



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



## Université Amar Télidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

### MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : **Ghobsi Fadoua**

**Abdellaoui Slimane**

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Industries Pétrochimiques

OPTION : Génie Pétrochimiques

### Thème

**Séparation d'un mélange de paraffines et de xylènes  
sur des zéolithes mésoporeuse de type A et Y  
échangée avec des ions de Ba et Ga**

#### Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mr. Merigui Khaled	MAA	Président
Mr. Mahdjoubi Hadj Aissa	MCB	Examineur
Mr. Gourine Nadhir	Pr.	Rapporteur

Promotion : JUIN 2024

# REMERCIEMENTS

Avant tout, Nous remercions Dieu Allah de nous avoir donné force et courage pour achever ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à notre encadreur Prof. Gourine Nadhir pour sa confiance en nous en témoignant que ce travail nous a été confié et en acceptant de nous encadrer et son dévouement qui nous a été d'un grand soutien moral et qui a eu la marge de manœuvre pour faire ce travail;

Nous remercions également Mr. Merigui Khaled d'avoir accepté de présider la soutenance de ce mémoire, ainsi que Mr. Mahdjoubi Hadj Issa pour avoir accepté de prendre part notre jury de soutenance en tant qu'examineur.

Nous en profitons également pour remercier tous les professeurs de l'Université de Laghouat, qui ont contribué à notre formation universitaire ; et à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pour réaliser ce projet de fin d'études

# DÉDICACES

Je dédie ce travail:

## **A mon père**

L'homme de ma vie , et mon exemple éternel et source de joie et de bonheur celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.

## **A mes très chère maman**

La lumière de mes jours , la source de mes efforts: tu représentes pour moi le symbole de bonté par excellence , la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'as cesse de m'encourager et de prier pour moi

## **A ma grand-mère Maima khadidja**

## **A mon chère frere Abdel Majid**

**A mes chères sœurs** : Racha et Khadidja et ma cousine Kheira

## **A mon toute ma famille (Ghobsi)**

**A mon binôme** dans ce travail Abdellaoui Slimane et **mon encadreur**  
Dr.N.Gourine

**Ghobsi Fadoua**



# Dédicaces

## Je dédie ce travail

- ❖ À mes chers parents.
- ❖ À toute ma famille "Abdellaoui"
- ❖ À mon encadreur: Dr. N.Gourine.
- ❖ À ma collègue: fadoua
- ❖ Au responsable de la spécialité, Dr "Brahimi Jamila"
- ❖ Et à tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu durant ce travail, notamment mon cousin (Ayoub).

**Slimane abdellaoui**

N° figure	Titre de la figure	page
<b>Chapitre I : Recherche bibliographique</b>		
Figure I.1.	Représentation des sites tétraédriques AlO <sub>4</sub> ou SiO <sub>4</sub>	8
Figure I.2.	Exemples de deux zéolithes naturelles	9
Figure I.3.	Structure de la zéolithe de type A	11
Figure I.4.	Structure de la zéolithe de type X et Y	12
Figure I.5.	Représentation des ouvertures de pores des zéolithes	13
Figure I.6.	Caractérisation morphologique, texturale et de surface de différentes zéolithes à porosité hiérarchisée utilisées pour la séparation des xylènes	21
<b>Chapitre II: Matériels et méthodes</b>		
Figure II.1.	Photo de la centrifugeuse utilisée au laboratoire.	25
Figure II.2.	Photo de l'étuve de séchage utilisée au laboratoire.	25
Figure II.3.	Photo du four à moufle pour calcination utilisée au laboratoire	26
Figure II.4.	Photo de l'autoclave utilisée au laboratoire.	27

Figure II.5.	Photo d'appareil chromatographe CPG utilisé.	28
Figure II.6.	Photo de la pro-pipette utilise au laboratoire	28
<b>Chapitre II : Matériels et méthodes</b>		
Figure III.1.	Représentation graphique des résultats de la séparation mélanges d'hydrocarbures par adsorption en utilisant un réacteur agité (Batch)	37
Figure III.2.	Représentation graphique des résultats de la séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur zéolithes méso-NaA sur un réacteur a lit fixe	39
Figure III.3.	Représentation graphique des résultats de la séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur zéolithes méso-NaA-Ga en utilisant un réacteur tubulaire	40
Figure III.4.	Représentation graphique des résultats de la séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur zéolithes méso-NaA-Ba en utilisant un réacteur tubulaire	42
Figure III.5.	Représentation graphique des résultats de la séparation mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Na-Y en utilisant un réacteur tubulaire.	43
Figure III.6.	Représentation graphique des résultats de la séparation mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-Y en utilisant un réacteur tubulaire	44
Figure III.7.	Représentation graphique des résultats de la séparation mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ga-Y en utilisant un réacteur tubulaire	45

## Liste des abréviations

FAU-Y : Faujasite de type Y

LTA : Linde type A

Na-Y : Zéolite de type Y

MET : Microscopie électronique en transmission

MEB : Microscopie électronique à balayage

BET : Brunauer, Emmett et Teller

## Sommaire

Remerciements .....	i
Dédicaces .....	ii
Liste des figures .....	iv
Liste des abréviations.....	vi
Introduction générale .....	1
<b>CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>2</b>
I. Recherche bibliographique.....	5
I.1. Introduction .....	6
I.2. Définition des zéolithes.....	6
I.3. Historique.....	6
I.4. Structure des zéolithes.....	7
I.5. Différents types de zéolithes.....	8
I.5.1. Zéolithes naturelles.....	8
I.5.2. Zéolithes synthétiques.....	9
I.5.3. Structure des zéolithes de type A, X et Y.....	10
I.5.3.1. Structure de la zéolithe de type A.....	10
I.5.3.2. Structure de la zéolithe de type X et Y.....	11
I.6. Familles et classification des zéolithes.....	12
I.7. Méthode de synthèse des zéolithes.....	13
I.8. Caractérisation des zéolithes.....	14
I.8.1 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	14
I.8.2 Microscopie électronique en transmission (MET) .....	15
I.8.3 Diffraction des rayons X.....	15
I.8.4 Microscopie électronique à balayage.....	16
I.8.5 Surface spécifique (BET) .....	16

