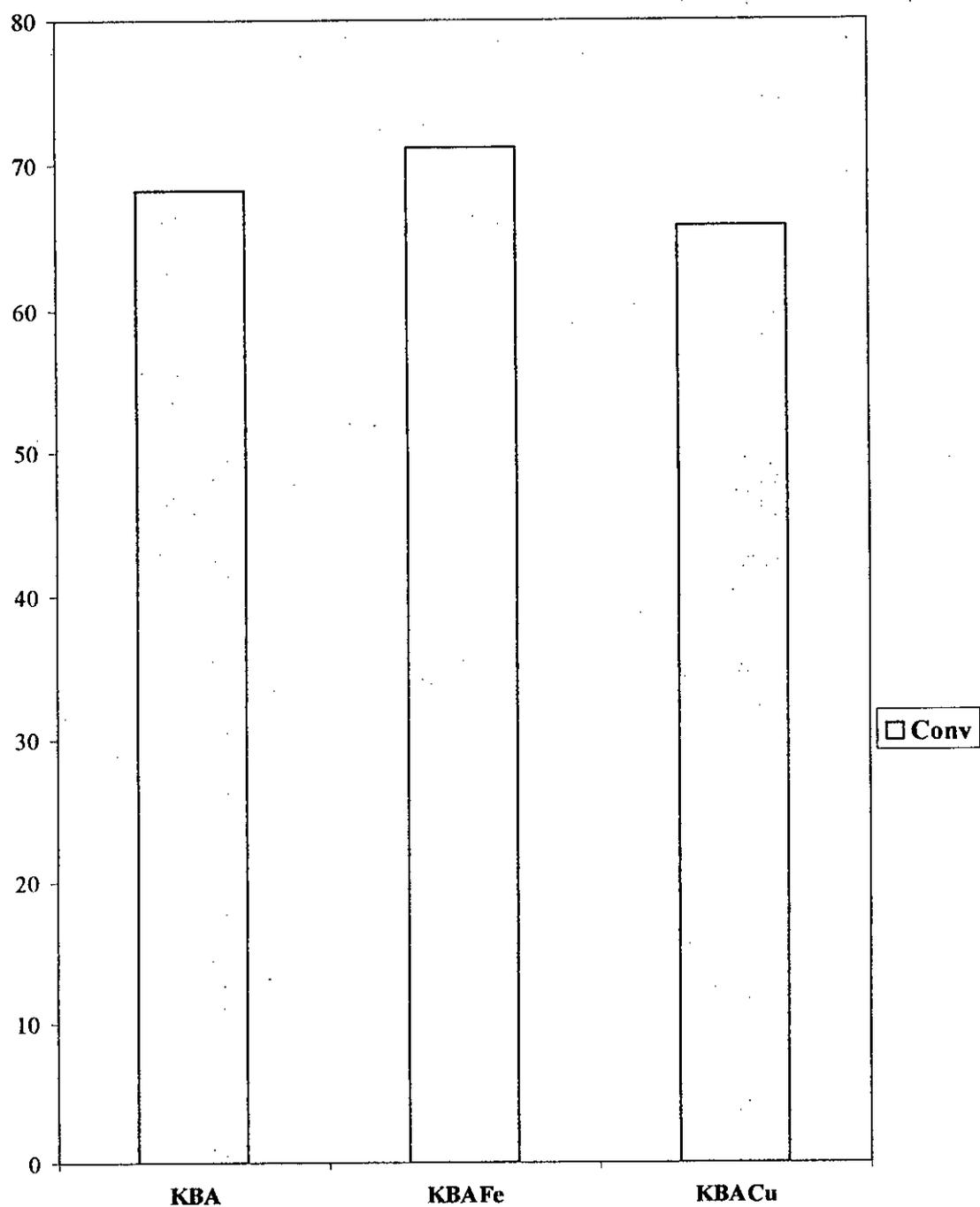


Figure-IV-1-Conversion des différents catalyseurs

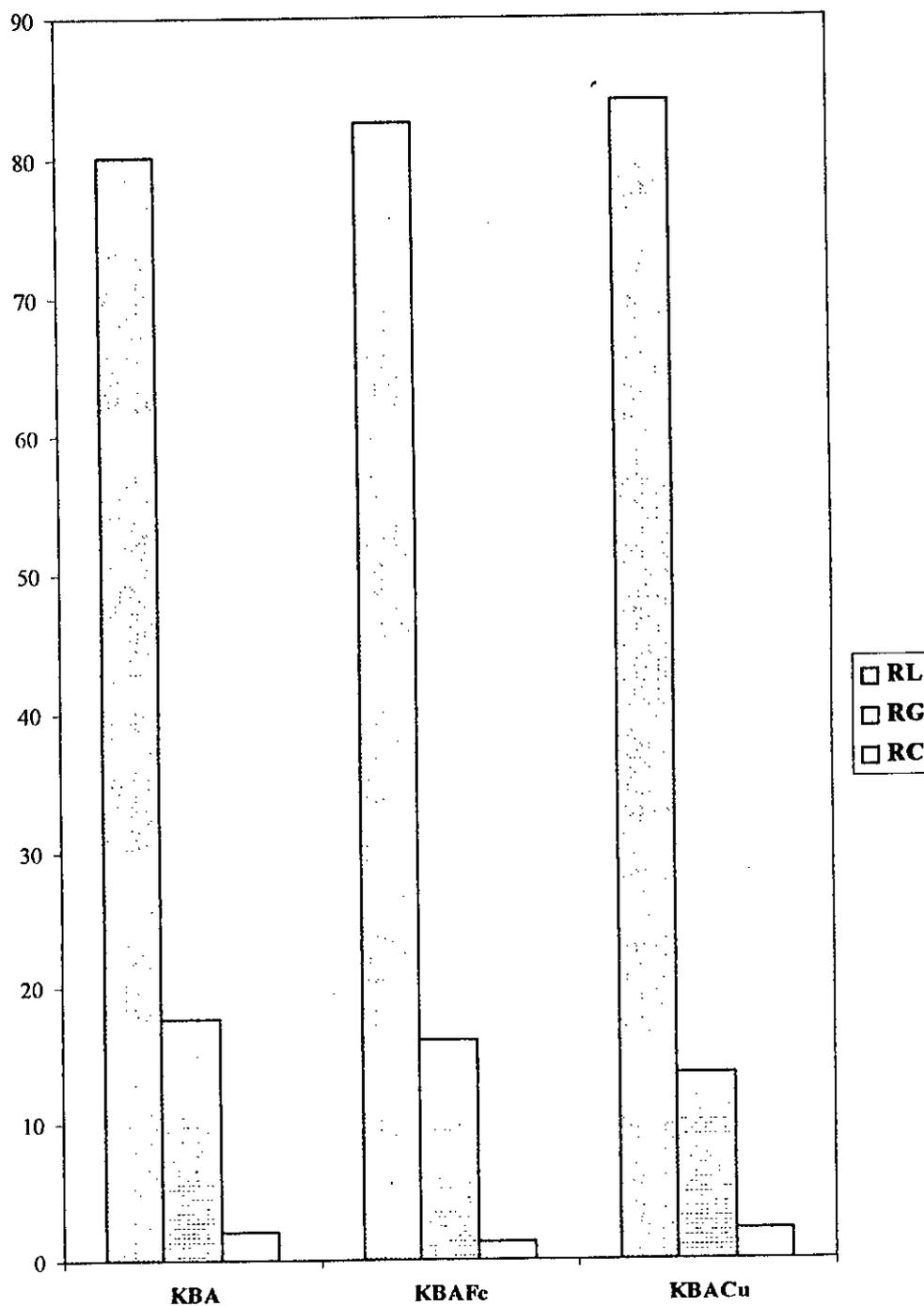


Figure-IV-2- Présentation des différents rendements

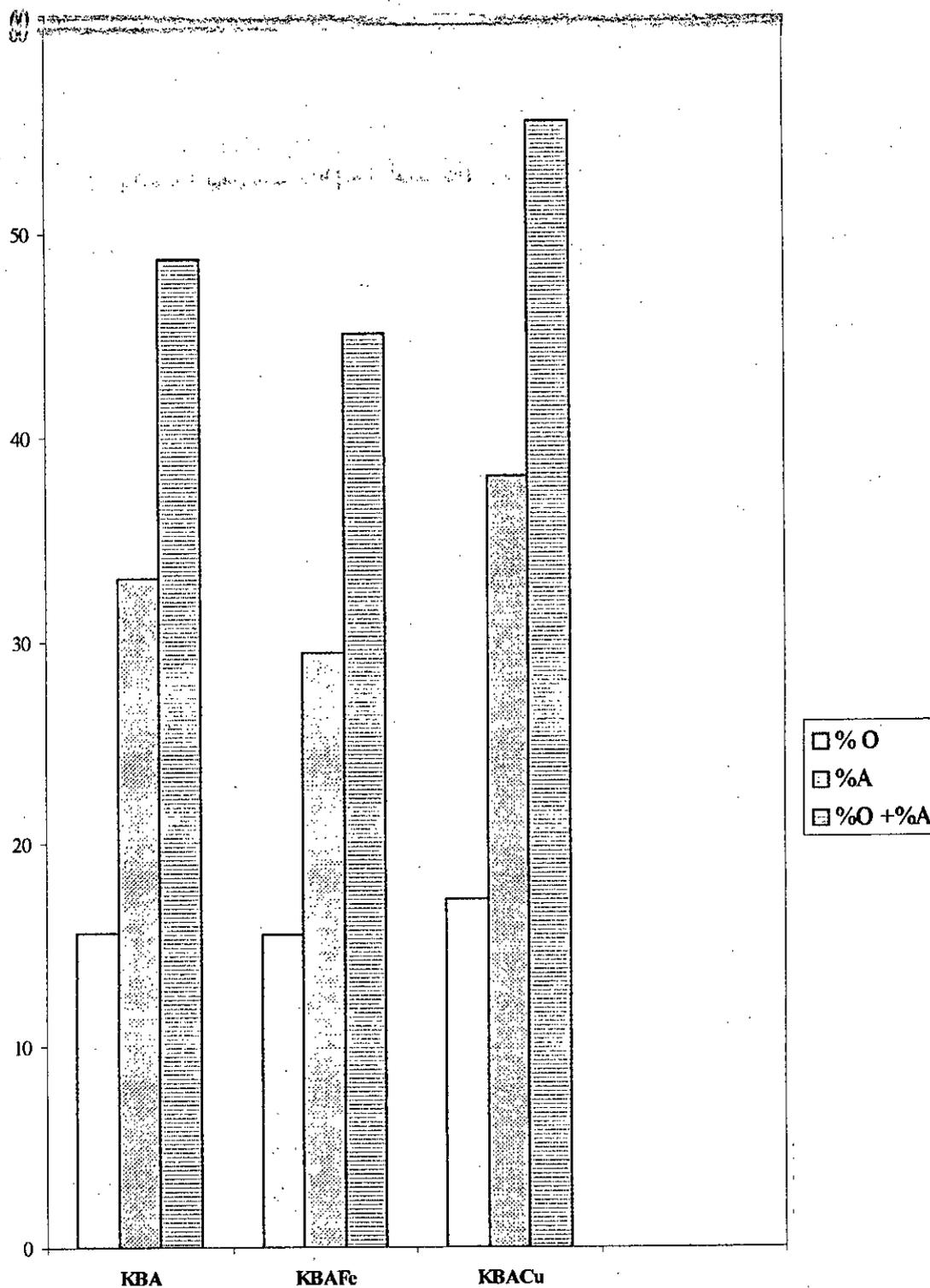


Figure-IV-3-Pourcentage en aromatiques et en oléfines

### IV-3- Evaluation des performances du produit obtenu par craquage par l'étude des courbes de Distillation A.S.T.M. :

Compte tenu la difficulté d'effectuer les opérations de distillation A.S.T.M. des produits de craquage (quantité insuffisante ), nous avons été amenés à utiliser une autre méthode de détermination de la répartition des limites d'ébullition des fractions pétroliers par chromatographie en phase gazeuse. Cette approche nous permet de pallier à l'insuffisance de produits qui ne nous permet pas d'utiliser la méthode de distillation conventionnelle.

Ainsi connaissant la température d'ébullition des produits identifiés, nous avons pu tracer les courbes de distillation A.S.T.M. des essences issues du cracking du gas-oil (Figure -IV-4-).

