الجمه وريسة الجزائرية الديم قراطية الشنبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

7/96

وزارة التصربيسة الصوطنيسة MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيبات المكستيسة — BIBLIOTHEQUE المكستيسة كالمكستيسة Ecolo Nationalo Polytechniquo

DEPARTEMENT Génie Chimique.

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Elaboration de catalyseurs à base de Bentonite et de Kieselguhr.

Applications au cracking catalytique des hydrocarbures et du Gas-oil

Proposé par ;

Pr. C.E. CHITOUR

Etudié par :

M. KHELIOUEN

N. DEBIANE

Dirigé par :

Pr C.E CHITOUR

Mr E. SELMI

Mme S. HADDOUM

PROMOTION 1996

الجمه وريسة الجرائرية السيم قراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

ecile Ilimetere DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيبات المكتبة — BIBLIOTHEQUE

Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT Génie Chimique.

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Elaboration de catalyseurs à base de Bentonite et de Kieselguhr.

Applications au cracking catalytique des hydrocarbures et du Gas-oil

Proposé par ;

Pr. C.E. CHITOUR

Etudié par:

M. KHELIOUEN

N. DEBIANE

Dirigé par :

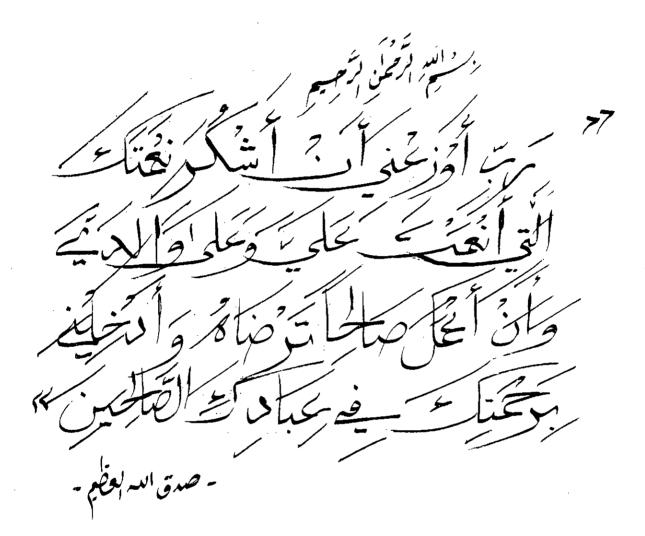
Pr C.E CHITOUR

Mr E. SELMI

Mme S. HADDOUM

PROMOTION 1996

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيبات المكتبة - BIBLIOTHEQUE و Ecole Hationale Polytechnique



المدرسة الرطنية البتعددة الغليبات BIBLIOTHEQUE — إلىكتبة Ecolo Mationalo Polytechnique

DEDICACES

A mon cher père

A ma chère mère

A mes frères et soeurs

A Riadh et Adnanc

A toute ma famille

A Sofiane, Nadir et à tous mes ami (es)

A Nadia

A tous ceux qui me sont chers

Mohamed.

A mesetrès chers parents

A mes frères

A mes seeurs, leurs époux ainsi que leurs enfants

A toute ma famille

A la mémoire de mon ami Adel

A Sofianc et Mohamed

A Farid, Mohamed, Aziz, Madjid, Ouahid et à tous mes ami (es).

Nadir.

A la mémoire de notre ami et frère Missoum

Mohamed & Nadir.

المدرسة الوطنية الشددة التغنيات BIBLIOTHEQUE المكتبة Ecele Nationale Polytechnique

Ecole Nationale Polytechnique.

Résumé:

Le travail a concerné l'élaboration de catalyseurs à base de Bentonite et de Kieselguhr activés à l'acide chlorhydrique et imprégnés aux sels précurseurs de Nickel, de Fer et de Chrome.

La caractérisation physico-chimique des catalyseurs a été effectuée.

Des tests de cracking catalytiques des molécules sondes et du gasoil ont été menés, pour la recherche du meilleur catalyseur.

Abstract:

In our work, we have elaborated some support based on Kieselguhr and Bentonite. Acid treatment and incorporation of metal such Nickel, Iron and Chromium have been realised for our supports.

Some tests of catalytic cracking of models molecules and of gas-oil was led, for the research of best catalyst.

المدرسة الوطنية المتعددة التغييات BIBLIOTHEQUE المكتبة Ecolo Nationale Polytechniquo

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du Département Génie chimique de l'Ecole Nationale polytechnique, sous la direction du Professeur C.E CHITOUR à qui nous adressons nos sincères remerciements pour avoir proposé et dirigé ce travail.

Nous tenons à remercier Monsieur E.SELMI pour l'assistance et l'aide qu'il nous a fourni et pour ses orientations et ses conseils tout au long de la réalisation de ce travail.

Que Madame S.HADDOUM trouve ici, l'expression de notre profonde gratitude.

Que Madame S.CHARCHARI, changé de cours à $L^*E.N.P$, trouve ici nos remerciements pour nous avoir fait l'honneur de présider notre jury.

Nos remerciements s'adressent également à : Mr HADJADJ-AOUL, M DEMR1 pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

Nous tenons à remercier Mr H.GUERMOUCHE, professeur à l'USTHB ainsi que son équipe (Nadia, Nacéra et Katia) pour nous avoir aidé à effectuer certaines analyses.

Que les Familles M'RAOUI, LOUNES, et ZOUANI trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude pour leur soutient tout au long du travail.

Nous remercions vivement nos amis Sofiane M'RAOUI, Mohamed KHALFI, Samir KACI, Mahfoud MABED, Kamel BENMAZA et Zakaria ZOUANI pour l'aide précieuse qu'ils nous ont fourni.

Mohamed & Nadir



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	
PARTIE THEORIQUE	
Chapitre I: Catalyse et catalyseurs	2
I.1- Types de catalyse	2
I.1.1- Catalyse homogène	2
I.1.2- Catalyse hétérogène	4
I.2- Mécanisme de la catalyse hétérogène	4
I.3- Classification des catalyseurs	5
I.3.1- Catalyseurs métalliques	5
I.3.2- Catalyseurs semi-conducteurs	6
I.3.3- Catalyseurs isolants	6
I.4- Propriétés et caractéristiques d'un catalyseur	7
I.4.1- L'activité	7
I.4.2- La sélectivité	8
I.4.3- La stabilité	8
I.4.4- La morphologie	8
I.4.5- Critères de sélection d'un catalyseur	8
Chapitre II - Supports utilisés et leurs propriétés	10
II.1- La masse catalytique	10
II.2- Présentation des argiles	11
II.2.1- La bentonite	11
II.2.2- Le kieselguhr	12
II.3- Préparation des supports	12
II 3.1- L'activation thermique	14
II.3.2- L'activation chimique	14
II 3 3- L'activation par échange de cations	14

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات BIBLIOTHEQUE — المحكتبة Ecolo Mationale Polytechnique
) Nationale Polytechnique

Chapitre III: Le cracking catalytique	15
III.1- Généralités sur le cracking	15
III.2- Le cracking thermique	15
III.3- Le cracking catalytique	16
III.3.1- Cracking des différentes classes d'hydrocarbures	17
III.3.2- Facteurs influent sur le cracking catalytique	18
III.3.3- Cracking du gasoil	22
III.3.4- Thermodynamique du processus du cracking	23
III.3.5-Les procédés industriels du cracking catalytique	25
III 4- Désactivation du catalyseur par dépôt de coke	26
III.4.1- Origine du coke	28
III.4.2- Hydrocarbures précurseurs du coke	29
III.5- Empoisonnement du catalyseur	29
III.6- Régénération du catalyseur	30
PARTIE PRATIQUE	
Chapitre I. Préparation des catalyseurs	31
I 1- Composition des supports	32
I.2- Elaboration des catalyseurs	32
I.2.1- Activation thermique	33
I.2.2- Activation acide	33
I.2.3- Activation par échange cationique	33
Chapitre II. Caractérisation des catalyseurs	36
II.1- Mesure des surfaces spécifiques	36
II.1.1- Principes fondamentaux du procédés	36
II.1.2- Appareillage	37
II.1.3- Résultats et commentaires	37
II.2- Mesure du taux d'imprégnation	38
II.2.1- Analyse des filtrats par colorimétrie	38

	المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات	Ì
I	BIBLIOTHEQUE	l
Į,	Ecolo Nationale Polytechnique	

Chapitre III: Le cracking catalytique	15
III.1- Généralités sur le cracking	15
III.2- Le cracking thermique	15
III.3- Le cracking catalytique	16
III.3.1- Cracking des différentes classes d'hydrocarbures	17
III.3.2- Facteurs influent sur le cracking catalytique	18
III.3.3- Cracking du gasoil	22
III.3.4- Thermodynamique du processus du cracking	23
III.3.5-Les procédés industriels du cracking catalytique	25
III 4- Désactivation du catalyseur par dépôt de coke	26
III.4.1- Origine du coke	28
III.4.2- Hydrocarbures précurseurs du coke	29
III.5- Empoisonnement du catalyseur	29
III.6- Régénération du catalyseur	30
PARTIE PRATIQUE	
Chapitre I. Préparation des catalyseurs	31
I.1- Composition des supports	32
I.2- Elaboration des catalyseurs	32
I.2.1- Activation thermique	33
I.2.2- Activation acide	33
I.2.3- Activation par échange cationique	33
Chapitre II. Caractérisation des catalyseurs	36
II.1- Mesure des surfaces spécifiques	36
II.1.1- Principes fondamentaux du procédés	36
II.1.2- Appareillage	37
II.1.3- Résultats et commentaires	37
II.2- Mesure du taux d'imprégnation	38
II 2.1. Analyse des filtrats par colorimétrie	38

	BIBLIOTHEQUE	
II.3-La spectroscopie infrarouge	Ecolo Nationale Polytechnique	41
II.3.1- Appareillage		41
II.3.2- Objectifs		41
II.3.3- Principe		41
II.3.4- Interprétation des différentes bandes	d'absorption	42
Chapitre III: Cracking catalytique des molécules sondes		48
III.1- Description de l'appareillage		48
III.1.1- Mode opératoire		48
III.1.2- Remplissage du réacteur		50
III.1.3- Conditions opératoires		51
III.2- Cracking des molécules sondes		51
III.2.1- Cracking de l'heptane		52
III.2.2- Cracking du cyclohéxane		53
III.2.3- Cracking du Toluène		54
Conclusion		56
Chapitre IV: Cracking catalytique du gas-oil		57
IV.1- Analyse de la charge		57
IV.2- Résultats du cracking du gas-oil		58
IV.3- Analyse par C.P.G. des produits du crac	king	59
IV.3.1- Conditions opératoires		59
IV.3.2- Résultats d'analyses		60
IV.3.3- Identification des produits éluant av	rant le nC12	60
IV 3.4- Composition par famille et par nom	bre de carbone	60
IV 4- Calcul des indices d'octane		61
IV 5- Choix du meilleur catalyseur		62
Conclusion		62
CONCLUSION GENERALE		63
BIBLIOGRAPHIE		64
ANNEXES		

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيبات المكتبة — BIBLIOTHEQUE المكتبة — Ecele Nationale Polytechnique

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours une demande excessive et supplémentaire des essences à haut indice d'octane est observée dans le monde.

Afin de satisfaire cette demande, on procède au cracking catalytique des coupes lourdes de la distillation atmosphérique du brut.

D'autre part le gasoil (fraction lourde) n'est pas totalement valorisé, celui ci est utilisé comme carburant diesel, comme combustible, ou encore comme huile de forage, l'excédant est utilisé en raffinage ou en pétrochimie.

Notre travail entre dans le cadre des activités du Laboratoire de Valorisation des Energies fossiles de l'E.N.P et consiste à valoriser la fraction lourde (gasoil) pour cela nous procédons au cracking de celle-ci afin d'obtenir des essences à haut NO, et ce en présence de catalyseurs à base de matières premières locales qui sont la Bentonite et le Kieselguhr.

La première partie de cette étude a été consacrée à la préparation des catalyseurs utilisant un support mixte (Bentonite\Kieselguhr) de rapport massique (20/80) lesquels sont activés par l'acide chlorhydrique et imprégnés par les sels précurseurs de métaux (Fe, Ni, Cr),les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs ont été effectuées par différentes méthodes (IR, Taux d'imprégnation et surface spécifique).

Dans la deuxième partie, des tests de cracking catalytique de molécules sondes (n heptane; toluène; cyclohexane) qui simulent les trois familles d'hydrocarbures (Paraffines, Naphtènes et Aromatiques), et du gas-oil ont été effectués, et ce pour connaître l'activité et la sélectivité des différents catalyseurs afin de pouvoir en sélectionner le ou les meilleurs.

PARTIE THEORIGIE

CHAPITRE I CATALYSEETCATALYSEURS

CHAPITRE I

CATALYSE ET CATALYSEURS

Introduction:

La catalyse est l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques par une substance dite catalyseur. Ce dernier ne modifie pas les possibilités réactionnelles qui sont fixées par la thermodynamique.

La catalyse traduit une interaction chimique intermédiaire entre les réactifs et le catalyseur, elle fournit ainsi un nouveau chemin réactionnel par lequel les réactifs finissent par se transformer en produit de la réaction [1]. Le chemin réactionnel est souvent plus complexe que celui suivi par les réactifs en l'absence de catalyseur. Le nombre d'étapes intermédiaires est plus élevé en présence du catalyseur, mais les hauteurs d'énergie de ces étapes individuelles sont toutes inférieures à celles des étapes intermédiaires d'une même réaction globale non catalysée. (Figure I.1).

I-1) Types de catalyse :

On distingue deux grands types de catalyse

I-1-1) Catalyse homogène:

Elle est caractérisée par le fait que le catalyseur et les réactifs (ou produits) appartiennent à une même phase. Le mécanisme de l'action catalytique lors de la catalyse homogène consiste en une formation d'intermédiaires résultant de l'interaction entre les réactifs et le catalyseur.

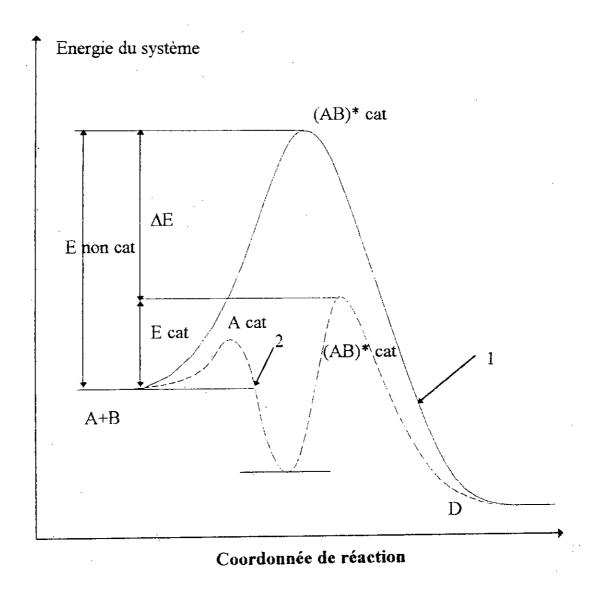


Figure I-1: Diminution de l'énergie d'activation dans une réaction catalytique

- 1) Réaction non catalytique.
- 2) Réaction catalytique.

I-1-2) Catalyse hétérogène :

Elle est beaucoup plus utilisée, où, dans ce cas, le catalyseur appartient à une phase distincte de celle où se produit la réaction.

La catalyse hétérogène correspond surtout au cas particulier où le catalyseur mis en oeuvre est un solide et le milieu réactionnel est liquide gazeux ou mixte.

La réaction se produit à la surface du catalyseur, le fluide sert de réservoir à molécule de réactifs et produits; on parle alors de catalyse de contact.

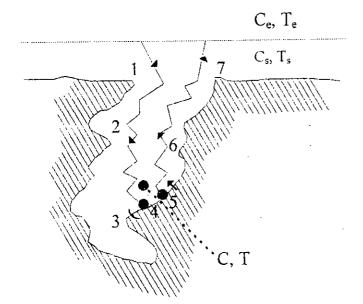
I-2) Mécanisme de la catalyse hétérogène :

Dans les réactions de catalyse hétérogène, les réactifs présents dans le fluide vont réagir à la surface active d'un catalyseur; en général un solide poreux. Les produits de la réaction repartent ensuite de la surface catalytique vers le fluide. Simultanément, la chaleur de la réaction se transmet à l'intérieur et à l'extérieur du solide. Le déroulement de la réaction implique plusieurs étapes placées en séries (fig. I-2).

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

La plus lente des sept étapes en série de la figure (fig-I-2) impose la vitesse de la réaction. Les étapes 3, 4, 5 relèvent de la cinétique chimique hétérogène (microcinétique)

Les étapes 1, 2, 6, 7 relèvent de la cinétique physique (macrocinétique) [3].



Couche limite
Transport externe

Solide poreux transport interne

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

Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène;

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

Concentration et température dans le fluide :

- Ce, Te au sein du fluide intersticiel;
- Cs, Ts à l'embouchure des pores, à la surface extérieure du solide;
- C, T dans le pore au point ou à lieu la réaction.

I-3) Classification des catalyseurs :

L'intérêt accordé aux propriétés électroniques des phases actives a conduit plus recement à classer les masses de contact en trois groupes [4]:

- -les catalyseurs métalliques (conducteurs);
- -les catalyseurs à valence variable (semi-conducteurs);
- -les catalyseurs isolants.

I-3-1) Catalyseurs métalliques :

Les métaux utilisés en catalyse sont ceux des quatrième, cinquième, sixième périodes de transitions et quelques métaux IB limitrophes (Tableau. I-1); les plus utilisés sont les triades du groupe VIII; ils sont actifs dans les réactions d'hydrogénation; déshydrogénation; oxydation, et ils chimisorbent les gaz simples (H₂, O₂, CO,....) [5].

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

Les catalyseurs métalliques présentent une conductibilité électrique élevée de 10⁴ à 10⁶ et sont utilisés surtout en reforming catalytique ou en cracking catalytique.

Tableau I-1 :Principaux métaux catalyseurs dans la classification périodique des élements

	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		VIIIA		·IB
4 ^{ème} Période	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu
5ème Période	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	RU	Rh	P.d	Ag
6ème Période	La	Hf	Ta	W	Ra	Os	Ir	Pt	Au

I-3-2) Catalyseurs semi conducteurs:

La phase active d'un catalyseur appelé, semi-conducteur est généralement un oxyde de métaux de transition (NiO, ZnO,...) qui permettent plusieurs degrés d'oxydations stables et dont le spectre d'activité est le suivant :

$$TiO_2 < V_2O_5 < Cr_2O_3 < MnO_2 < Fe_2O_3 < Co_3O_4 < NiO < CuO < ZnO$$
.

Leur caractère le plus remarquable est de pouvoir, sans changer de structure cristalline, s'écarter entre certaines limites de leur composition théorique (non stoechiométrique), par perte ou gain d'oxygène avec réduction ou oxydation concomitante de cation. Ils deviennent conducteurs d'électricité, mais avec des conductibilité beaucoup moindre que celle des métaux (10-4 à 10-2 contre 104 à 106).

En catalyse, ils présentent la même spécificité que les métaux, mais ils sont nettement moins actifs d'où la necéssité de travailler à des températures élevées. On les appelle aussi oxydes d'éléments à valence variable.

I-3-3) Catalyseurs isolants:

Ce sont les oxydes solides des métaux IA, IIA et des métaux et métalloïde IIB, IIIB, VB légers. Les oxydes des premiers sont basiques, ceux des seconds sont acides. Ils catalysent les mêmes réactions que les acides et bases en solution.

Cette famille ne compte en toute certitude qu'un petit nombre de membres :terres activées et gels mixtes de silices et d'alumines ou magnésie.

Puisqu'il s'agit d'isolants, les propriétés électriques de la phase active tridimensionnelle ne peuvent plus être invoquées.

Les centre actifs sont des centres de LEWIS et BRONSTEDT (cation ou proton lié à l'anion) ou des centres basiques (anions). Les oxydes acides ont comme types d'alumine, mais on obtient des catalyseurs acides beaucoup plus actifs en associant l'alumine à la silice dans des oxydes mixtes amorphes, les aluminosilicates constituent donc de véritables acides solides (fig.I-3). [6].

Notons que les argiles naturelles sont des silicates d'alumines complexes., comme la Montmorillonite.

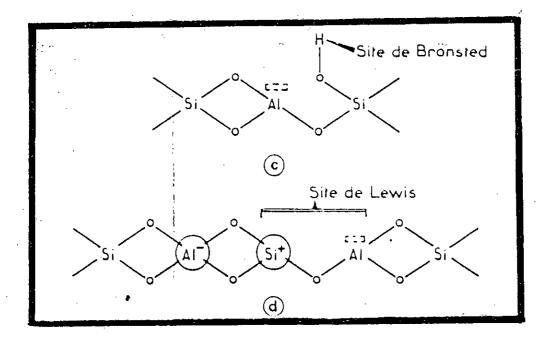


Fig.I-3: Nature des sites acides superficiels dans les catalyseurs de craquage.