I.9. Applications des zéolithes.....	17
I.9.1. Adsorption.....	17
I.9.2. Echange ionique.....	18
I.9.3. Séparation.....	18
I.9.3.1 Séparation oléfines/paraffines.....	18
I.9.3.2 Séparation des isomères de paraffines.....	19
I.9.3.3 Séparation des isomères du xylène... ..	20
I.9.3.3 Séparation d' Air (Oxygéné et Azote).....	22
<b>CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>23</b>
II. Matériels et méthodes.....	24
II.1. Réactifs et produits chimiques.....	24
II.2. Appareillage.....	24
II.2.1. Appareil centrifugeuse.....	24
II.2.2. Étuve de séchage.....	25
II.2.3. Four à moufle (Four de calcination) .....	26
II.2.4. Autoclave.....	27
II.2.5 Pro-pipette.....	27
II.2.6. Chromatographie en phase gazeuse CPG.....	28
II.3. Protocol expérimental de synthèse des zéolithes au laboratoire.....	29
II.3.1 Protocol de synthèse de la zéolithe mésoporeuse Na-A.....	29
II.3.2. Protocol de synthèse de la zéolithe mésoporeuse-FAU-Y Solution I (Seed gel) .....	30
II.4. Échange ionique.....	32
II.5. Étude de la séparation par adsorption des mélanges d'hydrocarbures.....	33
II.5.1. Étude de la séparation par adsorption dans un réacteur agité (Batch).....	33
II.5.2. Étude de la séparation par adsorption dans un réacteur tubulaire.....	34
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>35</b>
III. Résultats et discussion.....	36

III.1. Étude de la séparation des mélanges d'hydrocarbures par adsorption dans un réacteur agité (Batch).....	36
III.2. Séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur les zéolithes dans un réacteur tubulaire (lit fixe).....	37
III.2.1. Séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur zéolithes méso-NaA dans un réacteur tubulaire (lit fixe).....	37
III.2.2. Séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur zéolithes méso-NaA-Ga dans un réacteur tubulaire.....	39
III.2.3. Séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur zéolithes méso-BaA dans un réacteur tubulaire.....	40
III.2.4. Étude de la séparation des mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur la zéolithe FAU-Y dans un réacteur tubulaire.....	41
III.2.5. la séparation des mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe FAU-Y-Ba dans un réacteur tubulaire.....	42
III.2.6. la séparation mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe FAU-Y-Ga dans un réacteur tubulaire.....	43
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>47</b>
<b>Reference bibliographiques.....</b>	<b>48</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>55</b>



# **Introduction générale**

### Introduction générale

Les alcanes et les aromatiques sont des composants importants dans les industries pétrochimiques. Les alcanes sont les plus largement utilisés comme solvants, plastifiants, détergents biodégradables, etc., dans les processus industriels. De plus, la présence de doubles liaisons réactives rend les aromatiques très précieuses comme point de départ pour une vaste gamme de composants utiles, mais les mélanges de ces composants ne sont pas utiles [1].

Les zéolites sont des candidats appropriés pour l'adsorption et la séparation sélectives non seulement en raison de leur grande capacité d'adsorption et de leur prix particulièrement bas, mais aussi en raison de leurs propriétés (c'est-à-dire la taille des cristaux, l'architecture des pores, la composition chimique, la nature de l'extra-cadre cations). De plus, les propriétés des zéolites, qui influencent leurs performances de sorption, peuvent être ajustées systématiquement pendant le processus de synthèse [2].

La séparation des mélanges liquides par adsorption avec une zéolite a le potentiel de séparer les azéotropes, les mélanges à point d'ébullition serrée, les composés thermosensibles et les composants à faible concentration. La séparation peut être dominée par la sélectivité de l'adsorption ; un composant adsorbant préférentiellement peut diminuer de manière significative le flux d'un deuxième composant (relatif au flux du composant pur) [1]. La séparation peut être dominée par la sélectivité de l'adsorption ; un composant adsorbant préférentiellement peut diminuer de manière significative le flux d'un deuxième composant (relatif au flux du composant pur) [1].

## Introduction générale

---

Les zéolithes de type A, et aussi X et Y (appartenant à la famille Faujasite FAU), sont fréquemment utilisées pour les procédés de séparation à grande échelle. Les zéolithes X et Y ont un système de pores tridimensionnel ouvert avec de grandes fenêtres (7,4 Å) qui mènent à des supercages (13 Å), également appelées cages  $\alpha$ , dans lesquelles les hydrocarbures peuvent être absorbés. De plus, la flexibilité du rapport Si/Al et la nature des cations compensateurs font des zéolites de type FAU un adsorbant potentiel prometteur pour la séparation de plusieurs mélanges d'hydrocarbures. L'adsorption des alcanes et des aromatiques sur les zéolithes de type Faujasite a souvent été étudiée en phase gazeuse. Les aromatiques sont plus fortement adsorbées par la zéolite NaY car la double liaison entraîne une augmentation de l'enthalpie d'adsorption comprise entre 20 et 30,6 kJ/mol sur NaY [1].

La plupart des propriétés particulières des zéolithes ont été valorisées directement comme applications tels que l'échange d'ions, l'adsorption, la séparation et la catalyse [3].

