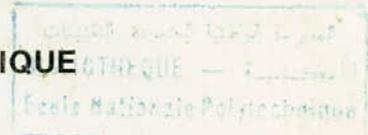


ECOLE. NATIONALE POLYTECHNIQUE *lex*

DEPARTEMENT : GENIE - CHIMIQUE

«O»



PROJET DE FIN D'ETUDES

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

SUJET

**Elaboration d'un catalyseur à
base de bentonite et son
utilisation en craquage
catalytique**

Proposé par :

Mr S.E. CHITOUR

Etudié par :

B. ARIFI

B. DENINE

Dirigé par :

Mme A. MEFTI

Mr S.E. CHITOUR

PROMOTION : JUIN 1987

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE - CHIMIQUE

«O»

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

SUJET

**Elaboration d'un catalyseur à
base de bentonite et son
utilisation en craquage
catalytique**

Proposé par :

Mr S.E. CHITOUR

Etudié par :

B. ARIFI

B. DENINE

Dirigé par :

Mme A. MEFTI

Mr S.E. CHITOUR

PROMOTION : JUIN 1987

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Ce travail entre dans le cadre du projet de recherche sur l'étude des pétroles bruts et l'élaboration de masses catalytiques à partir des bentonites algériennes; il a été réalisé au sein du laboratoire des énergies fossiles du département de Génie Chimique de l'école Nationale Polytechnique, dirigé par le professeur Monsieur S.E CHITOUR

Nous tenons à remercier et exprimons notre profonde gratitude à Monsieur le professeur S.E CHITOUR pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

QUE Madame MEFZI qui est à l'origine de ce travail trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous remercions également Monsieur M.K BOUAMOUD pour son aide remarquable et nous remercions tout les professeurs qui ont participé à notre formation et également tous les gens qui nous ont aidés de près ou de loin à la réalisation de ce projet

-tt-

"الهدف من هذا العمل هو دراسة خصائص التربة البنتونيت المستخرجة من مناطق الشرق الجزائري وبالضبط بصفتانم. وذلك لاستعمالها كحفز أو منشط في بعض التفاعلات الكيميائية ونستعملها أيضا كوسيط ينتج منه تحليل الهيدروكربونات المعقدة مثل المحروقات. محاولين بيان أثر بعض العوامل على نسبة تحويل المادة السائلة الأولية.

Le but de ce travail est de contribuer à la caractérisation de bentonites issues de l'Ouest algérien ou plus précisément de Mostaganem en vue de l'utilisation comme catalyseur pour un craquage catalytique ; permettant ainsi la séparation des hydrocarbures, tout en essayant de montrer l'influence de quelques facteurs sur le taux de conversion de la charge.

The propose of this work is to contribute to the caracteristiaon For ALGERIEN West bentonites in sight of their use in ordon using it as catalyseur for cracking catalytic ; to permit separation of hydrocarbons and to expose of the influence of factors with the taux of conversion.

	PAGE
A - PARTIE THEORIQUE	
CHAPI - <u>catalyse et catalyseurs</u>	3
I-1 GENERALITES	3
I-2 CATALYSE HOMOGENE	3
I-3 CATALYSE HETEROGENE	3
I-4 ASPECT QUANTITATIF DE LA REACTION CATALYTIQUE	6
I-5 LES PRINCIPALES PROPRIETES D'UN CATALYSEUR	7
I-6 ELABORATION D'UN CATALYSEUR	9
I-7 BUT ET ASPECT BIBLIOGRAPHIQUE	10
CHAP II - <u>LES BENTONITES</u>	
II-1 HISTORIQUE	11
II-2 ORIGINE	11
II-3 COMPOSITION	12
II-4 PROPRIETES	14
II-5 UTILISATION DES BENTONITES	14
II-6 BENTONITES ACTIVEES	18
CHAP III - <u>LE CRACKING</u>	21
III-1 GENERALITES	21
III-2 ASPECT QUALITATIF DU CRACKING	22
III-3 CRACKING DES PRINCIPALES CLASSES D'HYDROCARBURES	23
III-4 FORMATION DU COKE	26
III-5 TAUX DE CONVERSION	26
III-6 PARAMETRES D'influence	26

B- PARTIE EXPERIMENTALE

I- PREPARATION DE LA BENTONITE

I- 1 Traitement preliminaire 30

I- 2 Acidification 30

I-3 Mesure de PH 31

I-4 Autres analyses (colloidalite , spectrophotometrie de flamme) 32

II- ESSAIS CATALYTIQUES

II- 1 Systeme utilise 35

II- 2 Essais preliminaires 36

II-2-1 Analyse de la charge 36

II-2-2 Comparaison entre la charge et les deux produits de craquage
 thermique et catalytique par la methode NDPA 37

II-2-3 Influence de la temperature sur la composition (NDPA) 38

II-2-4 Influence de la VVH sur la composition 38

II-3 Analyses chromatographiques 39

II-3-1 Influence de la temperature sur la conversion 40

II-3-2 Influence de la VVH sur la conversion 41

II-3-3 Comparaison entre MI et MX 42

II-3-4 Influence de l'acidite sur l'activite de la bentonite 43

III- CONCLUSION

IV- VALORISATION DU CRAQUAGE CATALYTIQUE (craquage des huiles usees) 45

A - PARTIE

THEORIQUE

INTRODUCTION GENERALE

Au l'importance des argiles comme matières premières industrielles et leur utilisation répandue notamment pour leurs propriétés plastiques dans le domaine des poteries et leurs propriétés adsorbantes pour la purification des huiles et de leurs propriétés tensio-actifs qui nous permettent de les utiliser comme boue de forage, c'est donc le travail et la tâche qui nous a été confié sous le terme

"Elaboration d'un catalyseur à base de bentonite pour un craquage catalytique " .

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation des ressources naturelles de notre pays en vue de leur utilisation dans le domaine de l'industrie petrochimique en tant que catalyseur .

L'étude de la bentonite en tant que catalyseur pour un craquage catalytique a été expérimentée sur un système de reacteurs chimique modifié .

Notre travail comporte une partie théorique sur les catalyseurs ; les bentonites et le craquage catalytique décrivant une partie

experimentale que nous avons mene au laboratoire, qui consiste
essentiellement en la preparation de la bentonite , et leur
leur utilisation dans des reactions de craquage catalytique
et nous terminons notre travail par une interpretation
des resultats quant à l'influence de l'acidite sur l'activite
catalytique et nous concluons sur l'importance de l'utilisation des
bentonites .

I- CATALYSE ET CATALYSEURS

I-1 INTRODUCTION

Uncatalyseur par definition est une substance minerale ou organique qui deplace un equilibre chimique en augmentant la vitesse des reactions dans un sens ou dans l'autre ou selon la definition d'OSTWALD 3 "le catalyseur est une substance qui sans figurer dans le produit finale modifie la rapidite d'une reaction chimique et son orientation eventuelle .

La catalyse est le moyen le plus efficace d'une façon significative la majorite des reactions ; c'est un procede permettant d'ameliorer la qualite des produits obtenus .

D'apres l'etat d'agregation des reactifs et des catalyseurs , on subdivise les procedes catalytiques en deux principaux :

Catalyse homogene et catalyse heterogene (1)

I-2 CATALYSE HOMOGENE

Dans la catalyse homogene , reactifs et catalyseurs ne forment qu'une seule phase gazeuse , liquide, generalement dissoute .

• Les vitesses sont generalement elevees .

Il est possible par une simple etude cinetique convenable conduite d'expliquer le mecanisme reactionnel . (2)

I-3 CATALYSE HETEROGENE

Elle touche à la science encore imparfaite de l'etat solide et aussi appelee " catalyse de contact "

Le catalyseur généralement solide constitue une phase distincte de la phase réactionnelle, et c'est par contact avec ce solide que se transforment les réactifs gazeux ou liquides à l'interface solide-fluide .

LA CATALYSE traduit une interaction chimique intermédiaire entre les réactifs et le catalyseur et fournit aussi un nouveau chemin réactionnel par lequel les réactifs finissent par se transformer en produit de la réaction .CE nouveau chemin réactionnel est souvent plus complexe que cela suivi en l'absence de catalyseur . notamment le nombre d'étapes intermédiaires est plus élevées en présence du catalyseur ; mais les hauteurs de barrières d'énergie de ces étapes individuelles sont toutes inférieures à celles des étapes intermédiaires d'une même réaction, globalement non catalysée .

Voir FIG 1 et 2 .

Une réaction hétérogène englobe plusieurs étapes :

- 1- diffusion des réactifs sur le catalyseur
- 2- adsorption des réactifs sur le catalyseur
- 3- interaction en surface des réactifs adsorbés
- 4- desorption des produits de la surface du catalyseur
- 5- diffusion des produits vers le milieu entourant le catalyseur

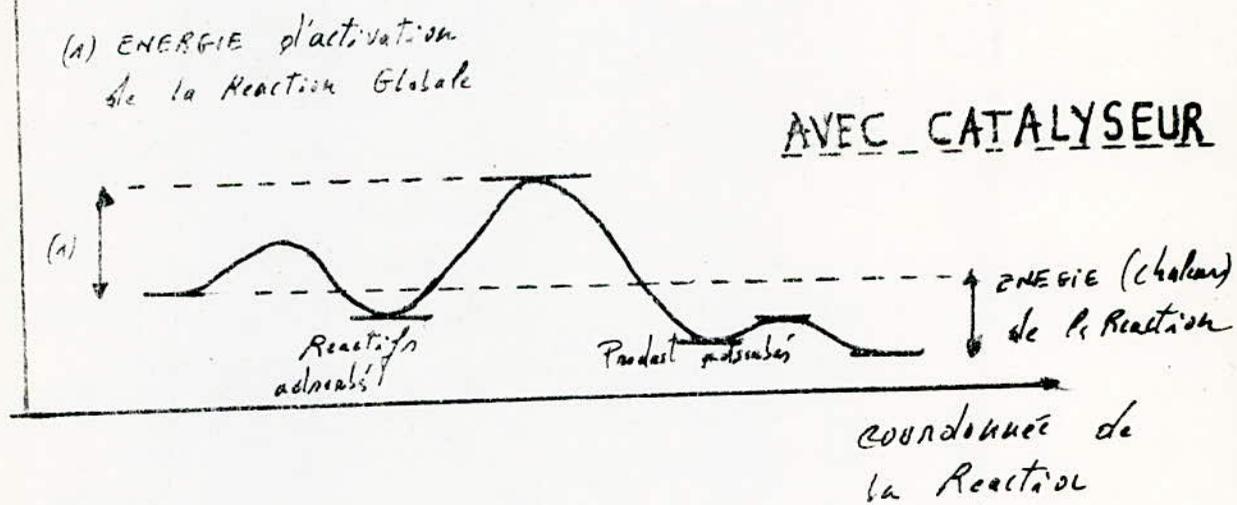
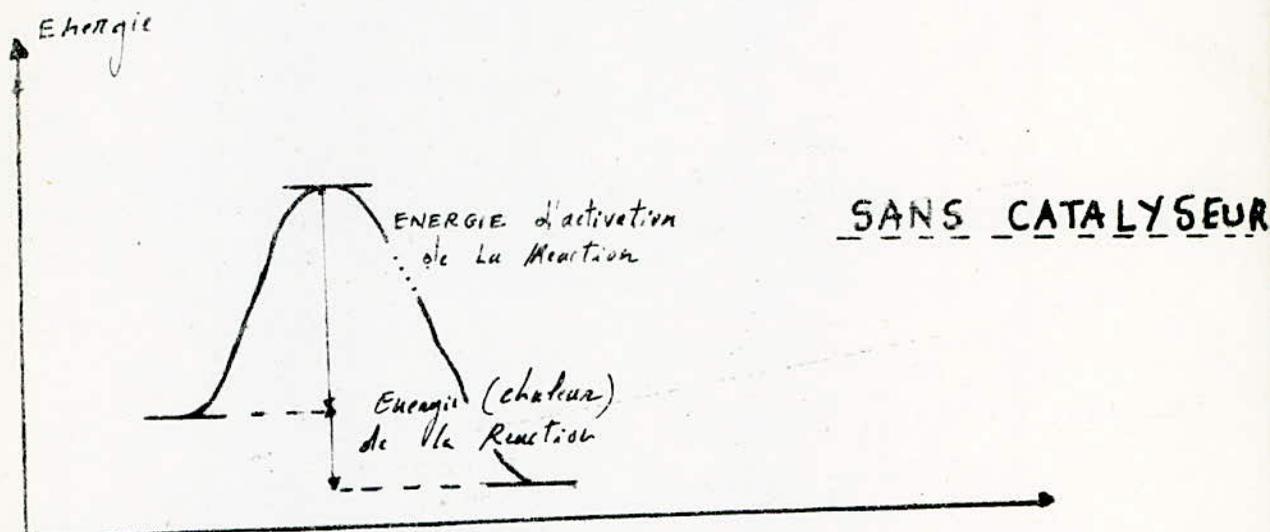


FIG 1-2

1-Diffusion des reactifs et des produits

La diffusion est un processus physique qui tend à egaliser les concentrations. Etant donné que c'est à la surface du catalyseur que les molécules de reactifs disparaissent le plus vite alors à cet endroit que leur concentration sera plus faible, il s'établit par conséquent un courant de diffusion vers la surface du catalyseur et la loi de FICK permet de calculer le flux des molécules de reactif. La diffusion des reactifs se divise en deux étapes :

Diffusion externe et diffusion interne

a) Diffusion externe

Cette diffusion a lieu dans le milieu entourant le catalyseur

b) Diffusion interne

Cette diffusion a lieu dans les pores du catalyseur, elle permet au reactif l'accès à la surface interne du solide. Elle est plus importante que la première. (4)

2-Adsorption

Le processus d'adsorption est un processus complexe qui se déroule en deux étapes.

a) Adsorption physique

Les forces de liaison molécule-adsorbant sont des forces de VAN- DER-WAALS. L'enthalpie d'adsorption est

tres faible ne dépassant pas les 200 cal/mole .Elle n'est pas
pas spécifique .

b) Adsorption chimique

Elle degage une energie notable plus elevee et pouvant
atteindre 100KCAL/MOLE e et conduit à la surface , entre
le solide et la molecule adsorbée, de liaison covalentes
3 ou electrovalentes .

3- desorption

L'etape de desorption est un processus inverse de l'adsorption
et reprend aux meme lois .