I-4) Propriétés et caractéristiques d'un catalyseur :

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

I-4-1) L'activité:

Une grande activité, c'est à dire l'obtention d'une vitesse de réaction élevée, se traduira soit par une productivité élevée, un réacteur de faible volume et la mise en oeuvre d'une faible quantité de catalyseur, soit par un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères et en particulier à une température relativement basse permettant d'opérer avec une bonne sélectivité et une bonne stabilité dans un domaine thermodynamique éventuellement plus favorable. [7].

I-4-2)La sélectivité:

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

I-4-3) La stabilité:

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

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

I-4-4) La morphologie:

Les caractéristiques morphologiques externes du catalyseur, c'est à dire sa forme et sa granulométrie devront être adaptées au procédé catalytique correspondant, pour un lit fluide, on utilise une poudre de forme sphéroïde si possible pour limiter l'attrition et de répartition granulométrique bien déterminée pour obtenir une bonne fluidisation. Dans un lit fixe, on utilise des billes, des anneaux, des pastilles, des extrudés, des écailles.

I-4-5) Critères de sélection d'un catalyseur :

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

- -Une bonne activité catalytique,
- -Une bonne sélectivité pour le produit désiré;
- -Une bonne stabilité chimique vis à vis du milieu réactionnel;
- -Une bonne stabilité thermique;
- -Une bonne résistance mécanique (pour les solides :résistance à l'effritement ou à l'écrasement);
- -Possibilité de régénération (regénérabilité);
- -Longue durée de vie (nombre élevé de regénérations);
- -Longue durée de cycle (longue utilisation entre deux régénérations). [8].

CHAPITRE II SUPPORTS UTILISES ET LEURS PROPRIETES

CHAPITRE II

SUPPORTS UTILISES ET LEURS PROPRIETES

II-1) La masse catalytique:

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

Depuis les premières installations de cracking catalytique en lit fluidisé, la nature des catalyseurs utilisés en craquage catalytique a connu de nombreuses évolutions.

Les argiles naturelles, activées par des lavages d'acides, ont été rapidement remplacées par des catalyseurs constitués d'aluminosilicates amorphes. La découverte des zéolithes synthétiques (aluminosilicates cristallisés) a provoqué un changement dans les catalyseurs utilisés, ils possèdent des propriétés craquantes beaucoup plus importante que les aluminosilicates amorphes, du fait de la nature , de la répartition, et de la densité plus grande de leurs sites acides.

Les industries chimiques et pétrochimiques font appel à l'alumine et aux silico-alumines comme catalyseurs ou supports de catalyseurs en raison de leur grande résistance chimique et thermique, de leur porosité et de la modicité relative de leur coût, en plus elles offrent des cites d'acidité capables de catalyser certains types de réactions chimiques telles que celles de cracking. [6].

II-2) Présentation des argiles utilisées :

II-2-1) La bentonite:

La bentonite est une dénomination technique et commerciale de la "Montmorillonite", argile qui fut trouvée dans la montagne Montmorillon (France).

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

A)-Propriétés de la Bentonite :

- La bentonite est une roche tendre, friable, présentant un aspect gras, très onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée de bleu.
- Elle a un pouvoir gonflant considérable, de 3 à 30 fois son volume initial, alors que ses propriétés colloïdales (gels et suspensions) la mettent en pôle position dans l'industrie pétrolière pour préparer des émulsions d'asphaltes, et la préparation des catalyseurs .

-Les argiles ont la propriété d'adsorber certains cations et anions; ainsi que la propriété de plasticité. L'analyse granulométrique montre que l'état argileux est en rapport étroit avec l'extrême finesse des constituants.

Encore; les gels de bentonite manifestent le phénomène de thixotropie; ils s'épaississent durant un repos prolongé et reprennent leurs viscosité par simple agitation.

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

- sa capacité d'échange des cations.
- son affinité adsorptionnelle aux liquides polaires.
- son pouvoir gonflant exceptionnel et sa colloidabilité.

B) - Composition et structure de la Bentonite :

Le rapport moléculaire des oxydes de silicium et d'aluminium représente un indice caractéristique des montmorillonites, il est voisin de 3 à 4.

En fait la montmorillonite, se compose d'unités structurelles qui sont formées de deux couches de tétraèdres de silicium, entre lesquelles est disposée une couche centrale d'octaèdres d'aluminium. Les sommets des tétraèdres sont orientés vers la couche d'octaèdres (Figure II-1).

Les Bentonites sont constitués feuillets d'épaisseur allant de 10A° à 19A° avec des systemes cristallins monocliniques de formule chimique générale (Si₄Al₂Mg₃)O₁₀2OH [9].

II-2-2) - Le Kieselguhr:

Le Kieselguhr est une roche silicieuse d'origine organique formée par les dépôts d'algues unicellulaires pourvues d'une enveloppe silicieuse. On le trouve souvent en liaison avec des cendres volcaniques. L'altération de celle-ci engendre notamment la bentonite. Les roches à diatomées contiennent très souvent des poissons fossiles. [9].

Le kieselguhr est utilisé comme presse à polir, comme matière inerte pour stabiliser la dynamite et comme produit filtrant et décolorant.

Utilisé comme support de catalyseur, le kieselguhr améliore la résistance mécanique. [10].

II-3) - Préparation des supports :

Il faut noter que l'affinité adsorptionnelle des supports (argiles) à l'état brut est faible. Pour améliorer leur capacité adsorptionnelle; on procède à des activations thermiques et chimiques.

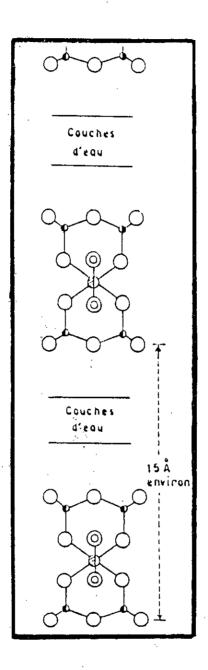


Figure II-1 MONTMORILLONITE (hydratée)

II-3-1) - L'activation thermique:

Cette activation entraîne un changement du pouvoir adsorbant et ce grâce à la libération des sites actifs occupés par l'eau d'adsorption, cette eau s'élimine aux environ de 105°c; le chauffage à 500°c, provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés.

Π -3-2) - L'activation chimique :

La formation des «bentonites-H" résulte de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale composée de quatre atomes d'aluminium.

Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la texture élémentaire avec une charge négative compensée par un ion "H+", de l'acide de traitement, qui confère le caractère acide aux argiles activées et duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption. L'activation se fait généralement par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.

Π -3-3) - L'activation par échange de cations:

La bentonite a la capacité d'adsorber certains cations et de les retenir dans les conditions d'échange.

Trois facteurs principaux permettent l'échange cationique :

- Les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'aluminosilicates sont rompues, ce qui provoque une augmentation de charges libres.
- La possibilité d'échanger des cations de haute valence par des cations de plus faible valence en laissant des charges libres. Ces remplacements mènent à une structure non équilibrée et donnent lieu aux échanges.
- L'existence de groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets peuvent être parfaitement remplacés par d'autres cations : la possibilité d'échange à la surface est plus grande qu'entre les feuillets; la faible distance entre les feuillets ne permet pas la pénétration de cations de grande taille. [11].

CHAPITRE III

LE CRACKING CATALYTIQUE

III-1) Généralités sur le cracking:

Le cracking est un procédé qui vise à transformer des coupes lourdes en composés plus légers et plus valorisables, surtout en essence et à un degré moindre en gaz de pétrole liquifié. [12]. La charge classique de craquage est un gas-oil de distillation sous vide.

La réaction fondamentale qui gouverne le cracking des fractions lourdes consiste en la scission des hydrocarbures aliphatiques saturés en paraffines et oléfines : c'est le cracking primaire. Les entités ainsi formées conduisent, par des réactions de cracking secondaire en divers points de leur chaîne hydrocarbonée à des produits légers variés : gaz incondensable à température ordinaire (C₁, C₂), gaz liquifié (C₃, C₄) et essence riches en oléfines, dont la composition et le rendement dépendent des conditions opératoires retenues. [6].

Suivant que le cracking se fera sous l'effet unique de la température ou en présence de catalyseur, on parlera respectivement de cracking thermique et de cracking catalytique.

III-2) Le cracking thermique:

Le craquage thermique est le procédé de transformation des hydrocarbures qui met en jeu la température comme agent d'activation. Sa première application industrielle a été mise au point pour la production d'essence à haute performance à partir de coupes lourdes pendant la première guerre mondiale.

Les procédés de cracking thermique ont été développées dès 1913 aux ETATS-UNIS. Ces procédés fonctionnaient suivant la nature de la charge entre 460 et 530 °c. La pression de marche pouvait atteindre 30 à 40 atmosphères.

Les réactions mises en jeu sont des scissions moléculaires de type radicalaire comme l'indique la réaction ci-dessous :

$$C:C \longrightarrow C^{\circ} + C^{\circ}$$

Les essences obtenues par ce procédé ont des rendements qui ne dépassent guère 40 ou 45% en poids par rapport à la charge et avec des indices d'octane compris entre 75 et 80, ce qui s'est rapidement avéré trop faible. De plus, le caractère fortement insaturé de ces essences, du à la présence d'oléfines et de dioléfines leur conférant ainsi une mauvaise stabilité thermique et surtout chimique et une susceptibilité au plomb médiocre.

Tous ces inconvénients ont fait que le cracking thermique fut progressivement remplacé par le cracking catalytique.

III-3) Le cracking catalytique:

Bien que les premières expériences de transformation des hydrocarbures en présence de catalyseur semblent remonter à la fin du siècle dernier, il faut attendre 1923 pour que l'ingénieur français, EUGENE HOUDRY, entreprenne des études devant aboutir au procédé de craquage catalytique qui a révolutionné le raffinage du pétrole dont la première unité industrielle fut construite en 1936 aux USA par la "HOUDRY PROCESS CORPORATION".[13].

Par rapport à l'action unique de la température, l'emploi d'un catalyseur permet d'accroître la quantité d'essence obtenue aux dépends des sous produits, et aussi d'améliorer sa qualité.

L'opération se déroule en phase vapeur vers 500°c à une pression voisine de la pression atmosphérique.

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

$$C:C \longrightarrow C:+C+$$

Le procédé permet d'obtenir de meilleurs rendements en essences à haut indice d'octane et dans des conditions moins sévères que le précèdent.[13].

III-3-1) Cracking des différentes classes d'hydrocarbures :

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

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

Les hydrocarbures constituants des séries usuelles se comportent d'une façon assez semblable à l'intérieur de chaque famille. Nous examinerons dans ce qui suit chacune d'elles.

a) Le cracking des paraffines :

Le cracking des paraffines donne:

- * Par scission : $C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2}$ n=m+p

 Une nouvelle paraffine plus légère et une oléfine.
- * Par déshydrogénation : $C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_nH_{2n} + H_2$ Une oléfine et de l'hydrogène.

*Par isomérisation des paraffines plus ramifiées:

Elle peut s'isomériser en produisant des chaînes ramifiées, cette modification améliore le nombre d'octane.

Du point de vue thermodynamique, l'isomérisation des paraffines est possible, la formation des isoalcanes avec de grandes conversions et toutefois favorisée par des plus basses températures. On peut obtenir une cyclisation des paraffines en aromatiques à température élevée ou en présence de certains catalyseurs [14].

b) Cracking des naphtènes :

Le cracking des naphtènes commence par une désalkylation et la chaîne droite ainsi détachée subira à son tour un cracking.

Enfin, les naphtènes se déshydrogènent assez facilement en présence de certains catalyseurs pour former des aromatiques, ce qui fait augmenter le NO.

c) Le cracking des aromatiques :

La séparation des chaînes alkylées a lieu au ras du noyau avec formation d'oléfines, la désalkylation se fait de la manière suivante:

$$Ar C_n H_{2n+1} \longrightarrow Ar H + C_n H_{2n}$$

Eventuellement, les aromatiques peuvent se condenser en hydrocarbures polycycliques de poids moléculaires plus élevés pour donner du coke [15].

Les principales réactions intervenant dans le cracking catalytique des divers familles sont résumées dans le tableau III.1

III-3-2) Facteurs influants sur le cracking catalytique:

La quantité et la qualité des produits de cracking catalytique sont fonction de plusieurs facteurs, parmi lesquels on peut citer:

a)- La température :

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

En outre la vitesse de craquage augmente avec la température à cause de la concentration croissante en radicaux.[16].

Un accroissement de la température de craquage conduit notamment à :

*une augmentation de la production d'essence pour vue que la température atteinte ne provoque pas, par le craquage, la destruction de l'essence formée;

^{*}une conversion plus importante;

^{*}des rendements en gaz et coke plus élevés;

Tableau III-1
Principales réactions intervenant dans le cracking catalytique des diverses familles d'hydrocarbures.

Hydrocarbures Structure chimique schématique		Nature des réactions prédominantes	Principaux produits obtenus	
araffines (normales et iso)		Rupture de la chaîne hy- drocarbonée en divers points ; les ruptures en bout de chaîne sont défavorisées.	Paraffines et oléfines rami- fiées comprenant au moins 3 atomes de carbone ; peu de méthane.	
laphtènes		Rupture des cycles et des chaînes latérales.	Paraffines et oléfines ; un peu d'aromatiques.	
Vaphtènes aromatiques		Ouverture du cycle naph- ténique ; rupture des chai- nes 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 hy- drocarbonée en divers points.	Oléfines ramifiées ; un peu de paraffines.	

Partie théorique - Le Cracking catalytique.

*une modification de la nature chimique des produits :

-Des proportions d'oléfines plus importantes dans les produits légers à partir d'environ 400°c

les chaînes d'hydrocarbures sont coupées de préférence en leur milieu, lorsque la température

croit la scission se déplace vers l'extrémité de la chaîne, c'est à dire qu'elle conduit à la

formation d'oléfines plus légères.

-Des proportions d'aromatiques plus importantes conduisant en particulier à une augmentation

du NO dans les produits moyens et lourds.

Les températures de cracking se situent entre 450 et 550°C.

b)- La pression:

La pression a un effet décisif sur la réaction de craquage, qui conduit à un nombre

accru de molécules; une pression élevée favorise les réactions de polymérisation et de

condensation, une faible pression augmente le rendement en oléfines.

La pression de marche n'a que peu d'influence sur le taux de conversion.

Dans la pratique industrielle, la pression des réacteurs de craquage demeure toutefois

voisine de la pression atmosphérique.

c) Le temps de contact :

C'est le temps de mise en contact du réactif avec le lit catalytique qui est directement

proportionel à la quantité de catalyseur et varie en sens inverse du débit d'alimentation. Dans la

pratique industrielle, on fait appel plus volontiers à la vitesse spatiale pondérale, exprimée

généralement en tonnes de charge traitée par tonne de catalyseur et par heure, on la désigne

par:

 $P.P.H = MR^0/m$ (III.1)

où:

MRo: débit massique;

m

: masse du catalyseur.

20

On utilise aussi la vitesse spatiale volumique V.V.H.

$$V.V.H = Q/V = P.P.H *dL/dR$$
 (III.2)

où:

Q : débit volumique;

V : volume du lit catalytique;

d : masse spécifique du lit catalytique;

dR: masse spécifique du réactif liquide.

L'augmentation de la durée du cracking c'est à dire la diminution de la vitesse spatiale, a pour effet d'augmenter le taux de conversion.

Le temps de contact influence, à température constante le rapport entre produits primaires et secondaires un temps de contact court conduit à une prédominance de produits primaires, par contre un temps de contact plus long engendre davantage de réactions secondaires comme l'oligomérisation et le dépôt de carbone [16].

d) La nature de la charge :

Le craquage catalytique des fractions très lourdes est beaucoup plus aisé, on obtient effectivement de meilleurs rendements en essence qu'avec des distillats légers.

Les charges paraffiniques craquent très facilement, les naphténiques un peu moins bien mais donnent de bons rendements en essence et les coupes aromatiques craquent mal mais donnent des essences à nombre d'octane plus élevé.

e) Les catalyseurs:

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

1- Les réactions de cracking qui sont des réactions endothermiques.

2- Les réactions de regénération du catalyseur qui sont l'oxydation éxothermique du coke déposé sur le catalyseur pendant l'opération de cracking.

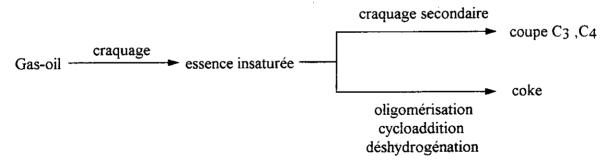
Les réactions de cracking nécessitent un caractère acide du catalyseur et les opérations de régénération nécessitent une grande stabilité physique et chimique vu les très hautes températures et les effort mécaniques auxquels il est soumis.

Les premiers catalyseurs utilisés industriellement ont été des argiles naturelles de type bentonite, mais elles ont été rapidement surplantées par des catalyseurs synthétiques constitués par des aluminosilicates amorphes dont l'activité est sensiblement plus grande du point de vue rendement et indice d'octane. Une troisième génération de catalyseurs a vu le jour en 1962 et qui a révolutionné la fabrication des essences à base d'aluminosilicate, cristallisées ou zéolithes (tamis moléculaires), ces catalyseurs résistent mieux aux poisons et à la température élevée.

La résistance mécanique des zéolithes étant mauvaise, on ne les emploie pas à l'état purs comme catalyseurs industriels. Ordinairement, on les introduit 5 à 20% dans une matrice amorphe de silico-aluminate qui possède une structure suffisamment solide.[17].

III-3-3) Cracking du gas-oil:

Le cracking du gas-oil donne naissance 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 C3 et C4, soit par oligomération et cycloaddition de ses constituants insaturés pour mener après déshydrogénation au coke comme le montre le schéma suivant :



L'approche du cracking catalytique du gas-oil est très difficile à cause du grand nombre de composés et des réactions qu'il présente [18].

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

L'ensemble des produits obtenus est divisé en trois types :gazeux, liquide et solide, ce dernier est constitué de coke qui se dépose sur le catalyseur et susceptible d'être éliminé par combustion lors de l'opération de régénération du catalyseur. Les autres produits sont récupérés à la sortie du réacteur et séparés :les gaz, la partie légère du produit liquide ou distillat (température d'ébullition inférieur à 220°c) et la partie lourde ou résidu.

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

$$\tau = 100 - Y$$

avec:

T : est le taux de conversion

Y : est le pourcentage en volume de l'huile distillant après 220°c.

III-3-4) Thermodynamique du processus de craquage :

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

Sur le plan thermodynamique, les hydrocarbures insaturés recherchés n'apparaissent stables par rapport aux hydrocarbures saturés qui leur donnent naissance qu'à des températures relativement élevées. Ce fait est illustré par la figure III.2 [19] qui traduit la variation, en fonction de la température, de l'énergie de formation (ΔG°) rapportée à un atome de carbone, de quelques composés hydrocarbonés caractéristiques.

Certains auteurs [19] utilisent les relations :

$$\Delta G^{\circ} = 18,000 - 34 \text{ T}$$
 cal/mol (1)

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

$$C_{m+n}H_{2(m+n)+2}$$
 \longleftarrow $C_{m}H_{2m} + C_{n}H_{2n+2}$ qui fournit une paraffine et une oléfine;

$$\Delta G^{\circ} = 30,000 - 34 T \qquad cal/mol \qquad (2)$$

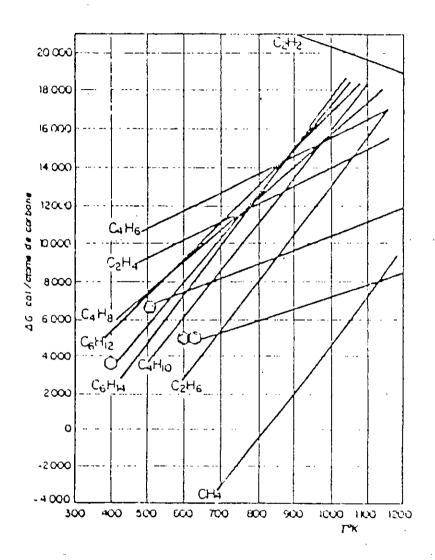


Figure III-2: Energie libre de formation rapportée à une atome de carbone [6]

dans le cas de la déshydrogénation :

$$C_pH_{2p+2} \longrightarrow C_pH_{2p} + H_2$$

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

Il s'agit donc de réactions très endothermiques. Le cracking est ainsi plus facile que la déshydrogénation du point de vue thermodynamique.[21].