Dans le domaine de l'échange d'ions, elles sont utilisées dans les détergents, pour remplacer les tri polyphosphates de sodium dans l'adoucissement de l'eau (fixation préférentielle de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ). Parmi les procédés de séparation ou de purification mis en œuvre, nombreux sont ceux qui utilisent des zéolithes sous forme cationique (séparation des xylènes, des n-paraffines, séparation  $\text{N}_2/\text{O}_2$ ). Leurs principes reposent soit sur une sélectivité de forme ou de taille, soit sur une affinité particulière de l'un des constituants de la charge pour les cations. En adsorption, la séparation du mélange propane-propylène est réalisée sur ces tamis moléculaires. Par ailleurs, plusieurs procédés d'adsorption, en phase liquide, connus sous la dénomination de Sorbex, ont été couronnés de succès commerciaux. Grâce à des propriétés acides très prononcées,

## **Introduction générale**

---

elles sont aussi utilisées en pétrochimie dans les procédés d'hydroisomérisation, hydrocracking, etc. Le cracking catalytique est, toutefois, leur plus importante utilisation [3].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de plusieurs ions de compensation des zéolithes sur la séparation des paraffines et des aromatiques. Pour réaliser ce travail quatre variantes de zéolithes mésoporeuses ont été utilisées, pour la LTA et la FAU-Y. Deux ions métalliques ont été adoptés, à savoir Baryum (Ba) et le Galium (Ga). L'étude comprend la séparation de deux types de mélanges : paraffinique et aromatique. Le mélange paraffinique est constitué de n-/i-paraffines ( n-heptane et iso-octane), alors que le mélange aromatique comprend les isomères de xylènes méta-,ortho-,para-Xylène et éthylbenzèneEB .

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Il commence par une introduction générale et se termine par une conclusion générale.

Le premier chapitre rassemble quelques définitions sur les zéolithes et leurs applications. Ce chapitre aborde aussi une recherche bibliographique sur l'importance de la séparation des paraffines et des aromatiques sur les adsorbants de type zéolithique pour le domaine de l'industrie pétrochimique.

Le deuxième chapitre décrit les protocoles expérimentaux suivants :

- (a) synthèse des zéolithes de type A et Y (microporeuse et mésoporeuse).
- (b) échange ionique avec les ions Baryum (Ba), Galium (Ga).
- (c) l'adsorption (séparation) des mélanges d'hydrocarbures sur les différentes variantes de zéolithes préparées.

Le troisième et dernier chapitre est consacré à la fois à la présentation des résultats des expériences et à leur discussion.



# **Chapitre I : Recherche bibliographique**

---

## I. Recherche bibliographique

### I.1. Introduction

Le défi crucial du processus d'adsorption est de synthétiser un adsorbant haute performance avec une capacité d'adsorption, une sélectivité, une cinétique d'adsorption rapide et une réutilisabilité élevée. Les adsorbants sont classés en trois types, dont les adsorbants organiques, inorganiques et composites.

Parmi les adsorbants inorganiques utilisés pour le traitement des eaux usées, les zéolites, en tant que matériaux aluminosilicates microporeux peu coûteux, sont les adsorbants prometteurs pour l'adsorption des ions de métaux lourds [4].

### I.2. Définition des zéolithes

Les zéolites sont des aluminosilicates microporeux cristallins largement utilisés comme catalyseurs, adsorbants et échangeurs d'ions. Ils appartiennent aux minéraux de type tectosilicate et certains d'entre eux sont présents naturellement. Leur taille de pores bien définie, leur composition adaptable, leur stabilité thermique et leur disponibilité commerciale depuis les années 1950s ont stimulé leur utilisation dans des applications industrielles et domestiques, qui tirent parti de leurs propriétés uniques [5].

### I.3. Historique

L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans par le minéralogiste suédois Axel Fredrik

---

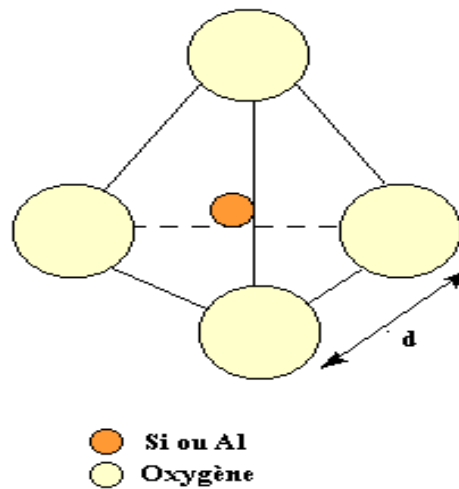
Cronstedt qui a découvert la Stilbite qui, par suite de sa grande teneur en eau, gonflait quand on le chauffait dans une flamme. À cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Cronstedt donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs *Zéo* et *lithos* : la pierre qui bout. Pendant près de 200 ans, C'est seulement vers 1925 que les propriétés extraordinaires des zéolithes éclatèrent aux yeux des scientifiques : adsorption, échange des cations, catalyse, déshydratation, etc. [6].

Au cours des années suivantes, aucune découverte notable ne fut faite par les chimistes concernant les zéolithes, et ce n'est qu'en 1840 que Damour démontra l'hydratation et la déshydratation réversibles de ces matériaux. La première démonstration des propriétés d'échange cationique des zéolithes naturelles (chabazite et natrolite) remonte à 1858, et le premier rapport sur la synthèse des zéolithes date de 1858.

1862, avec la synthèse de Lévyne. Le premier succès industriel de ces matériaux reposait sur leurs propriétés d'échange d'ions, en tant qu'adoucisseurs d'eau pour les compositions de lessive. Cela reste toujours l'une de leurs applications majeures [7].