Les produits de reaction ne doivent pas etre trop adsorbés
sur le catalyseur sinon, ils peuvent empecher les reactifs d
d'accéder à la surface active jouant ainsi le role de poison
poison .De plus les pores de catalyseur doivent etre beau-
-coup plus importantes que les tailles des molecules de
reactifs ou de produits

I-4 ASPECT QUANTITATIF DE LA REACTION CATALYTIQUE

Cet aspect quantitatif est du domaine de la cinétique dont
le premier objectif est d'exprimer la vitesse de reaction
en fonction de parametres accessibles à la mesure
experimentales et les caracteristiques du catalyseur et du
reducteur .(7)

on distingue deux etapes cinétique :

cinétique chimique , cinétique physique

a) Cinétique chimique

Elle gouverne les etapes essentiellement chimiques de l'acte
catalytique, l'adsorption, la reaction des especes adsorbées
et la desorption

b) La cinétique physique

Elle gouverne les phénomènes de transfert au niveau du grain et du lit catalytique .

Les vitesses des divers phénomènes sont difficilement dissociables expérimentalement et relèvent de la 3^e " Microcinétique

c) influence des différents facteurs

La vitesse est fonction de plusieurs paramètres

- concentration du mélange $r = f(\text{conc})$ ou de pression partielles des réactifs et des produits .

- température et varie suivant la loi d'Arrhenius $k = A \exp(-E/RT)$

- de l'agent activant ainsi du milieu oxydant ou réducteur .

I-5 PRINCIPALES PROPRIÉTÉS D'UN CATALYSEUR

a) Activité d'un catalyseur

L'activité du catalyseur mesure son effet accélérateur sur une réaction donnée . Suivant les conditions , on exprime

l'activité d'un catalyseur soit en terme d'énergie d'activation soit par la différence de vitesse des réactions catalytiques

et non catalytique, soit encore à l'aide du rendement en produit intéressant de la réaction principale pour des paramètres bien

bien déterminés du régime technologique .

D'une façon générale , elles s'expriment par la réaction

$$A_{++} = \frac{RT \log V_c}{\log V}$$

V_c et V vitesses respectives catalytique et non catalytique

b) Selectivité d'un catalyseur

La selectivité d'un catalyseur intervient lorsque le système

à transformer peut évoluer, dans les conditions opératoires, dans plusieurs directions thermodynamiques.

Le catalyseur favorise parfois fortement l'une de ces directions et son choix permet d'orienter à volonté la transformation.

Pour trouver une application dans l'industrie, un catalyseur doit présenter les qualités suivantes :

- Une bonne activité
- Une bonne sélectivité
- une bonne durée de vie
- Une stabilité mécanique
- Une grande résistance à l'empoisonnement

Ces qualités dépendent de plusieurs facteurs tels que

- UNE grande surface spécifique
- Un grand volume de pores
- Une assez bonne résistance mécanique
- Une concentration optimale des éléments actifs dans la structure
- La taille de cristal dispersée, la composition et le volume.

Mais il n'est jamais possible de préparer un catalyseur répondant à toutes ces conditions à cause de l'opposition de certains facteurs par exemple, l'augmentation de la force mécanique diminue la surface SPECIFIQUE.

b) Aspect bibliographique

Notre étude étant une tentative d'utilisation de la bentonite comme catalyseur de cracking, nous nous basons sur la partie théorique théorique et sur les travaux antérieurs que nous allons exposer pour la préparation et l'utilisation de ces catalyseurs. En effet la bentonite faisant partie des adsorbants présente des propriétés fondamentales et des possibilités d'utilisation comme catalyseurs /16/ et le rôle important de la montmorillonite pour les catalyseurs est souligné dans différentes études l'étude réalisée par T CHARLES /17/ a permis de déterminer l'activité catalytique des aluminosilicates par rapport aux substances organiques (hydrogénation, déshydrogénation, polymérisation; isomérisation).

Cette étude et d'autres prouvent qu'à partir des bentonites on peut obtenir des catalyseurs pour cracking dont l'activité et la sélectivité sont équivalentes à celles des catalyseurs synthétiques

II- LES BENTONITES

II-1 HISTORIQUE

La montmorillonite est l'appellation attribuee à une argile particuliere , decouverte pour la p remiere fois en 1847 dans la montagne pres de Vienne (MONMORILLON ; France)

Ce type d'argile porte une denomination technique et commerciale connue sous le nom de montmorillonite ou bentonite derivant lui meme du nom de FORT BENTON dans le WYOMING (USA) ou en 1888 fut decouverte une nouvelle variete d'argile . d

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

II-2 ORIGINE DES BENTONITES

De nombreuses hypotheses ont ete emises pour expliquer la formation de la montmorillonite . Selon la these de G MILLOT (9) , la montmorillonite caracterise les milieux sedimentaires riches en base et de PH legerement ou nettement alcalin . A ce premier type appartient le minerale du gisement de montmorillon .

Notons egalement que certains cent tres volcaniques donnent par alteration des montmorillonites (gisement de FORT BENTON USA). Elle est donnee aussi par alteration hydrothermale liee au gaz residuels du processus magnetique (Maghnia ALGERIE)

II-3 COMPOSITION ET STRUCTURES DES BENTONITES

La montmorillonite est le principale constituant de la bentonite, mais d'autre minéraux argileux ainsi que les impuretés peuvent être présents; alors on peut parler de bentonite -Na, bentonite-Ca dans le cas où le sodium et le calcium présentent un pourcentage important dans la composition globale de la montmorillonite.

Notons aussi que la composition en montmorillonite est variable d'une bentonite à une autre.

La montmorillonite, constituant principale de la bentonite est un minérale argileux caractérisé par des feuillets complexes à trois séparés par des molécules d'eau. À vrai dire, la structure exacte des montmorillonites reste inconnue du fait que les cristaux de celle-ci sont des particules extrêmement petites et ne donnent pas de diffraction des rayons X lorsqu'ils sont pris individuellement.

Plusieurs chercheurs ont fait des suppositions pour expliquer cette structure, mais quelques hypothèses sont encore admises.

Selon l'hypothèse de HOFFMANN, EN DELL ET WILM, MARSHALL, une unité structurale de Montmorillonite est constituée de feuillets dont l'arrangement fondamentale est le suivant: une couche centrale d'octaèdres d'aluminium est disposée entre deux couches

de silicium dont les sommets sont orientés vers les couches d'octaèdres.

Les couches de tétraèdres sont combinées de manière à ce que les sommets des tétraèdres de chaque couche forment des surfaces de base des couches d'octaèdres dans laquelle se trouvent des groupes hydroxyles. Il existe des atomes d'oxygène qui sont communs aux couches tétraédriques ces atomes occupent une partie des places des groupes composés uniquement d'atomes d'oxygène; ce qui explique la présence de liaisons faibles dans un plan et de liaisons fortes dans un autre.

Cette particularité importante de la structure de la montmorillonite explique la possibilité pour certaines molécules (eau, molécules organiques polaires) de pénétrer entre les couches et de les écarter. EDELMAN et FAVEGEE ont proposé (FIG 3) un modèle où les tétraèdres de silicium dans les couches sont dirigés dans des directions opposées opposées. De plus des atomes d'oxygène remplacent des groupements hydroxyles (OH) dans certains tétraèdres de silicium.

HOFFMAN et FAVEJEE ont proposé (FIG 4) un modèle où il y'a absence de toute substitution dans le réseau. Ce type de structures correspond à la formule théorique

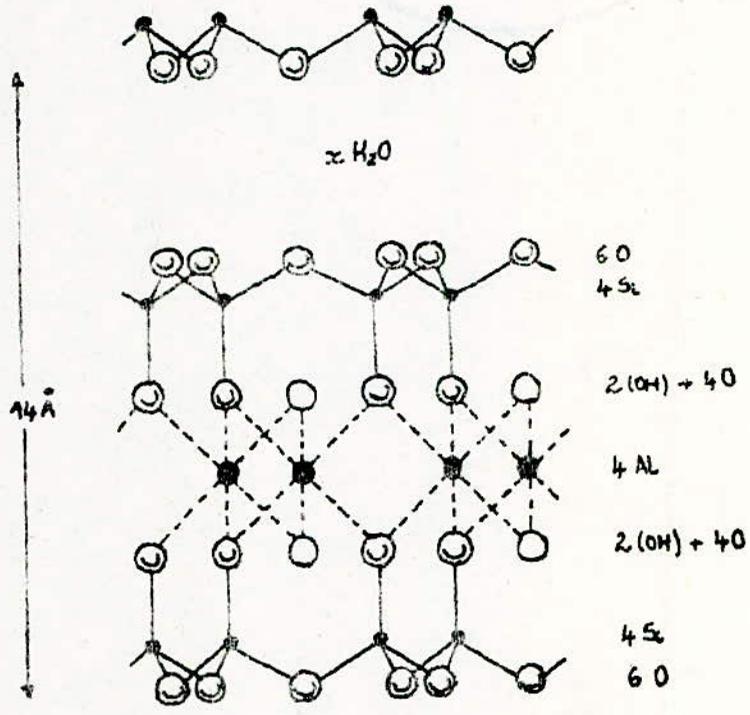


Schéma structural de la montmorillonite.

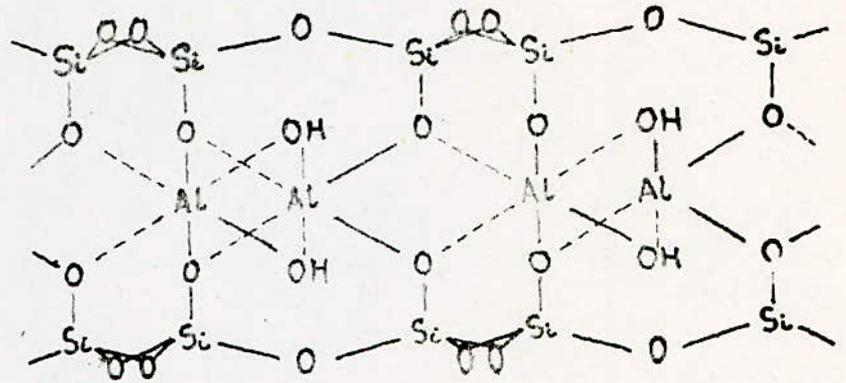


Fig. 4 Schéma structural de la montmorillonite
d'après Hoffmann et Favajée (10)

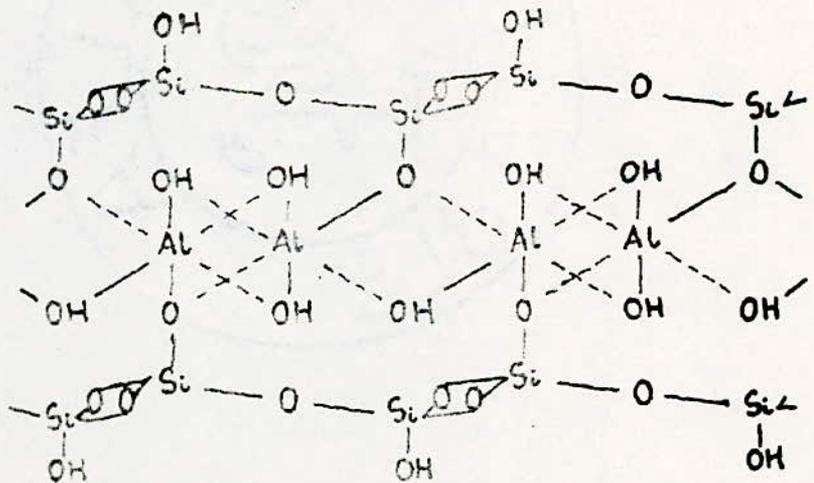
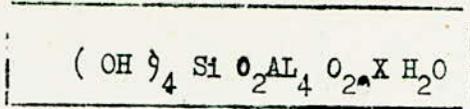
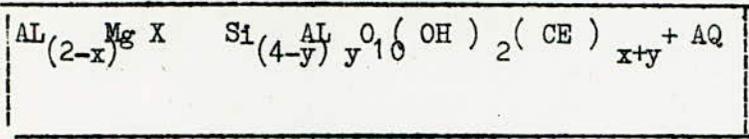


Fig 3 Schéma d'Edelman et Favajée (11)



Lamontmorillonite repond à la formule cristalochimique generale



CE : designe les cations echangeables

II-4 PROPRIETES DE LA BENTONITE

La bentonite est une roche tendre , friable ayant un aspect gras, tres onctueuse au toucher . Elle presente une teinte blanchatre; grisatre ou légèrement teintée de bleu . L'affinite adsorptionnelle envers les liquides polaires des argiles en generale et de la bentonite en particulier est l'une des proprietes chimiques les plus importantes . Cette propriete depend essentiellement de la forme de l'eau avec les argiles .

II-5 UTILISATION DES BENTONITES

L'utilisation des bentonites dans plusieurs applications industrielles est largement repandue du faite de leur proprietes physico-chimiques importantes et de leur exploitation peu onereuse

onereuses. Elle presentent egalement une grande simplicité dans la technologie. La bentonite est utilisee comme liant de sable commecatalyseurs decracking et de reforming, commedecolorant des huiles et des graisses; elle est aussi utilisee dans les forages pour la recherche dugaz et de petrole , dans l'industrie du papier, des produits phamaceutiques ,pour l'amendement des sols en agriculture et dans la fabrication des savons.

a) Terres decolorantes

La presence des pigments colores dans les huiles brutes joue un role important du poit de vue qualitatif .

Par ailleurs; le consommateur des corps alimentaires et l'utilisation industrielle souhaitent resevoir des produits aussi peu colores que possible ou possedant une teinte bien definie .Ils apprecient egalement un aspect brillant et l'impide qu'ils considerent à priori comme un critere de bonne qualite. La decoloration des produits est donc devenue une operation necessaire .

A l'etat naturel , les bentonites ne possedent pas un pouvoir decolorant important . Celui ci peut etre augmente considerablement

par suite d'un traitement chimique ou thermique .

b) Catalyse

Les zeolites synthetiques et les bentonites sont utilisees comme catalyseurs de cracking . Certaines bentonites se pretent particulierement à ce genre d'emploi et doivent subir à cette e effet une activation acide .