Avec l'hypothèse de l'additivité de la température "d'ébullition" :

$$T_{eb} = \frac{\sum T_i X_i}{\sum X_i}$$

$$\% \text{ volume} = (\sum v_i) \text{ cumulés.}$$

#### Commentaire :

Le tracé des courbes A.S.T.M a montré que le cracking du gas-oil en présence des différents catalyseurs élaborés a permis d'obtenir un produit plus léger que la charge introduite. En effet, comme le montre la figure-IV-4-, il n'y a pas de produit dont la température final soit supérieur à celle existant dans la charge initiale.

Cette figure montre aussi le gain d'essence pour chaque catalyseur. La quantité d'essence obtenue après craquage ramenée dans les mêmes conditions que celle existant potentiellement dans le gas-oil (11.5% ), est pour le KBA de (76,6% ), ( 80.8%) pour le KBAFe et de (80.6% ) pour le KBACu, donc un gain d'environ de plus de 65% supérieure à celle existant dans le gas-oil.

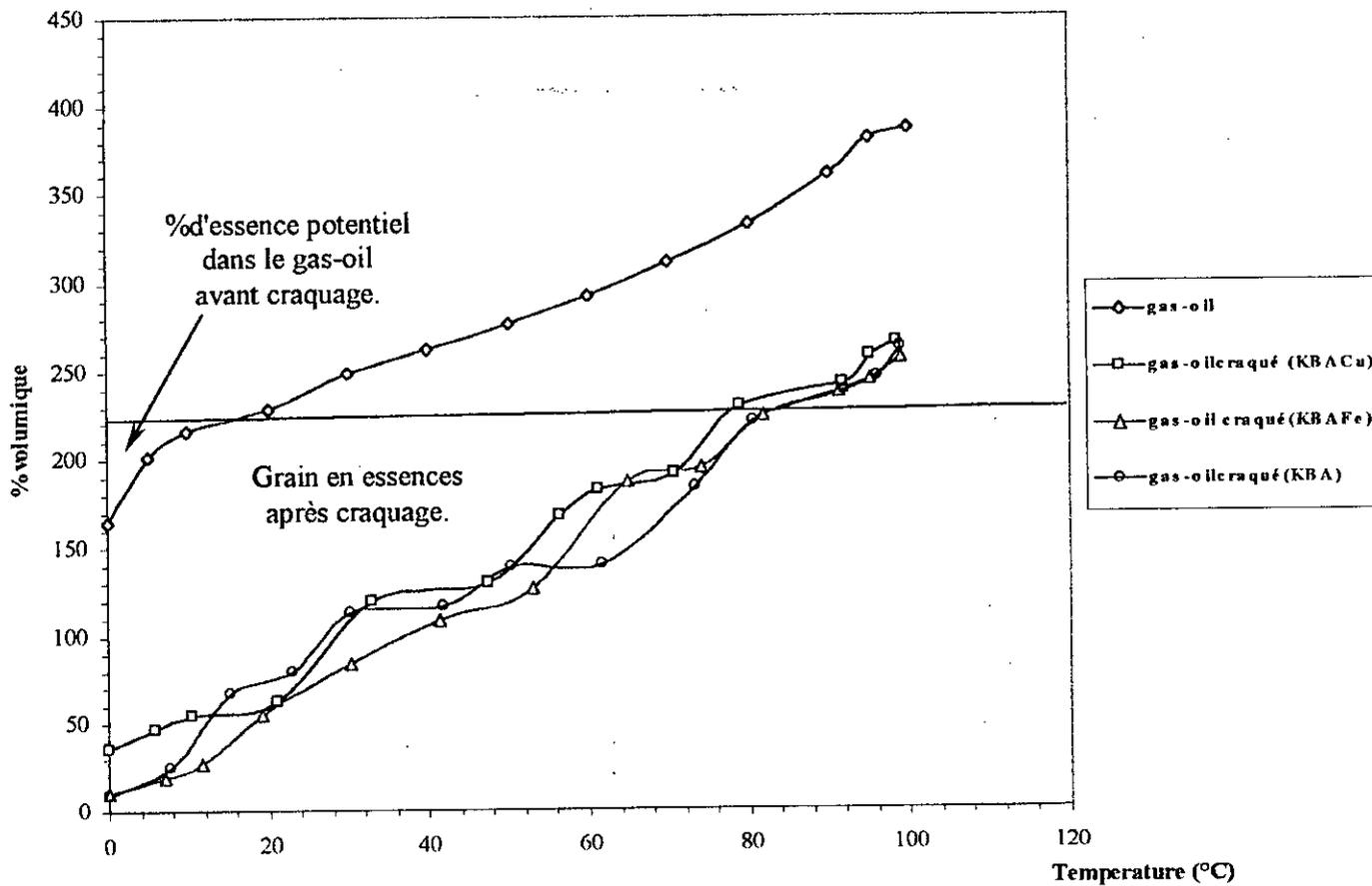


Figure -IV-4- Courbe de distillation du gas-oil et des essences issues du craquage du gas-oil.

#### IV-4- Calcul du nombre d'octane :

Dans le but d'évaluer qualitativement les essences, il nous a paru intéressant de mesurer l'indice d'octane. Les performances des essences dépendent avant tout de sa composition, de sa stabilité chimique et du pouvoir indétonant [18].

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

La littérature cite des méthodes empiriques donnant une valeur approximative de l'indice d'octane. La majorité des travaux portent sur un essai de corrélation entre l'indice d'octane et la composition chimique du produit obtenu par analyse chromatographique. Son calcul est effectué en considérant les indices individuels ( $NO_i$ ) des constituants éluants avant le n-12.

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

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

Avec:

$V_i$  : % en volume du constituants i,  $V_i = X_i / d_i$

$X_i$  : % en masse du constituants i.

$d_i$  : % densité du constituant i.

Les tableaux IV-7-, IV-8-, IV-9- montrent les différentes étapes suivies pour la détermination des indices d'octane.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Catalyseurs utilisés	KBA	KBAFe	KBACu
Indices d'octane	90.7	92.50	92.74

Tableau IV- 10. Les indices d'octane obtenus avec les différents catalyseurs.

#### Commentaire :

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

**VI- 5-Récapitulation :**

Afin de choisir le meilleur catalyseur qui sera utiliser dans le craquage des prochaines charges, nous avons choix quatre critères sur lesquels nous nous baserons qui sont :

1. L'indice d'octane.
2. Le taux de conversion.
3. La surface spécifique.
4. Indice d'acidité.

La synthèse de nos choix est faite sur base du classement suivant :

Catalyseurs	NO		Taux de conversion		Surface spécifique		Taux d'impregnation		Indice d'acidité		$\Sigma$	Classement final
<b>KBA</b>	90.70	3	68.3	2	36.18	3	0	3	1.033	3	15	<b>3</b>
<b>KBAFe</b>	92.50	2	71.2	1	39.65	2	42	2	1.268	2	9	<b>2</b>
<b>KBACu</b>	<b>92.74</b>	<b>1</b>	65.7	3	<b>43.24</b>	<b>1</b>	<b>60</b>	<b>1</b>	<b>1.741</b>	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>1</b>

Ce classement purement hypothétique et donné simplement à titre indicatif ,est basé sur le fait que toutes les propriétés et performances ont le même poids dans la détermination du classement.

**Conclusion :**

D'après les résultats du tableau ci-dessus, on remarque que le catalyseur KBACu est en tête du classent; par conséquent, on peut considérer ce dernier comme le catalyseur le plus performant qu'on a élaboré pour le craquage du gas-oil .

## **Cracking catalytique du mélange bitume- toluène**

### **V- Introduction :**

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au cracking d'un mélange que nous avons préparé, il s'agit d'un mélange bitume- toluène, dans la proportion d'environ 0.03% en masse de bitume. C'est la proportion maximum qui peut permettre de solubiliser le bitume. (environ 10 grammes de bitume dans 400 millilitres de toluène). Le but du cracking du bitume étant d'évaluer la proportion d'essence possible et ceci en vue de le valoriser.

### **V-1- Aperçu sur Les bitumes :**

Les bitumes sont les fractions les plus lourdes du pétrole que l'on obtient soit par distillation sous vide très poussé, soit encore par désphaltages au propane d'un résidu sous vide.

Les bitumes sont surtout utilisées pour les travaux publics et le bâtiment : revêtement des routes, étanchéité, imperméabilisation et isolation. Leur densité varie de 1 à 1.1 Les bitumes sont classés en fonction de leur pénétrabilité et de leur point de ramollissement, ce que nous décrivons ci-dessous.

### **V-1-2- Méthode de caractérisation des bitumes :**

Les bitumes sont de couleur noire, solides ou semi-solides à la température ambiante et entièrement solubles dans le sulfure de carbone.

On les caractérise par des nombre qui représente soit :

1. Les limites de la pénétration à 25°C ( 100g, 5s), lorsqu'il s'agit des bitumes purs de distillation directe.
2. Les limites de viscosité à 25°C, dans le cas de mélanges de bitumes avec du pétrole. Ces mélanges sont appelés bitumes fluxés ou cat backs.
3. Le point de ramollissement moyen (R,B) et la pénétration moyenne dans le cas de bitumes oxydés à usage industriel.

Le premier nombre R, indique le point de ramollissement et le second point B, la pénétration à 25°C (100g, 5s) (tableau -V-).

CARACTÉRISTIQUES	Méthode normalisée de référence	CLASSES				
		0-1	10-15	150-250	400-600	800-1 400
Pseudo-viscosité mesurée au viscosimètre — d'orifice 4 mm, à 25 °C. — d'orifice 10 mm, à 25 °C. — d'orifice 10 mm, à 40 °C.	NF T 66-005	< 30	10 à 15	150 à 250	400 à 600	60 à 200
Densité relative à 25 °C (au pycnomètre)	NF T 66-007 (*)	0.90 à 1.02	0.90 à 1.02	0.92 à 1.04	0.92 à 1.04	0.92 à 1.04
Distillation (fractionnée (résultats exprimés en pourcentage du volume initial)	NF T 66-003					
Fraction distillant au-dessous de 190 °C 225 °C 315 °C 360 °C		< 9 10 à 27 30 à 45 < 47	— < 11 16 à 28 < 32	— < 3 6 à 15 < 20	— < 2 5 à 12 < 15	— < 2 3 à 11 < 13
Pénétrabilité à 25 °C, 100 g, 5 s du résidu à 360 °C de la distillation	1/10 mm NF T 66-004	80 à 250	80 à 250	80 à 200	80 à 200	80 à 200
Point d'éclair (vase clos)	°C NF T 66-009	A : 21 << 55 °C B : ≥ 55 °C	A : 21 << 55 °C B : ≥ 55 °C	≥ 55	≥ 55	≥ 55

(\*) Pour les produits les plus fluides, on pourra utiliser la norme NF T 60-101 - Détermination de la masse volumique des produits du pétrole - Méthode de l'aréomètre. En cas de contestation, seule la norme NF T 66-007 devra être utilisée.

Tableau-V-1. Bitumes fluidifiés par un diluant pétrolier

V-1-3- Méthodes de fabrication des bitumes de base :

Les bitumes de base servent, soit comme bitumes purs, soit à la fabrication des cut backs ( bitumes fluxés, mélange de bitumes 80/100 avec du pétrole lampant ), peuvent être souvent de simple résidus de distillation de pétrole brut.

En poussant la distillation sous vide du résidu atmosphérique jusqu'à l'obtention d'un résidu court ayant comme pénétration celle du bitume pur, le plus fluide soit 180-220.

Il sera ensuite facile de préparer les autres bitumes plus durs par addition de brai de désphalage, dont le point de ramollissement (R et B) est de l'ordre de 60° C et la pénétration comprise entre 10 et 20. La proportion de brai ajoutée sera d'autant plus élevée qu'on désire obtenir un bitume plus dur. La suite des opérations effectuées pour la préparation des bitumes est résumée par le schéma (schéma -V-)[19].

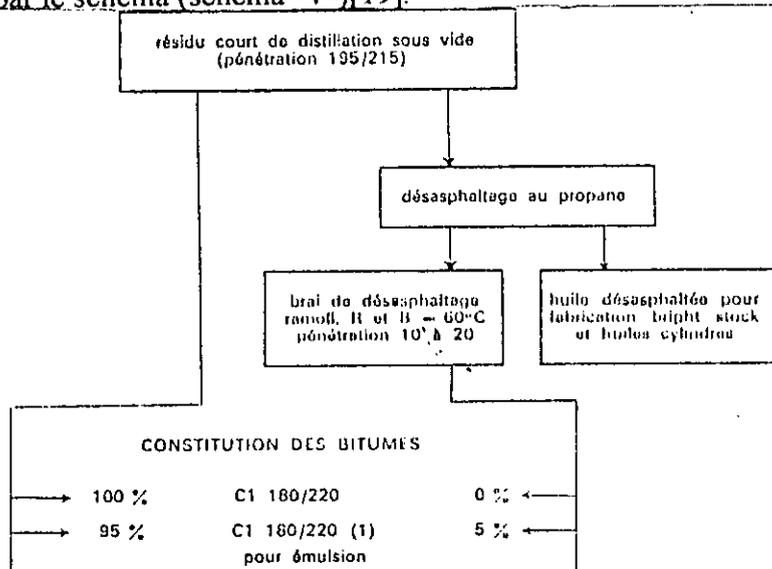


Schéma-V-1- Préparation des bitumes[19].