#### I.4. Structure des zéolithes

Structurellement, ils comprennent un cadre basé sur un réseau tridimensionnel infiniment étendu de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  liés ensemble grâce à des atomes d'oxygène communs (Figure I.1) [8].

**AlO<sub>4</sub>/SiO<sub>4</sub> tétraédriques**

**Figure I.1.** Représentation des sites tétraédriques AlO<sub>4</sub> ou SiO<sub>4</sub> [8].

**I.5. Différents types de zéolithes**

Selon l'origine on peut distinguer deux types de zéolithes :

**I.5.1. Zéolithes naturelles**

La plupart des zéolithes naturelles utilisées industriellement (Chabazite Clinoptilolite, Erionite et Mordénite ) [9].

Les zéolithes naturelles sont connues depuis longtemps en tant que minéraux bien cristallisés, présents en remplissage de vacuoles, de géodes et de fissures dans les roches magmatiques et métamorphiques. Mais c'est seulement en 1933 qu'une publication a fait état pour la première fois de l'existence de minéraux zéolitiques comme produits d'altération de cendres volcaniques vitreuses au sein de roche sédimentaires. Entre 1950 et 1960, différentes études ont démontré leur

---

présence et abondance, au Japon, en URSS, en Italie, aux États-Unis d'Amérique (Figure I.2.) [9].



**Figure I.2.** Exemples de deux zéolithes naturelles [9].

### I.5.2. Zéolithes synthétiques

Les zéolithes de synthèse ont remplacé progressivement les zéolithes naturelles. Depuis les années 1980, les études sur la conception et la performance des zéolithes ont fortement augmenté.

Ces zéolithes se trouvent principalement sous forme de poudre ou de grains mais d'autres mises en forme sont en cours de développement pour diminuer la perte de charge, augmenter la surface spécifique et développer les réseaux macroporeux : les fibres, les monolithes, mousses [10].

En 1954 commercialisation d'un procédé pour la séparation des iso-paraffines basé sur utilisant des zéolithes C'est la première utilisation

---

industrielle utilisant les caractéristiques de « Tamis moléculaire » des zéolithes.

En 1959 commercialise une zéolithe de type Y comme catalyseur pour les réactions d'isomérisation ; c'est la première utilisation industrielle des propriétés catalytiques des zéolithes.

En 1962 zéolithes synthétiques de type X comme catalyseur dans la réaction de craquage de molécules (Mobil Oil).

En 1974 les zéolithes A dans la fabrication des détergents comme remplaçant des phosphates la première utilisation industrielle utilisant les caractéristiques d'échange d'ions des zéolithes.

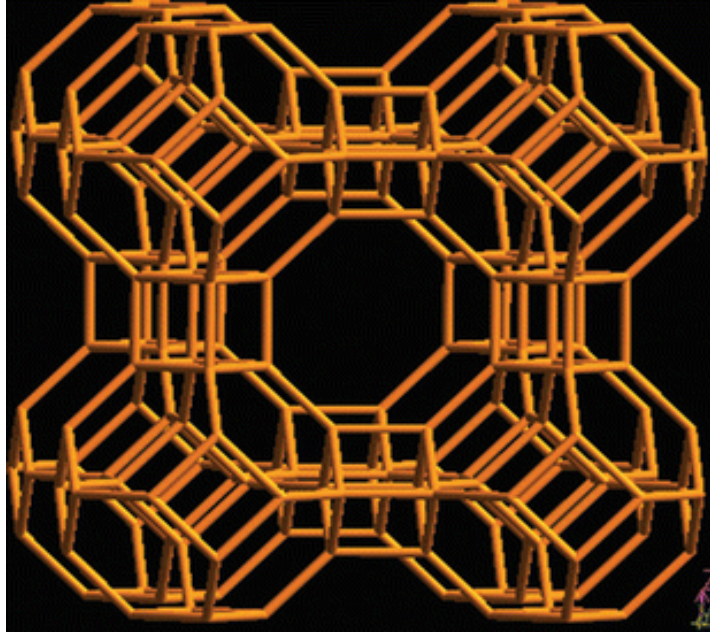
En 1977, l'industrie utilise largement les zéolithes : 22 000 tonnes de zéolithe Y sont utilisées pour le craquage catalytique [11].

### I.5.3. Structure des zéolithes de type A, X et Y

#### I.5.3.1. Structure de la zéolithe de type A

La zéolite A, également connue sous le nom de LTA, appartient à la famille des tamis moléculaires aluminosilicates. Elle est caractérisée par la formule  $[(Na^{+}12(H_2O))_{27}8[Al_{12}Si_{12}O_{48}]]_8$  qui correspond à sa forme hydratée de sodium la plus courante (les ions sodium dans la zéolithe A peuvent être échangés avec d'autres cations comme le lithium (Li-LTA), potassium (K-LTA) ou calcium (Ca-LTA) Les principales unités constitutives de la zéolithe A sont des cages sodalite reliées par des anneaux à quatre chaînons formant un réseau tridimensionnel (3D) (Figure I.4.). Ces cages sont constituées de cavités centrales de 11,4 Å de diamètre (Supercage) interconnectés par des ouvertures à huit

anneaux avec une ouverture de 4,1 Å, formant ainsi une structure de zéolite remarquablement ouverte avec une fraction volumique de vide élevée (Figure I.3.) [12].