Elles sont alors employee sous forme de grains de dimensions appropries ou en poudre, apres une calcination à 500-600 ° C

POUR augmenter leur durete et leur stabilite thermique .

c) Boue de forage

L'utilisation des bentonites dans ce domaine commença en 1928 en CALIFORNIE pour s'etendre dans le monde entier et permettre le developpement d es methodes efficaces de forage dans l'industrie du petrole .

Le rapport API definit les methodes de test pour les produits utilises dans le forage des fluides .

Les argiles sont tres utilisees por determiner leur teneur

EN SABLE et en eau , PH ; rendement en boue et leur perte
en feu etc

e

Le rendement d'une argile est définie comme étant le nombre de barils de boue de viscosité donnée (15 cp généralement) obtenu à partir d'une tonne dispersée dans l'eau .

La bentonite typique pour la boue de forage est celle de WYOMING dont la majeure proportion d'ions échangeables concerne le sodium et le calcium . Son rendement en boue à 15 cp est de 100-125 barils/Tonne

d) Utilisation en génie civil

Les bentonites sont utilisées à profit dans ce domaine vu leurs propriétés intéressantes de plasticité , granulométrie ; imperméabilité, stabilité chimique et de thixotropie . En effet les bentonites sont utilisées comme :

- Agent d'imperméabilisation : une suspension de bentonite

penètre dans les pores d'un corps perméable et devient un gel qui constitue un écran étanche .

- Dans les travaux de fondation : placements horizontaux des tyaux dans le sol

- Additif au ciment : pour supprimer ou diminuer considérablement

- Additif au ciment : pour supprimer ou diminuer considerablement la fuite qui est un defaut caracterise par la separation de l'eau du melange .

e) Bentonites organophiles

Le resultat des travaux du professeur HAUSSER et de ses collaborateurs a permis au national Lead CO (Baroid division) de commercialiser sous la marque δ " BENTON " des produits nouveaux derives des bentones .

Les bentonites organophiles sont preparees a la suite d'une reaction d'echange . Ces complexes hydropholes sont capables de disperser et de former des gels dans les liquides organiques en poursuivant les etudes , le docteur JORDAN aboutit a la mise au point des bentones 18 ET 34

II-6 BENTONITES ACTIVEES

a) Generalites

A l'etat brut , les adsorbants en generale et les bentonites en particulier ont de faibles capacites adsorptionnelles catalytiques et blanchissantes ; Pour ameliorer ces proprietes , on fait subir aux bentonites des (traitement physiques) ou chimique (acide, basique)

et blanchissantes pour améliorer ces propriétés, on fait subir aux bentonites des traitements physiques (thermique) ou chimique (acide, basique)

b) activation thermique

L'élimination de l'eau fixée entre les feuillets de montmorillonite se fait par chauffage à 105 ° C . une température d'activation permet non seulement une deshydratation, mais aussi un début de destruction des impuretés telles que les carbonates de calcium (vers 900 ° C) qui pourront se décomposer en chaux et gaz carbonique . A l'issue de cette décomposition on a une transformation des pores ainsi qu'une fusion et contraction des particules matérielles, ce qui provoque une variation de la surface

c) Activation acide

De nombreuses études ont été faites sur l'activation des argiles par attaque acide traitant ainsi le mécanisme d'attaque et l'effet sur les caractéristiques recherchées par ses multiples emplois . on a démontré qu'au début de la réaction, il y a dissolution uniforme du réseau c'est-à-dire qu'il faut exactement un atome de silicium pour un

un atome d'aluminium . lorsque la solution est saturée en silicium,

l'aluminium continue à se dissoudre et disparaît du réseau .

ce dernier s'effondrerait alors pour une activation , on utilise comme agent d'activation l'acide chlorhydrique (Hcl) .

Ce dernier présente un avantage particulier à cause de sa pureté et de la solubilité de ses sels

III- LE CRACKING

III-1 GENERALITES

Le cracking ou craquage est un traitement qui consiste à accroître la proportion relative des composants légers ou plus volatils d'une coupe pétrolière par modification de la structure chimique de ses constituants.

Dans l'industrie, ce mot est réservé souvent à la décomposition des hydrocarbures lourds distillant au-delà de 221°C.

Le cracking peut être obtenu par simple effet de chauffe, on parle alors du cracking thermique, il peut se faire en plus de la température, en présence d'un catalyseur, dans ce cas, on s'intéresse au cracking catalytique.

Le catalyseur permet d'abaisser la sévérité des opérations, donc d'éliminer la majorité des réactions secondaires qui, au détriment de l'essence, produisent des gaz, du coke et des résidus lourds.

III-2 Aspect qualitatif du cracking catalytique

Les réactions de cracking sont des ruptures de liaisons C-C thermodynamiquement favorisées à des températures élevées car il s'agit de réactions de réactions endothermiques.

Toutefois, au cours du cracking, à côté de la destruction des molécules il se produit également des réactions de synthèse secondaire donnant naissance à des produits plus volumineux.

Les réactions se produisant peuvent être classées en plusieurs groupes :

- 1 Réaction de dissociation des molécules avec rupture de liaison C-C
- 2 Réaction de déshydrogénation avec rupture de la liaison C-H
- 3 Isomérisation
- 4 Réaction de polymérisation, cyclisation, condensation.

Les réactions des deux premiers groupes sont endothermiques donnant la dégradation au cracking des HC, ce sont des réactions primaires. Les réactions des autres groupes sont exothermiques et secondaires.

Elles se font à partir des produits au cours des réactions primaires.

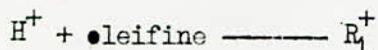
Le mécanisme des réactions primaires peut être expliqué par le fait

que lors de la rupture de la liaison C-C le doublet reste sur le même noyau de l'atome de carbone et l'autre se charge d'électronégativité positive

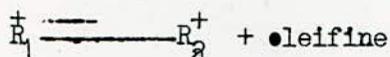
il y'a ainsi la formation d'un ion carbonium . $C-C \longrightarrow C + C^+$



Ce modele de rupture exige une energie considerable et il ne peut se ~~1/2/2~~
PRODUIRE QU'EN PRESENCE de donneurs de protons H^+ qui sont les centres actifs
actifs du catalyseur. L'ion carbonium est un produit intermediaire fugace, ~~resu~~
resultant de l'addition à une oleifine d'un proton H^+ venant du catalyseur



Le craquage conduira à la scission de ce carbonium en une oleifine et un
autre ion positif plus court



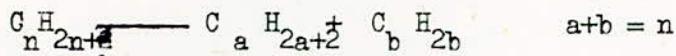
III- 3 CRAQKING DES PRINCIPAL ES CLASSES D'HYDROCARBURES (HC)

On constate que les hydrocarbures constituant des series usuelles se
comportent de façon semblable à l'interieur de chaque serie .

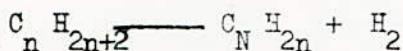
a) Paraffine (15)

L'energie de liaison C-C est pour les hydrocarbures paraffiniques en
moyenne de 71 KCAL/mole tandis que celle de la liaison C(C-H est de
92 KCAL/mole; par consequant , au cours du craquing des hydrocarbures
paraffiniques , on aura predominance de reactions de ruptures

de liaisons C-C ; Ce que l'on exprime d'une façon générale par



Les paraffines se deshydrogenent dans les premières séries



Elles peuvent s'isomériser et dans ce cas, elles ont tendance à remplir

RAMIFIER cette ramification améliore notablement l'indice d'octane NO

b) Oleifine

Elles sont formées essentiellement par le cracking de paraffine.

A haute température et éventuellement en présence de catalyseur, elles peuvent être

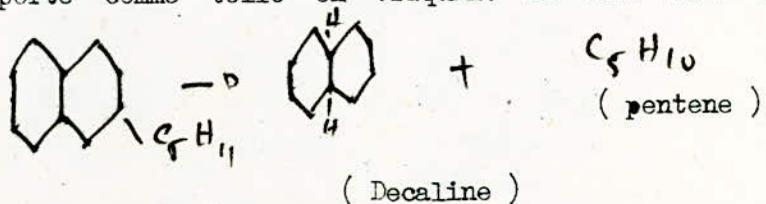
deshydrogénées, il est possible également d'obtenir une cyclisation

des oleifines en aromatiques.

c) Naphtenes

Les naphtenes en craquant commencent par se desalkyler et la chaîne

droite se comporte comme telle en craquant en son tour.



Ils se deshydrogene aussi facilement, avec formation d'HC. c'est ainsi que par deshydrogenation du cyclo-hexane, on obtient du benzene



Les petroles bruts contenant des naphtenes, donnent generalement de bon rendement en essence .

d) Aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques peuvent se degrader par rupture de la liaison C-c et separation de la chaine laterale avec formation d'HC satures et des HD. non satures, par exemple l'ethyle benzene selon la reaction



En outre, il peut y avoir condensati on des HC aromatiques qui constituent la la reaction de base dans le processus de cokofaction.

Conclusion

On peut dire que toutes les operations de cracking donnent en reaction p primaires des oleifines. W/

III-4 FORMATION DU COKE

La chimie de la formation de coke en cracking, est compliquée et encore mal connue.

Il est admis cependant que le coke est le produit des réactions secondaires des HC saturés formés au cours du cracking.

III-5 TAUX DE CONVERSION

Une transformation d'un corps pur peut se caractériser par sa disparition dans le temps. Cette disparition mesure la conversion pour une fraction complexe comme distillat de pétrole, on mesure la quantité d'essence et de gaz produit.

C'est ainsi que le cracking ayant pour but de fabriquer de l'essence et des GPL. À partir de lourds, on considère comme caractéristique le taux de conversion donné par la relation $100 \frac{V}{E}$ (8 huiles) (volume) de recyclage distillant après 221°C

III-6 PARAMETRES D'INFLUENCE

- La nature de la charge.
- la température de réaction
- La durée de cracking et le temps de contact
- La pression de cracking

La nature (et la charge du catalyseur)

a) Selon la matière première le rendement en essence varie, ce rendement en essence varie au fur et à mesure que la nature paraffineuse est plus lourde.

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

TABLEAU ILLUSTRATIF

coupes matières	coupe de distillat	• • / En essence
Naphta	120-220°C.	17
Petrole	220-270°C	25
Gaz-oil léger	270-300.°C	33
Gaz-oil lourd	300-325 °C	46
distillat paraffineux	250-280.°C à 6mm d ¹ Hg	85

b) Temperature de reaction

Pour le cracking catalytique, l'augmentation de temperature provoque une elevation de la la proportion de gaz, une baisse de la propotion d'essence tout en elevant son indice d'octane

c) Pression

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

Si on veut eviter la polymeration des oleifines, on opere à une faible pression avec une duree de de cracking limite.

Dans le cas du cracking catalytique on ne depasse pas la pression atmosferique.

d) Duree

C'est le temps de contact avec le catalyseur a la temperature de reaction. Elle s'exprime par la vitesse spatiale qui est le rapport du volume liquide des hydrocarbures, exprime dans les conditions normales ,passant dans la zone de reaction pendant l'unite de temps au volume du reacteur.

$$\text{Vitesse Spatiale} = \frac{\text{volume d' HC / heure}}{\text{vol de catalyseur dans le reacteur}} = \text{VVH}$$

Labaissement de la vitesse spatiale signifie une augmentation de la duree de duree du cracking et par consequent une elevation du taux de conversion.

e) Catalyseur

Le catalyseur de cracking peut être une argile naturelle ou plus fréquemment un produit synthétique comme un silico-aluminate dont les propriétés physiques et chimiques peuvent être contrôlées et améliorées. Dans son emploi, on cherche à perfectionner les opérations de craquage ayant elle-même pour but d'abaisser la $t(^{\circ}C)$ et pression de la réaction et probablement d'améliorer le rendement en essence et en même temps leur qualité. Deux formes de catalyseurs sont en usage dans l'industrie en pastille (procédé Houdry à lit fixe, ou Thermofor catalytic cracking TCC) et la poudre (Fluid catalytic cracking TCC).

B_ PARTIE

EXPERIMENTALE

I- PREPARATION DE LA BENTONITE

I-1 Traitement preliminaire des echantillons

Nous avons commence par faire un traitement mecanique aux deux echantillons de bentonite M Iet MX

MI = echantillon de Mostaganem preleve à un metre de profondeur

MX = echantillon de Mostaganem preleve à une profondeur de 10 m

Le traitement applique est le suivant :

- passage des gros elements dans un concasseur, les grosses particules ainsi recuperes sont hroyées, puis tamissées et par la suite d'un triage donnant des echantillons de differentes dimensions.

Les diametres des grains varient de 1 à 3,75 mm ; nous avons ainsi divise nos echantillons en quatre categories differents et qui sont :

$$d < 1 \text{ mm}$$

$$1 < d < 1,6 \text{ mm}$$

$$1,6 < d < 2 \text{ mm}$$

$$2 < d < 3,75 \text{ mm}$$

ACIDIFICATION

Chacun de ces echantillons aete traite avec une solution d'Hcl

à differents concentrations 2/ ? 5/ 10/

En respectant le rapport 1/25 , nous avons prepare une solution de 40g de bentonite dans 1000ml d'Hcl à differents concentrations .

Après agitation de 48 h, suivie d'une filtration , nous avons fait une mise en forme du catalyseur avec un outil en bois .

Finalement, nous avons obtenus les catalyseurs utilises aucours de nos experir experiences et dont les caracteristiques sont resumés dans le

Tableau 1

Catalyseur	MI ₁	MI ₂	MI ₃	MX ₂	MX ₁	MX ₃
HCL /	2	5	10	5	2	10

I-3 MESURE DE PH

a) Mesure de PH de solution hCL - bentonite

Après acidification des echantillons , nous avons mesure le PH des solutions à l'aide d'un PHmetre type "TACUSSEL 3 " .

Les valeurs du pH ainsi mesurees sont données dans

Tableau 2

Echantillons	MI 2/	MI 5/	MI 10/	MX 2/	MX 5/	MX 10/
pH	0,9	0,8	0,5	1,1	0,9	0,6

b) Mesure de ph de la solution eau distillée - bentonite

En respectant toujours le rapport 1/25 CNA

NE Tableau 3

Echantillon	MI	MX	EAU DISTILLÉE
pH	8,6	7,7	6,5

Remarque

Les échantillons MI et MX donnent une suspension basique (pH=8,6 pour MI) et (pH =7,7 pour MX) qui sera expliquée par la suite en spectro photométrie de flamme .