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

$$\Delta G^{\circ} = -19,000 + 34 \text{ T}$$
 cal/mol (3)

qui est défavorisée par la température et, évidement, favorisée par la préssion [21].

III-3-5) Les procédés industriels de cracking catalytique :

Le cracking des hydrocarbures est connu depuis le milieu du 19ème siècle, mais son réel essor ne date que du début du 20ème siècle. Depuis lors, plusieurs procédés se sont succédés :

III-3-5-1) Procédé à lit catalytique fixe :

La première unité industrielle de craquage catalytique a été construite en 1937 à la raffinerie SUN-OIL de MARCUS HOOK (NEW JERSEY -USA) fonctionnant en lit fixe. La production était assurée par l'emploi d'une batterie de réacteurs en parallèle dont certains fonctionnaient en craquage alors que d'autres étaient en régénération (fig III.3.a). Le cycle d'un réacteur est d'environ 30 minutes qui se répartissent comme suit :

- Passage des vapeurs à catalyser	10 minutes
- Elimination des vapeurs du réacteur	5 minutes
- Régénération à l'air du catalyseur	10 minutes
- Abaissement de la température, purge d'air et de CO du réacteur	5 minutes

En raison des difficultés technologiques rencontrées dans l'exploitation de ces unités et leurs coûts élevés, on a cherché ensuite à conduire le cracking et la régénération dans des appareils séparés, ceci implique une circulation du catalyseur entre le réacteur et le régénérateur (fig III.3.b).

III-3-5-2) Le procédé à lit mobile :

Une des sociétés associée à HOUDRY, la VACCUM OIL en 1944, mit sur pied un système appelé "Thermofor catalytic cracking" (T.C.C).

Dans ce procédé le catalyseur, constitué de granules de quelques millimètres de diamètre, passe du réacteur au régénérateur par gravité; les granules de catalyseur régénérés sont ramenées au sommet du réacteur par entraînement gazeux (fig III.3.c).

III-3-5-3) Le procédé à lit fluidisé :

La première unité de cracking en lit fluidisé ou F.C.C fut mise à feu en Mai 1942 à la raffinerie ESSO en LOUISIANE.

Le catalyseur, mis en oeuvre, est sous forme de particules sphéroides de 20 à 150 microns de diamètre.

Les particules de catalyseurs sont mises dans un réacteur, une grille placée en bas empêche leur descente par gravité. Par suite de l'écoulement du fluide vers le haut, les particules de catalyseur sont fluidisées. La phase gazeuse est constituée dans le réacteur par la charge hydrocarbonée vaporisée et dans le régénérateur par l'air de combustion (fig III.3.d).

III-4) Désactivation du catalyseur par dépôt de coke :

La désactivation d'un catalyseur de craquage par cokage est un phénomène rapide. La (figure III.4) [22] montre que la durée pendant laquelle le catalyseur travaille de manière éfficace et continue dans le réacteur est de l'ordre de la minute, il est ensuite nécessaire de procéder à sa régénération.

Les fourchettes de teneurs en coke avant et après régénération varient respectivement de 2 à 6% pds et de 0,05 à 0,5 % pds.

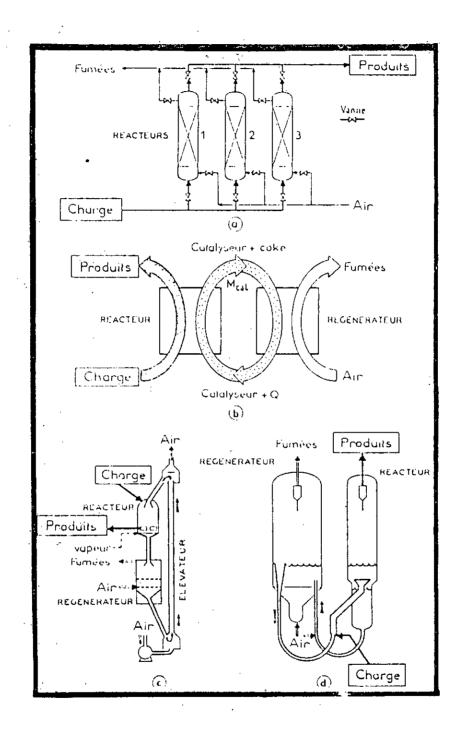


Fig III-3: Schéma de principe des procédés de craquage catalytique

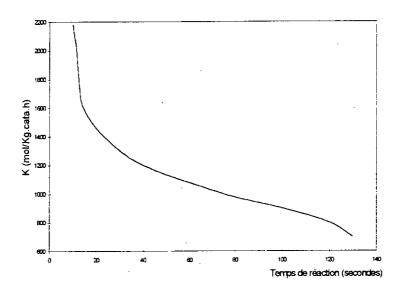


Fig III.4 Diminution de l'activité catalytique pendant le craquage d'un gas-oil [22]

III-4-1) Origine du coke :

On reconnaît généralement quatre origines distinctes pour le coke présent sur le catalyseur à l'entrée du régénérateur [23],[24].

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

III-4-2) Hydrocarbures précurseurs de coke, Nature du coke :

Tous les auteurs [24],[25],[26] s'accordent à reconnaître que le coke se forme plus rapidement à partir des molécules insaturées, oléfines, dioléfines et aromatiques, qu'à partir des paraffines ou des naphtènes.

NACE, VOLTZ ET WEEKMAN [26] ont montré que la désactivation du catalyseur est d'autant plus importante que la concentration en aromatique est plus élevée et que la formation de coke est surtout reliée aux aromatiques de hauts poids moléculaires.

Le coke étant une molécule de poids moléculaire élevé donc de dimension relativement importante.

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

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

III-5) Empoisonnement du catalyseur :

L'empoisonnement peut avoir essentiellement deux causes :

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

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

La contamination du catalyseur par des composés métalliques, de nickel et vanadium notamment, contenus dans la charge, a une incidence particulièrement importante sur les performances du catalyseur et le raffineur va évidemment chercher à en limiter la portée. Les charges de craquage contiennent toutes des teneurs plus au moins élevées de composés métalliques, notamment Ni et V, qui se déposent sélectivement sur le catalyseur au cours de la réaction. Les teneurs habituelles d'un gas-oil classique de distillation sous vide sont généralement inférieurs à 1-2 ppm de Ni+V [26].

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

III-6) Régénération du catalyseur :

Des essais de régénérations ont permis de montrer que la combustion totale du coke à 500°c dans un courant d'air(4 l/h) est possible. Une oxydation totale en CO₂ a été obtenue dans ces conditions en 30 minutes et la même activité catalytique initiale vis à vis de la réaction de méthylénation a été retrouvée après régénération.

Le suivi de la régénération a été effectué en analysant la teneur en CO₂ du gaz de combustion et celle-ci a été considérée comme totale lorsque la teneur en CO₂ des gaz issus du réacteur a atteint celle de l'air entrant [27].

PARTIE EXPERIMENTALE CHAPITRE I PREPARATION OES CATALYSEURS

CHAPITRE I

PREPARATION DES CATALYSEURS

Introduction:

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

Nous présentons dans ce chapitre succintement la composition chimique des supports ainsi que le protocole opératoire pour l'élaboration des catalyseurs utilisés au craquage catalytique.

I-1: Composition des supports :

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

* La Bentonite que nous avons utilisée provient de la mine de Mostaganem, elle est fourni par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux (E.N.O.F). C'est une bentonite de charge, utilisée notamment pour la fabrication de pesticides et dans l'agriculture. Sa composition chimique est donnée dans le tableau I-1

Tableau I-1: COMPOSITION CHIMIQUE DE LA BENTONITE.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PAF
65.20	17.25	2.10	3.10	1.20	2.15	0.60	0.20	8.20

Le rapport S_iO_2/Al_2O_3 est de 3.78

* Le kieselguhr dont nous disposons est produit par l'E.N.O.F. Il est extrait de la mine de Sig. Sa composition chimique est donnée dans le tableau ci dessous :

Tableau 1-2: COMPOSITION CHIMIQUE DU KIESELGUHR.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	H ₂ O	CO_2	PAF
58.52	2.65	1.12	1.96	12.32	1.85	9.73	12

Le rapport S_iO_2/Al_2O_3 est de 22.08.

Compte tenu des travaux déja réalisées dans ce domaine [11] et [28] et afin d'orienter de futures recherches pour la détermination de la composition optimale, nous avons choisi un support mixte (Bentonite/Kieselguhr) de rapport massique (20/80). Le tableau I-3 donne la composition chimique du support calculée en faisant une moyenne ponderée à partir de celles de la bentonite et du kieselguhr.

Tableau I-3: COMPOSITION CHIMIQUE DU SUPPORT ELABORE.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	CO ₂	CaO	PAF
59.86	5.57	1.32	2.19	0.43	0.12	0.04	1.48	7.78	10.10	11.24

Le support ainsi préparé à un rapport SiO₂/Al₂O₃ de l'ordre de 10,75. Nous constatons que ce support est plus proche de celle de la bentonite.

I-2: Elaboration des catalyseurs:

Dans un premier temps, les deux roches sont broyées puis tamisées de manière à ne recueillir que les fractions inférieures à $140~\mu$ m de diamètre.

Ensuite, deux activations sont réalisées dans le but d'éliminer certains constituants, tels que les calcites, les carbonates et le quartz, de doter aussi le support de certaines fonctions désirées et d'augmenter sa surface spécifique. Après chaque activation la pâte résultante est transformée extrudés cylindriques de 1 à 2 mm de diamètre et de 4 à 5 mm de longueur, ces derniers sont séchés et enfin calcinés à la température désirée.

I-2-1: Activation thermique:

Le support (mélange 20% Bentonite avec 80% Kieselguhr) est séché à 110°c dans une étuve pendant douze heures dans le but d'éliminer l'eau occupant les pores.

I-2-2: Activation acide:

Dans un ballon, on met en contact 100g de support avec 100 ml d'acide chlorhydrique 20% (en poids). Le mélange est soumis à une agitation mécanique pendant quarante huit heures à température ambiante. On procède ensuite à une opération de filtration suivie d'un lavage avec de l'eau distillée jusqu'à élimination des ions chlorures (testés par le nitrate d'argent).

I-2-3: Activation par échange cationique:

Cette opération consiste à disperser un agent actif sur le support. L'imprégnation des supports a été réalisé au moyen de solutions de sels précurseurs. Nous avons choisi les sels précurseurs présentés dans le tableau suivant :

Tableau I-4: CARACTERISTIQUES DES SELS DE METAUX.

Sels	MM(g)	d	Teb (°C)	Tf (°C)	Solubilité	caractéristiques et propriétés
Nitrates de Nickel hexahydraté Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	290.76	2.050	136.7	56.7	238.5 g/ 100cc d'ea	Système cristallin monoclinique couleur verte
Trinitrate de Fer nanohydraté Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	404.00	1.685	1.25 décomposé	47.2	Soluble dans l'eau froide	Système cristallin monoclinique couleur marron
Trisulfate de dichrome hydraté Cr ₂ (SO ₄) ₃ .15H ₂ O	662.3	1.867 à 17°C		100	soluble dans l'eau froide	Système cristallin amorphe, couleur verte sous forme d'écailles

Afin d'obtenir les catalyseurs les plus performants, nous avons maximisé la masse de métal utilisée pour l'imprégnation ainsi que le temps d'agitation, pour cela, on pèse 100g de support auquel on ajoute une masse de sel contenant 10g de métal. Nous ajoutons au mélange 250cc d'eau distillée, le tout est soumis à une agitation pendant 48 heures.

Ensuite, on procède ensuite à une filtration et la pâte ainsi obtenue subira un lavage afin d'éliminer les impuretés qui constituent des poisons pour le catalyseur.

La pâte est mise sous forme d'extrudés que l'on sèche à 120°c pendant douze heures, afin d'éliminer les traces d'eau.

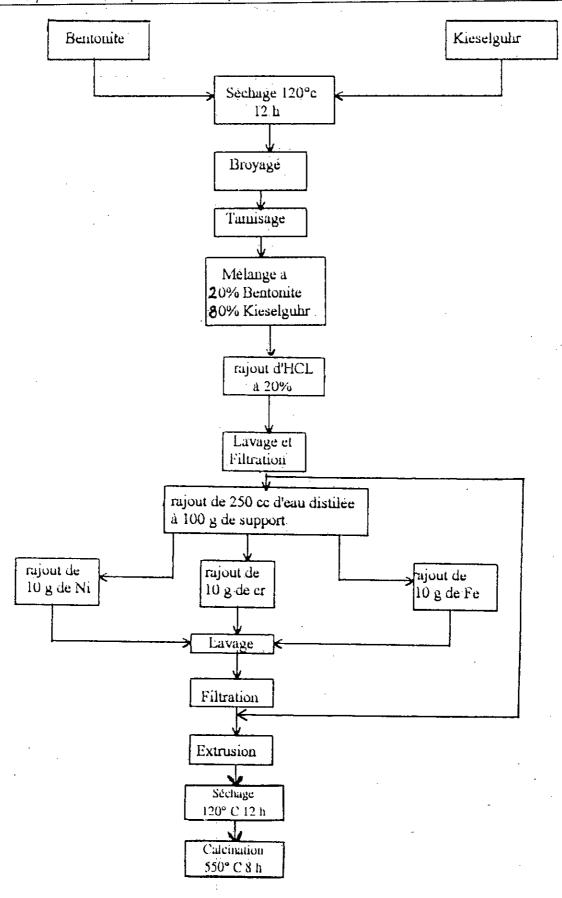
La calcination s'opère à 500°c, pendant huit heures : ses objectifs sont l'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support.

Le chemin suivi pour l'élaboration de nos catalyseurs est illustré dans la figure I-1.

La nomenclature des diffèrents catalyseurs est donnée dans le tableau I-5

Tableau I-5: NOMENCLATURE DES DIFFERENTS CATALYSEURS ELABORES

KBA	Catalyseur à base de Bentonite et de Kiéselguhr de rapport massique (20/80) traité à l'acide
KBANi	Catalyseur KBA imprégné au Nickel
KBAFe	Catalyseur KBA imprégné au Fer
KBACr	Catalyseur KBA imprégné au chrome



Protocole de préparation des catalyseurs.

CHAPITRE II CARACTERISATION OES CATALYSEURS

CHAPITRE II

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

L'interprétation des performances d'un catalyseur nécessite l'étude des caractères physico-chimiques intrinsèques du solide. Nous avons procèdé aux analyses suivantes :

II-1: Mesure des surfaces spécifiques:

II-1-1: Principes fondamentaux du procédé:

Ce procédé sert à déterminer la surface spécifique de substances solides selon la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Cette méthode à toutefois été considérablement simplifiée par Haul et Dumbgen.

- 1) Grace à l'emploi d'un dispositif de mesure différencielle, il n'est plus nécessaire de procéder à une correction pour le "volume mort".
- 2) On ne détermine qu'un seul point de mesure de l'isotherme d'adsorption.
- 3) La pression d'équilibre ne fait pas l'objet d'une détermination à part; elle est déterminée en meme temps que la mesure de la différence de pression.
- 4) Il est superflu de calculer les grandeurs de surfaces (opération qui demande beaucoup de temps) puisque les valeurs peuvent etre déterminées à l'aide d'un monogramme.
- 5) Le dégazage des échantillons s'effectue dans un thermostat externe d'échauffement de sorte qu'il n'est plus nécessaire d'avoir un appareillage à vide poussé d'un prix élevé.

L'équation d'exploitation se présente de la façon suivante :

 $Sg = A \cdot \Delta H/m$

Sg: Surface spécifique (m²/g).

ΔH : Différence de pression sur le manomètre (mm).

A: Facteur.

m : Prise d'essai de l'échantillon (g).

La grandeur du facteur A n'est fonction que de la pression de remplissage et de la différence de pression sur le manomètre différenciel. Toutes les combinaisons possibles de ces grandeurs peuvent etre prélevées sur le monogramme.

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 sur l'appareil monsionné par:

MICROMERITICS Accusorb 2100 E

II-1-3: Résultats et commentaires:

La mesure des airs spécifiques par la méthode décrite précédemment a fourni les résultats reportés sur le tableau I-1 suivant :

Tableau II-1 Surfaces spécifiques des différents catalyseurs

Catalyseurs	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr
Surface spécifique (m²/g)	34.12	54.24	36.71	42.56

Commentaires:

Des travaux faits au HCR, ont donné l'ordre de grandeur des surfaces spécifiques de la Bentonite (21 à 22 m²/g). Et du Kieselguhr (24.88 m²/g). [29].

Nos catalyseurs présentent des surfaces spécifiques différentes, le KBA en a la plus faible, du fait que les échanges ioniques avec les sels précurseurs des métaux n'ont pas été éffectués.

Ceux-ci augmentent la surface spécifique, et on remarque ça dans les autres catalyseurs, KBACr, KBANi, KBAFe.

Les complexes $[Cr(H_2O)_{15}]^{3+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_9]^{3+}$ occupent les éspaces interfolieres formant ainsi des piliers, ces derniers seront detruits pour ne garder que les cations métalliques dans le réseau aprés traitement thérmique.

II-2: Mesure du taux d'imprégnation:

Nous avons réalisés des imprégnations par des solutions contenant des cations métalliques, aprés filtration, les filtrats recueillis ont été analysés par colorimetrie.

II-2-1: Analyse des filtrats par colorimetrie:

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

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

Tableau II-2: Pourcentage de transmission

Echantillon	Filtrat du Nickel	Filtrat du fer	Filtrat du Chrome
% de transmission	53	68	40
N° Filtre	42	42	. 42

Courbe d'étalonnage :

Nous prenons unee masse connue du métal contenue dans le sel et nous procédons à des dillutions succéssives.

Les résultats obtenus pour chaque métal sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau II-3: Pourcentage de transmission aprés dillutions succéssives pour chaque métal

Nickel 2 g	[Ni] g/l	5	8	10	12.5	13.33	16.66	20	25
Filtre 42	% trans	69	58	54	49	47	44	40	36
Fer 2 g	[Fe] g/l	5	8	10	12.5	13.33	16.66	20	25
Filtre 42	% trans	78	72	70	67	66	63	61	56
Chrome 2 g	[Cr] g/l	2	2.5	3.2	4	5	6	7	8
Filtre 42	% trans	67	61	55	52	45	44	38	37

Aprés avoir tracé les courbes d'étalonnage, nous lisons graphiquement les valeurs des concentrations finales pour chaque métal (Figure II-1).

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

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous:

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

Métal	Ni	Fe	Cr
Taux d'imprégnation	61.3	51.9	38.6

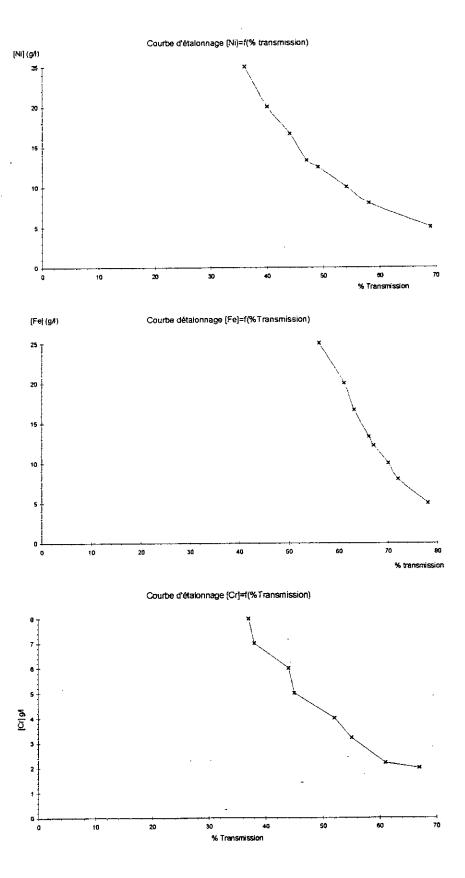


Figure II-2

Interprétations:

d'aprés les résultats trouvés, nous remarquons que le taux d'imprégnation du complexe $[Cr(H_2O)_{15}]^{3+}$ est faible par rapport à ceux des complexes $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Fe(H_2O)_9]^{3+}$, cela proviendrait du fait que ces derniers sont moins volumineux, ce qui facilite leur insertion, et par conséquent leurs fixation. On note également que le taux d'imprégnation des métaux est étroitement lié à la nature du support.

II-3: La spectroscopie infrarouge:

II-3-1: Appareillage:

L'appareil utilisé au niveau de l'ENP est le spéctromètre:

PERKIN-ELMER, 983G INFRARED SPECTROMETER.

II-3-2: Objectifs:

La spectroscopie I.R permet d'effectuer les déterminations qualitatives suivantes :

- Identification des groupements fonctionnels.
- Test d'identité.
- Détermination de la structure.

II-3-3: Principe:

Les atomes sont soumis, en permanence, à des mouvements de vibrations correspondant à des élongations ou à des déformations de leurs liaisons. Si la matière est soumise à une radiation (ici infrarouge), on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvement de vibration possible des atomes [30].