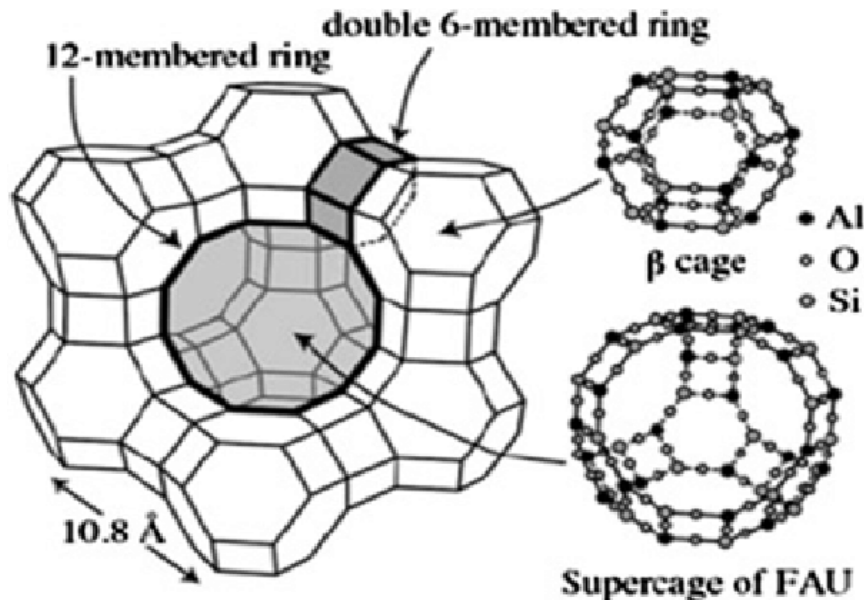
**Figure I.3.** Structure de la zéolithe de type A [12].

### I.5.3.2. Structure de la zéolithe de type X et Y

Zéolithe X et Y, malgré un nom différent présentent la même structure cristalline, les différences résident dans le rapport structural Si/Al [13].

Les zéolithes synthétiques de type X présentent une structure cristalline identique à celle de la zéolithe naturelle Faujasite (FAY). L'unité structurale de la zéolithe 13X porte donc le nom de cette zéolithe naturelle. La cage Faujasite (FAU-Y), composée de 192 tétraèdres de  $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ , est formée par 8 octaèdres tronqués (cages sodalites) reliés entre eux par des ponts de 6 ions oxygène  $\text{O}_2^-$ . Le nombre d'ions

aluminium par unité structurale peut varier de 96 à 77, ce qui correspond à un rapport Si/Al de 1 à 1,5 (Figure I.4) [14].



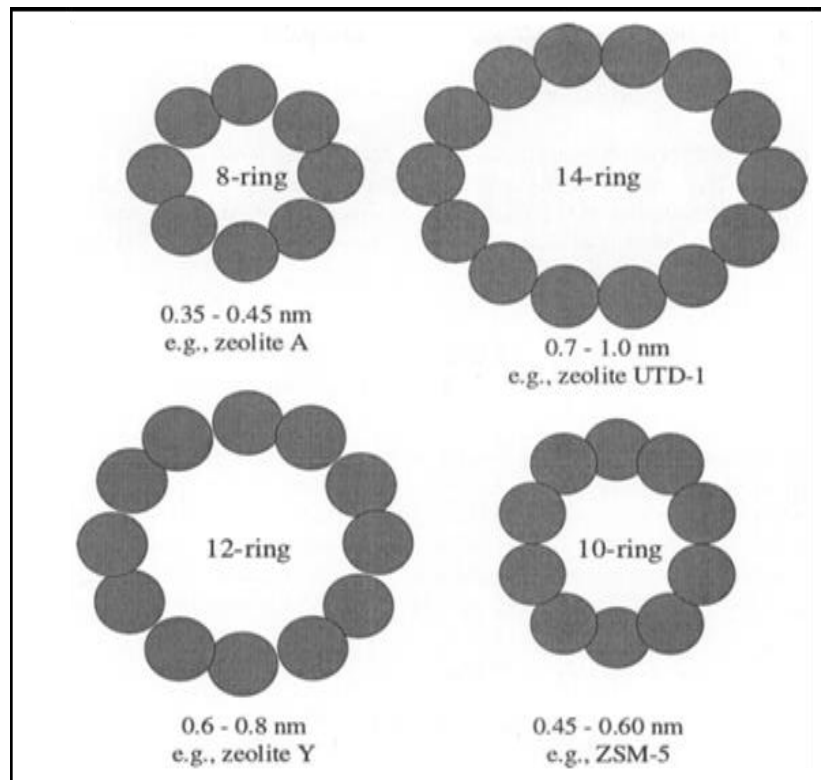
**Figure I.4.** Structure de la zéolithe de type X et Y [13,14].

## I.6. Familles et classification des zéolithes

En catalyse et adsorption, il existe quatre grandes familles de zéolithes définies à partir du nombre d'atomes T dans les ouvertures de pores : [15].

- Zéolithes à petits pores avec des ouvertures constituées de 8 atomes de T, ayant des diamètres libres entre 3 Å à 4,5 Å.
- Zéolithes à pores intermédiaires avec des ouvertures à 10 atomes de T, ayant des diamètres libres entre 4,5 Å et 6 Å.
- Zéolithes à larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T, ayant des diamètres de pores libres entre 6 Å à 8 Å.

- Zéolithes à ultra-larges pores avec des ouvertures contenant entre 12-T et 20-T [15].