I-4 Autres analyses

a) Colloidalite

Les échantillons passés au tamis de dimension inférieure à 1mm sont portés au four à t=100° pour séchage jusqu'à masse constante pendant 24h . Nous mettons alors 1g de poudre de bentonite sèche dans 100ml d'eau avec 0,2g D'oxyde de magnésium permettant la defloculation . La suspension obtenue est laissée au repos pendant 24h et la colloidalite est alors mesurée à l'aide de la relation suivante :

$$C = 100 - V$$

C: représente la colloidalite en %
V / : représente le volume d'eau surnageant
100 : représente le volume d'eau versé (ml)

Les resultats sont obtenus dans le

Tableau 4

ECHANTILLONS	MI	MX
6.66 C /	82	28

Les argiles humides ou en suspension aqueuse concentrée ont un aspect gluant lie à leur plasticite . La nature colloïdale des particules est liee aux charges electriques negatives qu'elles presentent en suspension aqueuse à leur surface :

Remarque

la colloïdalite est plus importante pour l'echantillon MI donc " MI " a une plasticite plus importante que celle de " MX "

b) Spectrophotometrie de Flamme

La spectrophotometrie de flamme a ete utilisee dans le but de connaitre la teneur en Na , Ca , et K dans les filtrats .

Cette methode consiste à pulveriser dans une flamme d'air-acetylene une solution contenant les elements à doser(generalement alcalins ou alcalino terreux)

les elements en solution portes ainsi à une temperature elevee sont à l'etat excites, ils emettent alors une energie sous forme d'un rayonnement electromagnetique .

Mode operatoire

Le photometre de flamme utilise est du type EPENDORF permettant l'analyse des elements K ? Na , Ca ,
une masse de bentonite a ete mise en suspension, on analyse un prelevement du filtrats bien homogeneise par agitation , les resultats sont portes sur le Tableau 5

Echantillons elements	MI	MX
Na (/)	6,09	2,83
K (/)	negligeable	negligeable
Ca (/)	0,875	0,539

conclusion

L'echantillon MI est plus riche en Sodium et en CALCIUM que l'echantillon MX ce qui explique la remarque que nous avons fait precedement; que les echantillons ont une suspension basique

II- ESSAIS CATALYTIQUES

II-1 systeme utilise

L'appareil utilise est un systeme de " REACTEURS JUMELEES " type METROMPEX fabrique en Hongrie par POKGUEM.

Pour les besoins de nos experiences, une grande partie du circuit a ete modifiee; et cela par utilisation d'un four dont la chauffe est assuree par quatre resistances placees en serie et à l'interieure duquel est installe un reacteur de notre fabrication.

Du reacteur jumele, nous avons utilise simplement les bacs, la pompe doseuse et la conduite . FIG 1

Les conditions operatoires de l'installation sont

Temperature maximale 1400°C (four digital)

- Volume du reacteur $V = 93 \text{ cm}^3$

Après avoir fixee la temperature de chauffe, cette derniere se stabilise en quel ques minutes

Le debit etant fixe, le circuit ouvert la reaction est declenchee par le passage du liquide dans le reacteur , plusieurs experiences ont ete effectuees pour etudier l'influence des parametres sur le rendement

Remplissage du reacteur

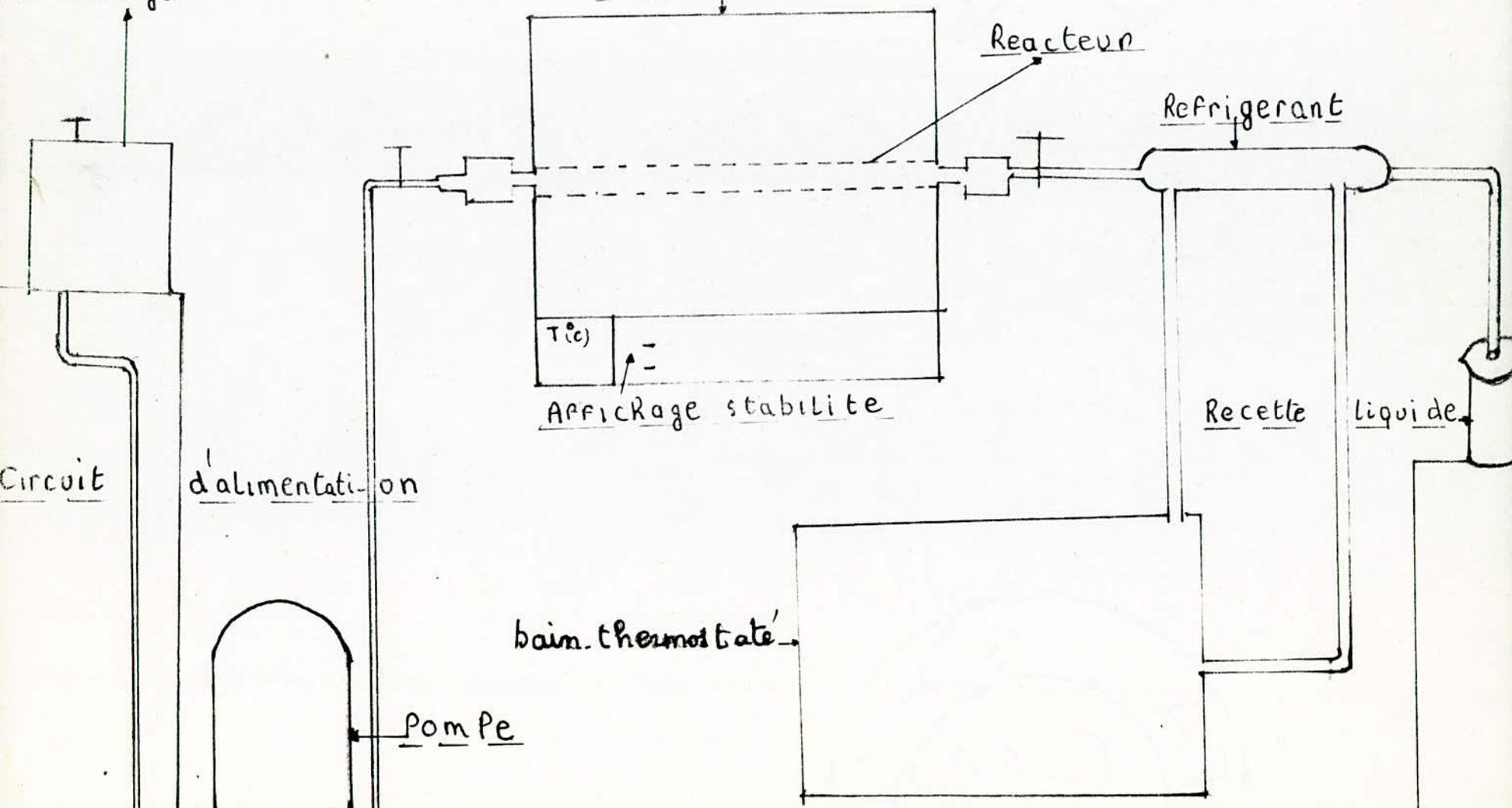
Le remplissage du reacteur se fait

à l'aide du catalyseur et d'un support inerte qui est de l'alumine

voir FIG 2

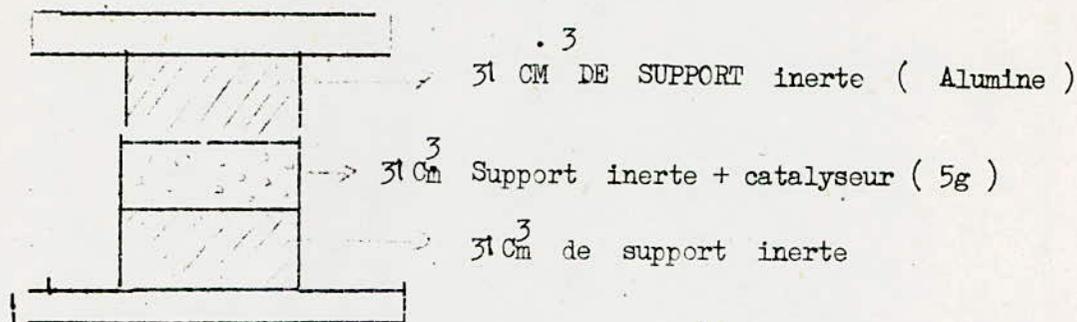
FIG 1

Reservoir contenant
la charge



Schema du systeme utilise pour CRAQUAGE

FIG 2



II- 2 ESSAI PRELIMINAIRE

II-2 - 1 Analyse de la charge

Pour determiner les performances reactionnelles des catalyseurs , nous avons dans un premier temps ; utilises des charges simples afin de faciliter l'analyse , nous avons choisi le n-heptane . Celui-ci dans les conditions operatoires choisies (temperature superieur à 420) a donne lieu à la formation de produit en majeure partie gazeux à temperature ambiante ce qui a rendu tres difficile leur recuperation pour l'analyse chromatographique , ceci nous amene à choisir une autre charge plus lourde et disponible en quantite suffisante ; le kerosene c'est un melange complexe dont la caracterisation par les essais petroliers a donne des resultats contenus dans les tableaux ci dessous

Caracterisation du produit de craquage catalytique

T=450°C catalyseur (MX 10%) VVH= 2

densite = d = 0,8072

POINT d'axiline PA = 60

indice de refraction n = 1,4444

Par la methode ndpa

%O = 8

%C_N = 40,8

%C_P = 51,2

ASTM

V(ml)	PI	10	50	70	90	PF
T(°C)	80	140	196	209	225	235

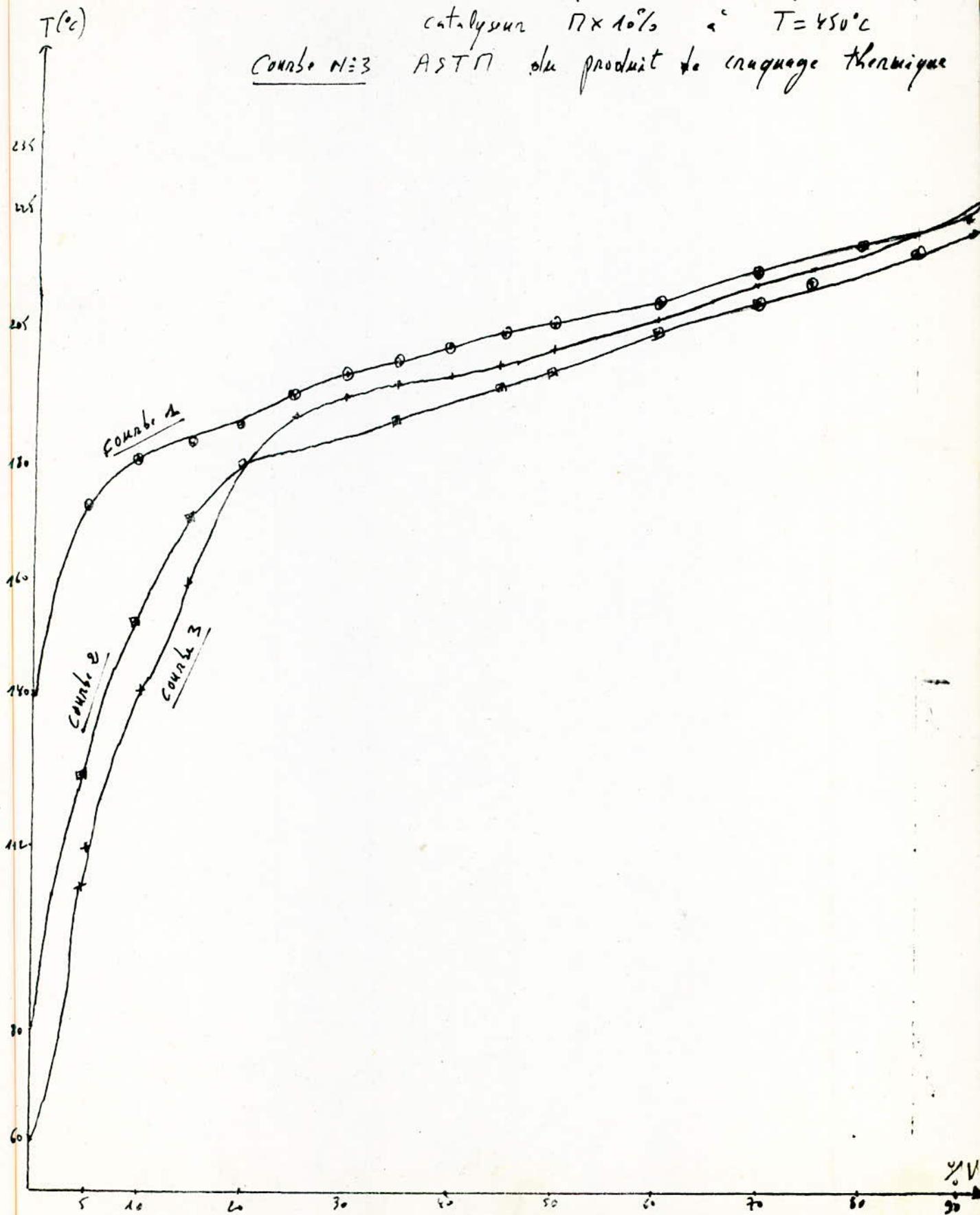
II-2-2 COMPARAISON ENTRE LA CHARGE ET LES DEUX PRODUITS DE CRAQUAGE

Tableau 6

	%C _N	%O	%C _P
Charge (Kerosene)	30,7	11,7	57,6
Produit de craquage thermique à T= 450° C	32,9	10,3	56,8
Produit de craquage catalytique 6666VVH-2 MX 10/ & T=450°C	40,8	8	51,2

FIG:3

Course n:1. ASTN de la charge initiale
Course n:2 ASTN du produit de craquage catalytique
 catalyseur 17x10% à T=450°C
Course n:3 ASTN du produit de craquage thermique



Commentaire

Le cracking a surtout permis d'augmenter la proportion de cycloalcane d'ou cyclisation de paraffine . Le pourcentage de paraffine a baisse et par hydrogenation des aromatiques le pourcentage etant passe de 11,8 à 8'.