## V-2- Caractérisation du mélange bitume- toluène :

Nous avons préparé un mélange bitume- toluène, dans la proportion d'environ 0.03% en masse de bitume(environ 10 grammes de bitume dans 400 millilitres de toluène) de manière à obtenir une charge fluide dans la quelle le bitume est complètement soluble.

Nous avons déterminé les propriétés physiques de ce mélange, conformément aux normes d'analyses.

- Densité : 0,8750.
- Indice de réfraction : 1,49904.
- Point d'éclaire : 69°C.
- Point d'écoulement : -15°C.

## V-3- Cracking catalytique du mélange bitume-toluène :

### V-3-1-Test catalytique du mélange bitume-toluène :

Le test catalytique est réalisé avec le catalyseur KBACu, dans l'installation décrite au chapitre précédent (cf. chapitre : craquage des molécules sondes). Les conditions opératoires retenues sont celles données par les études précédentes réalisées au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles), le volume de la charge introduite est là aussi de 20 cc. La durée du craquage est de 30 minutes. La fraction liquide récupérée a été analysée dans un premier temps pour déterminer les différents rendements, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau-V-2 :

Catalyseur	R <sub>L</sub>	R <sub>C</sub>	R <sub>C</sub> + Perte	d <sup>20</sup>	n <sup>20</sup>
KBACu	87.09	2.43	10.57	0.8619	1.4726

Tableau-V-2. Résultats de cracking du mélange bitume-toluène.

### V-3-1- Evaluation des performances du produit obtenu par craquage par l'étude de la courbe de Distillation A.S.T.M. :

Compte tenu de la difficulté d'effectuer les opérations de distillation A.S.T.M. du produit de craquage (quantité insuffisante), nous avons été amené à utiliser une autre méthode qui est la chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode consiste à déterminer la répartition des limites de températures d'ébullition de la fraction obtenue. Cette approche nous permet de pallier à l'insuffisance de produits qui ne nous permet pas d'utiliser la méthode de distillation conventionnelle.

Ainsi connaissant la température d'ébullition des produits identifiés, nous avons pu tracer la courbe de distillation A.S.T.M. du produit issue du cracking du mélange bitume-toluène(Figure -V-1-).

Avec l'hypothèse de l'additivité de la température "d'ébullition" :

$$T_{cb} = \sum T_i X_i / \sum X_i.$$

$$\% \text{ massique} = \sum \text{Mass}_{(i)} \text{ cumulés.}$$

les résultats sont regroupés dans le tableau-V-2-

N° Pic	tr(min)	%Mass	Teb <sub>k</sub>	I <sub>k</sub>	Teb(°C)	Identification probable
1	2.29	24.6	63.12	570.1	64.66	Ethyl-2-butène
2	2.35	13.1	79.6	630.1	80.1	Benzène
3	2.4	14.9	91	690.2	90.04	2- methyl hexane
4	2.47	13.8	111	748.7	110.5	Toluène
5	3.31	2.2	147.4	897	147	Dimethyl ethyl 4benzène
6	4.77	2.1	168	974.5	168.5	Ethyl 1,methyl 2 benzène
7	6.00	5.1	183.7	1071.3	182	1,3 dimethyl benzène
8	6.07	5.2	192	1088.2	193.5	Cis dicaline
9	6.51	5.4	213.3	1200	213	dodécane
10	6.71	4.3	217.9	1203.6	217.91	Naphtalène
11	6.85	2.2	225	1210.4	225	Methyl2-butényl 1benzène
12	7.2	2.3	252.3	1216.2	252.3	Méthyl1 naphtalène
13	7.27	2.7	268.5	1232	268.5	Propyl 5 décane
14	7.56	2.1	279	1254.8	279	Ethyl 2 naphtalène

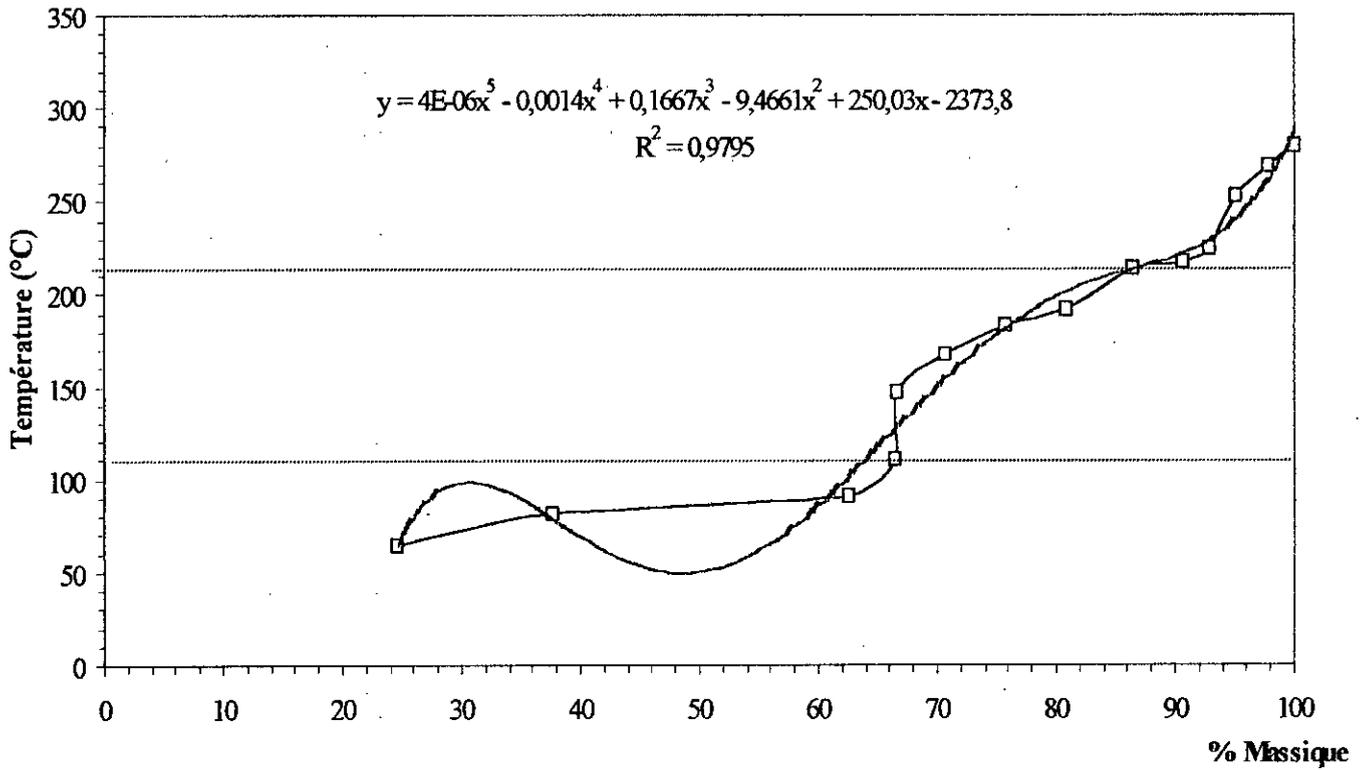


Figure-V-1- Courbe de distillation du mélange bitume- toluène.

**Commentaire:**

Le cracking du bitume en solution dans du toluène, sur le catalyseur KBACu, pour des conditions opératoires données( volume de la charge 20cc, température de cracking 500°C, durée de cracking 30mn) a donné un rendement qualitatif de 87.9 % en liquide, dont la quantité du coke produite est la plus important comparant aux résultats obtenus lors du cracking des charges précédentes avec le même catalyseur.

La charge initiale (10g de bitume dans 400ml de toluène); 20cc à donné 16ml de liquide dont la proportion en différents constituants a été déterminé par chromatographie en phase gazeuse, 14 pics principaux ont été relevés et une identification probable a été donnée.

Dans l'impossibilité de faire une distillation A.S.T.M, nous avons utilisé les résultats de la C.P.G (temps de rétention et température correspondante) en fonction de la quantité(aire des pics) pour simuler une distillation.

L'allure donnée à la figure-VI-1- permet de distinguer trois zones:

- **Zone -1-**:Température < 110°C

Cette zone représente l'apport essentiel du toluène, plus vraisemblablement celui du bitume. Dans cette zone, les pics se retrouvent aussi bien dans le chromatogramme du toluène craqué, que dans le bitume craqué, cependant, les proportions son différentes.

- **Zone -2-**: Température comprise entre 110°C et 220°C

Ce domaine représente l'apport spécifique du bitume à la coupe essence.

Ces deux zones-1,-2- forment la coupe essence.

- **Zone-3-**: Température > 220°C

Ce domaine représente l'apport du cracking du bitume à la coupe gas-oil.

On remarque que le résidu solide est indiscernable du coke déposé sur le catalyseur, la proportion du coke étant la plus importante comparativement au coke formé, lors du cracking des molécules sondes et du gas-oil.

Il reste qu'il est possible d'affiner ces résultats avec des conditions opératoire différentes, une proportion en bitume différente et une identification meilleure(GC/MS).

***CONCLUSION GENERALE***

## **CONCLUSION GENERALE**

Dans le travail que nous avons entrepris, nous avons élaboré des catalyseurs à partir de matières premières locales telles que la Bentonite et le Kieselguhr, capables de convertir des coupes pétrolières lourdes à poids moléculaires élevés ( gas-oil, bitume en solution dans du toluène) en fractions légères dont le pourcentage et la qualité d'essence sont appréciables.

Les tests catalytiques ont été effectués avec les molécules sondes, toutefois et suite aux différents résultats obtenus vis à vis de chaque famille d'hydrocarbures, la sélection du catalyseur le plus actif élaboré n'a pu être faite d'une façon concluante.

Cependant, les résultats des tests catalytiques sur le gas-oil sont assez distinctifs pour les différents catalyseurs préparés. Nous avons de ce fait abouti à un rendement en essence de 70% avec un indice d'octane de l'ordre de 92.7 avec le catalyseur KBACu

Le cracking du bitume en solution dans le toluène avec ce catalyseur, a donné des fractions plus légères avec des quantités d'essence et de gas-oil appréciables.

Une suite logique de ce travail est la possibilité d'affiner ces résultats. Pour cela, on propose d'utiliser d'autres catalyseurs avec imprégnation par d'autres métaux, à des conditions opératoires différentes. En ce qui concerne la charge, une proportion en bitume différente peut permettre d'approcher les meilleures conditions de valorisation de ces bitumes, notamment en utilisant d'autres solvants de dilution.

## ***BIBLIOGRAPHIE***

*Bibliographie*

- [1] B.CLAUDEL  
La catalyse au laboratoire et dans l'industrie, Edition Masson Paris (1967).
- [2] J.F.LE PAGE & COLL  
Catalyse de contact, collection recherche et témoignages, Edition Technip, IFP (1978).
- [3] JACQUES VILLERMAUX  
Génie de la réaction chimique et fonctionnement des réacteurs, Editon Lavoise (1982).
- [4] J.E.GERMAIN,  
Catalyse hétérogène, Edition Dunop Paris (1959).
- [5] D.DECDOOCQ  
Le craquage catalytique des coupes lourdes, Edition Technip Paris (1978).
- [6] J.E.GERMAIN  
Catalyse de contact, Technique de l'ingénieur, J 1180 et J 1182,(1992).
- [7] S.B.HENDRICKS  
Lattice structure of clay minerals and some properties of clays, J.Geol,(1942).
- [9] G.MILLOT  
Les argiles pour la science Mens, N°20 (1979).
- [10] BELOV  
Structure des cristaux ioniques et des phase métalliques.
- [11] S.E.PRIANICHNIKOV  
Les argiles bentonitiques de Kelvsk, bentonites Ouzbekistant,(1963).
- [12] KNICK-OTHMER  
Encyclopedia of chemical technology Bentonite, Vol.3,2<sup>nd</sup> Ed(1964).
- [13] G.MILLOT  
Geologie des argiles, Edition Masson Paris (1954).
- [14] R.MACKENZI,  
Differential thermal analysis of clay minerals Min, Soc, Londres(1957).
- [15] U.HOFMAN, K.ENDELL, and D.WILM  
Cristal structur und quelling vomorillonit, J.Geol(1942).
- [16] C.HEDELLMAN, J.C.L.FAVEJEE  
On the cristal structure of montorillonite and holisite, Edition Kris(1930).
- [17] G.SADRAN, G.MILLOT et M.BONIFAS  
Sur l'origine des gisement d'argiles bentonitiques de Lalla Maghnia (Oran),Bull. serv. cart. Géol. Algérie, Vol.5,213-234(1954).