L'absorption dans le domaine I.R est due à deux types de vibrations :

- 1°- Vibration de valence : Elle est due au battement de deux atomes l'un par rapport à l'autre suivant la liaison qui les relies.
- 2°- Vibration de déformation : C'est une vibration angulaire entre deux liaisons de valence. Ces vibrations peuvent etre de balancement, de rotation ou de torsion.

II-3-4: Interprétation des différentes bandes d'absorptions:

Les spectres I.R permettent de vérifier qu'il s'agit bien de la calcité, par la présence de deux bandes de vibration à 2926, et 2875 cm⁻¹, et du quartz par les bandes d'absorption à 800 et 700 cm⁻¹

- * Le spectre Si-O se situe entre 900 et 1250 cm-¹ [31], ce spectre confirme sa présence par la bande d'absorption à 1100 cm-¹, nous remarquons que son intensité est forte pour la majorité des catalyseurs.
- * Nous observons également dans les régions de faibles fréquences, une serie de bandes situées à 800 et 700 cm⁻¹, toutes caractéristiques des vibrations Si-O (quartz).
- *Dans le cas des montmorillonites alumineuses, les vibrations du groupements Al-OH se manifestent par un pic à 920 cm⁻¹ [30]. Le traitement acide a influencé sur le groupement en l'éliminant en faveur du pic de Si-o paraissant vers 1100 cm⁻¹.

On trouvera regroupées sur le tableau II-5 les differentes bandes d'absorption infrarouge des échantillons considéres

Tableau II-5: Récapitulation des différentes bandes d'absorption IR pour les échantillons

considérés.

Echantillon	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr	Attribution probable
3500	F	F	F	F	OH libre
2926	Tf	Tf	Tf	Tf	Calcite
2875	Tf	Tf	Tf	Tf	Calcite
2414	f	f	f	f	Calcite
1660	F	F	F	F	H ₂ O entre les feuillets
1100	TF	TF	TF	TF	Si-O
800	F	F	F	F	Quartz
700	Tf	Tf	Tf	Tf	Quartz
470	TF	TF	TF	TF	Si-O-Mg

F:Fort, f: faible, T: Trés

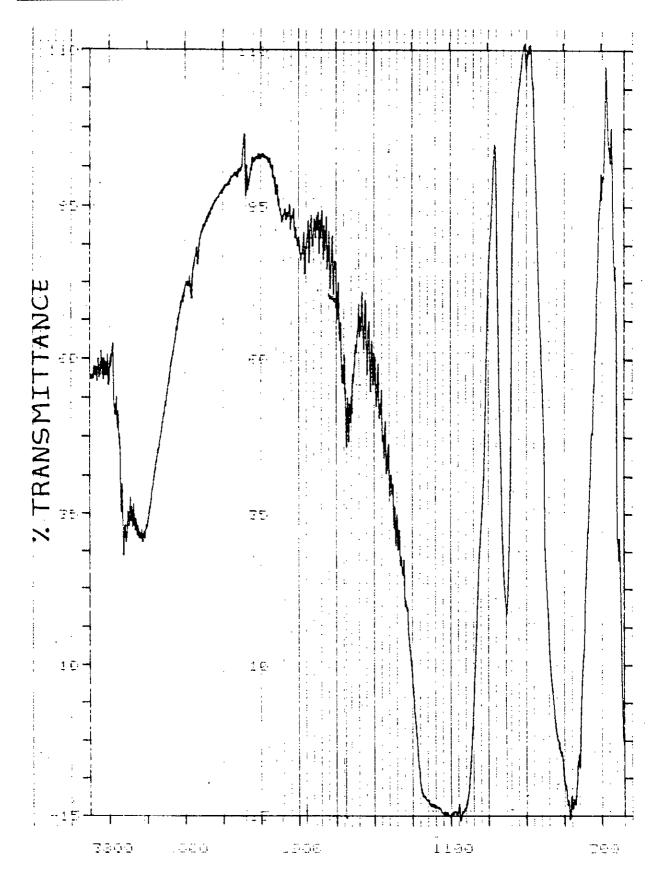


Fig II-1: SPECTRE INFRAROUGE DU KBA.

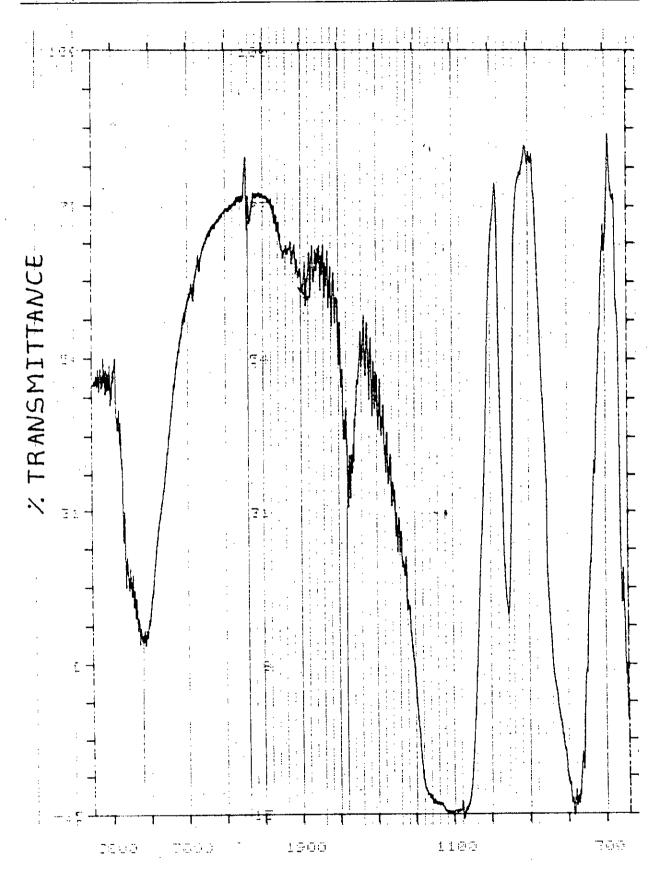


Fig II-2: SPECTRE INFRAROUGE DU KBANi.

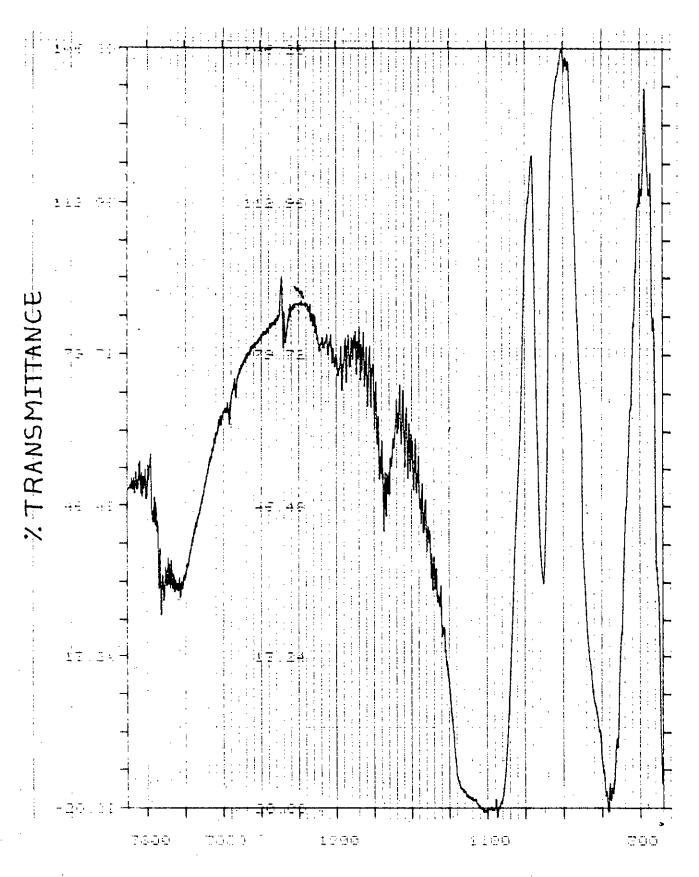


Fig II-3: SPECTRE INFRAROUGE DU KBAFe.

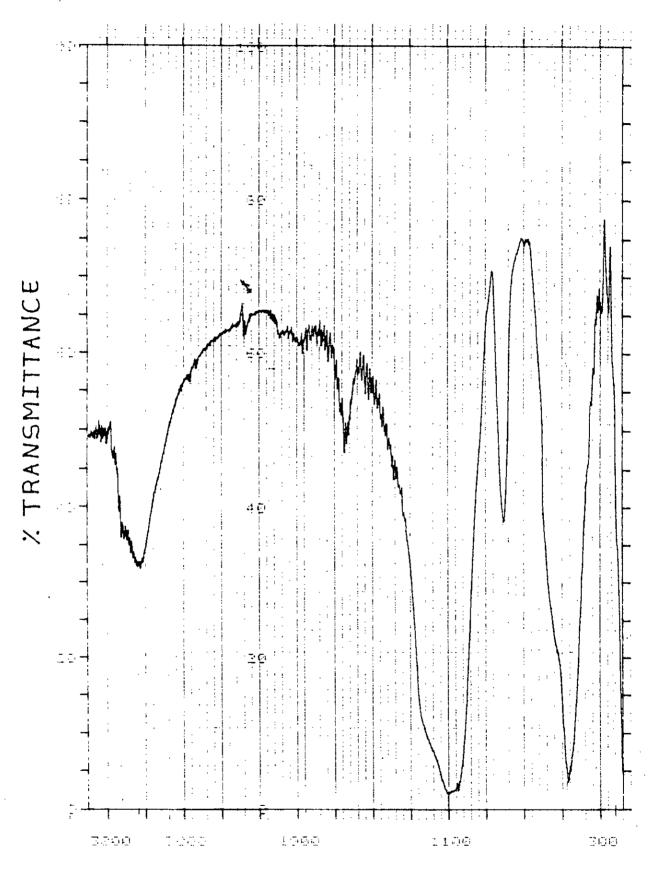
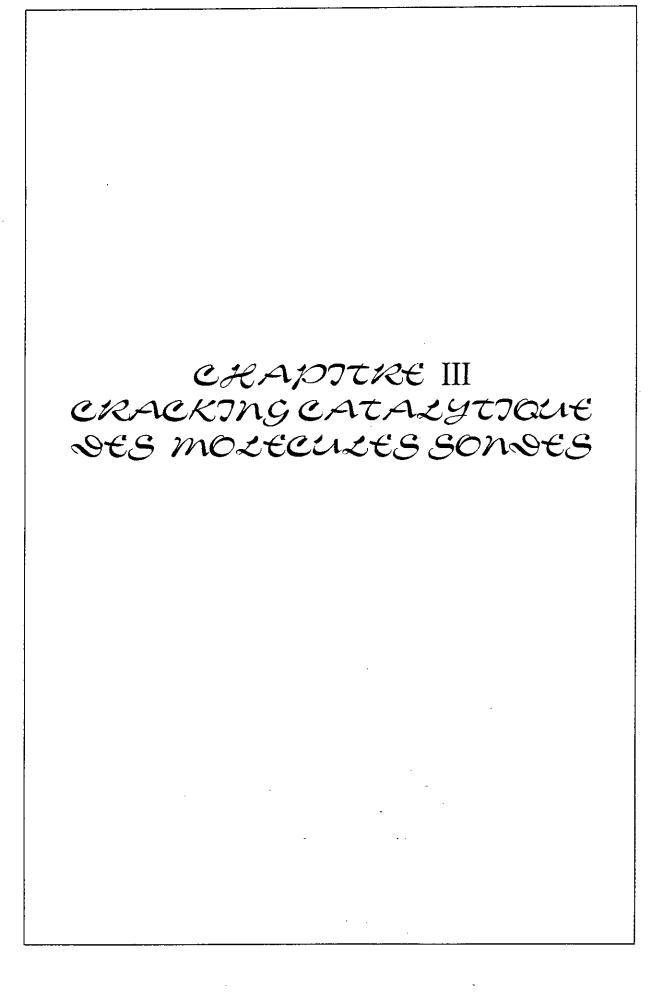


Fig II-4: SPECTRE INFRAROUGE DU KBACr.



CHAPITRE III

CRACKING CATALYTIQUE DES MOLECULES SONDES

III-1)- Description de l'appareillage:

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

- 1- Une section d'alimentation en liquide (réactif) est stocké dans un réservoir. Le liquide est introduit à l'aide d'une pompe doseuse en continu dans le réacteur.
- 2- Une section réactionnelle comportant un réacteur tubulaire en acier inoxydable de type isotherme, son volume interne est de 250 cm³ et son diamètre intérieur de 2,5 cm. Il est chauffé par deux résistances de puissance de 1000 watts chacune. Le chauffage est assuré par un four tubulaire atteignant de hautes températures, celles-ci sont mesurées par un thermocouple intégré.
- 3- Une section de séparation et de récupération des effluents liquides et gazeux.

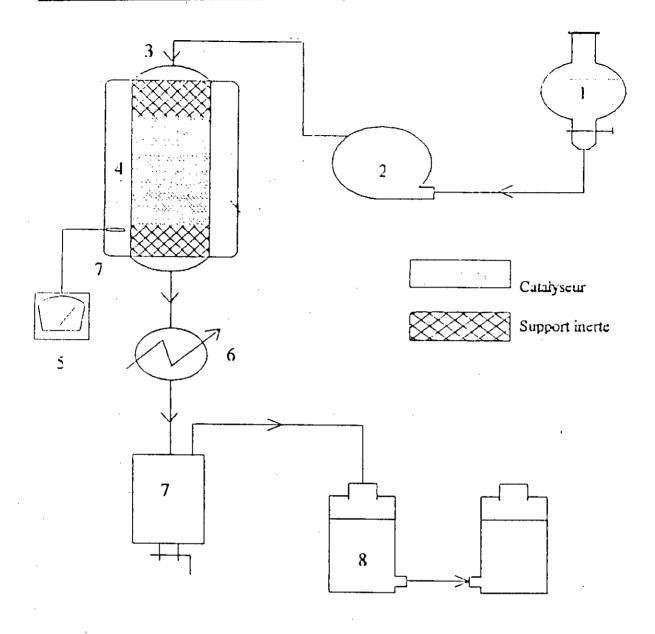
A la sortie du réacteur, les produits de réactions sont condensés à travers un condenseur tubulaire à eau puis récupérés dans un flacon. Les gaz sont piégés avec des effluents liquides.

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

III-1-1)- Mode opératoire:

Les différentes opérations sont les suivantes :

- 1)- Remplir le réacteur (3) de catalyseur et de support inerte, fermer le , et placer le ensuite dans le four (4).
- 2)- Raccorder le réacteur au réfrigérant (6) par le bas, et par le haut au refoulement de la pompe (2).
 - 3)- Raccorder ensuite le flacon de récupération des produits liquides (7) au réfrigérant (6).



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

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

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

- 4)- Mettre le four (4) en marche et régler la température désirée, puis mettre le réfrigérant en marche.
 - 5)- Régler la pompe pour l'obtention du débit désiré.
- 6)-Dés que la température de cracking est atteinte et stabilisée, relier le système de vases communicants (8) au flacon de récupération (7).
 - 7)- Mettre la pompe (2) en marche;
- 8)- Au cours de l'expérience régler le niveau d'eau dans les vases (8) pour travailler à pression atmosphérique.
 - 9)- Dés que le temps de réaction est écoulé, arrêter la pompe.
 - 10)- Débrancher le four.
 - 11)- Arrêter le réfrigérant quelques minutes après.
 - 12)- Noter le volume du liquide et du gaz.
 - 13)- Attendre que le réacteur se refroidisse pour le démonter et le vider.
 - 14)- Déduire la masse du coke.

III-1-2)- Remplissage du réacteur:

Pour assurer un bon transfert de chaleur et de matière à l'intérieur du réacteur, le catalyseur est mélangé avec de la brique réfractaire qui joue le rôle du support inerte.

L'ensemble est placé dans le réacteur de la façon suivante (Fig III-2).

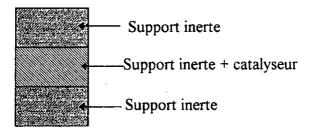


Figure III-2: Remplissage du réacteur

III-1-3)- Conditions opératoires:

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

- -Température du réacteur = 500°C.
- Vitesse spatiale $VVH = 1 H^{-1}$.
- Volume du lit catalytique = 20 cc.

Ces conditions ont été inspirées de la bibliographie et des travaux précédents réalisés dans le Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles [11],[28],[32].

III-2)- Cracking des molécules sondes:

Une fraction pétrolière contient des hydrocarbures des trois familles, à savoir les paraffines, les naphtènes et les aromatiques. En vue d'avoir une idée sur les types de réactions mises en jeu en cracking et les activités des catalyseurs élaborés, nous avons choisi trois molécules modèles représentatives des trois familles, ce sont l'heptane, le cyclohexane et le toluène. Les caractéristiques physiques de ces dernières sont présentées dans le tableau III-1

La conversion sera calculée en considérant la différence entre le pourcentage massique initial auquel on retranche le pourcentage massique finale de l'hydrocarbure. Les pourcentages massiques seront déterminés par C.P.G.

Tableau III-1: PROPRIETES PHYSIQUES DES MOLECULES SONDES.

Hydrocarbure utilisé	M(g)	Teb (°C)	d	n
Heptane	100.21	98.5	0.684	1.388
Cyclohéxane	84.16	80.8	0.779	1.4250
Toluène	92.11	110.6	0.867	1.4954

III-2-1: Cracking de l'heptane:

Le volume de la charge introduite est de 20cc dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau III-1. Les résultats du cracking sont reportés sur le tableau III-2:

Tableau III-2: LES RESULTATS DE CRACKING DE L'HEPTANE.

Catalyseur	R liq	R gaz	R coke	n	d liq	%final	% conversion	% Pertes
KBA	54.78	22.61	0.066	1.3878	0.6813	65.36	34.64	22.4
KBANi	76.94	9.65	0.047	1.3874	0.6791	77.75	22.25	13.36
KBAFe	59.50	21.60	0.055	1.3876	0.6776	93.65	6.35	18.9
KBACr	59.80	20.75	0.051	1.3877	0.6817	97.09	2.91	19.4

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

Tableau III-2-1

Catalyseur	C ₅	C ₆	C ₇	P	0
KBA	21.82	4.05	74.25	68.64	31.36
KBANi	7.56	3.46	88.98	79.91	20.09
KBAFe	5.18	-	94.82	93.65	6.35
KBACr	1.70	1.21	97.09	97.79	1.21

Interprétation:

- * Le calcul du taux de conversion a montré que celui-ci est relativement faible pour tout les catalyseurs, notamment pour KBACr et KBAFe ce qui peut nous donner une information primaire, est que le cracking n'a pas eu lieu d'une manière désirable.
 - * Nous notons le meilleur rendement en liquide présenté par le catalyseur KBANi.
- * Le rendement en gaz est du même ordre de grandeur néanmoins le KBANi représente un faible rendement par rapport aux autres.

* Le cracking fournit surtout des C₅ et des C₇ Oléphiniques et redonne toujours le n heptane avec un grande quantité.

Nous pouvons suggérer le mécanisme suivant:

$$C_7 H_{16} \longrightarrow C_7 H_{14} + H_2$$
.
 $C_7 H_{16} \longrightarrow C_5 H_{10} + ----$

III-2-2: Cracking du cyclohéxane:

Le volume de la charge est de 20cc, les résultats du cracking sont reportés dans le tableau III-3.

Tableau III-3: LES RESULTATS DE CRACKING DU CYCLOHEXANE.

Catalyseur	R liq	R gaz	R coke	n	d liq	%final	%conversion	% pertes
KBA	65.32	25.7	1.2	1.4311	0.7829	93.53	3.75	7.78
KBANi	89.79	8.2	0.51	1.4302	0.7772	95.17	3.42	1.5
KBAFe	77.40	15.6	0.22	1.4271	0.7780	84.64	15.36	6.78
KBACr	84.61	11.99	0.5	1.4260	0.7754	95.17	3.42	2.9

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

Tableau III-3-1

Catalyseur	C ₅	C ₆	P	0	N	A
KBA	2.73	97.27	-	-	96.26	3.74
KBANi	, =	98.54	-	3.66	95.17	8.45
KBAFe	-	100	-	-	86.07	13.93
KBACr	-	100	1.58	-	98.42	-

Interprétation:

- * Le calcul du taux de conversion a montré que celui-ci est faible pour tout les catalyseurs, nous pouvons constater que le cracking n'a pas eu lieu d'une manière désirable.
 - * Nous notons le meilleur rendement en liquide présenté par le catalyseur KBANi.