Influence de la temperature sur la composition

Tableau 7

Caracteristiques	PA	n_d^{20}	d_4^{20}	Bensite / d_4^{20}	% _M	% _P	% _N
Temperature T= 430°C	60	1,4433	0,800		10,55	53,4	36,03
T= 450°C	60,5	1,444	0,804		9,42	52,8	37,7
T= 470°C	60	1,4432	0,801		9,9	52,9	37,1

Commentaire

La meilleure temperature semble etre 450°C pour un pourcentage eleve en naphtene naphtene due à une cyclisation des paraffines et une deshydrogenation des aromatiques quelque soit la VVH .

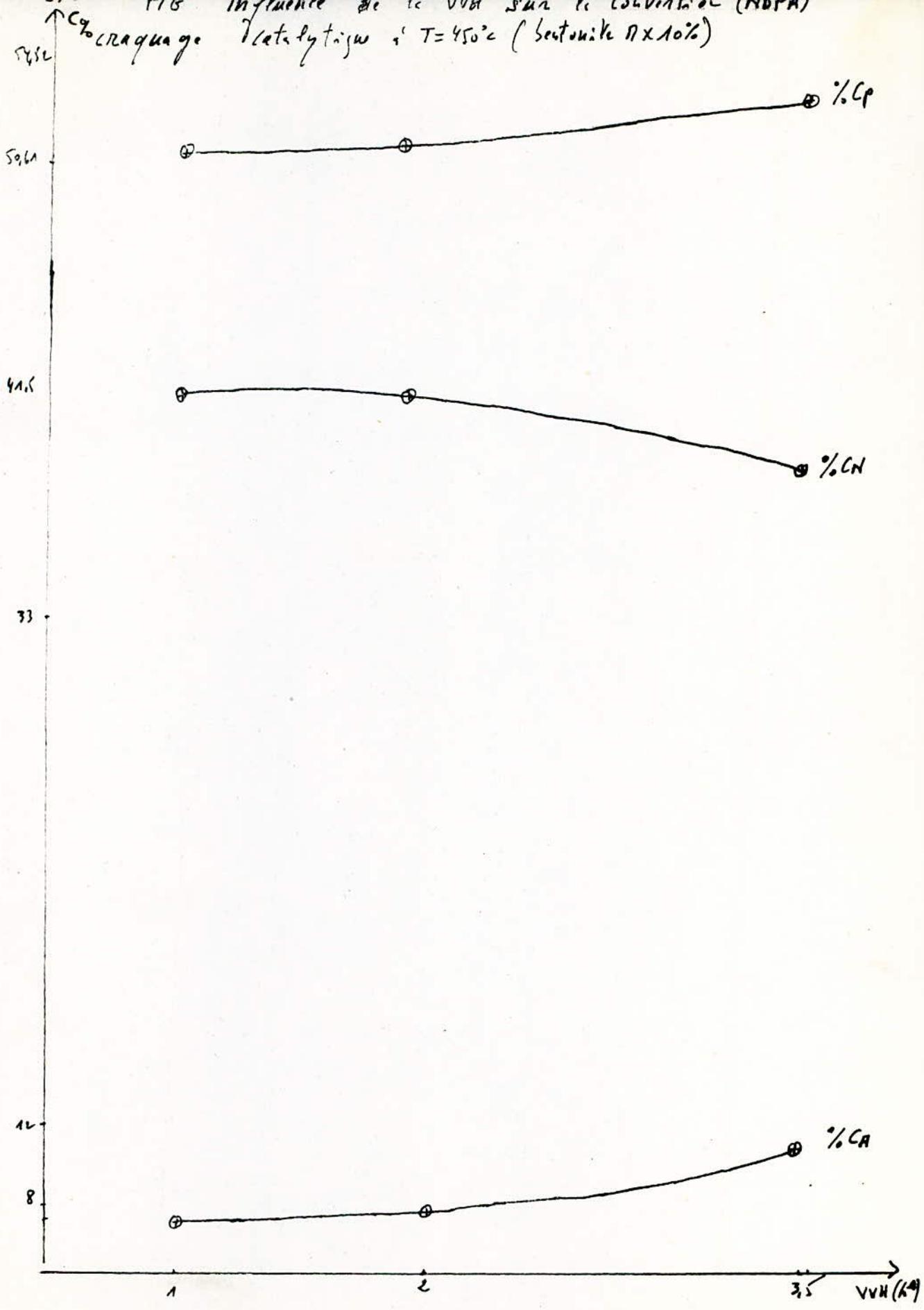
II-2-4 Influence de la VVH sur la composition

C'est un facteur tres important qui caracterise à la fois le temps de sejour et la quantite du catalyseur par Kg de charge .

Pour notre cas nous avons pri trois valeurs differents de VVH 1 , 2 , 3,5

115 Influence de la VVH sur le rendement (ADPA)

% craquage catalytique à $T = 450^{\circ}\text{C}$ (secteur $\pi \times 10\%$)



la charge catalytique est de 10 cm (MX 10 %) le debit du liquide est choisi de telle sorte à obtenir les VVH voulus

$$VVH = \frac{\text{debit liquide}}{\text{volume du catalyseur}}$$

en fixant la temperature à T= 450°C les resultats sont regroupes sur

le Tableau 8

Caracteristiques	PA	\bar{n}_p	DENSITE d	%C _A	%C _P	%C _N
VVH=2	60	1,444	0,807	8	51,2	40,8
VVH= 1	59,5	1,4427	0,805	7,84	50,94	41,2
VVH=3,5	60,5	1,444	0,8038	9,42	52,85	37,72

Commentaire

Plus la VVH augmente le pourcentage des aromatiques augmente de meme pour les paraffines donc l'augmentation de VVH favorise la composition des aromatiques et des paraffines .

II-3 Analyse chromatographiques (Voir Annexe)

L'analyse par chromatographie nous a permis d'analyser les produits de nos reactions du point de vue de leurs composition chimiques .

Nous avons defini la conversion comme la somme des differences des pourcentage de produits finaux et des produits initiaux

$$C = \sum (\%C_i - \%C_f)$$

Conditions operatoires

Colonne OV 17 Temperature maximale 350°C

Temperature du detecteur = 300°C

Temperature d'injection = 200°C

nous avons travaille en programmation lineaire

Temperature de colonne = 70°C

initiale

temperature de colonne = 180°C

finale

La vitesse de chauffe = 4°C/mn

II-3-1 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONVERSION

Nous avons utilises trois temperatures differentes dans les experiences

430°C , 450°C , 470°C , pour une valeur de VVH fixé à VVH= 1 (meilleur valeur)

pour ceci nous avons pri comme echantillon MX 10 % en se reperant au Tableau N4

de l'analyse chromatographique , en on deduit

le Tableau 9

T(°C)	430	450	470
%conversion	8,708	8,046	6,317

Conclusion

La conversion diminue avec l'augmentation de temperature . cela est du d'un part à notre façon de definir la conversion; et du aussi au faite qu'on

qu'on a pas tenu compte des gaz (C) or nous savons qu'en craquage catalytique catalytique plus la temperature augmente plus les % en gaz augmentent .

II-3-2 Influence de la VVH sur la conversion

Conditions de travail :

T= 450°C

VVH= 1 VVH= 2 VVH= 3,5

EN SE rapportant auT TableauN5 de l'analyse chromatographique

on resume les resultats dans le suivant Tableau 10

VVH	%Conversion
VVH=1	8,416
VVH= 2	6,227
VVH= 3;5	3,646

COMMENTAIRE

Des valeurs experimentales il ressort la conversion diminue quand la VVH augmente . Cette conclusion evidente permet cependant de fixer une vvh (VVH) faible autour de (1 h')

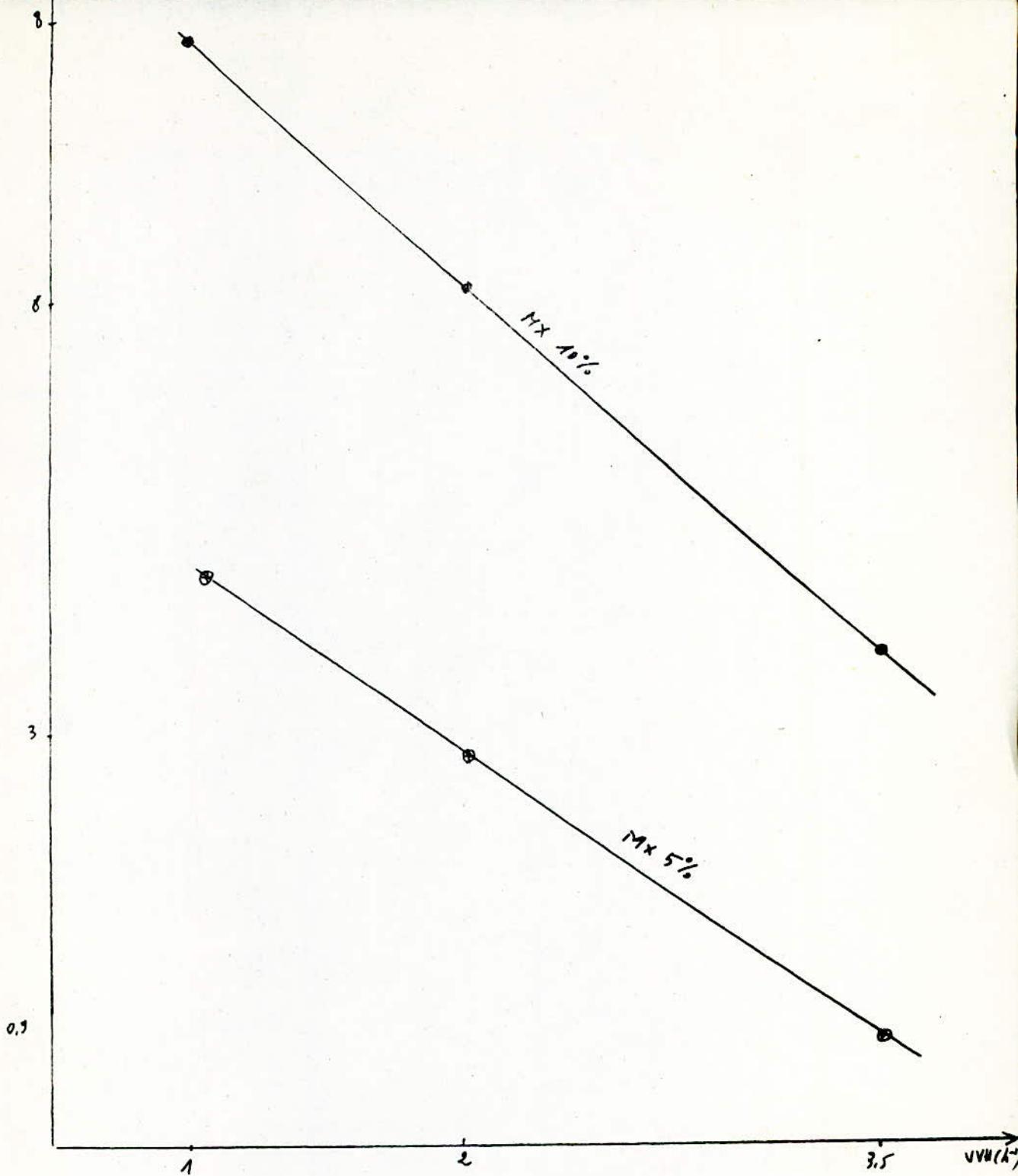


FIG: 4 Influence de la VVH sur la conversion %C

catalyseur MX 10% T=450

II-3-3 COMPARAISON ENTRE LES ECHANTILLONS MI ET MX

Dans le but de comparer les comportements catalytiques des bentonites en fonction de la profondeur de leurs gisements .

Les experiences suivantes ont ete realisees sur deux echantillons " MI " (1m de profondeur) et MX" (10m de profondeur) avec les conditions operatoires suivants

T= 450°C mehe VVH (1 , 2 , 3,5) les resultats deduites des

Tableaux 1 et 5 de la chromatographie , sont resumes dans le Tableau 11

	MX 10/.	MI 10/.
VVH = 1	%Conv = 8,42	%Conv = 4,70
VVH= 2	%Conv = 6,23	%Conv = 2,08
VVH= 3,5	%Conv = 3,65	%Conv = 3,45

Commentaire

il ressort que la meilleure masse catalytique est la " MX10 / " quelque soit la VVH ce resultat ne pourrait s'expliquer que par une difference dans les compositions de ces bentonites (etudie par cristallographie) donc la profondeur influe sur l'activite catalytique du catalyseur , plus la profondeur du gisement est importante plus la bentonite est actif .