- [18] R.E.GRIM  
J. Geol. 50,225(1942).
- [19] S.C.CHITOUR  
Raffinage du pétrole, tome 1,OPU ALGER(1983).
- [20] P.WUITHIER  
Raffinage et génie chimique, tome 1, Edition Technip Paris(1972).
- [21] X.NORMAND  
Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole, Edition Technip Paris(1977)
- [22] P.LEPRINCE et COLL  
Procédés de pétrochimie, Edition Technip Paris(1971).
- [23] L.OLEVEIRA  
Catalytic cracking kinetic models parameter estimation and model evaluation,  
Ind.Eng.Chem.VOL.28 n° 3, 264-271,(1989).
- [24] T.M.JHON, B.W.WOJCIECHOWSKI  
J.catal, 37,240-250,(1975).
- [25] ANONYME  
Craquage catalytique, E.N.S.M.P. Formation industrie (1986).
- [26] J.VIDAL  
Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimie, Edition Technip Paris(1974).
- [27] S.C.CHITOUR  
Cours de chimie-physique des phénomènes de surface,OPU(1983).
- [28] PERRY and CHILTON  
Chemical Engineering Hand Book, Edition Mac Graw Hill, New York(1984).
- [29] A MELLAH  
Pretraitement de l'acide phosphorique industriel pour des terres filtrantes algériennes  
H.C.R Janvier 1993.
- [30] R.C.REID,J.M. PRAUNSTZ, B.E.POLING  
The properties of gas and liquids, Edition Mac Graw Hill N.T 4th Ed,(1987).
- [32] N.KERRI  
Contribution à l'élaboration de catalyseurs à base de bentonite et de Kieselguhr  
appliqués au craquage catalytique du gas-oil, Thèse de magister E.N.P (1994).
- [32] D.DEMRI  
Etude des propriétés catalytiques d'une bentonite Algérienne et utilisation comme  
catalyseur de reforming, Thèse de magister E.N.P (1986).
- [33] E.SALMI  
Elaboration de catalyseurs à base de bentonite et de Kieselguhr, application au cracking  
catalytique des hydrocarbures et du gas-oil, Thèse de magister Octobre (1994).

***ANNEXE***

## Analyse par chromatographie en phase gazeuse

### I- Etalonnage par la méthode de KOVATZ :

Cette méthode permet d'identifier les pics chromatographiques en tenant compte de l'élution du produit entre deux alcanes normaux pris comme références. Cette méthode est basée sur le fait de l'existence d'une relation linéaire entre  $\log t_r$  (logarithme décimal du temps de rétention d'un alcane) et l'indice de KOVATZ.

L'indice de KOVATZ ( $I_k$ ) d'un alcane normal est égal à  $100Z$  ( $Z$  est le nombre d'atome de carbone).

Dans notre cas, nous avons injecté les n- alcanes et nous mesurons leurs temps de rétention ( $t_r$ ) puis nous traçons le logarithme de cette donnée en fonction de  $I_k$ . D'autre part. Nous portons cet indice en fonction de la température d'ébullition des n- alcanes.

#### I-1- Conditions opératoires :

- Appareil utilisé : chromatographe du type HEWLETT PARCKARD 5730 A GAS chromatograph.
- Colonne : colonne capillaire RTX-1- crossbond 100 % dimethyl polysilocane ( 30m de longueur et 0.25 mm de diamètre).
- Détecteur : détecteur à ionisation de flamme (F.I.D).
- Gaz vecteur : Azote.
- Température de l'injecteur : 260.
- Température du détecteur : 260.
- Température de la colonne : 45 à 70°C pendant 4mn, puis de 70°C à 260°C (16°C/mn).
- Volume injecté : 0.1 $\mu$ l.

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

n- alcanes	tr	Log tr	I <sub>k</sub>	T <sub>eb</sub> (°C)
n-C <sub>6</sub>	2.32	0.36	600	68.7
n-C <sub>7</sub>	2.42	0.38	700	98.5
n-C <sub>8</sub>	2.52	0.40	800	125.7
n-C <sub>9</sub>	3.32	0.52	900	150.5
n-C <sub>10</sub>	5.67	0.75	1000	174.0
n-C <sub>11</sub>	6.08	0.79	1100	194.5
n-C <sub>12</sub>	6.56	0.82	1200	214.5
n-C <sub>14</sub>	8.1	0.9	1400	252.3
n-C <sub>16</sub>	8.88	0.95	1600	287.5

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

On injecte nos molécules sondes ainsi que notre fraction pétrolière et produits de craquage dans les mêmes conditions que celles des étalons. On mesure les temps de rétention tr correspondants et à partir des courbes :

- $\log tr = f(I_k)$
- $I_k = f(T_{eb})$ .

Nous déterminons leurs températures de KOVATZ. En se référant aux données de la littérature [19],[27],[28],[29], nous déterminons aussi la nature et le nom de l'hydrocarbure.

- ❖ **Remarque** : on note que la méthode des indices de KOVATZ est valable pour les paraffines, mais nous émis l'hypothèse que les naphènes et les aromatiques suivant les même lois.

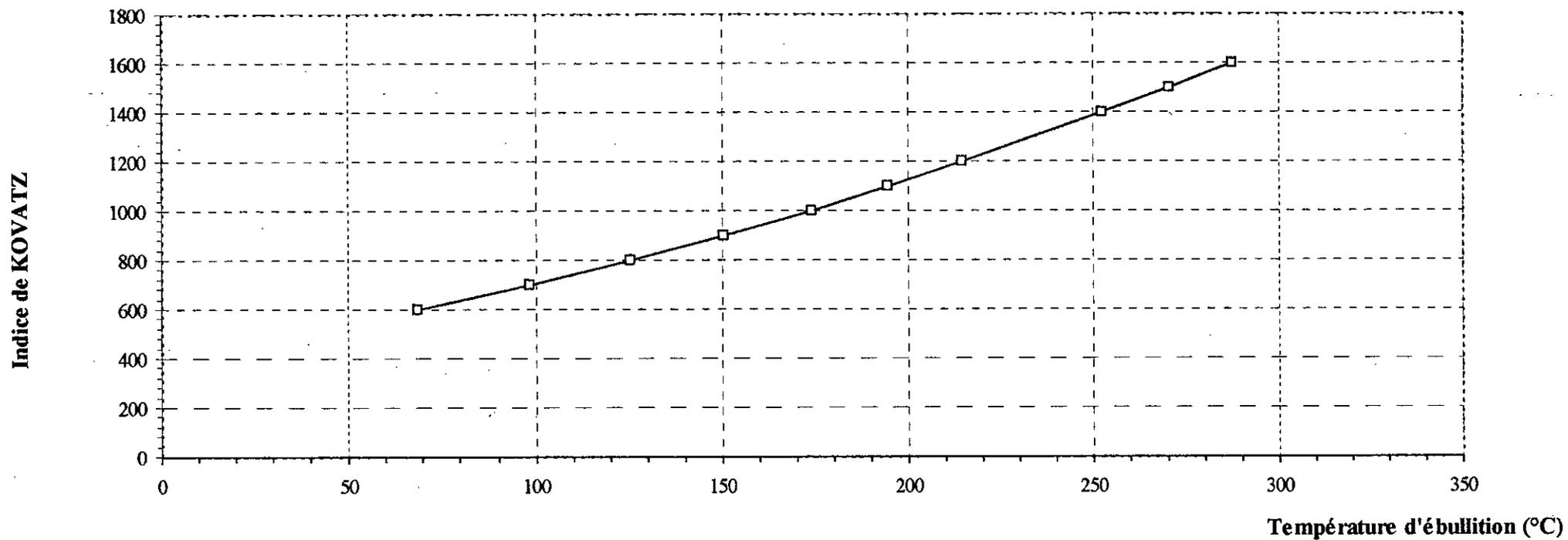


Figure -VI-1 - Courbe d'étalonnage de KOVATZ

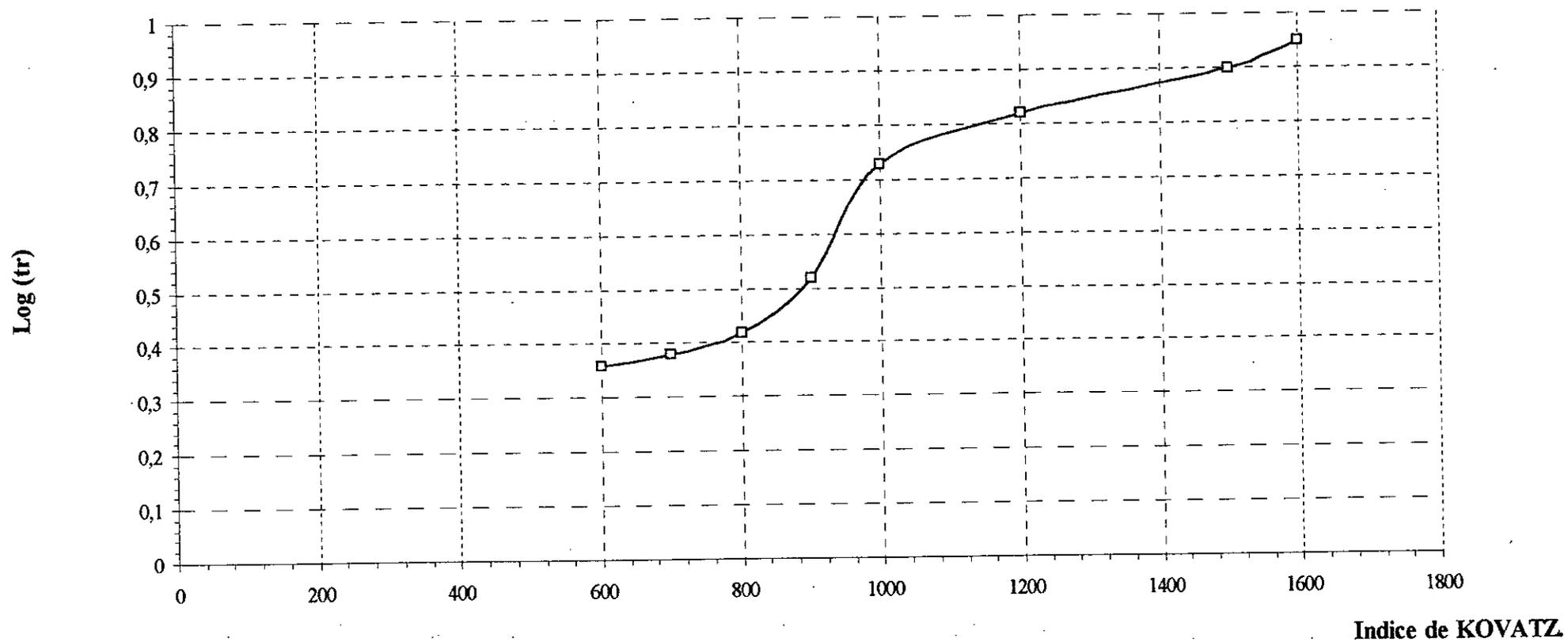


Figure-VI-2-Variation de log (tr) en fonction de l'indice indice de KOVATZ.

## Cracking de l'heptane

N° Pic	%Mass	tr(min)	I <sub>K</sub>	Téb(K)	Téb(°C)	Identification	nC	nat chim
1	7.8	2.09	504.1	37.77	38.56	2-methyl 2-butène	5	O
2	8.9	2.38	683.4	86.47	85.31	5 methyl 1-héxène	7	O
3	21.5	2.41	697.7	95.2	93.64	Heptène	7	O
4	61.76	2.42	700	98.1	98.4	Heptane	7	P

Tableau-VI-2. Les principaux produits de cracking de l'heptane avec le KBA.

N° Pic	%Mass	tr(min)	I <sub>K</sub>	Téb(K)	Téb(°C)	Identification	nC	nat chim
1	5.7	2.08	560	36.12	36.3	n-pentane	5	P
2	11.6		683.4	86.47	86.5	5 methyl 1-héxène	7	O
3	24.3	2.41	697.7	95.2	93.64	Heptène	7	O
4	58.33	2.42	700	98.1	98.4	Heptane	7	P

Tableau-VI-3. Les principaux produits de cracking de l'heptane avec le KBAFe.