**Figure I.5.** Représentation des ouvertures de pores des zéolithes [15].

### I.7. Méthode de synthèse des zéolithes

La synthèse des zéolithes est généralement réalisée selon la méthode hydrothermale, qui imite (simule) les conditions naturelles qui conduisent à la cristallisation des zéolithes. Cela comprend une source d'atomes T (dans la nature, il s'agit de cendres volcaniques et de matériaux volcan clastiques), un agent structurant (Structure-Directing agent SDA ; dans la nature, généralement des cations alcalins ou alcalino-terreux), un agent minéralisant (généralement des solutions aqueuses alcalines), des températures inférieures à 600°C et des

---

pressions autogènes. En imitant le processus naturel, certaines zéolites ont été obtenues, qui sont pour la plupart des analogues de minéraux existant dans la nature. Cependant, c'est en modifiant le processus que la richesse structurale et compositionnelle de ces matériaux a commencé à apparaître. Les procédés de synthèse qui ont conduit au plus grand nombre de découvertes de nouvelles structures zéolithiques et de variantes de composition suivent ces lignes directrices en termes généraux, mais présentent de nombreuses singularités. La source d'atomes T est généralement une forme oxydée de l'atome T. Par exemple : les sources typiques de Si sont la silice amorphe, fumée ou colloïdale, les silicates, les silicates d'alkyle et d'autres zéolites/matériaux. Ces types de sources de Si avec une surface spécifique et une solubilité améliorée ont été considérés la clé du succès lorsque Milton et ses collègues ont commencé la recherche de nouvelles zéolites en 1949. Les sources d'Al typiques comprennent différents types d'alumine, d'hydroxydes d'aluminium et d'aluminium alcoxydes et les aluminates. Dans le cas des alumino-phosphates oxydés AIPOs et des silico-alumino-phosphates oxydés SAPOs, le P est le plus souvent ajouté sous forme d'acide phosphorique [16].

## I.8. Caractérisation des zéolithes

### I.8.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

Cette technique donne des informations importantes sur les structures zéolithiques. La spectroscopie infra-rouge dans le domaine des vibrations fondamentales des tétraèdres  $TO_4$  (T = Si ou Al) entre  $200\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$ , nous renseigne sur les caractéristiques structurales ainsi sur le rapport Si /Al des solides au même titre que la DRX, elle

---

permet d'identifier les phases cristallines et de suivre l'avancement de la cristallisation. Elle offre de plus l'avantage de pouvoir étudier les solides, du fait qu'elle met en valeur les vibrations des liaisons indépendamment de leur distribution à longue distance [17].

### **I.8.2 Microscopie électronique en transmission (MET)**

Le microscope électronique en transmission utilise un faisceau d'électrons à haute tension, émis par un canon à électrons sous vide. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. Dans le cas du MET, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée dont la résolution peut atteindre 0,2 nanomètre sur un MET de type JEOL 2010. Le contraste traduit à la fois l'absorption des électrons liée à l'épaisseur du matériau et la diffusion cohérente ou incohérente des électrons, liée à sa structure cristallographique. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques [18].

### **I.8.3 Diffraction des rayons X**

C'est une technique facile à mettre en œuvre, elle donne généralement des résultats suffisants et permet d'identifier la structure de la zéolithe et de suivre son évolution cristallographique. Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon

---

en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support [19].

#### **I.8.4 Microscopie électronique à balayage**

Le MEB est une technique qui est largement utilisée dans l'examen des particules finement divisées. En effet, la taille des cristaux ainsi que leur morphologie sont déterminées par microscope électronique à balayage [19].

#### **I.8.5 Surface spécifique (BET)**

Les surfaces spécifiques sont déterminées par l'emploi de la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (BET) Cette méthode est fondée sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis, chacun d'eux n'admettant qu'une seule molécule adsorbée. Tous les sites possédant la même énergie, la surface est homogène.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables ; à partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction. Ceci revient à dire que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche ; il y a réversibilité du phénomène à tout instant ce qui indique un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent.

---

Seules les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux comme zéolithe pourront être déterminées par ce modèle. Dans le cas des solides microporeux, le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes. Cependant, faute d'un modèle universellement admis, il est d'usage de calculer la surface spécifique d'un solide microporeux à l'aide de l'équation BET [20].

## I.9. Applications des zéolithes

Les zéolithes connaissent aujourd'hui un succès fulgurant en industrie de raffinage et de pétrochimie et dans diverses applications : échange ionique, adsorption, séparation, etc. [21].

### I.9.1. Adsorption

Les zéolithes possèdent un large volume poreux, des pores aux dimensions calibrées et une hydrophobie ajustable. Ces propriétés leur confèrent de nombreuses utilisations en adsorption, notamment pour la déshydratation et la purification. Historiquement, la première utilisation fut en tant que tamis moléculaire, afin de préserver les solvants organiques et les gaz de l'humidité. Aujourd'hui les zéolithes à caractère hydrophile, telles que les zéolithes NaX (FAU) et KA (LTA), sont également utilisées afin d'éliminer les traces d'humidité au sein des vitres à double vitrage, de sulfure d'hydrogène à la sortie des cheminées d'usine ou de produits soufrés présents dans certaines fractions pétrolières [22].

---

## I.9.2. Echange ionique

La substitution d'un ion  $\text{Si}^{4+}$  par un ion  $\text{Al}^{3+}$  dans la charpente d'une zéolithe crée une charge négative qui doit être compensée par un cation (cation alcalin, alcalino-terreux, ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), ammonium quaternaire). Ce phénomène est à l'origine des propriétés d'échange d'ions d'une zéolithe. Le nombre d'ions échangeables détermine la capacité d'échange : plus la zéolithe est riche en aluminium, plus la capacité d'échange en cations est grande. Il en résulte que les zéolithes trouvent beaucoup d'applications dans la protection de l'environnement [23].

## I.9.3. Séparation

La séparation est l'une des technologies les plus anciennes et les plus importantes que les êtres humains maîtrisent. Dans divers domaines tels que la pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières [24].

### I.9.3.1 Séparation oléfines/paraffines

La purification des  $\alpha$ -oléfines, bien que difficile, est une étape obligatoire pour leur utilisation dans l'industrie chimique.