II-3-4 INFLUENCE DE L'ACIDITE SUR L'ACTIVITE DE LA BENTONITE

En exploitant les resultats des tableaux N 1 et N 2

nous avons les resultats suivants pour l'echantillon MX en presence d'une charge craqueé catalytiquement à 450°C à differents concentration 5/ et 10 /

Tableau 12

	MX 5% à T= 450°C	MX 10% à T= 450°C
	Taux de Conversion	Taux de Conversion
VVH= 1	8,35 %	8,42 %
VVH = 2	2,87 %	6,23 %
VVH= 3,5	0,92 %	3,65 %

Commentaire

Nous remarquons d'apres les resultats ci-dessus que le taux de conversion augmente avec l'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique et cela est vraie puisque plus la concentration est importante plus le catalyseur est riche en protons d'ou la favorisation de la conversion

TABLEAU
N°1

cracking catalytique

Influence de la VVH

Catalyseur M x 10%

charge craquée à T=450°C

VVH = 1 h ⁻¹		
charge initiale c _i %	Produit de craquage c _f %	conversion (c _f - c _i) %
0,036	3,6	3,564
0,014	1,146	1,566
3,064	1,146	1,548
0,88	1,428	0,427
1	1,427	0,427
0,858	1,078	0,22
0,414	0,587	0,173
		Σ = 8,494 %

VVH = 2 h ⁻¹			
temps de Retention RT	charge initiale c _i %	Produit de craquage c _f %	conversion (c _f - c _i) %
0,63	0,032	0,365	0,333
0,74	0,015	0,306	0,291
0,86	0,035	0,336	0,241
0,92	4,403	1,804	2,599
1,11	1,1	3,83	2,73
1,31	1,101	1,122	0,021
1,65	0,884	0,872	0,012
			Σ = 6,227 %

VVH = 3,5 h ⁻¹			
temps de Retention RT	charge initiale c _i %	Produit de craquage c _f %	conversion (c _f - c _i) %
0,67	0,034	0,252	0,218
0,72	0,017	0,125	0,108
0,83	0,112	0,193	0,081
0,87	2,941	0,036	2,905
1,07	0,935	1,333	0,398
1,31	1,052	1,077	0,025
1,57	0,893	0,9	0,007
1,74	0,437	0,453	0,022
			Σ = 3,646 %

VVH = 1 h ⁻¹			
temps de rétention RT	charge initiale c _i %	Produit de craye c _f %	conversion (c _f -c _i)%
0,29	2,781	2,752	
0,17	1,601	1,584	
1,49	1	0,851	
1,99	1,066	0,867	
1,71	1,066	0,595	
0,44	0,324	0,28	
0,932	1,858	0,526	
0,826	1,319	0,493	
			Σ = 8,348%

VVH = 2 h ⁻¹			
temps de rétention RT	charge initiale c _i %	Produit de craye c _f %	conversion (c _f -c _i)%
0,79	0,029	0,808	0,779
0,83	0,017	0,807	0,79
0,96	0,149	0,298	0,149
1,13	0,195	0,433	0,234
1,23	0,471	0,914	0,443
1,35	0,044	0,153	0,109
1,51	0,932	1,17	0,238
1,8	0,826	0,951	0,125
			Σ = 2,887%

VVH = 3,5 h ⁻¹			
temps de rétention RT	charge initiale c _i %	Produit de craye c _f %	conversion (c _f -c _i)%
0,79	0,029	0,158	0,129
0,83	0,017	0,055	0,039
0,96	0,149	0,201	0,052
1,13	0,199	0,262	0,063
1,23	0,471	0,332	0,481
1,35	0,044	0,054	0,01
1,51	0,932	0,862	0,07
1,8	0,826	0,764	0,08
			Σ = 0,924%

influence de la température

$$\underline{V_{VH} = 1 \text{ (fixe)}}$$

$T = 430^\circ\text{C}$

Range initiale c: %	Produit de craquage c _f %	conversion (c _f - c _i) %
36	5,596	5,56
0,14	0,028	0,014
0,64	2,414	0,65
0,88	1,8	0,92
1	1,834	0,834
0,858	1,257	0,433
0,44	0,705	0,291
		$\xi = 8,708\%$

$T = 450^\circ\text{C}$

temps de Retention RT	charge initiale c: %	Produit de craquage c _f %	conversion (c _f - c _i) %
0,67	0,036	3,6	3,564
0,71	0,014	1,146	1,566
0,88	3,064	1,146	1,548
1,06	0,88	1,428	0,548
1,31	1	1,427	0,427
1,56	0,858	1,078	0,22
1,73	0,414	0,587	0,173
			$\xi = 8,046\%$

$T = 470^\circ\text{C}$

temps de Retention RT	charge initiale c: %	Produit de craquage c _f %	conversion (c _f - c _i) %
0,67	0,036	2,182	2,145
0,71	0,014	0,435	0,421
0,88	3,064	0,556	2,506
1,06	0,88	1,184	0,304
1,19	0	0,159	0,199
1,31	1	1,364	0,364
1,56	0,858	1,063	0,205
1,73	0,414	0,587	0,173
			$\xi = 6,317\%$

Tableau N°5

craquage catalytique
influence de la VVH

Catalyseur 112 1010
charge craqui à T=450

Pour comparaison entre RI et RX

VVH = 1

charge initiale C_i %	Produit de craquage C_f %	conversion $(C_f - C_i)$ %
0,029	1,278	1,249
0,017	1,22	1,203
0,149	0,308	0,159
0,199	0,561	0,362
0,471	1,447	0,976
0,044	0,03	0,046
0,932	1,417	0,485
0,826	1,052	0,226
		$\Sigma = 4,706\%$

VVH = 2

temps de Retention RT	charge initiale C_i %	Produit de craquage C_f %	conversion $(C_f - C_i)$ %
0,78	0,029	0,92	0,891
0,83	0,017	—	—
0,96	0,149	0,279	0,13
1,13	0,199	0,268	0,069
1,23	0,471	1,336	0,865
1,35	0,044	—	—
1,5	0,932	1,058	0,126
1,8	0,826	0,925	—
			$\Sigma = 2,081\%$

VVH = 3,5

temps de Retention RT	charge initiale C_i %	Produit de craquage C_f %	conversion $(C_f - C_i)$ %
0,78	0,029	0,883	0,854
0,87	0,017	0,869	0,852
0,96	0,149	0,224	0,075
1,13	0,199	0,535	0,336
1,23	0,471	0,917	0,446
1,35	0,44	0,075	0,365
1,51	0,932	1,24	0,308
1,8	0,826	0,984	0,158
			$\Sigma = 3,457\%$

04:33:19

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 5 INDEX 5

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.068	0.85	1858	02
2	6.949	1.08	189330	08-C7
3	0.02	1.32	532	06
4	0.015	1.4	406	06
5	3.344	1.61	91111	07-C8
6	0.043	2.25	1173	02
7	2.802	2.71	76349	03-C9
8	0.068	3.76	1841	02
9	0.076	3.98	2059	03
10	2.778	4.58	75700	02-C10
11	0.028	5.03	769	03
12	127	6.08	3470	02
13	0.035	6.37	940	03
14	3.567	7.18	97183	01-C11
15	0.006	8.55	157	02
16	0.059	8.79	1602	02
17	0.064	9.01	1731	03
18	5.067	10.23	138040	01-C12
19	0.055	11.89	1493	02
20	0.185	12.21	5044	03
21	0.01	13.21	265	02
22	0.279	13.48	7593	02
23	0.033	13.86	911	03
24	0.026	15.05	695	01
25	0.024	15.65	660	01
26	13.555	16.73	369308	01-C14
27	0.013	18.55	321	01
28	9.79	19.8	266732	01-C15
29	0.008	21.53	230	02
30	0.011	21.88	299	02
31	18.567	22.04	533110	03-C16
32	6.766	25.64	184351	01-C17
33	0.029	26.37	790	02
34	0.106	27.53	2683	02
35	16.398	28.42	446763	02-C18
36	0.044	30.12	1190	02
37	7.974	30.98	217247	03-C19
38	0.015	33.44	399	01

TOTAL

100.

2724535

ETALONS C7 - 5616

OV 17

CHANNEL A

INJECT

04:33:19

1.35	1.61	
2.76	2.71	C9
3.98	4.58	C10
5.03		
6.22	7.18	C10
8.79	9.55	C12
12.21	11.89	
13.48	13.21	
	13.86	
15.05	15.65	
		16.70
18.55		
	19.80	
21.99	21.53	
	22.84	
		25.64
26.37		
27.53		
	28.42	
30.12		
	30.98	

PEAK# HREK# RT HREH BC

1	0.029	0.78	904	02
2	0.017	0.83	517	02
3	0.149	0.96	4615	02 -C6
4	0.193	1.13	6184	02 -C7
5	0.471	1.23	14610	02
6	0.044	1.35	1380	02
7	0.932	1.51	28922	02 -C8
8	0.826	1.8	25605	02
9	0.431	1.99	13354	02
10	1.325	2.42	41108	02
11	1.072	2.97	33247	02 -C9
12	0.127	3.16	3939	02
13	0.297	3.17	9201	02
14	0.337	3.45	10442	02
15	0.374	3.61	11586	02
16	1.66	4.01	51496	02
17	0.288	4.22	8939	02
18	0.495	4.64	15344	02 -C10
19	3.114	4.91	96596	02
20	1.849	5.29	57363	02
21	1.159	5.81	35956	02
22	4.794	6.4	148699	02
23	1.78	6.69	55206	02
24	1.534	7.19	47586	02
25	11.314	7.6	350927	02 -C11
26	3.169	8.26	98295	02
27	1.587	8.77	49230	02
28	2.373	9.17	73618	02
29	1.971	9.39	61134	02
30	2.022	9.4	62704	02
31	0.61	9.69	18914	02
32	1.233	9.7	38251	02
33	0.762	10.01	23635	02
34	0.937	10.02	29052	02 -C12
35	1.372	10.31	42553	02
36	10.653	10.74	330420	02
37	3.029	11.35	93946	02
38	2.029	11.86	62927	02
39	2.498	12.32	77481	02
40	7.167	12.65	222301	02
41	7.786	13.97	241484	02
42	2.035	14.34	63129	02 -C13
43	0.886	14.75	27491	02
44	1.096	15.09	33981	02
45	2.788	15.49	86482	02
46	2.443	16.15	75777	02 -C14
47	3.293	17.19	102139	02
48	0.593	18.2	18392	02
49	1.437	19.01	44572	02
50	0.169	19.48	5227	02
51	0.453	19.83	14062	02 -C15
52	0.224	20.32	6950	03
53	0.014	21.3	428	01
54	0.008	21.65	245	01
55	0.29	22.41	8996	01 -C16
56	0.32	23.14	9918	01
57	0.052	23.82	1602	01
58	0.026	25.35	814	02
59	0.044	26.2	1364	02
60	0.014	26.92	432	03

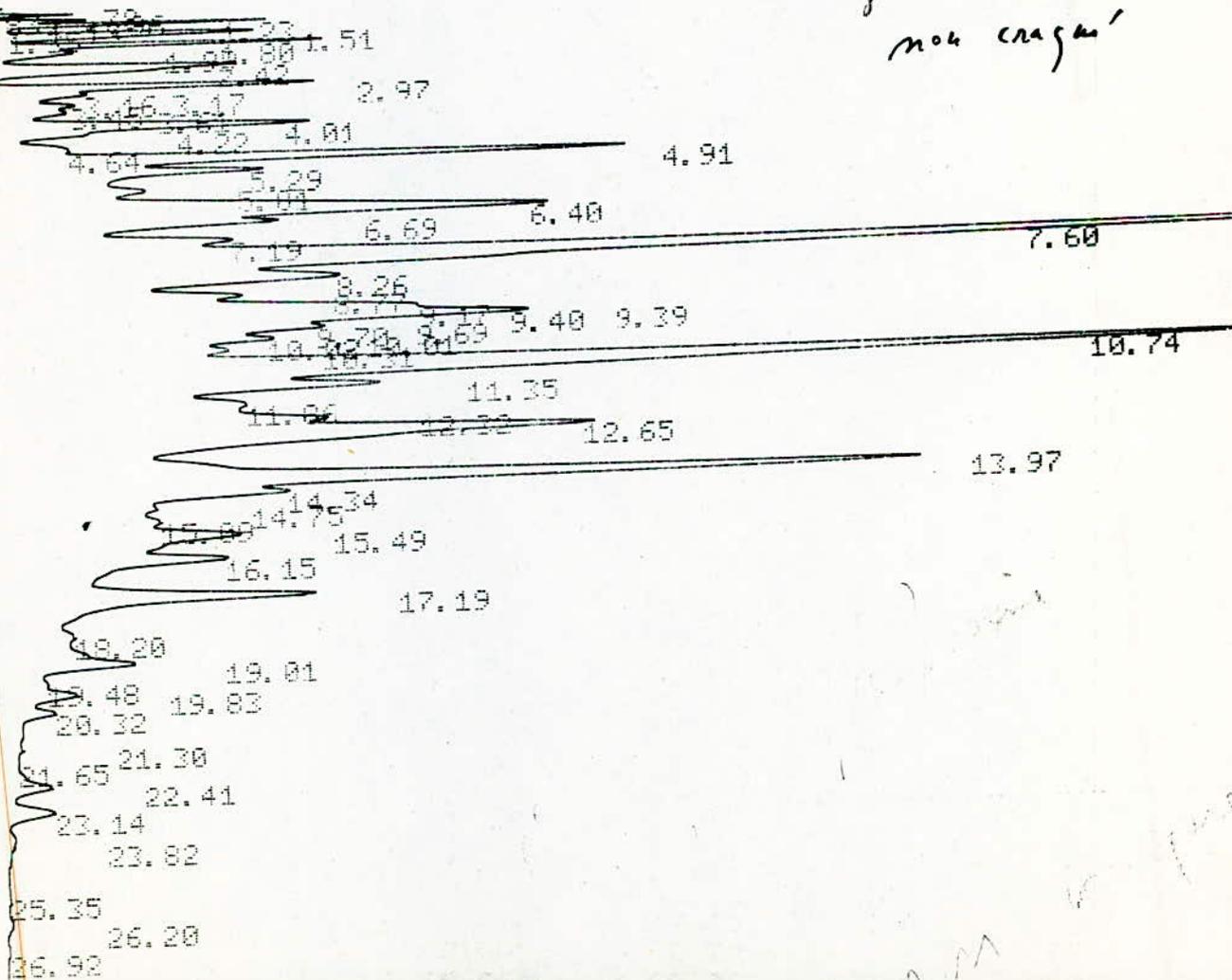
change not sure

CHANNEL A

INJECT

06:16:32

*change initial (Kusci)
non crage'*



Handwritten notes and scribbles in the bottom right corner.