- * Le rendement en gaz est du même ordre de grandeur néanmoins le KBANi représente un faible rendement par rapport aux autres. Le KBA a le plus grand.
- * Le cracking fournit surtout des C₆ aromatiques et redonne toujours une très grande quantité du cyclohéxane.
- * Le Cyclohéxane se décompose aux environs de 500°C en hydrogène, éthylène, butadiène et benzène [13]. L'analyse du produit du cracking par C.P.G nous a permis de confirmer la présence du benzène du butadiène et du cyclohéxane non craqué.

Nous pouvons suggérer le mécanisme suivant:



III-2-3: Cracking du Toluène:

Comme précédemment, le volume de la charge est de 20cc. Les résultats du cracking sont reportés sur le tableau III-4.

Tableau III-4: LES RESULTATS DE CRACKING DU TOLUENE

Catalyseur	R liq	R gaz	R coke	n	d liq	%final	%conversion	% pertes
KBA	82.15	0.89	3.6	1.4958	0.8633	62.18	37.82	13.36
KBANi	77.23	0.6	1.4	1.4957	0.8644	62.37	37.63	20.77
KBAFe	79.52	0.74	1.9	1.4955	0.8618	63.83	36.17	17.84
KBACr	89.75	0.87	2.8	1.4956	0.8646	61.54	38.46	6.58

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

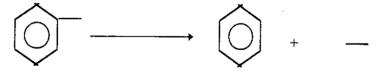
Tableau III-4-1

Catalyseur	C ₅	C ₆	C ₇ ·	P	0	N	A
KBA	-	23.83	76.17	-	13.99	-	86.01
KBANi	-	23.91	76.09	-	13.72	-	86.28
KBAFe	-	24.74	75.53	-	11.70	-	88.30
KBACr	-	23.59	76.41	-,	14.87	-	85.13

Interprétation:

- * Le calcul du taux de conversion a montré que celui-ci est du même grandeur pour tout les catalyseurs.
 - * Nous notons le meilleur rendement en liquide présenté par le catalyseur KBACr.
 - * Le rendement en gaz est du même ordre de grandeur .
- * Nous remarquons que le rendement en coke est élevé en le comparant avec celui obtenu lors du cracking des premières molécules sondes ceci est dû à la difficulté de la désalkylation du groupement méthyl par contre la carbonisation du cycle benzénique est très élevée. Les réactions de condensation se poursuivent et conduisent à la formation de coke et de carbone. [13].
- * Le cracking fournit surtout des C₆ et des C₇ aromatiques et redonne toujours le toluène en grande proportion, les C₆ aromatiques formés sont des benzènes.

Nous pouvons suggérer le mécanisme suivant:



Conclusion:

Les résultats obtenus lors du craquage catalytique des molécules sondes montraient que les capacités sorptionnels des différents catalyseurs différent d'une famille d'hydrocarbure à une autre.

Nous constatons d'après le taux de conversion que le KBAFe favorise la transformation du cyclohéxane, le KBACr celle du toluène et le KBA celle de l'heptane.

Le KBANi, malgre que sa surface spécifique est élevée, ne s'est pas distingué devant les autres catalyseurs, d'où le choix difficile du meilleur catalyseur, ce qui nous a conduit aux tests des 4 catalyseurs dans la réaction de cracking du gas-oil.

CHAPITREIV CRACKING CATALYTIQUE OU GASOIL

CHAPITRE IV

CRACKING CATALYTIQUE DU GAS-OIL

Introduction:

Le cracking catalytique traite des charges excédentaires et peu valorisables du raffinage. Il conduit à des mélanges très complexes, toute fois l'utilisation des catalyseurs aluminosilicates oriente le craquage sélectivement vers la production d'essence à haut indice d'octane.

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

IV-1 Analyse de la charge:

La charge que nous avons utilisé, est le gas-oil léger issu du brut de Hassi- Messaoud, dont les caractéristiques sont les suivantes:

Point d'éclaire = 67°C.

Point d'écoulement = -13°C.

d = 0.8372

n=1.4659.

L'analyse par C.G.M.S a donné les pourcentages en nature chimique suivant:

% CA=27.95.

% CP=62.17.

% CN=9.58.

La méthode ndpA a donné ce qi suit:

% CA=14.17.

% CP=56.5.

% CN=28.8.

IV-2 Résultats du cracking du gas-oil:

Nous procédons au cracking catalytique du gas-oil dont l'installation est décrite au paragraphe III-1, à une température de 500°C, une VVH=1 h⁻¹ et un volume de la charge de 20cc, en mettant en oeuvre les quatre catalyseurs.

Les résultats des manipulations sont regroupés dans le tableau ci-dessous:

Catalyseur	RI	Rg	Rc	% pertes	Conversion
KBA	62.29	29.75	0.73	7.23	74.75
KBANi	64.98	16.5	2.3	16.22	78.45
KBAFe	59.99	20.67	1.99	17.35	75.43
KBACr	63.07	19.25	1.51	16.17	62.96

Tableau IV-1 Résultats du cracking catalytique du gas-oil.

Commentaires:

* Les catalyseurs présentent une conversion du même ordre. Le catalyseur KBANi en a la plus grande, il a pu convertir la charge mieux que les autres catalyseurs ceci est du probablement à sa grande surface spécifique (54.24 m²/g) qui se traduit par une densité élevée de cites actifs, de plus il donne le meilleur rendement en liquide bien que celui-ci est bon pour l'ensemble des catalyseurs.

*Remarquons le mauvais rendement en coke pendant les quatre craquages, le catalyseur KBA donne le plus faible, LeKBANi en donne le plus grand.

*Pour le gas-oil, la conversion est calculée en considérant tous les hydrocarbures qui éluent avant le n Dodécane (point théorique final des essences). Elle est calculée comme suit:

Conversion (% poids) = Rendement en essence / charge + % gaz.

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

Rendement en essence/ produit est calculé en sommant les aires relatifs au corps sortant avant le C₁₂.

IV-2-1 Détermination de la composition par familles d'hydrocarbures des produits issus du cracking:

La méthode ndpA nous donne les résultats suivants:

Tableau IV-2

Catalyseur	n	d	PA	%P	%N	%A
KBA	1.4705	0.8214	48	50.76	16.65	32.59
KBANi	1.4709	0.8226	55	55.99	13.73	30.28
KBAFe	1.4714	0.8255	57	56.74	14.46	28.80
KBACr	1.4850	0.8316	42	50.09	5.12	44.79

Commentaires:

Le cracking du gas-oil nous a donné beaucoup de praffines (Isoparaffines), beaucoups d'aromatiques, et peu de naphtènes. Ceci était souhaité pour augmenter les performances des produits légers.

Remarquons que les pourcentages du produit issu du cracking du gas-oil par le catalyseur KBAFe n'a pas changé d'une façon remarquable.

IV-3 Analyse par chromatographie en phase gazeuse des produits de cracking:

IV-3-1 Conditions opératoires:

Les conditions d'analyses par CPG sont les suivantes:

- Chromatographe: HP 5710 A.
- Détecteur : F.I.D.
- Colonne: Apolane (C87) Capillaire de longueur 25 m.
- Gaz vecteur: Azote.
- T° du détecteur: 300°C.
- T° d'injection : 100°C.
- T° de colonne : En programmation (40°C pendant 8min, puis programmation 8°C/min jusqu'à 220°C).
- T° max que peut supporter la colonne = 240°C.
- Volume injecté: 0.2 μl

IV-3-2 Résultats d'analyses:

Dans l'annexe 1 nous trouvons les pics ainsi que les pourcentages massiques des produits du cracking du gas-oil ainsi que les températures d'ébullition trouvées par la méthode de Kovatz.

IV-3-3 Identification des produits éluant avant le nC₁₂:

L'identification des corps est faite sous forme de tableaux (IV-3, IV-4, IV-5 et IV-6) (voir fin de l'annexe) pour les quatre catalyseurs élaborés, nous avons suivi la méthode de Kovatz qui consiste à calculer les différents Ik à partir d'une fonction liant le logarithme des temps de rétention en fonction des indices de Kovatz.

Une fois les indices sont tirés on cherche alors les températures d'ébullition à partir d'une fonction liant les indices de Kovatz aux températures d'ébullition des paraffines.

Lors des travaux de la CPG nous avons élaboré des étalons d'identification que nous avons utilisé aussi au cours de l'identification.

IV-3-4 Composition par familles d'hydrocarbures et par nombre de carbones des produits:

Les compositions sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau IV-7

Catalyseur	C ₅	C ₆	Ci	C ₈	C ₉	C ₁₀	C11	C ₁₂	%P	%N	%O	%A
KBA	23.42	13.95	8.16	3.30	3.22	4,76	1.78	0.92	13.3	21.85	24.13	5.72
KBANi	39.58	15.96	6.48	12.96	5.46	7.26	1.93	2.01	15.29	23.01	44.50	8.86
KBAFe	29.23	14.71	2.93	3.65	8.84	5.80	7.22	2.43	8.84	14.75	32.15	10.06
KBACr	21.50	.18.57	1.92	11.33	3.46	5.82	1.11	1.62	9.57	18.16	31.10	9.73

Commentaires:

Le cracking du gas-oil a donné beaucoups de C_8 , C_9 et C_{10} Aromatiques , ainsi que peu de naphtènes.

Le catalyseur KBAFe donne beaucoup d'aromatiques, le KBANi donne moins de naphtènes

Nous avons eu encore de bons pourcentages en oléfines et en Paraffines (également des iso-paraffines) ce qui peut traduire une synthèse d'une bonne essence.

IV-4 Calcul des indices d'octane des essences issues des différents cracking:

Le NO est l'une des caractéristiques les plus importantes d'une essence. Son calcul est fait pour le produit du cracking du gas-oil en considérant l'additivité des indices individuels et ceci pour les constituants éluant avant le n C₁₂.

Nous pouvons donc écrire :

$$NO = \sum V_i NO_i / \sum V_i$$

Où:

V_i: Pourcentage en volume du constituant i. ·

NO_i: Indice d'octane du constituant i.

Les résultats de calcul des NO pour les différentes essences issues du cracking sont donnés dans le tableau ci dessous:

Tableau IV-8: NO pour les différentes essences.

Catalyseur	KBA	KBANi	KBAFe	KBACr
NO	90.097	94.93	90.87	94.92

Commentaires:

Le nombre d'octane de essence issue du cracking du gas-oil est meilleur pour les catalyseurs KBANi, et KBACr qui est de l'ordre de 95.

On a eu alors un autre critère pour classer les catalyseurs et choisir le ou les meilleurs.

IV-5 Choix du meilleur catalyseur:

Notre choix va se baser sur 3 critères qui sont:

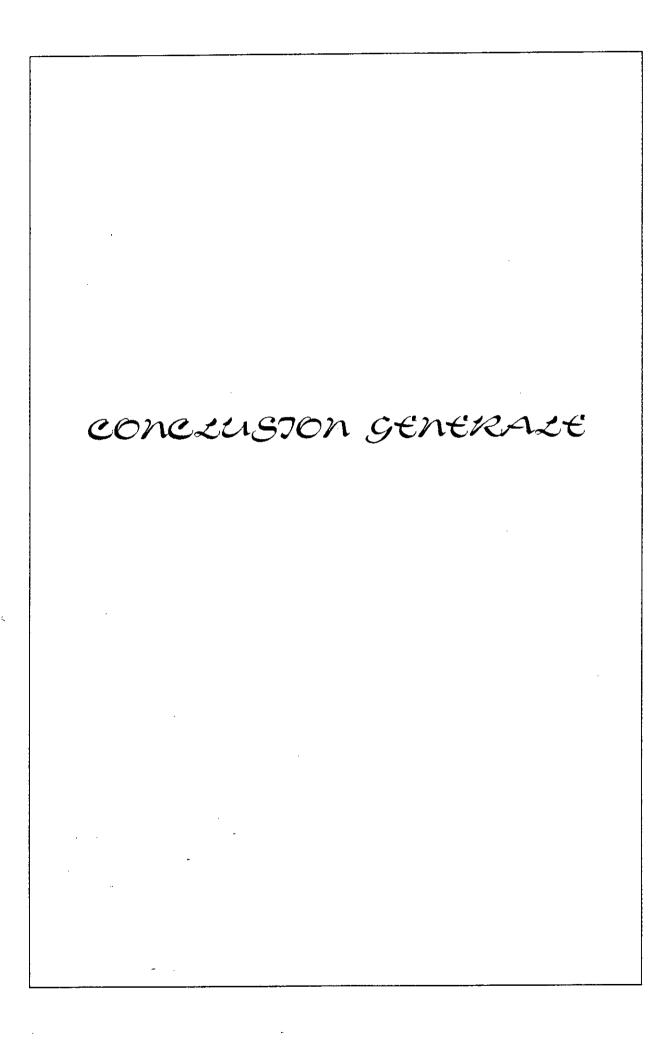
- 1- L'indice d'octane.
- 2- La surface spécifique.
- 3- Le taux de conversion.

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

Catalyseur	NO	Surface spécifique	Taux de conversion	Σ	Classement final
KBA	4	4	3	1.1	4
KBANi	1	1	1	3	1
KBAFe	3	3	2	. 8	3
KBACr	1	2	4	7	2

Conclusion:

Suivant le tableau ci-dessus le meilleur catalyseur élaboré pour le cracking du gas-oil est le KBANi.



CONCLUSION GENERALE

Durant cette étude nous avons pu élaboré des catalyseurs à partir de matières premières Algériennes (Bentonites, Kieselguhr) de rapport massique (20/80) lesquels ont été activé par l'acide chlorhydrique de concentration massique 20%, et imprégnés par des métaux (Fe, Ni, Cr). Leurs caracterisations physico-chimiques ont été faites par plusieurs méthodes. (Infrarouge, Surface spécifique, taux d'imprégnation).

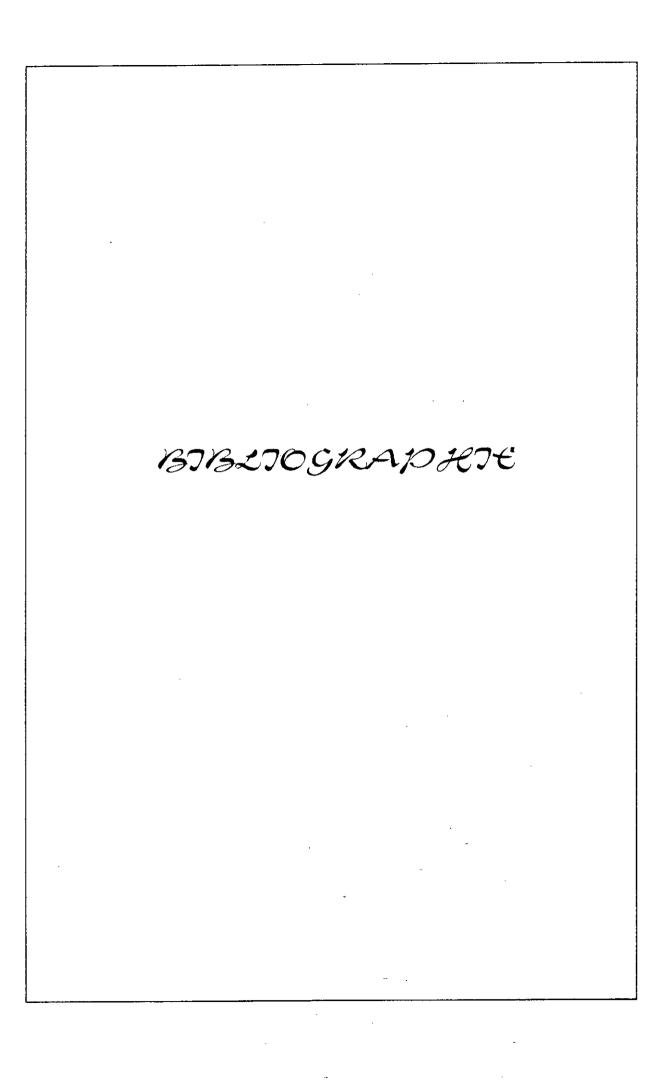
Les catalyseurs élaborés ont été testés dans un premier temps dans des réactions de cracking de molécules sondes légères.

Les résultats obtenues n'ont pas permis le choix du meilleur catalyseur nous avons donc craqué le gas-oil en présence des différents catalyseurs tour à tour, les calculs du taux de conversion et des indices d'octanes des essences issues du cracking catalytique révèlent une grande activité pour le catalyseur KBANi, ceci est dû probablement à sa grande surface spécifique (54.2 m²/g).

Les valeurs élevés des indices d'octane (supérieurs à 90, ~95 pour le KBANi et le KBACr) indique la bonne qualité des essences obtenues.

Pour compléter cette étude nous suggérons d'orienter les prochains travaux vers le cracking des molécules sondes plus lourdes proches du gas-oil ainsi que des fractions plus lourdes que celui ci (Fuel, Résidu) pour les valoriser d'avantage.

Nous suggérons l'étude de l'acidité des catalyseurs sachant que celle-ci est une des caractéristiques les plus importantes des aluminosilicates.



BIBLIOGRAPHIE

[1] CLAUDEL B. La catalyse au laboratoire et dans l'industrie.

Edition Masson (1967), Paris.

[2] Michel BOUDART Cinétique des réactions en catalyse hétérogene.

Ed Masson (1982), Paris.

[3] Jacques VILLERMAUX Génie de la réaction chimique et fonctionnement des

réacteurs Ed Lavoisier 1982.

[4] J E GERMAIN Catalyse héterogene

Ed Dunod Paris, 1959

[5] J E GERMAIN Catalyse de contact

Techniques de l'ingenieur J1180, J1182 (1992).

[6] D DECROOCQ Le craquage catalytique des coupes lourdes

Ed Technip Paris 1978.

[7] J-F LEPAGE & COLL Catalyse de contact

(Collection recherche et témoignages)

Ed Technip Paris 1978.

[8] A AZOUZ Cinétique chimique

Ed Berti Alger 1991

[9] G.LUCAS Les roches sedimentaires.

DOIN Editeurs Paris 1976.

[10] R LAPIN Adsorption,

Technique de l'ingénieur, J 2730 1973

[11] N. KERRI Contribution à l'élaboration de catalyseurs à base de

bentonite et de kieselguhr .Application au craquage

catalytique du gas-oil.

Thèse de Magister Octobre 1994.

[12] S.E. CHITOUR Raffinage du pétrole

OPU Alger 1983.

[13] P WITHIER Raffinage et génie chimique T1

Ed Technip Paris 1972.

Lecons sommaires sur l'industrie du raffinage du [14] X. NORMAND pétrole. Ed Technip Paris 1977. Catalytic conversion of hydrocarbons. [15] J.E. GERMAIN Academie press London 1969. Chimie organique industrielle. [16] K.WEISSERMEL Ed Masson Paris 1981. H.J. ARPE La chimie du pétrole et du gaz [17] V. PROSKORIAV Ed Mire Moscou 1983. A. DRABKINE Catalytic cracking kinetic models parameter [18] L. OLEVEIRA estimation and model evaluation. Ind. Eng. Chem. VOL 28 n° 3, 264-271, 1989. Production des oléfines et d'aromatiques, le vapor-[19] A.Chauvel, G.LEFEBVRE C. RAIMBAULT craquage et les B.T.X. Ed Technip Paris 1980. Méthodes appliquées au raffinage et au génie [20] J VIDAL chimique Ed Technip Paris 1974. Procédes de pétrochimie [21] P. LEPRINCE et COU Ed technip Paris 1971 Sump A.C.S Houston [22] NACE (D-M) Feb 22-27, 1970, A55-66. Evolution au cours de l'évolution du catalyseur [23] C.Marcilly industriel de craquage de coupes lourdes: Revue de l'I.F.P Sep, Oct 1980. Catalysis Rev. Sci. Eng [24] **VENUTO** (P.B) 18(1), 1..150 (1978). HABIB (E.T) Symp A.C.S [25] EBERLY, Jr, KIMBERLIN Atl City 1965 & DRUSHEL Jr I.E.C , P.R.D 1971. [26] VOLTZ, NACE, **WEEKMAN** Etude de l'alkylation du Toluène en éthylbenzène [27] CLACROIX A.DELUZARCHE et styrene A.KIENNEMANN, A.BOVER Journal de chimie physique, 1984

[28] N.ACHAIBOU, S.OUARET

Contribution à l'élaboration de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr Application au craquage catalytique du gas-oil.

Projet de fin d'études, E.N.P 1994.

[29] A.MELLAH

Pretraitement de l'acide phosphorique industriel pour

des terres filtrantes algeriennes.

H.C.R Janvier 1993.

[30] S.CAILLERE

Minerologie des àrgiles

Ed Masson Paris 1982.

[31] K.NAKAMOTO

Infrared spectro and coordination compounds.

Ed John, Wiley and sons I.N.C 1966.

[32] S.BENYAHIA, H.YAKOUB Contribution à l'élaboration de catalyseurs à base de

bentonite et de kieselguhr.