N° Pic	%Mass	tr(min)	I <sub>K</sub>	Téb(K)	Téb(°C)	Identification	nC	nat chim
1	11.8	2.08	500	36.12	36.3	n-pentane	5	P
2	31.3	2.41	697.7	95.2	93.64	Heptène	7	O
3	56.84	2.42	700	98.1	98.4	Heptane	7	P

Tableau-VI-4. Les principaux produits de cracking de l'heptane avec le KBACu.

## Résultats du cracking du cyclohexane

N° Pic	%Mass	tr(min)	I <sub>K</sub>	Téb(K)	Téb(°C)	Identification	nC	nat chim
1	23.2	2.25	550.9	56.05	55.7	Méthyle-pentène	6	N
2	33.7	2.35	630.1	79.6	80.1	Benzène	6	A
3	43	2.36	630.4	81.4	80.8	Cyclohexane	6	N

Tableau-VI-5. Les principaux produits de cracking du cyclohexane avec le KBA.

N° Pic	%Mass	tr(min)	I <sub>K</sub>	Téb(K)	Téb(°C)	Identification	nC	nat chim
1	16.7	2.25	550.9	56.05	55.7	Méthyle-pentène	6	N
2	37.6	2.35	630.1	79.6	80.1	Benzène	6	A
3	45.66	2.36	630.4	81.4	80.8	Cyclohexane	6	N

Tableau-VI-6. Les principaux produits de cracking du cyclohexane avec le KBAFe.

N° Pic	%Mass	tr(min)	I <sub>K</sub>	Teb(K)	Teb(°C)	Identification	nC	nat chim
1	10.3	2.2	531	44.87	44.23	Cyclopentene	5	N
2	10.2	2.27	552.4	57.3	58.5	Hexène	6	O
3	39.6	2.35	630.1	79.6	80.1	Benzène	6	A
4	39.87	2.36	630.4	81.4	80.8	Cyclohexane	6	N

Tableau-VI-7. Les principaux produits de cracking du cyclohexane avec le KBACu.

### Résultats du cracking du toluène

N° Pic	%Mass	tr(min)	I <sub>K</sub>	Teb(K)	Teb(°C)	Identification	nC	nat chim
1	33.36	2.35	630.1	79.6	80.1	Benzène	6	A
2	5.3	2.38	683.4	86.47	86.5	5méthyl-1hexène	7	O
3	61.33	2.47	748.7	111	110.6	Toluène	7	A

Tableau-VI-8. Les principaux produits de cracking du toluène avec le KBA.

N° Pic	%Mass	tr(min)	I <sub>K</sub>	Teb(K)	Teb(°C)	Identification	nC	nat chim
1	37.06	2.35	630.1	79.6	80.1	Benzène	6	A
2	8.1	2.38	683.4	86.47	86.5	5méthyl-1hexène	7	O
3	54.83	2.47	748.7	111	110.6	Toluène	7	A

Tableau-VI-9. Les principaux produits de cracking du toluène avec le KBAFe.

N° Pic	%Mass	tr(min)	I <sub>K</sub>	Teb(K)	Teb(°C)	Identification	nC	nat chim
1	41.6	2.35	630.1	79.6	80.1	Benzène	6	A
2	7.2	2.38	683.4	86.47	86.5	5méthyl-1hexène	7	O
3	51.16	2.47	748.7	111	110.6	Toluène	7	A

Tableau-VI-10. Les principaux produits de cracking du toluène avec le KBACu.

Tableau-IV-7-Calcul de NO du produit de cracking du gas-oil avec le KBACu,

N pic	%Mass	tr (min)	$V_r$	Teb (°C)	Densité	$V_i$	Teb (°C)	NOi	$V_i \times NO_i$	Identification des composants possible	nc	nl chimique
1	1,9	2,08	500	36,12	0,62	3,06	36,3	40	122,4	n-pentane	5	P
2	1,8	2,18	525,3	40,28	0,633	2,84	42,02	90	255,92	pentadiène1,3 Z	5	O
3	2,1	2,23	549,78	55,4	0,656	3,2	55,67	101,3	323,3	méthyl -3 pentène 1,	6	O
4	3,5	2,27	560,6	57,3	0,691	-	58,5	80,5	-	n- hexène,	6	O
5	3,6	2,34	615,6	73,09	0,708	5,08	73,21	100	508	Diméthyl 3-2 butène- 2,	6	O
6	1,1	2,36	630,4	81,4	0,778	1,41	80,72	70	98,7	Cyclohexane	6	N
7	0,89	2,38	683,4	86,47	0,692	1,28	86,5	63	80,64	5 méthyl- 1 hexène,	7	O
8	0,4	2,41	695,2	93,57	0,697	0,57	93,64	54,5	31,27	1,heptene,	7	O
9	0,74	2,42	700	98,1	0,683	1,08	98,5	0	0	n-heptane,	7	P
10	2,15	2,45	736	101,2	0,769	2,79	100,9	74,8	208,692	M cyclohexane,	7	N
11	4,163	2,47	748,7	111	0,867	3,61	110,6	111,7	404,35	Toluène,	7	A
12	1,12	2,48	769,4	117,8	0,7	1,6	117,71	86	137,6	Méthyl 4 héptane	8	P
13	0,55	2,49	781	121,5	0,715	0,76	121,9	75	57	1 octène,	8	O
14	0,76	2,51	793,3	124,66	0,744	1,02	124	78	79,56	2,6 octadiène,	8	O
15	1,05	2,54	825,6	126,41	0,715	1,46	126,66	80	116,8	2,2,4 triméthyl hexane,	9	P
16	4,32	3,25	867,8	138	0,861	5,02	138,3	116	582,32	P xylène,	8	O
17	1,54	3,29	893,9	141	0,748	2,05	141,2	65	133,25	4 éthyl heptane,	9	P
18	1,99	3,34	919	152,98	0,685	2,9	153	90	261	triméthyl 2,2,4 heptane,	10	P
19	2,45	3,68	957,2	155,71	0,695	3,52	155,68	90	316,8	2,4,5 triméthyl hexane,	10	P
20	2,37	5,63	973	170	0,864	2,74	169,9	103	282,22	méthyl 1,éthyl 4 benzene,	9	A
21	2,01	5,7	1025	176,4	0,89	2,25	176,08	105	236,25	trimétyl 1,3,5 benzene,	9	A
22	2,58	5,8	1030,3	178,11	0,85	3,03	178,5	102	309,06	cyclononane,	9	N
23	3,11	5,9	1056	179,12	0,766	2,75	179,3	98	295	3-décyne,	10	O
24	3,47	5,98	1063,8	180,91	0,87	3,98	181,8	112,1	446,158	méthyl 1propyl 3 benzene,	10	A
25	1,95	6,00	1071,3	182,76	0,864	2,25	182	101,2	227,7	1,3 diéthyl benzene,	10	A
26	3,18	6,01	1078	184,88	0,865	3,67	185	100	367	méthyl isopropyl 3-benzene,	10	A
27	3,5	6,02	1082,6	187,79	0,881	3,97	188,4	106	421,11	diméthyl1,4- ethyl 2 benzene,	10	A
28	3,65	6,03	1088,8	189,2	0,875	4,17	189,52	105	437,85	1,2 diméthyl 4 éthyl benzene,	10	A
29	3,68	6,07	1094,2	191,3	0,892	4,12	190,16	106	436,71	diméthyl-1,3 éthyl-2 benzene,	10	A
30	1,65	6,08	1100	194,8	0,74	2,23	195,5	0	0	n undécane	11	P
31	3,36	6,22	1125	198,54	0,942	3,56	199	103	366,68	1 méthyl indene,	10	A
32	2,15	6,34	1134	201,3	0,865	2,48	200,45	90	223,2	1,3 diméthyl 4 propyl benzene,	11	A
33	2,5	6,38	1154,3	202,8	0,729	3,3	203,6	90	308,64	4 méthyl indene,	10	A
34	3,4	6,4	1176	204	0,875	3,88	206,6	102	396,34	1,2,3,4 tetra propyl benzene,	11	A
35	3,1	6,47	1181,4	210,22	0,992	3,12	209	103,5	323,43	7 méthyl indene,	11	A
36	2,1	6,51	1196,7	213,37	0,758	2,77	213	80	221,63	dodecene,	12	O
37	2,2	6,56	1200	215,1	0,75	2,93	214,5	90	264	dodecane,	12	P
38	2,4	6,71	1203,6	217,63	0,971	2,47	217,91	98,5	234,46	naphthalène,	10	A
								$\sum V_i=99,97$	$\sum V_i \times NO_i = 9271,21$	$NO = 92,74$		

Tableau-IV-8-Calcul de NO du produit de cracking du gas-oil avec le KBAFe,

N°pic	% Mass	tr (min)	I <sub>c</sub>	Teb (°)	Densité	Vi	Teb (°C)	NOi	Vi x NOi	Identification des composants possibles	mc	nt chimique
1	1,1	2,00	479,8	9,15	0,591	1,8	9,5	85,5	153,9	2,2 diméthyl butane,	6	P
2	2,8	2,03	481,2	19,86	0,627	4,46	20,5	102,5	457,15	3- méthyl-1butène,	5	O
3	0,6	2,07	509,7	29,05	0,669	0,89	28,2	92	82,51	1trans-2,2 diméthyl cyclopropane	5	N
4	3,13	2,09	504,1	37,77	0,662	4,72	38,56	97,3	459,25	2 méthyl -2 butène	5	O
5	2,66	2,11	508,3	40,28	0,676	3,93	42,02	90	353,70	1,3 pentadiène	5	O
6	2,59	2,18	525,3	47,36	0,74	3,5	49,25	92	322	cyclopentane	5	N
7	4,3	2,25	550,9	56,05	0,691	6,2	55,7	98	609,84	méthyl- pentène-1	6	O
8	0,87	2,27	552,4	57,3	0,691	1,25	58,5	80,8	101	Hexène	6	O
9	0,65	2,29	570,1	63,12	0,678	0,96	64,66	87,05	83,57	Ethyl -2-butène1	6	O
10	1,85	2,3	587,1	66,38	0,678	2,73	67,87	90,4	251,31	trans-2 héténe	6	O
11	0,96	2,32	600	70,65	0,659	1,45	69	75	108,75	Hexane	6	P
12	0,98	2,35	630,1	79,6	0,879	1,11	80,1	80	88,80	Benzene	6	A
13	0,91	2,36	630,4	81,4	0,778	1,16	80,72	63	73,08	cyclohexane	6	N
14	0,75	2,38	683,4	86,47	0,692	1,08	85,31	70	75,60	5 méthyl- 1-héténe	7	O
15	0,77	2,4	690,2	88,54	0,675	1,14	90,04	44	50,16	2-méthylhexane	7	P
16	0,69	2,42	697,7	95,2	0,697	0,98	93,64	54,5	53,41	Heptène	7	O
17	1,15	2,43	705,4	101,8	0,697	1,65	100,9	74,8	123,42	M cyclohexane	7	N
18	1,87	2,47	748,7	119,3	0,699	2,67	121,6	70,3	187,70	octène	8	O
19	0,68	2,48	769,4	121,09	0,715	0,95	122,9	75	71,25	Cis-3 octène	8	O
20	4,45	3,25	867,8	131,63	0,721	6,17	133,5	107	660,19	1,3 diméthyl benzène	8	A
21	3,82	3,27	872,5	137,8	0,871	4,38	139,7	117	512,46	diméthyl 1,4 benzène	8	A
22	3,65	3,31	897	141,06	0,871	4,19	140,4	140,6	589,11	méthyl 3-ethyl héténe	9	P
23	1,22	3,35	920,4	145	0,72	1,69	142,44	87	147,03	4-méthyl octane	9	P
24	5,3	4,65	912,3	164,7	0,89	5,95	166	106	630,70	ethyl 1-méthyl3- benzène	9	A
25	3,44	4,84	987,1	168,32	0,89	3,87	169,9	97	375,39	méthyl 1,ethyl 4-benzène	9	A
26	0,63	5,68	1000	178,06	0,85	4,66	178,4	102	475,32	n-décane	10	P
27	2,58	5,8	1030,3	178,11	0,85	3,03	178,5	102	309,06	cyclononane,	9	N
28	3,11	5,93	1059,3	180,2	0,766	4,06	179,3	98	397,88	3-décyne	10	O
29	3,13	5,98	1063	184	0,862	3,63	183,78	101	417,13	1,4 diethyl benzène	10	A
30	3,67	6,01	1076,8	188,3	0,875	4,19	189,52	93	389,67	1,2 diméthyl 4 ethylbenzène	10	A
31	1,87	6,07	1088,2	194	0,74	2,53	193,5	90	227,70	Cis dicaline	10	N
32	1,94	6,08	1100	194,8	0,74	2,62	195,5	0	0	n-undecane	11	P
33	1,64	6,15	1125	196	0,729	2,25	196,8	-	-	méthyl 3 decane	11	P
34	2,83	6,31	1133,9	201,05	1,018	2,78	199,3	90	250,20	méthyl4 naphtène	11	A
35	2,03	6,32	1139,5	201,3	0,89	2,28	200,45	90	205,20	Méthyl-1tert butyl-benzène	11	A
36	2,21	6,35	1146	203	1,018	2,17	204	90	195,30	méthyl3 naphtalène	11	A
37	3,58	6,4	1171,6	204,66	0,85	4,21	206,8	100	421	1,2,3,4 tetra propyl benzene,	10	A
38	2,47	6,56	1200	215,1	0,758	3,25	214,7	90	292,50	n-dodécane	12	P
39	1,90	6,72	1245,6	216,81	0,89	2,13	217	100	213,48	1,2,4-triethyl benzène	12	A
40	1,96	6,78	1251,3	217,63	0,971	1,25	217,9	98,5	123,13	naphtalène	10	A
						Σ Vi=113.92	Σ ViNOi=10538.85		NO = 92,51			