FILE 1. METHOD 0. RUN 12 INDEX 12

PEAK#	AREA%	RT	AREA	RC
1	0.92	0.78	25908	02
2	0.279	0.95	10899	02 -96
3	0.268	1.13	10458	02 -97
4	1.336	1.22	52177	02
5	1.058	1.51	41313	02
6	0.925	1.8	36128	02 -98
7	0.145	1.99	5662	02
8	0.343	1.99	13410	02
9	1.625	2.4	63448	02
10	1.14	2.96	44519	02 -99
11	0.452	3.15	17667	02
12	0.357	3.43	13927	02
13	0.387	3.61	15110	02
14	2.322	4.	90676	02
15	0.652	4.65	25450	02 -90
16	3.17	4.91	123758	02
17	1.916	5.28	74792	02
18	1.186	5.81	46294	02
19	4.963	6.4	193792	02
20	1.806	6.69	70500	02
21	1.784	7.19	69645	02
22	11.147	7.61	435221	02 -91
23	1.545	8.27	60314	02
24	1.644	8.27	64209	02
25	1.644	8.77	64209	02
26	2.317	9.17	90460	02
27	3.932	9.39	153535	02
28	1.882	9.69	70356	02
29	1.773	10.01	69214	02 -92
30	1.239	10.31	48377	02
31	10.269	10.75	400949	02
32	2.917	11.35	113888	02
33	1.943	11.85	75879	02
34	2.408	12.31	94037	02
35	6.567	12.65	256406	02
36	7.243	13.97	282812	02
37	1.879	14.34	73357	02 -93
38	0.729	14.73	28482	02
39	1.036	15.09	40446	02
40	2.51	15.5	98019	02
41	2.169	16.16	84674	02
42	2.929	17.18	114374	02 -94
43	0.467	18.2	18246	02
44	1.294	18.98	50532	02
45	0.147	19.49	5741	02 -95
46	0.41	19.81	16009	02
47	0.163	20.29	6364	03
48	0.007	21.26	275	01
49	0.007	21.61	271	01
50	0.301	22.38	11756	01
51	0.325	23.11	12677	02 -96
52	0.064	23.77	2506	03
53	0.034	25.3	1314	02
54	0.059	26.17	2282	03

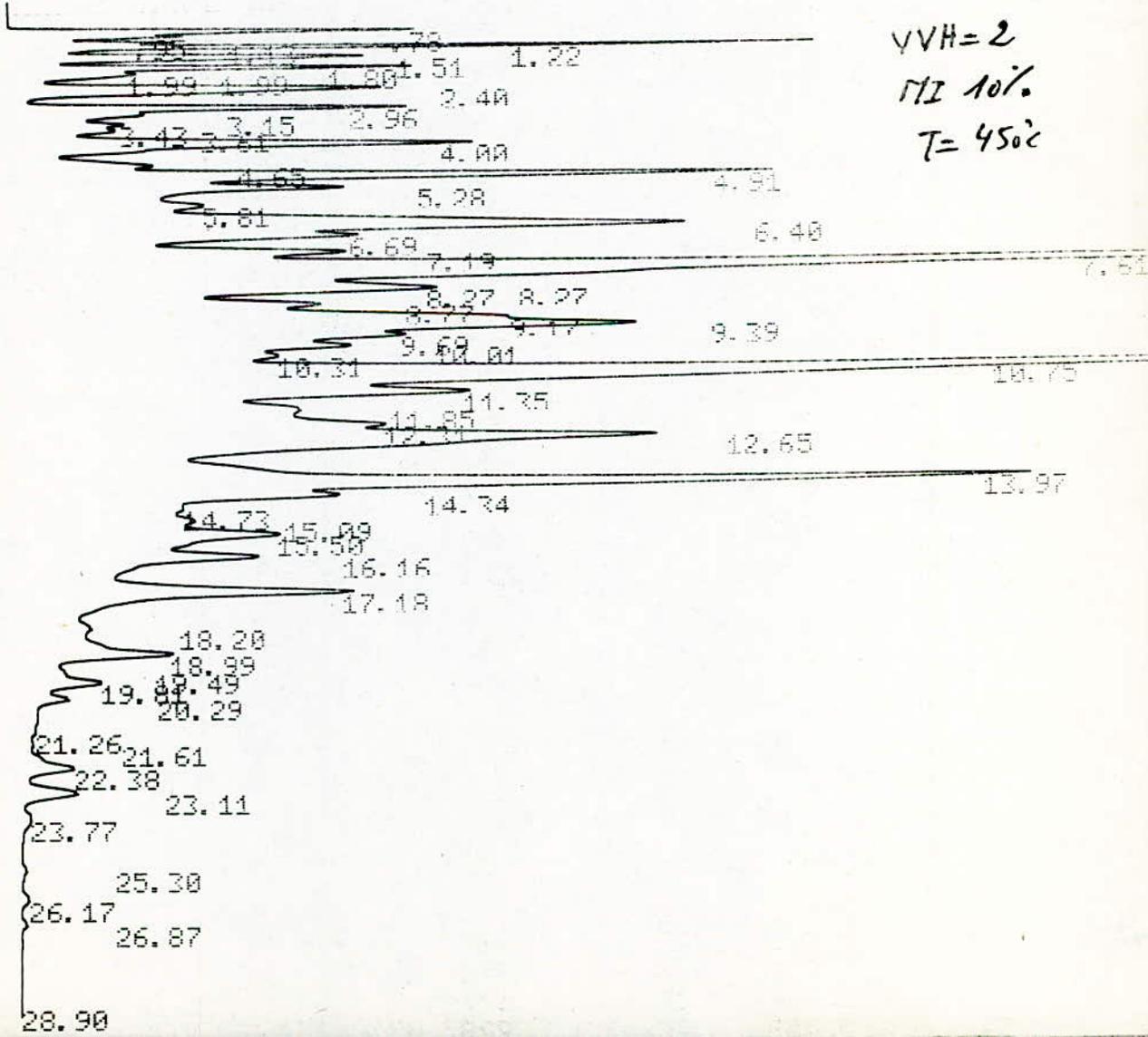
VVH = 2
 NZ 10%
 T = 450

100 - 2
 100

CHANNEL A

INJECT

05:36:54



VVH=2
FI 10%
T=450°C

FILE 1. METHOD 0. RUN 7 INDEX 7

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	2.182	0.68	76569	02
2	0.435	0.83	15264	02 - C6
3	0.556	0.99	19504	02
4	1.183	1.07	41514	02 - C7
5	0.199	1.19	6994	02
6	1.364	1.31	47868	02
7	1.063	1.57	37304	02 - C8
8	0.587	1.74	20596	02
9	2.156	2.09	75649	02
10	1.198	2.63	42048	02 - C9
11	0.472	2.8	16544	02
12	0.37	3.06	12980	02
13	0.368	3.23	12922	02
14	2.873	3.58	100815	02
15	0.858	4.19	30107	02
16	3.263	4.45	114489	02 - C10
17	1.929	4.8	67690	02
18	1.231	5.33	43174	02
19	5.31	5.86	186286	02
20	1.799	6.15	63112	02
21	2.102	6.59	73755	02
22	11.368	7.04	398848	02
23	3.12	7.66	109450	02 - C11
24	1.707	8.13	59887	02
25	6.379	8.77	223814	02
26	1.866	9.07	65452	02
27	2.178	9.35	76415	02
28	0.557	9.64	19529	02
29	10.567	10.09	370757	02 - C12
30	2.973	10.66	104298	02
31	2.429	11.11	85226	02
32	1.735	11.65	60888	02
33	5.69	11.97	199629	02
34	7.852	13.28	247420	02
35	1.512	13.63	53041	02
36	0.556	14.	19522	02
37	0.816	14.36	28643	02 - C13
38	1.83	14.74	64217	02
39	0.204	15.13	7158	02
40	1.536	15.43	53881	02
41	1.985	16.47	69630	03 - C14
42	0.067	17.45	2334	02
43	0.819	18.18	28742	02
44	0.373	19.	13101	02
45	0.102	19.54	3572	03 - C15
46	0.377	21.56	13223	02
47	0.392	22.28	13745	02
48	0.073	22.92	2577	03 - C16
49	0.035	24.45	1220	01
50	0.098	25.35	3423	02
51	0.068	26.04	2381	02
52	0.037	26.6	1315	03

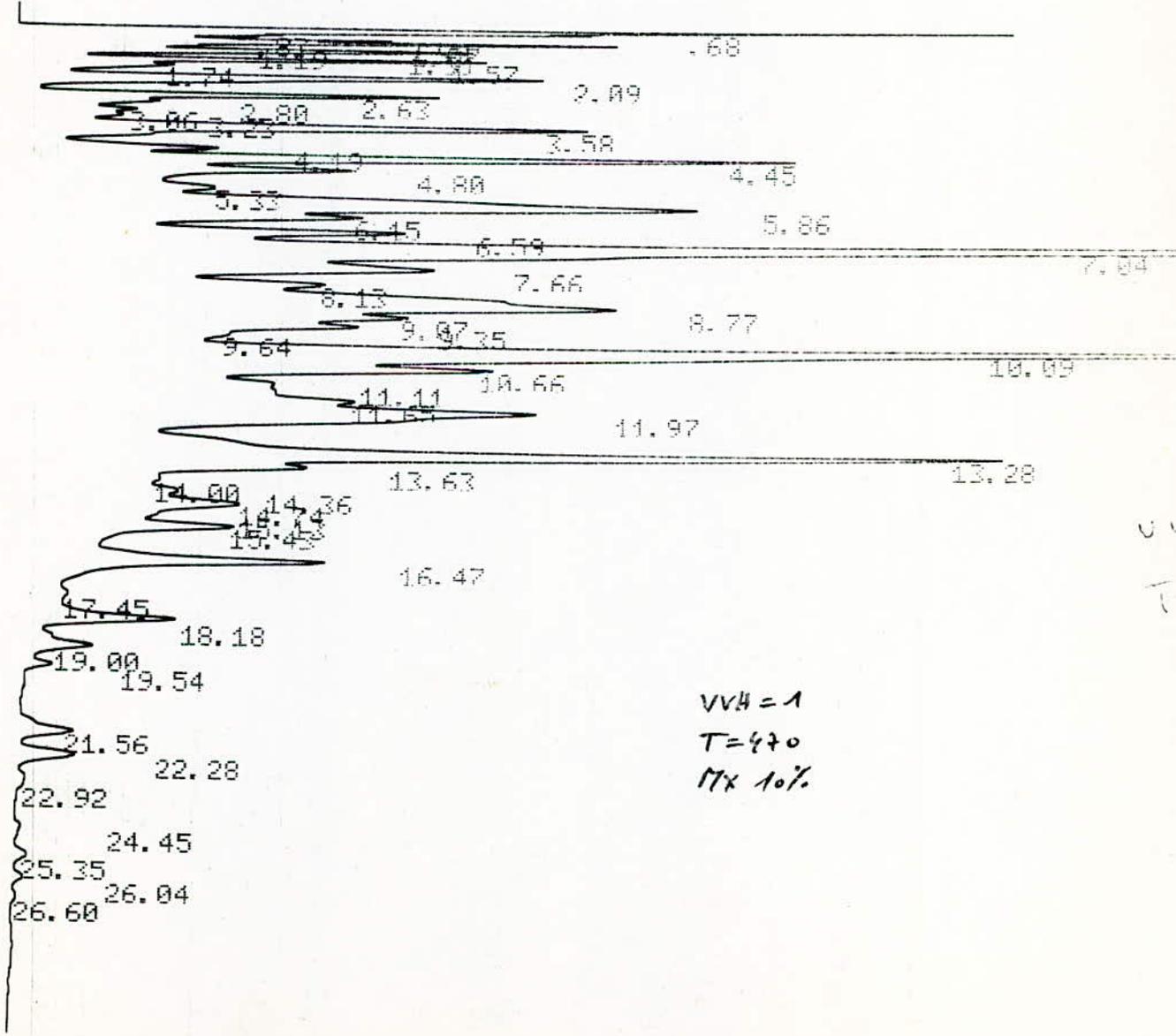
VVH = 1
T = 470
17 x 10%

OVAT

CHANNEL A

INJECT

05:13:06



VVA = 1
T = 470
17x 10%

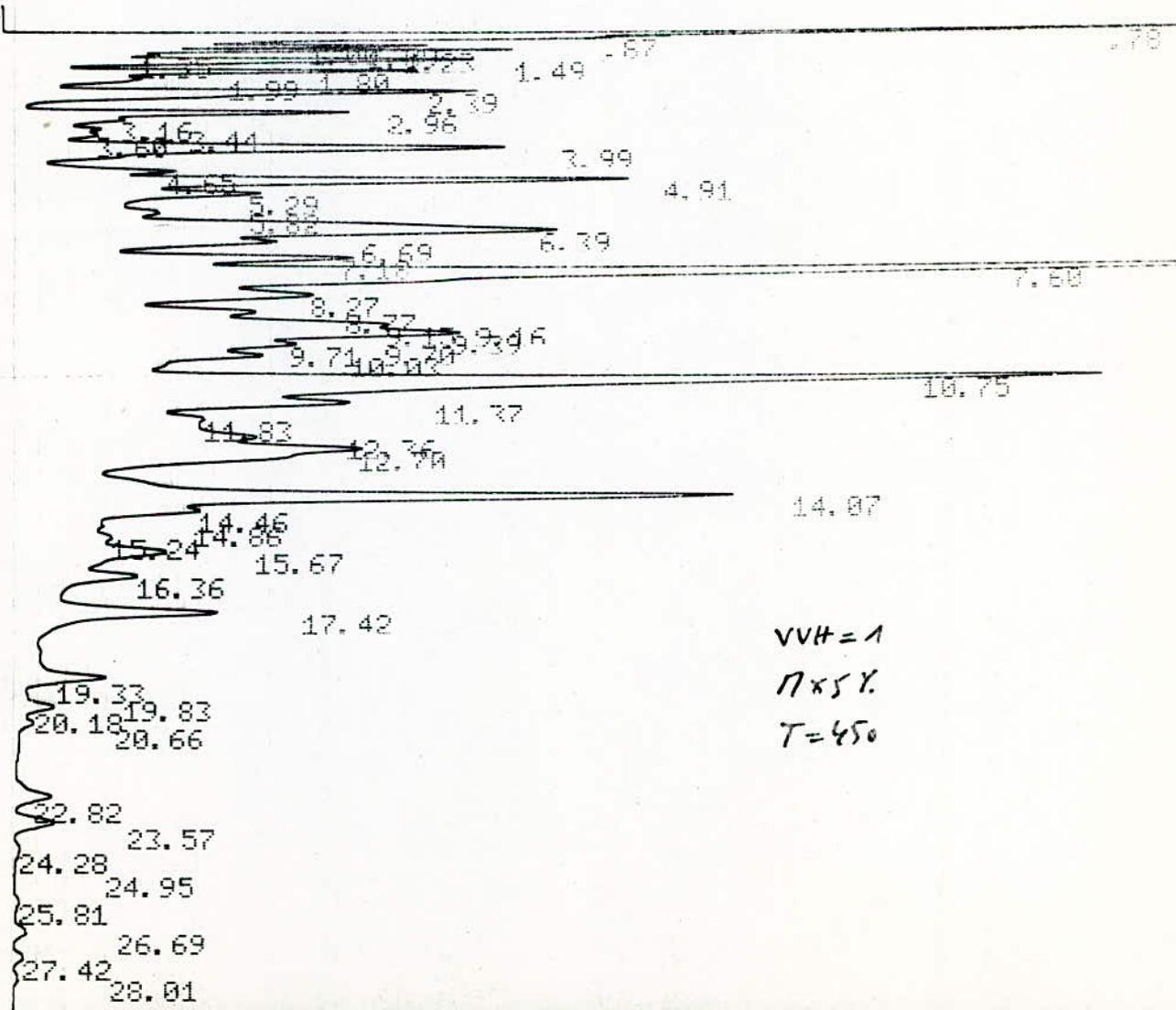
FILE 1.	METHOD 0.	RIIN 10	INDEX 10
PEAK#	AREAM	RT	ARFA RC
1	2.781	0.78	79191 02
2	1.601	0.87	45579 02 -66
3	0.331	1.	9415 02
4	1.066	1.09	30358 02 -67
5	1.066	1.23	30343 02
6	0.324	1.35	9215 02
7	1.858	1.49	52917 02 -68
8	1.319	1.8	37562 02
9	0.785	1.99	22356 02
10	2.539	2.39	72302 02
11	1.3	2.96	37011 02 -69
12	0.55	3.16	15668 02
13	0.377	3.44	10737 02
14	0.439	3.6	12501 02
15	3.21	3.99	91397 02
16	0.941	4.65	26807 02 -60
17	3.345	4.91	95252 02
18	1.899	5.29	54065 02
19	1.259	5.82	35840 02
20	5.447	6.39	155091 02
21	1.815	6.69	51683 02
22	2.308	7.18	65734 02
23	11.261	7.6	320648 02 -61
24	2.997	8.27	85330 02
25	1.663	8.77	47347 02
26	1.927	9.15	54884 02
27	0.7	9.16	19930 02
28	3.524	9.39	100343 02
29	0.673	9.7	19176 02
30	1.107	9.71	31525 02
31	2.503	10.03	71279 02 -62
32	10.159	10.75	289266 02
33	2.722	11.37	77495 02
34	1.337	11.83	30074 02
35	2.507	12.36	71386 02
36	5.001	12.7	142390 02
37	6.385	14.07	181023 02
38	1.324	14.46	37699 02 -63
39	0.435	14.86	12373 02
40	0.706	15.24	20104 02
41	1.673	15.67	47632 02
42	1.087	16.36	30963 02 -64
43	1.762	17.42	50173 03
44	0.576	19.33	16401 01
45	0.015	19.83	431 02
46	0.235	20.18	6679 02 -65
47	0.083	20.66	2351 03
48	0.341	22.82	9715 02 -66
49	0.35	23.57	9960 02
50	0.07	24.28	2001 02
51	0.01	24.95	276 03
52	0.062	25.81	1756 02
53	0.126	26.69	3581 02