Projet de fin d'études. E.N.P 1993.

[33] J.C GUIBET

Carburants et moteurs Ed Technip Paris 1987. Annexes

Resultats du cracking de l'heptane

KBA

N° Pic	% Mass	tr (min)	. Ik	Teb _k	Teb °C	Identification	n C.	, nat, chim
1	7.97	5.3	487.56	31.75	31.16	Méthyl-2 butène-1	. 5	0
2	10.57	6	494.58	34.19	34.07	Méthyl-2 butadiène-1,3	5	0
3	3.28	7.1	499.53	35.87	36.064	Pentane	5	Р
4	4.05	8.1	602.83	69.61	70.00	3 méthyl-1,2 pentadiène	6	0
5	8.89	8.5	640.86	81.19	80.79	3,4 diméthyl-1 pentene	7	0
6	65.36	9.3	702.56	99.17	98.44	Héptane	7	Р

KBANi

N° Pic	% Mass	tr (min)	Ik	Teb _k	Teb °C	Identification	n C	nat chim
1	5.40	5.9	491.91	33.27	34.07	Méthyl-2 butadiène-1,3	5	0
2	2.16	6.8	497.68	35.80	36.064	Pentane	5	P
3	3.46	8.2	612.78	72.68	73.12	Diméthyl-2,3 butène-2	6	0
4	9.29	8.5	640.86	81.19	80.79	3.4 diméthyl-1 pentène	7	0
5	1.94	8.8	666.25	88.71	88.1	2 méthyl-1,5 héxadiène	7	0
6	77.75	9.3	702.56	99.17	98.44	Héptane	7	P

KBAFe

IZIVI	. •							
N° Pic	% Mass	tr (min)	Ik	Teb _k	Teb °C	Identification	n C	nat chim
1	5.18	5.3	487.56	31.75	31.16	Méthyl-2 butène-1	5	0
2	1.17	8.5	640.86	81.19	80.79	3,4 diméthyl-1 pentène	7	0
3	93.65	9.3	702.56	99.17	98.44	Heptane	7	P

KBACr

N° Pic	% Mass	tr (min)	Ik	Teb _k	Teb °C	Identification	n C	nat chim
1	1.70	7.1	499.43	35.87	36.064	Pentane	5	P
2	1.21	8.4	631.80	78.47	78.19	1 trans-3 héxadiène	6	· 0
3	97.09	9.3	702.56	99.17	98.44	Heptane	7	P

Resultats du cracking du Cyclohéxane

KBA

Nº Pic	% Mass	tr (min)	Ik -	Teb _k	Teb °C	Identification	.n.,C	nat chim
1	2.73	7.4	528.97	44.87	44.23	Cyclopentene	5	N
2	3.74	8.45	636.37	79.84	80.1	Benzène	6	A
3	93.53	8.55	645.28	81.19	81.72	Cyclohéxane	6	N

KBANi

N° Pic	% Mass	tr (min)	Ik	Teb _k	Teb °C	Identification	n C	nat chim
1	1.46	1.3	430.49	11.14	10.85	Butadiène	4	0
2	2.20	7.9	582.10	63.12	63.7	Héxene	6	0
3	1.17	8.45	636.37	79.84	80.1	Benzène	6	A
4	95.17	8.55	645.28	81.19	81.72	Cyclohéxane	6	A

KBAFe

N° Pic	% Mass	tr (min)	Ik	Teb _k	Teb °C	Identification	n C	nat chim		
1	1.43	8.1	602.83	69.61	71.8	Méthyl cyclopentane	6	N		
2	13.93	8.45	636.37	79.84	80.1	Benzène	6	A		
3	84.64	8.55	645.28	81.19	81.72	Cyclohéxane	6	N		

KBACr

N° Pic	% Mass	tr (min)	Ik	Teb_k	Teb °C	Identification	n C	nat chim
1	1.58	7.84	575.68	61.09	60.27	Méthyl-2 pentane	6	P
2	0.84	8.1	602.83	69.61	71.00	Méthyl cyclopentane	6	N
3	97.58	8.55	645.28	82.51	81.72	Cyclohéxane	6	N

Resultats du cracking du Toluène

KBA

N° Pic	% Mass	tr (min)	Ik	Teb _k	Teb °C	Identification	n C	nat chim
1	23.83	16.6	635.21	79.5	80.1	Benzène	6	A
2	13:99	17.5	652.19	84.57	85.31	5 méthyl-1 héxène	7	0
3	62.18	19.94	748.45	111.93	110.64	Toluène	7	A

KBAFe

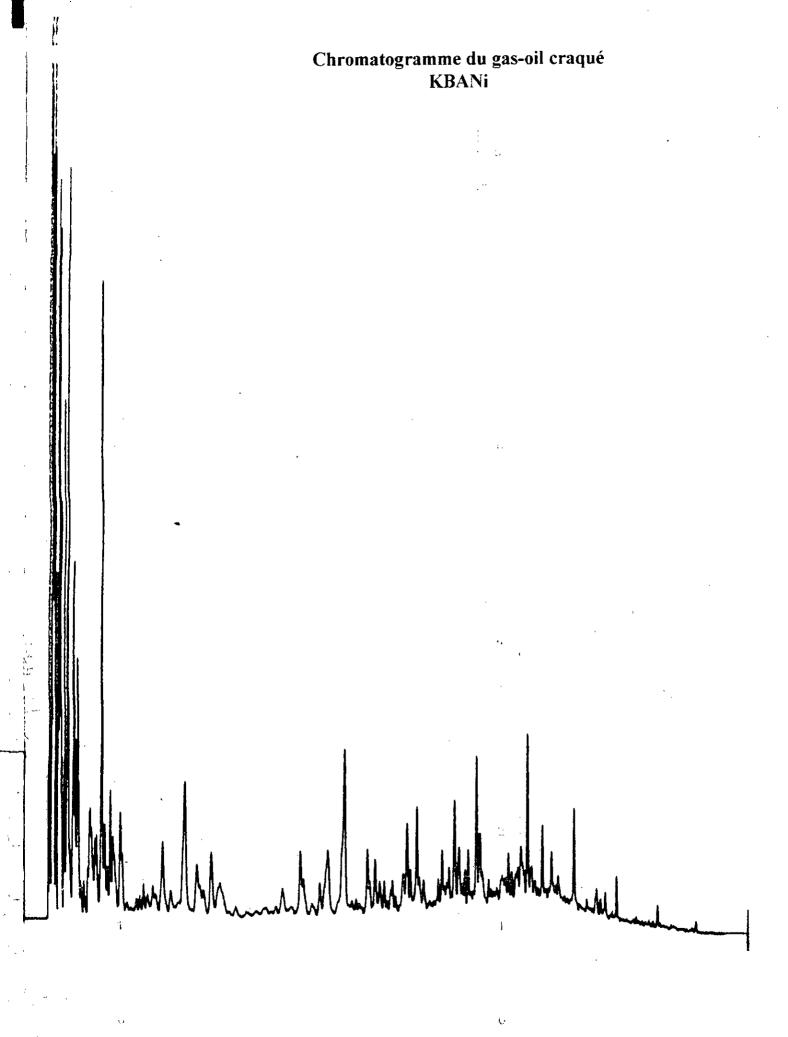
N° Pic	% Mass	tr (min)	, Ik	Teb _k	Teb °C	Identification	n C	nat chim
1	24.47	16.6	635.21	79.5	80.1	Benzène	6	A
2	11.70	17.1	643.59	82.01	81.64	Méthyl-4 héxène-1	7	0
3	63.83	19.94	748.45	111.93	110.64	Toluène	7	A

KBACr

110:101									
N° Pic	% Mass	tr (min)	Ik .	Teb _k	Teb °C	Identification	n C	nat chim	
1	23.59	16.6	635.21	79.5	80.1	Benzène	6	A	
2	14.87	17.8	659.83	86.82	86.73	Méthyl-4 héxène-1	7	0	
3	61.54	19.94	748.45	111.93	110.64	Toluène	7	A	

KBANi

N° Pic	% Mass	tr (min)	Ik	Teb _k	Teb °C	Identification	n C	nat chim
1	23.91	16.6	635.21	79.5	80.1	Benzène	6	A
2	13.72	17.8	659.83	86.82	86.73	Méthyl-4 héxène-1	7	Ο.
3	62.37	19.94	748.45	111.93	110.64	Toluène	7	A

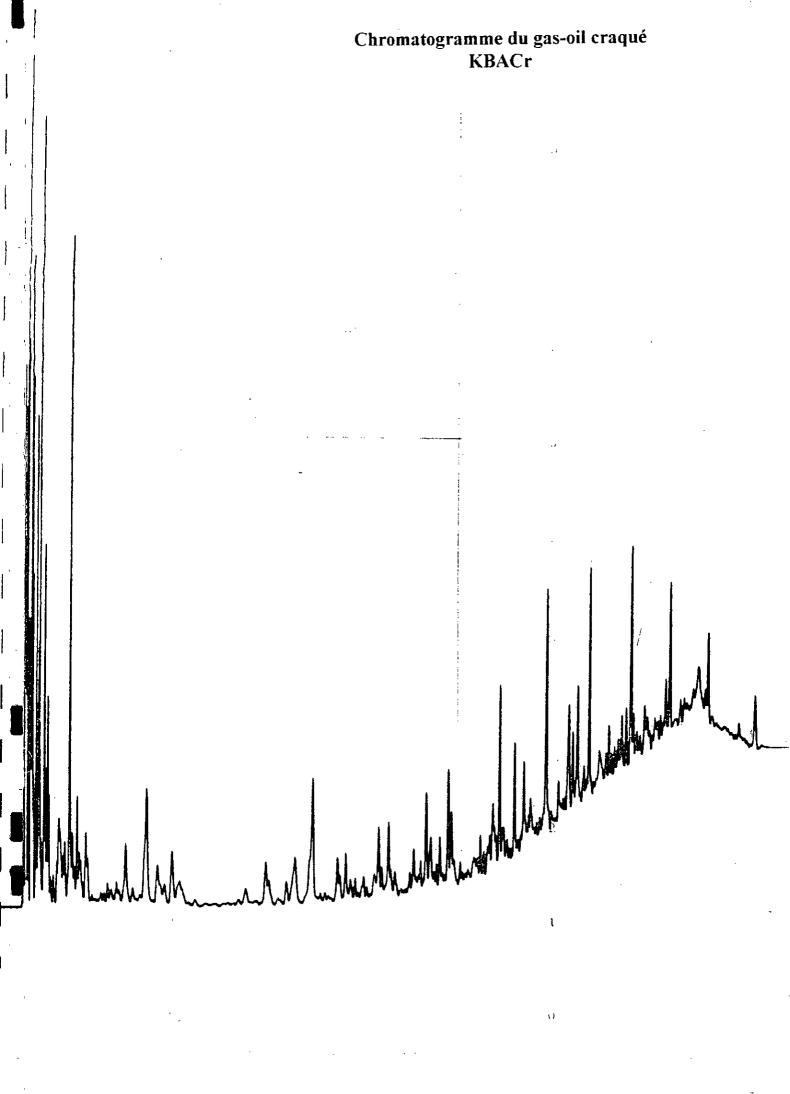


Pics de la chromatographie du cracking du gas-oil (KBANi)

N pic	% Mass	tr (min)	lk	Teb(k)
1	9.27	1.4	451.6	19.54
2	7.79	1.5	467.4	25.03
3	9.27			30.48
4	1.72	1.76	508.7	39.04
5	5.82	1.84	521.3	43.21
6	5.70	1.9	530.6	46.28
7	2.30	2	545.9	51.27
8	5.05	2.16	569.7	58.88
9	7.51	2.36	597.7	67.69
10	3.08	2.64		
11	1.11	2.7		80.85
12	2.01	2.84	656.8	
13	0.74	2.04		87.56
		2.5	673.8	90.65
14	0.33			96.32
15	0.33	3.2	693.3	
16	0.78	3.5	719.2	
17	0.53	3.8		109.85
18	6.64			
19	0.49	4.3	771.0	117,95
20	0.33	4.4	776.0	
21	1.03	4.56	783.4	121.29
22	0.49	4.7	789.4	122.89
23	0.49	4.8	793.3	123.94
24	1.03	5.1	804.0	126.75
25	0.62	5.2	807.2	
26	0.08	5.4	813.0	
27	0.12	5.8	822.7	
28	0.29	6.1	828.7	
29	0.16	6.3	832.1	134.05
30	0.12	6.56	836.1	135.07
31	0.12	7	841.6	136.49
32	0.74	7.3	844.8	137.30
33	0.21	7.7	848.5	138.22
34	1.39	8.5	854.6	139.77
35	0.49	9.1	858.8	140.82
-36	0.08	9.5	861.6	141.53
37	0.49	9.9	864.6	142.27
38	0.29	10.3	867.7	143.06
39	0.08	11.2	875.9	145.08
40	0.08	11.8	882.3	146.66
41	0.25	13.7	908.5	153.06
42	0.08	14.1	915.3	154.68
43	0.66	- 14.6	924.3	156.85
44	0.08	15.1	934:1	159.15
45	0.33	15.5	942.3	161.09
46	0.66	16	953.2	163.64
47	1.72	16.8	972.0	167.97
48	0.66	18.1	1005.8	175.61
49	0.49	18.5	1017.0	178.09
50	0.25	18.7	1022.7	179.35
51	0.25	19	1031.4	181.26
52	0.29		1043.4	183.86
JE	0.23	10.7	1370.7	, 55.00

Pics de la chromatographie du cracking du gas-oil (KBANi)

N pic	% Mass	tr (min)	ik	Teb
53	0.25	20	1061.9	187.84
54	0.78	20.2	1068.2	189.19
. 55	0.29	20.4	1074.6	
56	0.98	20.8	1087.6	193.29
57	0.25	21.2	1100.9	196.06
58	0.25		1121.4	200.28
59	0.41	22	1128.4	201.70
60	0.33	22.4	1142.5	204.56
61	1.03	22.7	1153.2	206.71
62	0.49		1164.1	208.88
63	0.33	23.3	1175.1	211.06
64	0.57	23.4	1178.8	211.79
65	1.48		1197.5	215.44
66	0.53		1205.1	216.91
67	0.21		1255.5	226.52
68	0.45		1263.4	228.00
69	0.21		1271.4	229.49
70	0.16			230.98
71	0.41	26.3	1291.5	233.22
72	1.72	26.56	1302.0	235.16
73	0.29	<u> </u>	1307.8	236.20
74	0.12		1332.5	240.69
75	0.41	27.8	1353.3	
76	0.21	28.1	1365.9	246.69
77	1.03	29	1400.0	252.75
78	0.12	29.7	1434.2	258.75
79	0.25	30.2	1455.9	262.53
80	0.16	30.4	1464.6	264.04
81	0.25	30.7	1477.7	266.32
82	0.49		1504.1	270.89
83	0.21	33.4	1600.0	287.45
84	0.12	34.4	1643.0	294.92



Pics de chromatographie du cracking du gas-oil (KBACr)

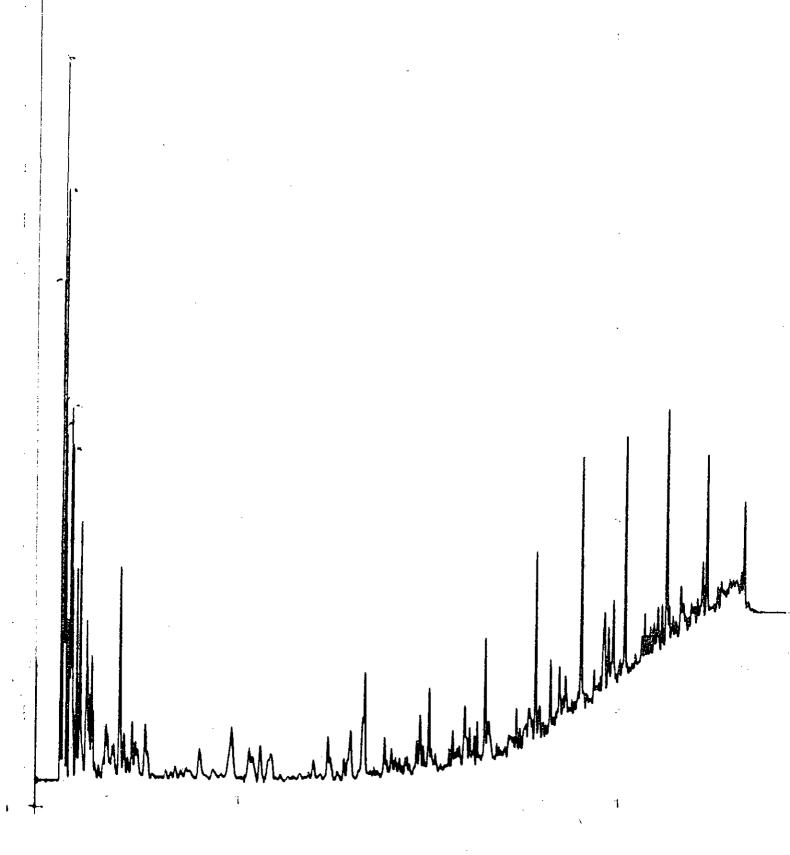
N pic	% Mass	tr (min)	lk	Teb(k)
1	5.04	1.2	420.2	8.50
2	8.69	1.4	451.6	19.54
3	2.69	1.44	457.9	21.74
4	6.27	1.6	483.3	30.48
5	5.23	1.64	489.7	32.64
6	2.00	1.7	500.0	36.11
7	4.54	1.9	530.6	46.28
8	7.69	2.1	560.9	56.08
9	3.19	2.3	589.5	65.13
10	0.77	2.4	603.1	69.36
11	1.65	2.5	616.1	73.39
12	0.65	2.6	628.7	77.22
13	0.23	2.7	640.8	80.85
14	0.31	2.8	652.3	84.30
15	0.58	3.1	683.8	93.56
	0.38	3.4	711.0	101.37
16 ⁻	6.38	3.4	<u> </u>	107.91
,		<u>. </u>	741.3	107.85
18	0.38	3.8	754.1	113.38
19	0.23	<u> </u>	760.1	115.00
20	0.85	4.1	765.7	116.52
21	0.27	4.2		121.76
22	0.65	4.6	785.1	
23	0.15	4.7	789.4	122.89
24	0.12	4.8	793.3	123.94
25	0.12	5.3	810.1	128.36
26	0.15	5.4	813.0	129.10
27	0.12	5.6	818.1	130.44
28	0.12	5.8	822.7	131.63
29	0.19	6	826.8	132.68
30	0.08	6.2	830.4	133.62
31	0.62	6.6	836.6	135.21
32	0.15			
33	1.15	7.7		138.22
34	0.38	8.2	852.4	139.22
35	0.15	8.7	856.0	140.12
36	0.46	9	858.1	140.65
37	0.38	9.4	860.9	141.35
38	0.15	10.3		143.06
39	0.15	13	897.7	150.45
40	0.46	14	913.5	154.27
41	0.15	14.2	917.0	155.10
42	0.23	15.1	934.1	159.15
43	0.46	15.4	940.2	160.60
44	1.23	16.5	964.8	
45	0.19	16.8	972.0	167.97
46	0.19	17	976.9	169.10
47	0.38	17.7	1000.0	174.31
48	0.19	17.8		173.78
49	0.42	18.2	1008.6	176.22

Pics de chromatographie du cracking du gas-oil (KBACr)

N pic	% Mass	tr (min)	lk	Teb(k)
50	0.19	18.4	1014.1	177.46
51	0.23	18.6	1019.8	178.72
52	0.19	19.1	1034.4	181.91
53	0.15	19.4	1043.4	183.86
54	0.12	19.8	1055.6	186.50
55	0.62	20	1061.9	187.84
56	0.23	20.2	1068.2	189.19
57	0.65	20.5		191.23
58	0.23	20.9	1090.9	193.98
59	0.19	21.6		198.87
60	0.38	21.8		200.28
61	0.27	22.2		203.13
62	0.88	22.5		205.28
63	0.42	22.7	1153.2	206.71
64	0.42	23.1	1167.8	209.61
65		23.2		210.33
	0.42			213.98
66	1.04	23.7		
67	0.58	23.8		214.71
68	0.23	24.2		217.65
69	0.12	24.6	1224.2	220.59
70	0.12	25	1239.7	223.55
71	0.38	25.4	1255.5	226.52
72	0.23	25.5	1259.4	227.26
73	0.23	25.7	1267.4	228.75
74	0.58	26	1279.4	230.98
75	1.77	26.3	1291.5	233.22
76	0.31	26.4	1295.5	233.96
77	0.15	26.6	1303.7	235.46
78	1.08	27.2	1328.3	239.94
79	0.69	27.6	1344.9	242.94
80	0.31		1361.7	245.94
81	0.15	28.4	1378.5	248.95
82	0.12	28.6	1387.0	250.45
83	2.38	28.8	1395.5	251.96
84	0.12	29	1400.0	252.75
85	0.38	29.5	1425.6	257.23
86	1.04	29.9	1442.8	260.26
87	0.77	30.1	1451.5	261.77
88	1.15	30.4	1464.6	264.04
89	0.31	30.7	1477.7	266.32
90	2.31	31	1490.9	268.60
91	0.27	31.5	1513.0	272.41
92	0.23	31.8	1526.3	274.71
93	0.50	32	1535.2	276.24
94	0.23	32.4	1553.0	279.32
95	0.23	32.5	1557.4	280.09
96	0.46	32.8	1570.9	282.40
97	0.58	33	1579.8	283.95
98	2.00		1588.8	285.51