Tableau-IV-9- Calcul de NO du produit de cracking du gas-oil avec le KBA,

N°pic	%Mass	tr (min)	I <sub>x</sub>	Teb (K)	Densité	Vi	Teb (°C)	NOi	Vi x NOi	identification des composants possib	nc	nt chimique
1	0,8	2,00	479,8	9,15	0,598	1,3	9,5	85,5	96,898	2,2diméthyl butane	6	P
2	2,3	2,06	486,3	24,5	0,656	3,5	25,95	92	322,56	méthylène cyclobutane	5	N
3	1,7	2,07	497,5	25,06	0,666	2,22	25,95	99	252,7	1,4 pentadiène	5	O
4	2,4	2,08	500	36,12	0,62	4,03	36,3	61,7	248,79	n-pentane	5	P
5	1,9	2,12	509,7	40,54	0,683	3,38	41,24	111,7	377,54	3-3diméthyl 2butène	6	O
6	2,3	2,18	525,3	47,36	0,74	3,1	49,25	91,3	283,77	cyclopentane	5	N
7	2,6	2,23	549,8	55,4	0,69	3,77	55,67	101,3	381,9	méthyl-3 -pentène-1	6	O
8	2,3	2,27	552,4	57,3	0,691	3,43	58,7	80,8	277,14	Hexène	6	O
9	0,6	2,28	562,09	61,86	0,678	0,88	63,1	62	54,86	Méthylcyclopentène	6	O
10	0,67	2,3	587,1	68,3	0,678	0,98	67,9	63	61,74	cyclohexane	6	N
11	0,84	2,31	598,4	72,8	0,678	1,23	74,1	53	65,19	cyclohexadiène 1,3	6	O
12	0,78	2,33	614,8	76,75	0,678	1,15	78,7	93	106,95	Méthyl5 cyclopentadiène	6	O
13	2,76	2,35	630,1	79,6	0,885	3,11	80,1	114,8	357,03	Benzène	6	A
14	3,01	2,37	680,7	85,3	0,694	4,33	84,3	99,3	429,96	Diméthyl 2,4pentène	7	O
15	1,25	2,41	695,2	93,57	0,697	1,79	93,64	54,5	97,55	1-heptène	7	O
16	1,01	2,44	723	101,9	0,778	1,29	100,9	74,8	96,49	M cyclohexane	7	N
17	2,3	2,45	736	107,11	0,714	3,22	104	96	309,24	3,5 diméthyl 1hexène	8	O
18	2,16	2,46	745,6	109,6	0,728	2,96	110	105	310,8	3-3 diméthyl-1butène	8	O
19	2,89	2,47	748,7	111	0,867	3,33	110,64	111,7	371,96	Toluène	7	A
20	3,6	2,48	769,4	113	0,692	5,2	114,8	106,1	551,96	triméthyl 2,3,3 pentane	8	P
21	2,19	2,49	781	121,5	0,715	3,06	121,9	70,3	215,11	Octène	8	O
22	1,66	2,51	793,3	124,66	0,744	2,23	124	78	173,94	2,6 octadiène	8	O
23	2,58	3,23	851,7	136	0,871	2,96	136,2	107	316	Ethyl benzène	8	A
24	2,89	3,24	863,4	137,2	0,871	3,32	136,7	117	388,44	Diméthyl 1,3 benzène	8	A
26	3,09	3,25	867,8	137,67	0,861	3,58	138,3	116,4	416,71	P xylène	8	A
27	3,78	3,29	878	140,6	0,864	4,37	139,14	116,2	507,8	M xylène	8	A
28	2,80	3,30	893,9	143,8	0,801	3,49	145	85	296,66	Nonène	9	P
29	3,10	3,31	897	148,52	0,65	4,77	147	100	477	Diméthyl ethyl 4 benzène	10	A
30	2,04	3,32	900	151,2	0,718	2,84	150	63	178,92	Nonane	9	P
31	2,46	3,34	919	152,98	0,685	3,59	153	90	323,1	Triméthyl 2,2,4 heptane	10	P
32	2,14	3,81	935,6	157,66	0,741	2,88	156,5	90	259,2	Triméthyl2,4,5 heptane	10	P
33	2,99	4,16	966,9	159	0,864	3,46	161,3	103	356,38	Méthyl1-ethyl 3 benzène	9	A
34	1,6	4,77	974,5	167,01	0,89	1,79	168,5	90	161,79	Ethyl 1,méthyl2-benzène	9	A
35	1,22	5,68	1000	174,11	0,76	1,6	174,3	0	0	n-decane	10	P
36	2,6	5,93	1059,3	180,2	0,776	3,35	179,3	98	328,35	3 decyne	10	O
37	1,8	6,36	1147,9	202,68	0,729	2,53	201	-	-	Méthyl-3 décane	11	P
38	2,7	6,45	1179,3	210,83	1,018	2,65	211,7	90	238,7	Méthyl4 naphène	11	A
39	3,3	6,51	1197	213,37	0,758	4,35	213	80	348,2	Dodécène	12	O
40	3,22	6,68	1199,23	216,48	0,89	3,62	215	98	354,76	1,3,5 triéthyl benzène	12	A
							Vi =114,64	ViNOi =10396,088	NO =90,68			

Tableau-IV-8-Calcul de NO du produit de cracking du gas-oil avec le KBAFe,

N°pic	%Mass.	tr (min)	I <sub>h</sub>	T <sub>eb</sub> (°C)	Densité	Vi	T <sub>eb</sub> (°C)	NOi	Vi x NOi	Identification des composants possibles	nc	nt chimique
1	1,1	2,00	479,8	9,15	0,591	1,8	9,5	85,5	153,9	2,2 diméthyl butane,	6	P
2	2,8	2,03	481,2	19,86	0,627	4,46	20,5	102,5	457,15	3- méthyl-1butène,	5	O
3	0,6	2,07	509,7	29,05	0,669	0,89	28,2	92	82,51	1trans-2,2 diméthyl cyclopropane	5	N
4	3,13	2,09	504,1	37,77	0,662	4,72	38,56	97,3	459,25	2 méthyl -2 butène	5	O
5	2,66	2,11	508,3	40,28	0,676	3,93	42,02	90	353,70	1,3 pentadiène	5	O
6	2,59	2,18	525,3	47,36	0,74	3,5	49,25	92	322	cyclopentane	5	N
7	4,3	2,25	550,9	56,05	0,691	6,2	55,7	98	609,84	méthyl- pentène-1	6	O
8	0,87	2,27	552,4	57,3	0,691	1,25	58,5	80,8	101	Hexène	6	O
9	0,65	2,29	570,1	63,12	0,678	0,96	64,66	87,05	83,57	Ethyl -2-butène1	6	O
10	1,85	2,3	587,1	66,38	0,678	2,73	67,87	90,4	251,31	trans-2 héténe	6	O
11	0,96	2,32	600	70,65	0,659	1,45	69	75	108,75	Hexane	6	P
12	0,98	2,35	630,1	79,6	0,879	1,11	80,1	80	88,80	Benzene	6	A
13	0,91	2,36	630,4	81,4	0,778	1,16	80,72	63	73,08	cyclohexane	6	N
14	0,75	2,38	683,4	86,47	0,692	1,08	85,31	70	75,60	5 méthyl- 1-héténe	7	O
15	0,77	2,4	690,2	88,54	0,675	1,14	90,04	44	50,16	2-méthylhexane	7	P
16	0,69	2,42	697,7	95,2	0,697	0,98	93,64	54,5	53,41	Heptène	7	O
17	1,15	2,43	705,4	101,8	0,697	1,65	100,9	74,8	123,42	M cylohexane	7	N
18	1,87	2,47	748,7	119,3	0,699	2,67	121,6	70,3	187,70	octène	8	O
19	0,68	2,48	769,4	121,09	0,715	0,95	122,9	75	71,25	Cis-3 octène	8	O
20	4,45	3,25	867,8	131,63	0,721	6,17	133,5	107	660,19	1,3 diméthyl benzène	8	A
21	3,82	3,27	872,5	137,8	0,871	4,38	139,7	117	512,46	diméthyl 1,4 benzène	8	A
22	3,65	3,31	897	141,06	0,871	4,19	140,4	140,6	589,11	méthyl 3-ethyl héténe	9	P
23	1,22	3,35	920,4	145	0,72	1,69	142,44	87	147,03	4-méthyl octane	9	P
24	5,3	4,65	912,3	164,7	0,89	5,95	166	106	630,70	ethyl 1-méthyl3- benzène	9	A
25	3,44	4,84	987,1	168,32	0,89	3,87	169,9	97	375,39	méthyl 1,ethyl 4-benzène	9	A
26	0,63	5,68	1000	178,06	0,85	4,66	178,4	102	475,32	n-décane	10	P
27	2,58	5,8	1030,3	178,11	0,85	3,03	178,5	102	309,06	cyclononane,	9	N
28	3,11	5,93	1059,3	180,2	0,766	4,06	179,3	98	397,88	3-décyne	10	O
29	3,13	5,98	1063	184	0,862	3,63	183,78	101	417,13	1,4 diethyl benzène	10	A
30	3,67	6,01	1076,8	188,3	0,875	4,19	189,52	93	389,67	1,2 dimethyl 4 ethylbenzène	10	A
31	1,87	6,07	1088,2	194	0,74	2,53	193,5	90	227,70	Cis dicaline	10	N
32	1,94	6,08	1100	194,8	0,74	2,62	195,5	0	0	n-undecane	11	P
33	1,64	6,15	1125	196	0,729	2,25	196,8	-	-	méthyl 3 decane	11	P
34	2,83	6,31	1133,9	201,05	1,018	2,78	199,3	90	250,20	méthyl4 naptène	11	A
35	2,03	6,32	1139,5	201,3	0,89	2,28	200,45	90	205,20	Méthyl-1tert butyl-benzène	11	A
36	2,21	6,35	1146	203	1,018	2,17	204	90	195,30	méthyl3 naptalène	11	A
37	3,58	6,4	1171,6	204,66	0,85	4,21	206,8	100	421	1,2,3,4 tetra propyl benzene,	10	A
38	2,47	6,56	1200	215,1	0,758	3,25	214,7	90	292,50	n-dodécane	12	P
39	1,90	6,72	1245,6	216,81	0,89	2,13	217	100	213,48	1,2,4-triethyl benzène	12	A
40	1,96	6,78	1251,3	217,63	0,971	1,25	217,9	98,5	123,13	naptalène	10	A
						∑ Vi=113.92	∑ ViNOi=10538.85		NO = 92,51			