La séparation par adsorption utilisant des zéolites étant l'une des alternatives les plus prometteuses pour la séparation oléfines/paraffines en termes d'efficacité énergétique, une combinaison d'expériences et simulations moléculaires est utilisée pour étudier l'effet qu'exercent la topologie et la composition chimique de la zéolite et sur la purification des oléfines. Selon la littérature, une étude réalisée a montré que les

---

aluminosilicates avec cations calcium sont les meilleurs candidats pour séparer les oléfines des paraffines, en raison de l'interaction plus forte de la double liaison des oléfines avec ces cations divalents [25].

### I.9.3.2 Séparation des isomères de paraffines

L'isomérisation des alcanes connaît un nouvel intérêt, depuis que la législation a prévu, par souci de protection de l'environnement, la suppression des alkyls de plomb dans les essences à l'horizon 1992. Cette réaction catalytique permet, en partant de n-paraffines de faible indice d'octane, issues du reformage catalytique ou de la distillation directe, d'obtenir des iso-paraffines présentant un indice d'octane beaucoup plus élevé. Elle est thermodynamiquement favorisée à basse température et nécessite par conséquent l'utilisation de catalyseurs développant une acidité importante. Deux types de catalyseurs sont actuellement utilisés industriellement : les catalyseurs à base de Pt sur alumine chlorée et les catalyseurs zéolithiques à base de Pt sur Modernité. Ces derniers sont considérés comme étant la nouvelle génération de catalyseurs. Ils présentent l'avantage d'être faciles à mettre en œuvre et d'être beaucoup moins sensibles à la présence de poisons tels que soufre et eau dans la charge. Cependant ils conduisent à un gain d'octane considérablement plus faible que celui obtenu avec les catalyseurs Pt sur alumine chlorée. Cette étude bibliographique fait le point sur les différents mécanismes invoqués suivant le type de catalyseurs, les données cinétiques obtenues dans la littérature, et les différents procédés mis en œuvre. Elle permet en particulier de mettre en évidence les contributions respectives des fonctions acides et métalliques pour l'isomérisation des alcanes de C4 à C7. En effet, il apparaît que suivant le type de catalyseurs utilisés, le mécanisme de la

---

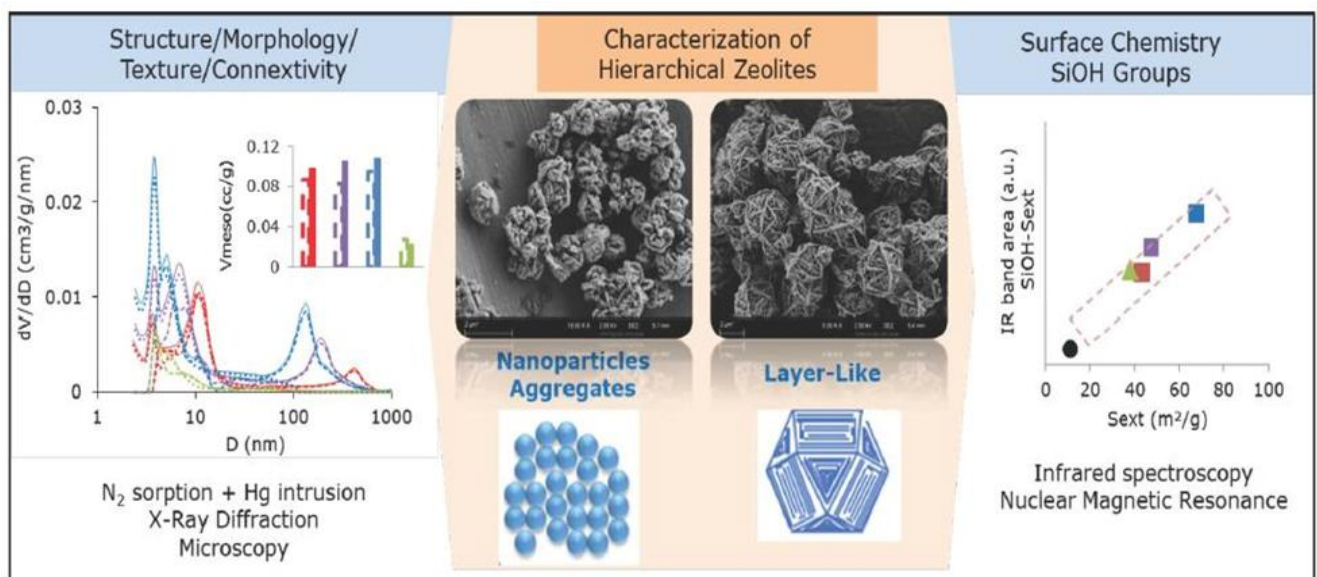
traction peut être bifonctionnel ou monofonctionnel acide. Dans certains cas, il pourrait même y avoir superposition des 2 mécanismes. L'étude de la longueur de la chaîne carbonée sur la réaction d'isomérisation ainsi que l'influence de la présence de composés cycliques, aromatiques ou non, ont également été envisagées. Il apparaît que la réactivité des alcanes augmente avec le nombre d'atomes de carbone et le degré de ramification de la molécule, et que la présence de composés aromatiques provoque une inhibition de la réaction d'isomérisation. Ce dernier point est très important pour l'industrie [26].

### I.9.3.3 Séparation des isomères du xylène

Les trois isomères du xylène sont chacun employés dans de nombreuses applications dont les marchés sont en croissance (polymères, plastifiants et résines). Il est donc essentiel d'améliorer l'efficacité des procédés de séparation de ces isomères, dont le plus couramment utilisé est l'adsorption en phase liquide sur des matériaux zéolithiques. Pour la compétitivité du procédé, l'optimisation de ces matériaux doit se conduire en conservant un équilibre subtil entre leur capacité d'adsorption, leur sélectivité vis-à-vis des différents isomères et l'accessibilité de ces derniers aux régions sélectives.