Pics de chromatographie du cracking du gas-oil (KBACr)

N pic	% Mass	tr (min)	lk	Teb(k)
99	0.31	33.3	1593.3	286.29
100	0.19	33.5	1602.3	287.84
101	0.19	33.7	. 1611.3	289.41
102	0.31	34	1624.9	291.76
103	0.12	34.1	1629.4	292.55
104	0.12	34.4	1643.0	294.92
105	0.19	34.8	1661.1	298.10
106	0.46	35	1670.2	299.70
107	1.46	35.2	1679.3	301.30
108	0.12	35.5	1692.9	303.72
109	0.27	35.7	1702.0	305.34
110	0.15	35.9	1711.2	306.97
111	0.12	36.4	1734.0	311.07
112	0.42	36.8	1752.3	314.39
113	0.19	37.1	1766.0	316.90
114	0.77	37.2	1770.6	317.74
115	0.12	37.4	1779.7	319.43
116	0.15	38.8	1843.9	331.55
117	0.58	39.2	1862.2	335.12



Ų

Pics de la chromatographie du cracking du gas-oil (KBAFe)

N pic	% Mass	tr (min)	lk	Teb(k)
1	6.96	1.4	451.6	- 19.54
2	10.11		467.4	25.03
3	6.63	<u> </u>	483.3	30.48
4	2.21	1.7	500.0	36.1
5	3.87	1.8	515.0	41.13
6	3.31	1.9	530.6	46.28
7	2.76	2.2	575.4	60.70
8	3.43	2.3	589.5	65.13
9	1.66	 	640.8	80.8
10	0.83	2.8	652.3	84.30
	1.38	<u> </u>	673.8	90.6
11		3.1	683.8	93.50
12	0.55	·		98.2
13	0.17	3.3	700.0	
14	0.55	3.7	734.3	
15	0.28	4.1	760.1	115.00
16	3.04		780.7	
17	0.50		789.4	
18	0.22		793.3	123.9
19	0.66		800.7	
20	0.28		807.2	127.5
21	0.11	5.3	810.1	128.3
22	0.72	5.6	818.1	130.4
23	0.33	5.9	824.8	132.1
24	0.17		840.5	136.1
25	0.11	 		136.7
26	0.17	<u> </u>	845.8	137.54
27	0.11	7.6	847.6	138.00
28	0.44	8.7	856.0	140.12
29	0.17	9.4	860.9	141.3
30	0.72	10.3	867.7	143.0
31	0.72	11.2	875.9	145.0
32	0.28		877.9	145.5
			883.4	146.9
33	0.55			
34	0.44	12.4	889.5	148.4 150.4
35	0.11	13	897.7	150.4
36	0.22	14.7	926.2	
37	0.55		944.5	
38	0.11	16.1	955.5	
39	0.28	16.4	962.4	
40	0.66	16.7	969.6	167.4
41	1.49	17.4	987.1	171.4
42	0.55		1017.0	178.09
43	0.28		1025.6	179.98
44	0.22	19	1031.4	181.20
45	0.22	19.2	1037.4	182.50
46	0.22	19.5	1046.4	184.5
47	0.39	20.2	1068.2	189.1
48	0.99	20.3	1071.4	189.8
49	0.22		1081.1	191.9
50	1.10	20.8	1087.6	193.29
51	0.17	<u> </u>	1090.9	193.98
			,	

Pics de la chromatographie du cracking du gas-oil (KBAFe)

N pic	% Mass	tr (min)	lk	Teb(k)
53	0.17		1114.5	198.87
54	0.39	22		201:70
55	0.22	<u> </u>	<u> </u>	204.56
56	0.83	22.7	1153.2	206.71
57	0.44	22.8	1156.8	207.44
58	0.44	23.1	1167.8	209.61
59	0.55	23.3	1175.1	211.06
60	1.66	23.5	1182.5	212.52
61	0.33	23.9	1102.5	215.44
	0.33	24.4	1216.5	219.12
62	0.22	i	1210.3	220.59
63		24.6		222.07
64	0.17	24.8	1232.0	
65	0.11	25	1239.7	223.55
66	0.55	25.4	1255.5	226.52
67	0.33	25.6	1263.4	228.00
68	0.39	26	1279.4	230.98
69	2.71	26.4	1295.5	233.96
70	0.44	26.5	1299.6	234.71
71	0.17	26.7	1307.8	236.20
72	0.17	26.9	1316.0	237.70
73	0.99	27.1	1324.2	239.19
74	0.66	27.2	1328.3	239.94
75	0.55	27.6	1344.9	242.94
76	0.11	28	1361.7	245.94
77	3.65	28.7	1391.3	251.20
78	0.50	29.4	1421.2	256.48
79	1.16	29.8	1438.5	259.50
80	1.05	30.3	1460.2	263.29
81	1.16	30.4	1464.6	264.04
82	0.28	30.8	1482.1	267.08
83	3.43	31.1	1495.3	269.36
84	0.11	31.8	1526.3	274.71
85	0.28	31.9	1530.7	275.47
86	0:66	32.1	1539.6	277.01
87	0.33	32.5	1557.4	280.09
88	0.44	32.7	1566.4	281.63
89	0.61	32.9	1575.3	283.18
90	0.66	33.1	1584.3	284.73
91	3.31	33.2	1588.8	285.51
92	0.28	33.4	1600.0	287.45
93	0.28	33.6	1606.8	288.63
94	0.77	34	1624.9	291.76
95	0.28	34.1	1629.4	292.55
96	0.28	34.5	1647.5	295.71
97	0.88	35.1	1674.7	300.50
98	2.32	35.3	1683.8	302.10
99	0.44	35.8	1706.6	306.15
100	0.28		1734.0	311.07
101	0.22	36.6	1743.1	312.73
102	0.22	36.8	1752.3	314.39
103	0.22		1761.4	316.06
104	1.33		1779.7	319.43

Madde and a superior of the state of the sta

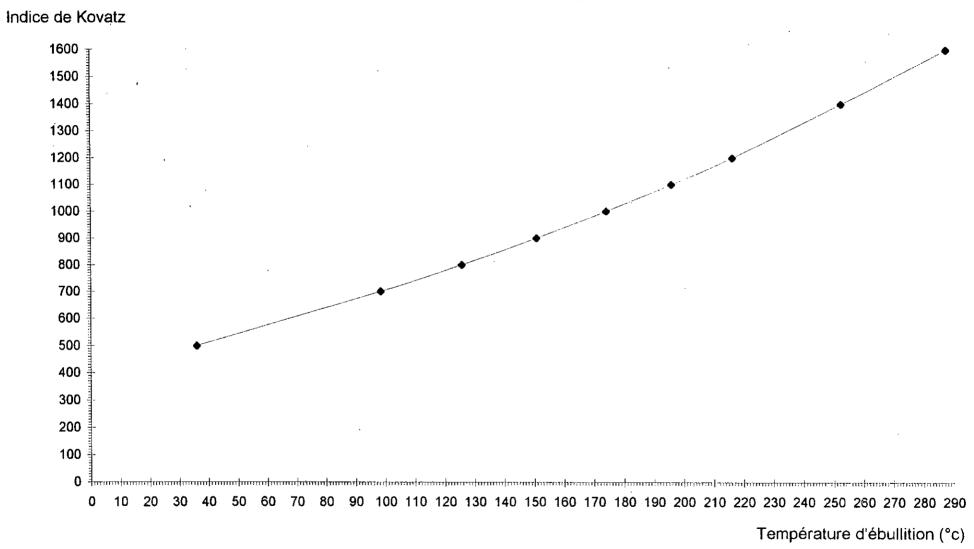
Pics de chromatographie du cracking du gas-oil (KBA)

N pic	% Mass	tr (min)	lk	Teb(k)
1	2.20	1.2	420.2	8.50
2	8.39	1.4	451.6	19.54
. 3	9.83	1.44	457.9	21.74
4	3.18	1.5	467.4	25.03
5	5.49	1.64	489.7	32.64
6	4.05	1.7	500.0	36.11
7	2.02	1.76	508.7	39.04
8	4.34	1.8	515.0	41.13
9	5.78	1.9	530.6	46.28
10	3.30	2	545.9	51.27
11	2.43	2.1	560.9	56.08
12	0.29	2.3	589.5	65.13
13	0.29	2.5	616.1	73.39
<u> </u>	0.58	2.7	640.8	80.85
14		2.7	669.7	89.43
15	5.84		677.9	91.83
16	0.93	3.04		98.23
17	0.87	3.3	700.0	
18	0.52	3.4	711.0	101.37
19	0.12	3.6	727.0	105.86
20	0.23	3.9	747.9	111.67
21	0.35	4.1	760.1	115.00
22	0.23	4.3	771.0	117.95
23	0.23	4.5	780.7	120.57
24	0.64	4.7	789.4	122.89
25	1.39	5.3	810.1	128.36
26	0.46	5.5	815.6	129.79
27	0.17	5.9	824.8	132.17
28	0.93	6.2	830.4	133.62
29	0.29	9.8	863.8	142.08
30	0.12	10.1	866.1	142.66
31	0.12	11.4	877.9	145.58
32	0.35	12	884.6	147.23
33	0.81	13.3	902.2	151.53
34	0.29	15	932.1	158.68
35	0.23	15.5	942.3	161.09
36	0.17	15.8	948.8	162.61
37	0.17	16.1	955.5	164.17
38	0.17	16.7	969.6	167.41
39	0.12	16.9	974.5	168.53
40	0.52	17.6	992.3	172.59
41	0.23	17.8	997.7	173.78
42	0.58	18.3	1011.3	176.84
43	0.17	18.7	1022.7	179.35
44	0.12	19.6	1049.5	185.18
45	0.35		1055.6	186.50
46	0.35	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1065.0	188.51
47	0.58		1081.1	191.91
48	0.35		1087.6	193.29
49	0.17	21.1	1100.0	195.87
50	0.35		1104.3	196.76
51	0.98		1121.4	200.28
52	0.40	·		201.70

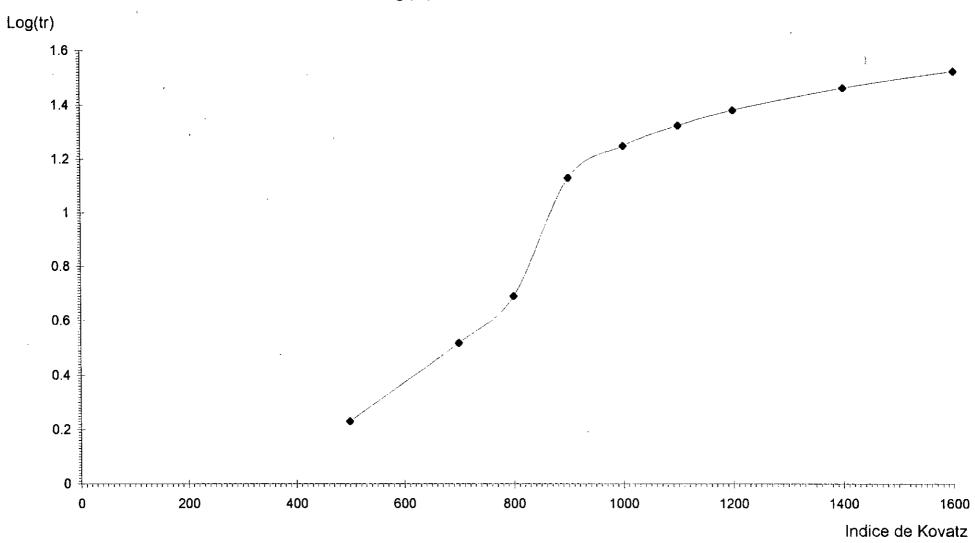
Pics de chromatographie du cracking du gas-oil (KBA)

N pic	% Mass	tr (min)	ik	Teb(k)
53	0.23	22.6	1149.6	205.99
54	0.17	23.4	1178.8	211.79
55	0.46	23.64	1187.7	213.54
56	0.23	23.8	1193.7	214.71
57	0.23	24.1	1205.1	216.91
58	0.52	24.3	1212.7	218.38
59	1.68	24.7	1228.1	221.33
60	0.17	24.9	1235.8	222.81
61	0.17	25.1	1243.7	224.29
62	0.93	25.5	1259.4	227.26
63	0.17	25.7	1267.4	228.75
64	0.75	25.9	1275.4	230.23
65	0.17	26.2	1287.4	232.47
66	0.35	26.5	1299.6	234.71
67	0.12		1311.9	236.95
68	2.60		1332.5	
69	0.29	27.9	1357.5	
70	1.27	28.4	1378.5	·
71	0.93	28.7	1391.3	
72	1.10	28.8	1395.5	
73	0.35		1412.6	
74	2.31	29.6	1447.2	
75	0.12	30	1473.4	
76	0.35		1482.1	
77	0.17	30.8	1495.3	
78	0.29	31.1	l	270.89
79	0.35	31.3	1513.0	272.41
80	0.52	1	1526.3	274.71
81	2.08		1535.2	276.24
82	0.35			277.01
83	0.17		1561.9	280.86
84	0.29	32.6	1570.9	282.40
85	0.52		1584.3	284.73
86	0.17			286.29
87	0.17			287.10
88	0.17	33.5	1606.8	288.63
89	0.46	33.6	1620.3	290.98
90	1.50	<u> </u>	1638.4	294.13
91	0.23	34.3	1652.0	296.51
92	0.12	34.6	1674.7	300.50
93	0.12	35.1	1688.4	302.91
94	0.23	35.4	1706.6	
95	0.87	35.8		
96	0.46	. 36.4	1821.0	
97	0.58			
98	0.29			
99	0.29			
100	0.35	41.5	1967.5	356.65

Indice de Kovatz en fonction de la température d'ébullition



Log(tr) en fonction de lk



KBANi

							KBANi					
N pic	% Mass	tr (min)	/k	Teb(k)	, Vi	NOi	Vi x NOi	Teb	Densité	Identification	nc	n chi
1	9.27					103	1515,431	20.05	0.627	3-méthyl-1 butène	5	0
2	7.79		467.4	25.03	 	99	1168.991	25.95	0.66	1.4 pentadiène	, 5	0
3	9.27	1.6	483.3			92				1 trans-2,2 dimethylcyclopropane	5	N
4	1.72	1.76	508.7	39.04		97:3		38.56	0.662	2 methyl-2 butene	. 5	0
5	5.82		521.3	43.21	 	104		42.02		1- trans3 pentadiène		0
		·	530.6	46.28		91.3		49.25		Cyclopentane		N
6	5.70	1	:							2,2 diméthyl butane		Р
7	2.30		545.9	51.27		92	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	N
8	5.05		569.7	58.88		103		58.65		1-methyl trans-2 ethylcyclopropane		† `
9	7.51	2.36	597.7	67.69	4	90.4	1000.82	67.87		trans-2 héxène		
10	3.08	2.64	633.6	78.70	 	88.7	387.5953	77.88		2,3 triméthyl butène		0
11	1.11	2.7	640.8	80.85		63	89.67905	80.72		Cyclohéxane		N
12	2.01	2.84	656.8	85.63	2.904	70	203.3079	85.31	0.692	5.méthyl-1 héxène		0
13	0.74	2.9	663.3	87.56	1.061	80	84.86323	87.56	0.696	4 méthyl -trans2 héxène		0
14	0.33	3	673.8	90.65	0.486	44	21.38972	90.04	0.675	2-methyl héxane		Ρ
15	0.33	3.2	693.3	96.32		95	43.29596	96.02	0.72	3-éthyl-2 petène	7	0
16	0.78	3.5		103.68		96		104		3,5 diméthyl-1 héxène	8	0
17	0.53	3.8	741.3		 	105	76.9073	110		3,3 diméthyl-1 butène	8	0
18	6.64	4.1	760.1	115.00	 	103	986.1561	114.76		2,3,3 tri méthyl pentane		Р
				<u> </u>	` 	86	60.47111	117.71		méthyl 4 héptène		0
19	0.49	4.3	771.0				41.62942	119		3,3 diméthyl cyclohéxène		0
20	0.33	4.4	776.0		 	102						0
21	1.03	4.56				75		121.19		1 octène		
22	0.49	4.7	789.4			75		122.9		cis-3 octène		0
23	0.49	4.8		123.94		78		124		2.6 octadiène		0
24	1.03	5.1	804.0	126.75	1.434	80			0.715	2,2,4 tri méthyl héxane		Р
25	0.62	5.2	807.2	127.58	0.766	71.7	54.93652	127	<u> </u>	1,3 diméthyl cyclohéxène		0
27	0.12	5.8	822.7	131.63	0.17	112	19.08835	131.34	0.722	Tri méthyl 2,3,5 héxane		Ρ
28	0.29	6.1	828.7	133.17	0.404	75	30.32964	132.7	0.71	2,2 diméthyl héptane		P
29	0.16	6.3	832.1	134.05	0.213	80.6	17,17397	134	0.77	1,1 diméthyl-3 éthyl éthylcyclopentane	9	Р
30	0.12	6.56	836.1		0.17	81	13.80497	136	0.722	Diméthyl 3,5 héptane	9	Р
31	0.12	7	841.6			108	15.29985	136.2		Ethyl benzene	8	Α
32	0.74	7.3		137.30		95	85.32781	137		1- éthyl cyclohéxène	1	0
33		7.7	848.5			116	27.72593	138.3		P xylène		Ō
	0.21					105	197.8804	140.4		Méthyl-3 éthyl-4 héxane		Р
34	1.39	8.5	854.6							··		P
35	0.49	9.1	858.8			109	72.2036	140.6		Diméthyl 3,4 héxane		P
36	0.08	9.5	861.6			65	7.128662	141.2		4-éthyl héptane		P
37	0.49	9.9		142.27		87	59.47498	142.44		4- méthyl octane	9	
38	0.29	10.3	867.7	143.06	0.374	110		143		2,6 diméthyl -1,5 héptadiène		0
40	0.08	11.8		146.66		100		147		Diméthyl éthyl-4 benzene	10	
41	0.25	13.7	908.5	153.06	0.359	90		153		Triméthyl 2,2,4 héptane	10	
43	0.66	14.6	924.3	156.85	0.886	90	79.70959	156.5	0.741	Triméthyl 2,4,5 héptane	10	
45	0.33	15.5	942.3	161.09	0.38	103	38.92839	161.3	0.864	Méthyl-1 ethyl-3 benzene		Α
46	0.66	16	953.2	163.64	0.882	90	79.38818	163.4	0.744	Diméthyl 3,4 octane	10	
47	1.72	16.8	972.0	169.06	1.936	97	187.7575	169.9	0.89	Méthyl-1 éthyl-4 benzene	10	Α
48	0.66		1005.8			105		176.08	0.89	triméthyl 1,2,3 benzene		Α
49	0.49		1017.0			102	59.06481	178.4	0.85	Cyclononane	9	N .
50	0.25		1022.7			98		179.3		3- décyne	10	0
51	0.25		1031.4			101	28.826			1,3 diéthyl benzene	10	Α
52	0.29		1043.4			101	33.70836			1,4 diéthyl benzene	10	
53	0.25		1061.9			101	28.70732			Diméthyl-3 éthyl-2 benzene	10	
54	0.23		1068.2			105		189.52		1,2 diméthyl4 éthyl benzene	10	
			1074.6			103				Méthyl indane	10	
55 56	0.29					90		193.5		Cis dicatine	10	
56	0.98		1087.6					195.74		n Undécane	11	
57	0.25		1100.9			0					11	
58	0.25		1121.4			90		200.45		Méthyl-1 tert butyl-4 benzene		
59	0.41		1128.4			100		201.5		Amyl cyclohéxane	11	
60	0.33		1142.5			102				1,2,3,4- Tétraméthyl benzene	10	
61	1.03		1153.2		1.159			206.6		1,3- Diméthyl 4- propyl benzene	11	
62	0.49		1164.1			104	51.35423	209	0.992	7 -méthyl indène	10	Α
63	0.33	23.3	1175.1	211.06							<u> </u>	
64	0.57	23.4	1178.8	211.79								
65	1.48		1197.5			98	162.5941	215	0.89	1,3,5 -triethyl benzene	12	
66	0.53		1205.1		0.599	99	59.31368	217	0.89	1,2,4 - triethyl benzene	12	Α
					∑ <i>Vi=13</i>	00.2	Σvinoi=1	2269 7		NO = 94.9272		
	1	1	1	į.	<i>∠. VI=</i> 73	U.J	∠ viiv∪i=7	4JUO./		110 - 34.3414		