Tableau-IV-9- Calcul de NO du produit de cracking du gas-oil avec le KBA,

N°pic	%Mass	tr (min)	I <sub>a</sub>	Teb (K)	Densité	Vi	Teb (°C)	NOI	Vix NOI	identification des composants possib	nc	nt chimique
1	0,8	2,00	479,8	9,15	0,598	1,3	9,5	85,5	96,898	2,2diméthyl butane	6	P
2	2,3	2,06	486,3	24,5	0,656	3,5	25,95	92	322,56	méthylène cyclobutane	5	N
3	1,7	2,07	497,5	25,06	0,666	2,22	25,95	99	252,7	1,4 pentadiène	5	O
4	2,4	2,08	500	36,12	0,62	4,03	36,3	61,7	248,79	n-pentane	5	P
5	1,9	2,12	509,7	40,54	0,683	3,38	41,24	111,7	377,54	3-3diméthyl 2butène	6	O
6	2,3	2,18	525,3	47,36	0,74	3,1	49,25	91,3	283,77	cyclopentane	5	N
7	2,6	2,23	549,8	55,4	0,69	3,77	55,67	101,3	381,9	méthyl-3 -pentène-1	6	O
8	2,3	2,27	552,4	57,3	0,691	3,43	58,7	80,8	277,14	Hexène	6	O
9	0,6	2,28	562,09	61,86	0,678	0,88	63,1	62	54,86	Méthylcyclopentène	6	O
10	0,67	2,3	587,1	68,3	0,678	0,98	67,9	63	61,74	cyclohexane	6	N
11	0,84	2,31	598,4	72,8	0,678	1,23	74,1	53	65,19	cyclohexadiène 1,3	6	O
12	0,78	2,33	614,8	76,75	0,678	1,15	78,7	93	106,95	Méthyl5 cyclopentadiène	6	O
13	2,76	2,35	630,1	79,6	0,885	3,11	80,1	114,8	357,03	Benzène	6	A
14	3,01	2,37	680,7	85,3	0,694	4,33	84,3	99,3	429,96	Diméthyl 2,4pentène	7	O
15	1,25	2,41	695,2	93,57	0,697	1,79	93,64	54,5	97,55	1-heptène	7	O
16	1,01	2,44	723	101,9	0,778	1,29	100,9	74,8	96,49	M cyclohexane	7	N
17	2,3	2,45	736	107,11	0,714	3,22	104	96	309,24	3,5 diméthyl 1hexène	8	O
18	2,16	2,46	745,6	109,6	0,728	2,96	110	105	310,8	3-3 diméthyl-1butène	8	O
19	2,89	2,47	748,7	111	0,867	3,33	110,64	111,7	371,96	Toluène	7	A
20	3,6	2,48	769,4	113	0,692	5,2	114,8	106,1	551,96	triméthyl 2,3,3 pentane	8	P
21	2,19	2,49	781	121,5	0,715	3,06	121,9	70,3	215,11	Octène	8	O
22	1,66	2,51	793,3	124,66	0,744	2,23	124	78	173,94	2,6 octadiène	8	O
23	2,58	3,23	851,7	136	0,871	2,96	136,2	107	316	Ethyl benzène	8	A
24	2,89	3,24	863,4	137,2	0,871	3,32	136,7	117	388,44	Diméthyl 1,3 benzène	8	A
26	3,09	3,25	867,8	137,67	0,861	3,58	138,3	116,4	416,71	P xylène	8	A
27	3,78	3,29	878	140,6	0,864	4,37	139,14	116,2	507,8	M xylène	8	A
28	2,80	3,30	893,9	143,8	0,801	3,49	145	85	296,66	Nonène	9	P
29	3,10	3,31	897	148,52	0,65	4,77	147	100	477	Diméthyl ethyl 4 benzène	10	A
30	2,04	3,32	900	151,2	0,718	2,84	150	63	178,92	Nonane	9	P
31	2,46	3,34	919	152,98	0,685	3,59	153	90	323,1	Triméthyl 2,2,4 heptane	10	P
32	2,14	3,81	935,6	157,66	0,741	2,88	156,5	90	259,2	Triméthyl2,4,5 heptane	10	P
33	2,99	4,16	966,9	159	0,864	3,46	161,3	103	356,38	Méthyl1-ethyl 3 benzène	9	A
34	1,6	4,77	974,5	167,01	0,89	1,79	168,5	90	161,79	Ethyl 1,méthyl2-benzène	9	A
35	1,22	5,68	1000	174,11	0,76	1,6	174,3	0	0	n-decane	10	P
36	2,6	5,93	1059,3	180,2	0,776	3,35	179,3	98	328,35	3 decyne	10	O
37	1,8	6,36	1147,9	202,68	0,729	2,53	201	-	-	Méthyl-3 décane	11	P
38	2,7	6,45	1179,3	210,83	1,018	2,65	211,7	90	238,7	Méthyl4 naphène	11	A
39	3,3	6,51	1197	213,37	0,758	4,35	213	80	348,2	Dodecène	12	O
40	3,22	6,68	1199,23	216,48	0,89	3,62	215	98	354,76	1,3,5 triéthyl benzène	12	A
							Vi =114,64	VINOI =10396,088		NO =90,68		

Tableau-IV-8-Calcul de NO du produit de cracking du gas-oil avec le KBAFe,

N°pic	%Mass	t <sub>g</sub> (min)	V <sub>g</sub>	reb (°)	Densité	V <sub>l</sub>	reb (°C)	NO <sub>i</sub>	V <sub>l</sub> NO <sub>i</sub>	Identification des composants possibles	nc	rt chimique
1	1,1	2,00	479,8	9,15	0,591	1,8	9,5	85,5	153,9	2,2 diméthyl butane,	6	P
2	2,8	2,03	481,2	19,86	0,627	4,46	20,5	102,5	457,15	3- méthyl-1butène,	5	O
3	0,6	2,07	509,7	29,05	0,669	0,89	28,2	92	82,51	1trans-2,2 diméthyl cyclopropane	5	N
4	3,13	2,09	504,1	37,77	0,662	4,72	38,56	97,3	459,25	2 méthyl -2 butène	5	O
5	2,66	2,11	508,3	40,28	0,676	3,93	42,02	90	353,70	1,3 pentadiène	5	O
6	2,59	2,18	525,3	47,36	0,74	3,5	49,25	92	322	cyclopentane	5	O
7	4,3	2,25	550,9	56,05	0,691	6,2	55,7	98	609,84	méthyl- pentène-1	6	N
8	0,87	2,27	552,4	57,3	0,691	1,25	58,5	80,8	101	Hexène	6	O
9	0,65	2,29	570,1	63,12	0,678	0,96	64,66	87,05	83,57	Ethyl -2-butène1	6	O
10	1,85	2,3	587,1	66,38	0,678	2,73	67,87	90,4	251,31	trans-2 héténe	6	O
11	0,96	2,32	600	70,65	0,659	1,45	69	75	108,75	Hexane	6	O
12	0,98	2,35	630,1	79,6	0,879	1,11	80,1	80	88,80	Benzene	6	P
13	0,91	2,36	630,4	81,4	0,778	1,16	80,72	63	73,08	cyclohexane	6	A
14	0,75	2,38	683,4	86,47	0,692	1,08	85,31	70	75,60	5 méthyl- 1-héténe	7	N
15	0,77	2,4	690,2	88,54	0,675	1,14	90,04	44	50,16	2-méthyl/hexane	7	O
16	0,69	2,42	697,7	95,2	0,697	0,98	93,64	54,5	53,41	Heptène	7	P
17	1,15	2,43	705,4	101,8	0,697	1,65	100,9	74,8	123,42	M cyclohexane	7	O
18	1,87	2,47	748,7	119,3	0,699	2,67	121,6	70,3	187,70	octène	8	N
19	0,68	2,48	769,4	121,09	0,715	0,95	122,9	75	71,25	Cis-3 octène	8	O
20	4,45	3,25	867,8	131,63	0,721	6,17	133,5	107	660,19	1,3 diméthyl benzène	8	A
21	3,82	3,27	872,5	137,8	0,871	4,38	139,7	117	512,46	diméthyl 1,4 benzène	8	A
22	3,65	3,31	897	141,06	0,871	4,19	140,4	140,6	589,11	méthyl 3-ethyl héténe	9	P
23	1,22	3,35	920,4	145	0,72	1,69	142,44	87	147,03	4-méthyl octane	9	P
24	5,3	4,65	912,3	164,7	0,89	5,95	166	106	630,70	ethyl 1-méthyl3- benzène	9	A
25	3,44	4,84	987,1	168,32	0,89	3,87	169,9	97	375,39	méthyl 1,ethyl 4-benzène	9	A
26	0,63	5,68	1000	178,06	0,85	4,66	178,4	102	475,32	n-décane	10	P
27	2,58	5,8	1030,3	178,11	0,85	3,03	178,5	102	309,06	cyclononane,	9	N
28	3,11	5,93	1059,3	180,2	0,766	4,06	179,3	98	397,88	3-décyne	10	O
29	3,13	5,98	1063	184	0,862	3,63	183,78	101	417,13	1,4 diethyl benzène	10	A
30	3,67	6,01	1076,8	188,3	0,875	4,19	189,52	93	389,67	1,2 dimethyl 4 ethyl/benzène	10	A
31	1,87	6,07	1088,2	194	0,74	2,53	193,5	90	227,70	Cis dicaline	10	N
32	1,94	6,08	1100	194,8	0,74	2,62	195,5	0	0	n-undecane	11	P
33	1,64	6,15	1125	196	0,729	2,25	196,8	-	-	méthyl 3 decane	11	P
34	2,83	6,31	1133,9	201,05	1,018	2,78	199,3	90	250,20	méthyl4 naphène	11	A
35	2,03	6,32	1139,5	201,3	0,89	2,28	200,45	90	205,20	Méthyl-1tert butyl-benzène	11	A
36	2,21	6,35	1146	203	1,018	2,17	204	90	195,30	méthyl3 naphalène	11	A
37	3,58	6,4	1171,6	204,66	0,85	4,21	206,8	100	421	1,2,3,4 tetra propyl benzene,	10	A
38	2,47	6,56	1200	215,1	0,758	3,25	214,7	90	292,50	n-dodécane	12	P
39	1,90	6,72	1245,6	216,81	0,89	2,13	217	100	213,48	1,2,4-triéthyl benzène	12	A
40	1,96	6,78	1251,3	217,63	0,971	1,25	217,9	98,5	123,13	naphalène	10	A
						Σ VI=113.92	Σ VINOi=10538.85		NO = 92,51			

Tableau-IV-9- Calcul de NO du produit de cracking du gas-oil avec le KBA,

N° pic	% Mass	$\alpha$ (min)	I	Stab (K)	Densité	Vi	Stab (°C)	NOi	Vi x NOi	Identification des composants possib	nc	nt chimique
1	0,8	2,00	479,8	9,15	0,598	1,3	9,5	85,5	96,898	2,2diméthyl butane	6	P
2	2,3	2,06	486,3	24,5	0,656	3,5	25,95	92	322,56	méthylène cyclobutane	5	N
3	1,7	2,07	497,5	25,06	0,666	2,22	25,95	99	252,7	1,4 pentadiène	5	O
4	2,4	2,08	500	36,12	0,62	4,03	36,3	61,7	248,79	n-pentane	5	P
5	1,9	2,12	509,7	40,54	0,683	3,38	41,24	111,7	377,54	3-3diméthyl 2butène	6	O
6	2,3	2,18	525,3	47,36	0,74	3,1	49,25	91,3	283,77	cyclopentane	5	N
7	2,6	2,23	549,8	55,4	0,69	3,77	55,67	101,3	381,9	méthyl-3 -pentène-1	6	O
8	2,3	2,27	552,4	57,3	0,691	3,43	58,7	80,8	277,14	Hexène	6	O
9	0,6	2,28	562,09	61,86	0,678	0,88	63,1	62	54,86	Méthylcyclopentène	6	O
10	0,67	2,3	587,1	68,3	0,678	0,98	67,9	63	61,74	cyclohexane	6	N
11	0,84	2,31	598,4	72,8	0,678	1,23	74,1	53	65,19	cyclohexadiène 1,3	6	O
12	0,78	2,33	614,8	76,75	0,678	1,15	78,7	93	106,95	Méthyl5 cyclopentadiène	6	O
13	2,76	2,35	630,1	79,6	0,885	3,11	80,1	114,8	357,03	Benzène	6	A
14	3,01	2,37	680,7	85,3	0,694	4,33	84,3	99,3	429,96	Diméthyl 2,4pentène	7	O
15	1,25	2,41	695,2	93,57	0,697	1,79	93,64	54,5	97,55	1-heptène	7	O
16	1,01	2,44	723	101,9	0,778	1,29	100,9	74,8	96,49	M cyclohexane	7	N
17	2,3	2,45	736	107,11	0,714	3,22	104	96	309,24	3,5 diméthyl 1hexène	8	O
18	2,16	2,46	745,6	109,6	0,728	2,96	110	105	310,8	3-3 diméthyl-1butène	8	O
19	2,89	2,47	748,7	111	0,867	3,33	110,64	111,7	371,96	Toluène	7	A
20	3,6	2,48	769,4	113	0,692	5,2	114,8	106,1	551,96	triméthyl 2,3,3 pentane	8	P
21	2,19	2,49	781	121,5	0,715	3,06	121,9	70,3	215,11	Octène	8	O
22	1,66	2,51	793,3	124,66	0,744	2,23	124	78	173,94	2,6 octadiène	8	O
23	2,58	3,23	851,7	136	0,871	2,96	136,2	107	316	Ethyl benzène	8	A
24	2,89	3,24	863,4	137,2	0,871	3,32	136,7	117	388,44	Diméthyl 1,3 benzène	8	A
26	3,09	3,25	867,8	137,67	0,861	3,58	138,3	116,4	416,71	P xylène	8	A
27	3,78	3,29	878	140,6	0,864	4,37	139,14	116,2	507,8	M xylène	8	A
28	2,80	3,30	893,9	143,8	0,801	3,49	145	85	296,66	Nonène	9	P
29	3,10	3,31	897	148,52	0,65	4,77	147	100	477	Diméthyl ethyl 4 benzène	10	A
30	2,04	3,32	900	151,2	0,718	2,84	150	63	178,92	Nonane	9	P
31	2,46	3,34	919	152,98	0,685	3,59	153	90	323,1	Triméthyl 2,2,4 heptane	10	P
32	2,14	3,81	935,6	157,66	0,741	2,88	156,5	90	259,2	Triméthyl2,4,5 heptane	10	P
33	2,99	4,16	966,9	159	0,864	3,46	161,3	103	356,38	Méthyl1-ethyl 3 benzène	9	A
34	1,6	4,77	974,5	167,01	0,89	1,79	168,5	90	161,79	Ethyl 1,méthyl2-benzène	9	A
35	1,22	5,68	1000	174,11	0,76	1,6	174,3	0	0	n-decane	10	P
36	2,6	5,93	1059,3	180,2	0,776	3,35	179,3	98	328,35	3 decyne	10	O
37	1,8	6,36	1147,9	202,68	0,729	2,53	201	-	-	Méthyl-3 décane	11	P
38	2,7	6,45	1179,3	210,83	1,018	2,65	211,7	90	238,7	Méthyl4 naphène	11	A
39	3,3	6,51	1197	213,37	0,758	4,35	213	80	348,2	Dodecène	12	O
40	3,22	6,68	1199,23	216,48	0,89	3,62	215	98	354,76	1,3,5 triéthyl benzène	12	A
						Vi=114,64	ViNOi=10396,088			NO=90,68		