VVH-1
 7x 5%
 T=450

CHANNEL A

INJECT

04:18:55



VVH=1
17x5Y
T=450

Condition

17X5%

VVH=3.5

T=450°

CHANNEL A INJECT 02:56:28

~~1.95~~ 1.79
11.123
1.50

CHANNEL A INJECT 02:59:38

~~44.00~~
~~1.00 1.00 1.24 2.23~~
~~1.95 2.00 2.41 1.80~~
~~2.41~~
3.15 2.44 2.97
~~3.54~~
4.21 4.01
~~4.64~~
5.88 5.28 4.91
~~6.69 6.69~~ 6.39
7.18
~~8.25~~ 7.53
~~8.75~~
~~9.15~~
10.25 6.69 9.97 9.38
~~11.35~~
~~11.97~~ 19.
12.21 12.65
~~13.63~~
14.37 13.59
15.15 14.78
16.19 15.54
17.23
18.29
19.07
19.70 19.91
20.40
21.38
21.73 22.50
23.24 23.94
25.46
26.33
27.05

FILE 1. METHOD 0. RUN 8

INDEX 8

00.17

7

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.006	0.44	159	01
2	0.158	0.79	4488	02
3	0.055	0.86	1551	02
4	0.201	0.96	5715	02
5	0.262	1.13	7420	02
6	0.932	1.23	26450	02
7	0.054	1.35	1526	02
8	0.862	1.51	24468	02
9	0.764	1.8	21685	02
10	0.132	1.99	3782	02
11	0.261	2.	7403	02
12	1.612	2.41	45740	02
13	1.101	2.97	31242	02
14	0.439	3.15	12460	02
15	0.335	3.44	9494	02
16	0.369	3.61	10475	02
17	1.804	4.01	51169	02
18	0.348	4.21	9867	02
19	0.776	4.64	22012	02
20	3.109	4.91	88198	02
21	1.8	5.28	51067	02
22	1.147	5.8	32540	02
23	5.54	6.39	157184	02
24	0.57	6.69	16165	02
25	1.216	6.69	34500	02
26	1.678	7.18	47601	02
27	10.859	7.59	308000	02
28	3.374	8.25	95710	02
29	1.676	8.76	47558	02
30	2.325	9.15	65971	02
31	3.854	9.38	109329	02
32	1.462	9.69	41471	02
33	2.652	9.97	75273	02
34	1.211	10.25	34356	02
35	10.246	10.72	290692	02
36	2.92	11.35	82834	02
37	1.694	11.97	48067	02
38	2.939	12.31	83381	02
39	6.605	12.65	187391	02
40	1.713	12.62	48595	02
41	5.960	13.99	169318	02
42	1.886	14.37	53496	02
43	0.749	14.78	21259	02
44	1.144	15.15	32446	02
45	2.535	15.54	71921	02
46	2.142	16.19	60758	02
47	3.171	17.22	89950	02
48	0.628	18.29	17810	02
49	1.165	19.07	33048	02
50	0.148	19.7	4189	02
51	0.385	19.91	10912	02
52	0.181	20.4	5122	03
53	0.012	21.38	351	01
54	0.01	21.73	279	02
55	0.329	22.5	9321	02
56	0.314	23.24	6000	02

condition

VWH = 305

N X 5X

T = 450°C

VALORISATION DU CRAQUAGE CATALYTIQUE

Dans le but de valoriser les huiles usages, il nous a parait interessant : d'appliquer le cracking catalytique pour obtenir des coupes legers plus facilement valorisables .

Les caracteristiques des huiles usages utilisees nous ete transmer par une autre equipe qui travaille sur les methodes de valorisation

(MOHALLEBI/ , avec 2 Etudiants) .et sont les suivantes :

TAN \longrightarrow 2,9mg KOH/g

TBN \longrightarrow 4,8 " " " " " " " " " " " "

VISCOSITE D'EUGLER à 50° \longrightarrow 9,9

TENEUR en EAU \longrightarrow 2,6 /

VISCOSITE en CST \longrightarrow : 10.°c \longrightarrow 115,37

POINT D'ECLAIR \longrightarrow 227°C

Composition du produit de craquage de l'huile usee

	Densité	PA	n	%C _A	%C _P	%C _N
Huile usee craquee Thermiquement à 450°C	0,854	95	1,4768	9,04	78,6	12,35
Huile usee craquee catalytiquement à T=450°C MX 10 / VVH= 2	0,839	83	1,474	16,97	73,32	9,71
FUEL leger	0,86	87	1,471	2,07	68,64	29,29

Nous avons compare les proprietes de cette huile crackee à celle d'un Fuel
plusieurs des proprietes nous permettent d'utiliser ce produit de cracking comme
un fuel leger et parmi ceux ci :

ASTM

V= 10ml T= 2 00°C

V= 90 ml T= 3 15°C

V= 98ml T= 340°C (Point Final)

Densite d= 0,839

En comparant ces resultats à celles donnees au normes (A F N O R)
on trouve une legere difference ; ~~ces~~ c'est donc bien un fuel leger

Conclusion sur l'application du craquage catalytique

En utilisant ce craquage catalytique pour les huiles usages nous sommes
arrive à faire ressortir du fuel leger à partir des huiles usees d'ou
l'utilite et la valorisation du craquage catalytique

III- CONCLUSION GENERALE

Ce travail est une ébauche d'élaboration de catalyseurs à base de bentonites Algériennes, et de leur utilisation en craquage catalytique .
Il nous a permis d'étudier un point important concernant les catalyseurs de craquage à savoir le rôle de la fonction acide laquelle est proportionnelle à l'activité du catalyseur ce qui nous a été confirmé par expérience .

Les difficultés rencontrées nous ont orientés vers l'activité catalytique de charges complexes : le Kerosene .

Notre étude à été étendue au craquage d'une huile usagée .

Les resultats obtenus montrent

- l'augmentation de la conversion avec le temps de contact
- l'augmentation de la production des legers avec la temperature
- l'accentiation de la tendance Naphteniques des produits obtenus par craquage catalytique aux temperatures élevées et au faible-vitesse: spatiale
- la comparaison d'échantillons de bentonites du gisement de Mostaganem a donné de meilleurs performances pour les échantillons prelevés de 10 m de profondeur ; neanmoins nous avons été limites dans nos experiences

par l'analyse des gaz , laquelle nous aurait donne de precieux renseignements
et par l'absence d'echantillons d'olifine pour l'analyse chromatographique .

d'autre part quelques experiences complementaires nous aurait surement
permet d'aller plus loin dans nos observations .

Il reste à mettre au point un systeme de recuperation des gaz à la
sortie du reacteur a utiliser d'autres techniques de caracterisation des
catalyseurs utilisees notamment la mesure de surface et l'analyse chimique
qualitatif et quantitatif pour completer cette etude .

ANNEXES

EVALUATION DES PROPRIETES DE LA CHARGE ET DES PRODUITS

Determination des grandeurs physiques

1- DENSITE

C'est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température t au poids du même volume d'eau à la température standard

$$d_4^{20} = \frac{\text{poids d'un volume de produit à } 20^{\circ}\text{C}}{\text{poids du même volume d'eau à } 4^{\circ}\text{C}}$$

Dans les pays Anglo-saxons, on emploie " Specific Gravity " qui est la densité d'un produit à 60°F ($15,56^{\circ}\text{C}$) par rapport à l'eau à la même température.

Au USA on emploie le $^{\circ}\text{API}$

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Sp Gr}} - 131,5$$

La densité se détermine par un densimètre, ou pour avoir une grande précision, on utilise un picnètre.

2- POINT D'ANILINE

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

3- Masse Moleculaire

On peut l'obtenir de plusieurs manieres mais on ne retient qu'une seule methode .

FORMULE DE ROBERT

C'est une relation entre l'indice de refraction n , la densite et le point d'aniline PA

$$M = 1,70545 \frac{n_{20}^2}{d} + 792,93 \frac{d}{4} + 4,553 \text{ PA} - 3287$$

- Methode empirique basee sur la connaissance des grandeurs physiques

Cette methode comme toutes les autres methodes est basee sur la connaissance de grandeurs accessibles .

Toutes ces methodes permettent de calculer les pourcentages de carbone aromatiques, naphteniques et paraffiniques ainsi que le nombre de cycles .

-Methode NDPA

Elle necessite la connaissance de l'indice de refraction , la densite et le point d'aniline et dont les correlations sont les suivants

$$/C = 1039,4 n - 470,4 d - 0,315 \text{ PA} - 1094,3$$

$$/C = -1573,3 n + 84 C, 15 d - 0,4619 \text{ PA} + 1662,2$$

$$/C = 100 - (/C + /C)$$

n et d sont mesures à 20°C

METHODE D'ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Les methodes chromatographiques sont actuellement les plus importantes parmi celles de l'analyse immediate .

Elles ont pour but de separer les constituants d'un melange plus ou moins complexe, mais on peut egalement leur demander d'identifier chaque constituant ou de moins d'aider à son identification et enfin de de- terminer quantitativement sa concentration dans le melange à analyser.

La separation des constituants est fondee sur la realisation , pour chaque d'eux , d'une suite continue d'equilibre entre deux phases rendus possible grace à l'adoption de modalites pratiques permettant :

- d'immobiliser l'une des deux phases qui est dite " fixe "

ou "stationnaire"

- de faire parcourir cette phase par la deuxieme qui est dite " mobile "

Chaque constituant " migre " sur la phase stationnaire avec une vitesse qui lui est propre .

Selon la nature de la phase mobile liquide ou gazeuse on parle de chromatographie en phase liquide ou gazeuse .

Coefficient de partage

On definit le coefficient de partage comme suit

$$K = \frac{\text{Masse de solute par unite de volume de phase stationnaire}}{\text{Masse de solute par unite de volume en phase mobile}}$$

PRINCIPE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie en phase gazeuse exige la presence :

- d'une phase stationnaire (liquide dispose sur un support)
- d'une phase gazeuse mobile (gaz vecteur)
- d'une colonne tubulaire ou ces deux phases peuvent se rencontrer .

L'appareillage comporte les parties suivantes :

- une chambre d'injection
- une colonne contenant la phase stationnaire
- un detecteur à ionisation de flamme
- des manometres
- un debimetre

Ce chromatographe est relie à trois bouteilles de gaz (Azote, Hydrogene, air), l'azote etant le gaz vecteur et le tout est relievé à un integra-

- 1- I.MOUKHELENEV " Principes de la technologie chimique "
Edition MIR MOSCOU 1983
- 2- B.CLAUDE " La catalyse au laboratoire et dans l'industrie "
Edition Technip
- 3- D.DECROUCQ " Le craquage catalytique des coupes lourdes "
Edition Technip
- 4- Promoteur S.E CHITOUR " Utilisation des bentonites Algeriennes comme catalyseurs
de cracking " Etude par N.KANOUN et D.OUKALI 1983
- 5- STAROSTIM " Probleme de cinetique et de catalyse " 1970
- 6-S.E CHITOUR " Chimie physique des phenomenes de surface "
CPU 1982
- 7- E. RAHAL Propose par vantchourine " Elaboration fort cracking "
juin 1983
- 8- CA. JOUENNE " Traite de ceramique et materiaux "
Paris Ed SOP 1975
- 9- M.C MERABICHULLI " Les Argiles bentonite "
IZDAT 1963
- 10- U.HOFFMAN - MEND ELL - D.WILM " Kristal struktur und quellues on montmori-
— llonite " Z. krist
- 11- EDELMAN and FAVEJEC " On the cristal structure of montmorillonite and
hallosite " KRIST 1930
- 12- JQ.DEMARCQ " Raffinage des huiles minerales "
Ed TECHNEP Paris 1958
- 13- These de magister presentee par M.DEMRI " Etude des proprietes catalytiques
D'une bentonite Algerienne et son utilisation comme catalyseur de reforming

14- These Etude par T.DRIZI proposee par M.BENDJEMAA

" Contibution à l'etude du pouvoir d'adsorption de la bentonite de
Dar embarek " juin 1983

15- S.E CHITOUR " Raffinage du petrole " TOME I

OPU 1983

16- These de magister ENP " Etude des bentonites algeriennes , application
à la decoloration des huiles " A.BENDJEMAA //6// 1981