N pic	% Mass	tr (min)	lk	Teb(k)	Vi	NOi	Vi x NO	Teb	Densité	Identification	nc int ch
1	5.04	<u> </u>	420.2		8.527919	85.5			0.591	2,2 dimethyl butane	6 P
2	8.69		451.6	19.54	<u> </u>	102.5		20.05	1	3-methyl-1 butène	5 0
4	6.27	1.6	483.3		9.372197	92		28.2	0.669	1 trans-2,2 dimethylcyclopropane	5 N
5	5.23		489.7		9.207746	100	920.77	32.8	0.568	Cyclopropane	3 N
6	2.00		500.0		3.225806	61.7	199.03	36.064	0.62	n pentane	5 p
7	4.54		530.6	46.28	6.135135	91.3	560.14	49.25	0.74	Cyclopentane	5 N
8	7.69		560.9	56.08	11.14493	101.3	1129	55.67	0.69	méthyl-3 pentène-1	60
9	3.19		589.5	65.13	4.705015	87.05	409.57	64.66	0.678	Ethyl-2 butène-1	60
10	0.77	2.4	603.1	69.36	1.082982	102.5	111.01	69.14	0.711	N propyl cyclopropane	6 N
11	1.65		616.1	73.39	2.330508	100	233.05	73.21	0.708	Dimethyl 2,3 butene-2	60
12	0.65	2.6	628.7	77.22	0.932568	99	92.324	77.48	0.697	Dimethyl-3,3 pentène-1	70
13	0.23	2.7	640.8	80.85	0.29563	63	18.625	80.719	0.778	Cyclohéxane	6 N
14	0.31	2.8	652.3	84.30	0.446686	99.3	44.356	84.28	0.694	2,3 dimethyl-1 pentene	7 0
15	0.58	3.1	683.8	93.56	0.832138	54.5	45.352	93.64	0.697	1-héptène	7 0
16	0.38	3.4	711.0	101.37	0.494148	74.8	36.962	100.9	0.769	M cyclohéxane	7 N
17	6.38	3.7	734.3	107.91	8.763736	105	920.19	110	0.728	3,3 diméthyl-1 butène	8 0
18	0.38	·	741.3	109.85	0.438293	111.7	48.957	110.64	0.867	Toluène	8 A
19	0.23	4	754.1		0.319889	102.7	32.853	113.47	0.719	Trimethyl-2,3,4 pentane	8 P
20	0.85	4.1		L	1.228324	106.1	130.33	114.77	0.692	Triméthyl-2,3,3 pentane	8 P
21	0.27	4.2			0.354331	87.7	31.075	116.76	0.762	Cis-1 trans-2 triméthylcyclopentane	8 N
22	0.65		785.1	121.76		70.3	63.909	121.6	0.715	Octène	8 O
23	0.15		789.4	122.89	0.208044	75	15.603	122.9	0.721	Cis-3 octène	8 O
24	0.12	4.8	793.3	123.94	0.16129	78	12.581	124	0.744	2,6-octadiène	8 0
25	0.12	5.3	810.1	128.36	0.165289	85	14.05	128	0.726	Méthyl-1 cis-1 éthyl-2 cyclopentane	8 N
27	0.12	5.6	818.1	130.44	0.150754	71.7	10.809	129.74	0.796	1 cis 2 dimethyl cyclohéxane	8 N
28	0.12	5.8	822.7	131.63	0.166205	85	14.127	131.34	0.722	2,3,5 triméthyl héxane	9 P
29	0.19	6	826.8	132.68	0.265734	75	19.93	132.69	0.715	Diméthyl-2,2 héptane	9 P
31	0.62	6.6	836.6	135.21	0.874594	90	78.713	135.22	0.7089	Diméthyl-2,6 héptane	9 P
32	0.15	7	841.6	136.49	0.17301	107.4	18.581	136.2	0.867	Ethyl benzene	8 A
33	1.15	7.7	848.5	138.22	1.335656	116.4	155.47	138.3	0.861	P xylène	8 A
34	0.38	8.2	852.4	139.22	0.439815	116.2	51.106	139.14	0.864	M xylène	8 A
36	0.46	9	858.1	140.65	0.620783	108.7		140.6	0.741	Dimethyl-3,4 heptane	9 P
37	0.38	9.4	860.9		0.521978	60		141.2		4- éthyl héptane	8 P
40	0.46	14	913.5	154.27	0.621622	98		154.1		2,5 diméthyl-3 éthyl héxane	10 P
41	0.15	14.2	917.0	155.10	0.215827	90	19.424	155.68		2,4,5 triméthyl heptane	10 P
42	0.23	15.1	934.1	159.15	0.31768	80	25.414			2,7 diméthyl octane	10 P
43	0.46				0.632737	80	50.619	160.41		2,6 diméthyl octane	10 P
44	1.23	16.5			1.382022	106				Ethyl-1 méthyl-3 benzene	9 A
46	0.19				0.213483	97				Méthyl-1 éthyl-4 benzene	9 A
47	0.38			174.31		0				n décane	10 P
48	0.19				0.218391	104.4	1	173.33		Sec buthyl benzene	10 A
49	0.42		1008.6		0.47191	105.3		176.08		Triméthyl 1,2,3- benzene	9 A
50	0.19				0.221704	110.5		177.13		Méthyl-1 isopropylbenzene	10 A
51	0.23				0.270588	102	27.6			cyclononane	9 N
52	0.19				0.218391	112.1	24.482	181.8		méthy1-propyi3-benzène	10 A
53	0.15				0.174014	101.2		183.78		diéthyl-1,4 benzène	10 A
54	0.12				0.136209	106		186.5		diméthyl-1,4 ethyl2 Benzène	10 A
55	0.62				0.716763	100		188.41		diméthyl-3 éthyl2 Benzène	10 A
56	0.23				0.263158	106	<u> </u>	189.52		diméthyl-1,2 éthyl-4 benzène	
57	0.65				0.730337	106		190.16		diméthyl-1,3 éthyl-2 benzène	10 A 10 A
58	0.23				0.257848	104.4		193.5		diméthyl-1,2 éthyl-3 benzène	10 A
59	0.19		1114.5		0.195876	103.5		199		1 méthyl Indene	11 A
60	0.38		1121.4			90		200.45		méthyl1 tert-butyl-4 benzène	10 A
61	0.27		1135.4		0.37037 1.005714	102				4 méthyl Indene 1,2,3,4 tetra méthyl benzene	10 A
62	0.88		1146.0			102 100		205.09		1,3,4 tetra metnyi benzene 1,3 diméthyi 4 propyi benzène	11 A
63	0.42		1167.8		0.494118	103.5		200.0		7 méthyl Indene	11 A
64	0.31		1171.4		0.3120	103.3	J2.J44	203	0.332	i many nicens	
65 66	0.42			213.98	1.372032	80	109.76	213	0.758	Dodecène	12 0
66 67	1.04 0.58		1190.0		0.651685	98		215		1,3,5 triéthyl benzène	12 A
68	0.38			217.65		98.5		217.91		naphtalène	10 A
30	0.23	۷.4.۷	1200.3			-			3.31		-
1					\sum Vi=102.4	5	∑vinoi≈	=9724		NO = 94.9192	

N pic	% Mass	tr (min)	ı <i>lk</i>	Teb(k)	Vi	NOi	Vi x NOi	Teb	Densité	Identification	nc	n ch
1	6.96	1.4			11.10	102.5	1138.02	20.05	0.627	3-méthyl-1 butène	5	0
2	10.11	1.5		25.03	15.30	99	1514.28	25.959	·	1.4 pentadiène	5	0
3	6.63	1.6	483.3	30.48	9.91	92	911.73	28.2	0.669	1 trans-2,2 dimethylcyclopropane	5	N
4	2.21	1.7	500.0	36.11	3.56	61.7	219.93	36.064	0.62	n pentane	5	P
5	3.87	1.8	515.0	41.13	5.66	111.7	632.49	41.238	0.683	3,3-diméthyl-1 butène	6	0
6	3.31	. 1.9	530.6	46.28	5.05	90	454.79	. 46		Pentadiène-1,3 Z	5	0
7	2.76	2.2		60.70	4.23	73.4	310.51	60.261		2-méthyl pentane	6	Ρ
- 8	3.43	2.3		65.13	5.05	87.05	439.80	64.66		Ethyl-2 butène-1	6	0
9	1.66	2.7	640.8	80.85	2.13	63	134.22	80.719		Cyclohéxane	6	N
10	0.83	2.8	652.3	84.30	1.24	99.3	123.01	84.28		2,3 diméthyl-1 pentene	7	0
11	1.38	. 3	673.8	90.65	2.05	44	90.03	90.049		2-méthyl héxane	7	Р
12	0.55	3.1	683.8	93.56	0.79	54.5	43.20	93.64	0.697	1- heptène	7	0
13	0.17	3.3	700.0	98.23	0.24	0	0.00	98.44		n héptane	7	Р
14	0.17	3.7	734.3	107.91	0.64	111.7	71.18	110.64	0.867	Toluène	8	Α
15	0.28	4.1	760.1	115.00	0.40	106.1	42.35	114.765	0.692	Triméthyl-2,3,3 pentane		Р
16	3.04	4.5	780.7	120.57	3.97	71.7	284.43	120.095		1 cis 3 diméthyl cyclohéxane		N
17	0.50	4.7	789.4	122.89	0.69	75	51.72	122.9		2,6-octadiène		0
18	0.30	4.7	793.3	123.94	0.30	78	23.17	124		Méthyl-1 cis-1 éthyl-2 cyclopentane		N
19	0.22	4.0 5	800.7	125.87	0.92	80	73.26	125.65		cis-2 octène		0
20	0.08	5.2	807.2	127.58	0.34	71.7	24.67	123.03		1,3 diméthyl cyclohéxène		N
21		5.2	810.1	128.36	0.34	85	12.94	128.1		Méthyl-1 cis-1 ethyl-2 cyclopentane		N
22	0.11	5.3 5.6	818.1	130.44	0.13	71.7	64.70			1 cis 2 diméthyl cyclohéxane		N
23	0.72	5.9	824.8	132.17	0.46	75	34.77	132.7		Dimethyl-2,2 heptane		P
24	0.33	6.9	840.5	136.19	0.19	102.6	19.61	136.2	·	Ethyl benzene		Α
27	0.17	7.6	847.6	138.00	0.13	116.4	14.94	138.3		P xylène		Α
28	0.11	8.7	856.0	140.12	0.60	105	62.71	140.292		2,2,3,3 Tetra méthyl pentane 9		P
29	0.44	9.4	860.9	141.35	0.23	60	13.66	141.2		4- éthyl héptane		P
30	0.17	10.3	867.7	143.06	0.94	110	102.87	143	<u> </u>	2,6 Dimethyl 1,5- héptadiène		N
31	0.72	11.2	875.9	145.08	0.34	85	29.31	145		Nonène		0
32	0.28	11.4		145.58	0.21	75	15.54	145.2		1,1,2 trimethyl cyclohéxane		N
33	0.17	11.9	883.4	146.94	0.64	100	63.87	147		Diméthyl éthyl-4 benzene	10	
34	0.33	12.4	,	148.44	0.65	90	58.16	148		Triméthyl 2,2,5- héptane	10	
36	0.44	14.7	926.2	157.30	0.32	90	28.87	156.68		Trimethyl 3,3,5 heptane	10	
37	0.22	15.6	944.5	161.59	0.64	112.1	71.68	161.3		Méthyl-1 ethyl-3 benzene		Α
38	0.33	16.1	955.5	164.17	0.12	125	15.52	164.72		1,3,5 trimethył Benzene		A
39	0.11	16.4	962.4	165.77	0.31	106	32.90	166		Ethyl-1 méthyl-3 benzene		Α
40	0.66	16.7	969.6	167.41	0.74	95	69.98	167.46		Cis-1 propényl benzène		Α
41	1.49	17.4		171.41	1.66	97	161.13	169.9		Méthyl-1 éthyl-4 benzene		Α
42	0.55		1017.0	178.09	0.65	102	66.30	178.4		Cyclononane		N
42	0.38		1017.0		0.34	89	30.20	179.8	<u>:</u>	Sec butyl cyclohéxane	10	
44	0.28		1023.0		0.26	101.2	25.89	181.136		1,3 diéthyl benzene	10	_
45	0.22		1037.4		0.26	112.1	28.81	182.1		Méthyl-1 propyl-3 benzene	10	
46	0.22		1046.4	184.52	0.26	100	25.55	185		Méthyl-1 isopropyl-3 benzene	10	<u> </u>
47	0.22		1068.2	189.19	0.44	104.4	46.14	189.52		Diméthyl-1,2 éthyl-4 benzène	10	_
48	0.99		1071.4		1.12	104.4	116.66	190.05		Dimethyl-1,3 ethyl-2 benzène	10	
49	0.33		1081.1	191.91	0.26	90	22.99	192.8		1,3,5 triméthyl Benzene		Α
50	1.10		1087.6	193.29	1.24	104.4	129.33	193.5		diméthyl-1,2 éthyl-3 benzène	10	
51	0.17		1090.9		0.19	106	19.70	193.95	!	Diméthyl-1,4 éthyl-3 benzene	10	
52	0.17		1104.3	196.76	0.19		19.63	196.84		1,2,4,5 tetra méthyl benzene	10	
53	0.17		1114.5	198.87	0.19	102.5	19.09	198.04	<u> </u>	1,2,3,5 tetra méthyl benzene	10	
54	0.39		1128.4		0.44	102	44.88	201.5		Anyl cyclohéxane	11	
55	0.22		1142.5		0.25	102	25.76	205.09	1	1,2,3,4- Tétraméthyi benzene	10	
56	0.83		1153.2		0.97	100	97.50	206.6		1,3- Dimethyl 4- propyl benzene	11	
57	0.44		1156.8		0.52	100	52.00	206.8		Diméthyl-2,3 décane	12	
58	0.44		1167.8		0.45		46.11	209		Méthyl-7 indene	10	
60	1.66			212.52	2.19	80	174.93	213		Dodécène	12	
61	0.33		1197.5			98	36.50	215		1,3,5 -triéthyl benzene	12	
	0.00	_0.0			$\Sigma v_{i=9}$		Σvinoi=			NO = 90.87	1	
			1	i l	. ∠. v/=9	J.JO	∠ viNOi=	040J.ÕŸ		1 110 - 30.01	1	1

N pic	% Mass	tr (min)	l /k	Teb(k)	Vi	NOi	Vi x NOi	Teb	Densité	Identification	nc	n chi
1	2.20	1.2	420.2	8.50	3.7225	85.5	318.2741	9.5	0.591	2,2 diméthyt butane		Р
2	8.39	1.4	451.6	19.54	13.3812		1371.571	20.05	0.627	3-méthyl-1 butène	5	0
3	9.83	1.44	457.9	21.74								
4	3.18	1.5	467.4	25.03	4.81818	90	433.6364	59.959	0.66	1.4 pentadiène	1	0 .
5	5.49	1.64	489.7	32.64	9.66549	100	966.5493	32.8	0.568	Cyclopropane	·	N
6	4.05	1.7	500.0	36.11	6.53226	61.7	403.0403	36.064	0.62	Pentane		P
7	2.02	1.76	508.7	39.04	3.05136	91	277.6737	38.56	0.662	2 méthyl-2 butène		0
8	4.34	1.8	515.0	41.13	6.35432	111.7	709.7775	41.238	0.683	3,3-diméthyl-1 butène		0
9	5.78	1.9	530.6	46.28	7.81081	91.3	713.127	49.25	0.74	Cyclopentane		N
10	3.30	. 2	545.9	51.27	5.08475	92	467.7966	49.73	0.649	2,2 diméthyl butane		P
11	2.43	2.1	560.9	56.08	3.68182	85	312.9545	56.37		4-méthyl cis-2 pentene		0
12	0.29	2.3	589.5	65.13	0.42773	87.05	37.23378	64.66	0.678	Ethyl-2 butène-1		0
13	0.81	2.5	616.1	73.39	1.14407	85	97.24576	73.2	0.708	Diméthyl 2,3 butène-2		0
14	0.58	2.7	640.8	80.85	0.7455	63	46.96658	80.72		Cyclohéxane		N
15	5.84	2.96	669.7	89.43	8.31909	90	748.7179	98.5	0.702	Méthyl-5 cis-2 hexène		N
16	0.93	3.04	677.9	91.83	1.35371	54	73.10044			3-éthyl-2 pentène		0
17	0.87	3.3	700.0	98.23	1.27379	0	0	98.23		n héptane		Р
18	0.52	3.4	711.0	101.37	0.6762	74.8	50.57997	100.93		M cyclohéxane		N
19	0.12	3.6	727.0	105.86	0.15056	93.6	14.09285	105.8		1,2 dimethylcyclopentane		0
20	0.23	3.9	747.9	111.67	0.319	90	28.71012	111.2	0.721	Dimethyl-2,4-héxène		0
21	0.35	4.1	760.1	115.00	0.50578	102.7	51.94364			Trimethyl-2,3,3 pentane		Р
22	0.23	4.3	771.0	117.95	0.32999	86	28.37877	117.71		2-méthyl heptane		Р
23	0.23	4.5	780.7	120.57	0.30026	71.7	21.52872	<u> </u>		1 cis 3 dimethyl cyclohexane		N
24	0.64	4.7	789.4	122.89	0.88766		66.5742			cis-3 octène		0
25	1.39	5.3	810.1	128.36	1.9146		162.741	128.1		Méthyl-1 cis-1 éthyl-2 cyclopent		N
26	0.46	5.5		129.79	0.57789	71.7	41.43467	129.73		1 cis 2 diméthyl cyclohéxane		N
27	0.17	5.9		132.17	0.23776	75	17.83217	132.9		Dimethyl-2,4 heptane		Р
28	0.93	6.2	830.4	133.62	1.32857	102.7	136.4443	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	0.7	Triméthyl-2,2,3 héxane		P
30	0.39	10.1	866.1	142.66	0.54017	85	45.91413		0.722	Tri méthyl 2,3,5 héxane		Р
32	0.35	12	884.6	147.23	0.47684	100	47.68392	147		dimethyl- 2,2 ethyl-4 héxane	10	
33	0.81	13.3	902.2	151.53	1.02015	66.9	68.24811			Méthyl-1trans ethyl-2 cycloc5		N
34	0.29	15		158.68	0.38411	103.5	39.75497	158.9		2,2,3,5 tetraméthyl héxane	10	
35	0.231			161.09	0.2662	102.5	27.28588	161.3		Méthyl-1 ethyl-3 benzene		Α
37	0.17	16.1		164.17	0.19101	125	23.8764	164.72		1,3,5 triméthyl Benzene		Α
38	0.17	16.7	969.6		0.18889		17.94444			Cis propėnyl benzene		Α
40	0.52	17.6		172.59	0.60961	105	64.00938			Isobuthyl benzene	10	•
41	0.23	17.8		173.78	0.26437	104.4	27.6			Sec buthyl benzene	10	
42	0.58				0.67678		68.35473			Methyl-1 isopropylbenzene	10	
43	0.17			179.35			21.74935		L	3- décyne	10	
44	0.12			185.18	0.15666					2-décyne	10	
45	0.35		1055.6		0.39728					diméthyl-1,4 ethyl2 Benzène	10	
46	0.35		1065.0		0.40462		40.46243			Diméthyl-3 éthyl-2 benzene	10 10	
47	0.58			191.91	0.67052					Diméthyl -3,3 éthyl-2 benzene Cis dicaline	10	
48	0.35		1087.6		0.4023		36.2069	193.5 195.9			11	
49	0.17			195.87	0.22973					n undécane 1,2,4,5 tetra méthyl benzene	10	
50	0.35			196.76 200.28						Méthyl-1 tert butyl-4 benzene	11	L
51	0.98			200.28	1.13295 0.45506					Amyl cyclohéxane	11	
52 53	0.40		1149.6		0.45506		27.05882			1,3 dimethyl 4 propyl benzene	11	
55	0.23 0.46			213.54						Dodecène	12	
- <i>5</i> 6	0.46		1193.7		0.25843		25.32584			1,3,5 triéthyl benzène	12	
57	0.23		1205.1		0.25843		25.52364			1,2,4 - triéthyl benzene	12	
58	0.23			218.38	0.23643					naphtalène	10	
50	0.02	24.3	1414.1	210.00					0.0, 1		. •	<u> </u>
					Σ Vi=95.6	i07	∑vinoi=8	613.92		NO = 90.097		L