Tableau-IV-8-Calcul de NO du produit de cracking du gas-oil avec le KBAFe,

N°pic	%Mass	tr (min)	I	Teb(°C)	Densité	Vi	Teb(°C)	NOi	Vi/NOi	Identification des composants possibles	nc	nt chimique
1	1,1	2,00	479,8	9,15	0,591	1,8	9,5	85,5	153,9	2,2 diméthyl butane,	6	P
2	2,8	2,03	481,2	19,86	0,627	4,46	20,5	102,5	457,15	3- méthyl-1butène,	5	O
3	0,6	2,07	509,7	29,05	0,669	0,89	28,2	92	82,51	1trans-2,2 diméthyl cyclopropane	5	N
4	3,13	2,09	504,1	37,77	0,662	4,72	38,56	97,3	459,25	2 méthyl -2 butène	5	O
5	2,66	2,11	508,3	40,28	0,676	3,93	42,02	90	353,70	1,3 pentadiène	5	O
6	2,59	2,18	525,3	47,36	0,74	3,5	49,25	92	322	cyclopentane	5	O
7	4,3	2,25	550,9	56,05	0,691	6,2	55,7	98	609,84	méthyl- pentène-1	6	N
8	0,87	2,27	552,4	57,3	0,691	1,25	58,5	80,8	101	Hexène	6	O
9	0,65	2,29	570,1	63,12	0,678	0,96	64,66	87,05	83,57	Ethyl -2-butène1	6	O
10	1,85	2,3	587,1	66,38	0,678	2,73	67,87	90,4	251,31	trans-2 héténe	6	O
11	0,96	2,32	600	70,65	0,659	1,45	69	75	108,75	Hexane	6	O
12	0,98	2,35	630,1	79,6	0,879	1,11	80,1	80	88,80	Benzene	6	P
13	0,91	2,36	630,4	81,4	0,778	1,16	80,72	63	73,08	cyclohexane	6	A
14	0,75	2,38	683,4	86,47	0,692	1,08	85,31	70	75,60	5 méthyl- 1-héténe	7	N
15	0,77	2,4	690,2	88,54	0,675	1,14	90,04	44	50,16	2-méthylhexane	7	O
16	0,69	2,42	697,7	95,2	0,697	0,98	93,64	54,5	53,41	Heptène	7	P
17	1,15	2,43	705,4	101,8	0,697	1,65	100,9	74,8	123,42	M cyclohexane	7	O
18	1,87	2,47	748,7	119,3	0,699	2,67	121,6	70,3	187,70	octène	8	N
19	0,68	2,48	769,4	121,09	0,715	0,95	122,9	75	71,25	Cis-3 octène	8	O
20	4,45	3,25	867,8	131,63	0,721	6,17	133,5	107	660,19	1,3 diméthyl benzène	8	A
21	3,82	3,27	872,5	137,8	0,871	4,38	139,7	117	512,46	diméthyl 1,4 benzène	8	A
22	3,65	3,31	897	141,06	0,871	4,19	140,4	140,6	589,11	méthyl 3-ethyl héténe	9	P
23	1,22	3,35	920,4	145	0,72	1,69	142,44	87	147,03	4-méthyl octane	9	P
24	5,3	4,65	912,3	164,7	0,89	5,95	166	106	630,70	ethyl 1-méthyl3- benzène	9	A
25	3,44	4,84	987,1	168,32	0,89	3,87	169,9	97	375,39	méthyl 1,ethyl 4-benzène	9	A
26	0,63	5,68	1000	178,06	0,85	4,66	178,4	102	475,32	n-décane	10	P
27	2,58	5,8	1030,3	178,11	0,85	3,03	178,5	102	309,06	cyclononane,	9	N
28	3,11	5,93	1059,3	180,2	0,766	4,06	179,3	98	397,88	3-décyne	10	O
29	3,13	5,98	1063	184	0,862	3,63	183,78	101	417,13	1,4 diethyl benzène	10	A
30	3,67	6,01	1076,8	188,3	0,875	4,19	189,52	93	389,67	1,2 diméthyl 4 ethylbenzène	10	A
31	1,87	6,07	1088,2	194	0,74	2,53	193,5	90	227,70	Cis dicaline	10	N
32	1,94	6,08	1100	194,8	0,74	2,62	195,5	0	0	n-undecane	11	P
33	1,64	6,15	1125	196	0,729	2,25	196,8	-	-	méthyl 3 decane	11	P
34	2,83	6,31	1133,9	201,05	1,018	2,78	199,3	90	250,20	méthyl4 naphtène	11	A
35	2,03	6,32	1139,5	201,3	0,89	2,28	200,45	90	205,20	Méthyl-1tert butyl-benzène	11	A
36	2,21	6,35	1146	203	1,018	2,17	204	90	195,30	méthyl3 naphtalène	11	A
37	3,58	6,4	1171,6	204,66	0,85	4,21	206,8	100	421	1,2,3,4 tetra propyl benzene,	10	A
38	2,47	6,56	1200	215,1	0,758	3,25	214,7	90	292,50	n-dodécane	12	P
39	1,90	6,72	1245,6	216,81	0,89	2,13	217	100	213,48	1,2,4-triéthyl benzène	12	A
40	1,96	6,78	1251,3	217,63	0,971	1,25	217,9	98,5	123,13	naphtalène	10	A
							$\sum Vi=113,92$			$\sum VINOi=10538,85$		
										$NO = 92,51$		

Tableau-IV-9- Calcul de NO du produit de cracking du gas-oil avec le KBA,

N°pic	% Mass	tr (min)	$I_p$	Teb (K)	Densité	$V_i$	Teb (°C)	NOi	$V_i \times NO_i$	identification des composants possib	nc	nt chimique
1	0,8	2,00	479,8	9,15	0,598	1,3	9,5	85,5	96,898	2,2diméthyl butane	6	P
2	2,3	2,06	486,3	24,5	0,656	3,5	25,95	92	322,56	méthylène cyclobutane	5	N
3	1,7	2,07	497,5	25,06	0,666	2,22	25,95	99	252,7	1,4 pentadiène	5	O
4	2,4	2,08	500	36,12	0,62	4,03	36,3	61,7	248,79	n-pentane	5	P
5	1,9	2,12	509,7	40,54	0,683	3,38	41,24	111,7	377,54	3-3diméthyl 2butène	6	O
6	2,3	2,18	525,3	47,36	0,74	3,1	49,25	91,3	283,77	cyclopentane	5	N
7	2,6	2,23	549,8	55,4	0,69	3,77	55,67	101,3	381,9	méthyl-3 -pentène-1	6	O
8	2,3	2,27	552,4	57,3	0,691	3,43	58,7	80,8	277,14	Hexène	6	O
9	0,6	2,28	562,09	61,86	0,678	0,88	63,1	62	54,86	Méthylcyclopentène	6	O
10	0,67	2,3	587,1	68,3	0,678	0,98	67,9	63	61,74	cyclohexane	6	N
11	0,84	2,31	598,4	72,8	0,678	1,23	74,1	53	65,19	cyclohexadiène 1,3	6	O
12	0,78	2,33	614,8	76,75	0,678	1,15	78,7	93	106,95	Méthyl5 cyclopentadiène	6	O
13	2,76	2,35	630,1	79,6	0,885	3,11	80,1	114,8	357,03	Benzène	6	A
14	3,01	2,37	680,7	85,3	0,694	4,33	84,3	99,3	429,96	Diméthyl 2,4pentène	7	O
15	1,25	2,41	695,2	93,57	0,697	1,79	93,64	54,5	97,55	1-heptène	7	O
16	1,01	2,44	723	101,9	0,778	1,29	100,9	74,8	96,49	M cylohexane	7	N
17	2,3	2,45	736	107,11	0,714	3,22	104	96	309,24	3,5 diméthyl 1hexène	8	O
18	2,16	2,46	745,6	109,6	0,728	2,96	110	105	310,8	3-3 diméthyl-1butène	8	O
19	2,89	2,47	748,7	111	0,867	3,33	110,64	111,7	371,96	Toluène	7	A
20	3,6	2,48	769,4	113	0,692	5,2	114,8	106,1	551,96	triméthyl 2,3,3 pentane	8	P
21	2,19	2,49	781	121,5	0,715	3,06	121,9	70,3	215,11	Octène	8	O
22	1,66	2,51	793,3	124,66	0,744	2,23	124	78	173,94	2,6 octadiène	8	O
23	2,58	3,23	851,7	136	0,871	2,96	136,2	107	316	Ethyl benzène	8	A
24	2,89	3,24	863,4	137,2	0,871	3,32	136,7	117	388,44	Diméthyl 1,3 benzène	8	A
26	3,09	3,25	867,8	137,67	0,861	3,58	138,3	116,4	416,71	P xylène	8	A
27	3,78	3,29	878	140,6	0,864	4,37	139,14	116,2	507,8	M xylène	8	A
28	2,80	3,30	893,9	143,8	0,801	3,49	145	85	296,66	Nonène	9	P
29	3,10	3,31	897	148,52	0,65	4,77	147	100	477	Diméthyl ethyl 4 benzène	10	A
30	2,04	3,32	900	151,2	0,718	2,84	150	63	178,92	Nonane	9	P
31	2,46	3,34	919	152,98	0,685	3,59	153	90	323,1	Triméthyl 2,2,4 heptane	10	P
32	2,14	3,81	935,6	157,66	0,741	2,88	156,5	90	259,2	Triméthyl2,4,5 heptane	10	P
33	2,99	4,16	966,9	159	0,864	3,46	161,3	103	356,38	Méthyl1-ethyl 3 benzène	9	A
34	1,6	4,77	974,5	167,01	0,89	1,79	168,5	90	161,79	Ethyl 1,méthyl2-benzène	9	A
35	1,22	5,68	1000	174,11	0,76	1,6	174,3	0	0	n-decane	10	P
36	2,6	5,93	1059,3	180,2	0,776	3,35	179,3	98	328,35	3 decyne	10	O
37	1,8	6,36	1147,9	202,68	0,729	2,53	201	-	-	Méthyl-3 décane	11	P
38	2,7	6,45	1179,3	210,83	1,018	2,65	211,7	90	238,7	Méthyl4 naphtène	11	A
39	3,3	6,51	1197	213,37	0,758	4,35	213	80	348,2	Dodecène	12	O
40	3,22	6,68	1199,23	216,48	0,89	3,62	215	98	354,76	1,3,5 triéthyl benzène	12	A
							$V_i = 114,64$	$V_i \times NO_i = 10396,088$		$NO = 90,68$		