Ces propriétés sont directement liées à la texture et à la topologie du support zéolithique, constitué de cristallites agglomérés. Le recours à des zéolithes disposant d'un réseau de pores auxiliaire permet d'améliorer l'accessibilité de la phase liquide aux régions sélectives situées dans la microporosité.

Cependant, lors de la synthèse de ces supports, l'introduction du réseau poreux secondaire doit être réalisée en minimisant son impact sur les régions sélectives du fait d'une modification de la surface d'accès à la microporosité. Pour ce faire, un panel de méthodes de caractérisation a été utilisé pour relier le comportement absorbant des différents isomères aux propriétés texturales et de surface (Figure I.6) des zéolithes. Cette caractérisation exhaustive permet de rationaliser l'impact du réseau de pores secondaire et ouvre la porte à une optimisation du procédé de synthèse des zéolithes dites «Hiérarchiques» pour la séparation des xylènes [27].



**Figure I.6.** Caractérisation morphologique, texturale et de surface de différentes zéolithes à porosité hiérarchisée utilisées pour la séparation des xylènes [27].

### I.9.3.4 Séparation de Air (Oxygène et Azote)

Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation  $O_2/N_2$  revêt une grande importance. Le  $N_2$  avec une paire d'électrons libres a un moment quadripolaire plus grand que l' $O_2$ , induisant une interaction plus forte avec les cations dans les zéolites/membranes zéolithiques et un  $O_2$  enrichi dans les gaz de sortie. Les chercheurs ont mené de nombreuses recherches sur la séparation  $O_2/N_2$  basées sur l'interaction entre  $N_2$  et les cations zéolithiques. De plus, le rapport Si/Al est également un facteur important affectant l'adsorption et la séparation de l' $O_2/N_2$ . En raison du faible rapport Si/Al des zéolites de type A et X avec un grand nombre de sites d'échange d'ions, la recherche sur la séparation  $O_2/N_2$  se concentre principalement sur les zéolites/membranes zéolithiques de type A et X [28].



# **Chapitre II : Matériels et méthodes**

## II. Matériels et méthodes

### II.1. Réactifs et produits chimiques

Le tableau suivant (Tableau II.1) ressemble la liste des produits chimiques utilisé dans la synthèse des zéolithes mésoporeuses de type A et FAU-Y.

**Tableau II.1.** Liste des réactifs et produits chimiques.

Réactifs	Formule	Pureté (%)	Fabriquant
Chlorure d'aluminium hexa-hydraté	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	Biochem Chemopharma
Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	98%	Biochem Chemo Pharma
Silice fumée anhydre	$\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	Coopération Pharmaceutique Française
iso-Octane (2,2,4-Trimethylpentane)	$i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	99,5%	Fisher Chemical
n-Heptane	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	99,9 %	VWR Chemical
Xylènes (mélange)	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	99,8%	Sigma-Aldrich
Nitrate de Baryum	$\text{BaN}_2\text{O}_6$	99,5%	Biochem Chemopharma
Nitrate de Gallium (III) hydrate	$\text{GaN}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	Sigma-Aldrich

### II.2. Appareillage

#### II.2.1. Appareil centrifugeuse

La centrifugeuse est un appareil qui utilise la force centrifuge pour séparer divers composants d'un fluide. Ceci réalisé en par le biais de

grande vitesse dans un récipient séparant ainsi les fluides et les solides de différentes densités. La centrifugeuse utilisée est de marque OHAUS (Figure II.1).



**Figure II.1.** Photo de la centrifugeuse utilisée au laboratoire.

Les conditions adoptées pour cette démarche sont les suivantes :

- Vitesse de rotation : 5000 tr/min (RPM).
- Temps de séparation : 2 min.
- Accélération/décélération : 5 m/s.

### II.2.2. Étuve de séchage

Une étuve de laboratoire est un appareil de chauffage (séchage) fonctionnant le plus souvent à la pression atmosphérique (parfois sous vide ou sous gaz neutre) et permettant d'effectuer divers traitements thermiques à température régulée. Les laboratoires d'analyse ou de

recherche en sont souvent pourvus. La marque de cet appareil utilisée pour le séchage de la zéolithe synthétisé est Memmert (Figure II.2).



**Figure II.2.** Photo de l'étuve de séchage utilisée au laboratoire.

### II.2.3. Four à moufle (Four de calcination)

Les fours de calcination sont des appareils extrêmement répandus en laboratoire. Ils sont indispensables pour toute application d'incinération ou de calcination. Le four utilisé pour la calcination de la zéolithe synthétisée est de marque Protherm FURNACES (Figure II.3).



**Figure II.3.** Photo du four à moufle pour calcination utilisée au laboratoire.

### II.2.4. Autoclave

La cuve de l'autoclave fonctionne comme une cocotte-minute. L'autoclave utilisé pour la cristallisation de la zéolithe synthétisée est de marque Pb International (Figure II.4).



**Figure II.4.** Photo de l'autoclave utilisée au laboratoire.

### II.2.5 Pro-pipette

Les pro-pipettes permettent de prélever et de transférer des volumes faibles de liquide avec une grande précision. Il existe de nombreux modèles de pipettes différents ainsi qu'une grande variété de pointes. Le choix des pointes dépend principalement du type d'expérience effectué ; pour nos expériences on a utilisé pro-pipette avec une pipette de 1 ml et 5 ml (Figure II.5).



**Figure II.5.** Photo de la pro-pipette utilisée au laboratoire.

### II.2.6. Chromatographie en phase gazeuse CPG

La chromatographie en phase gazeuse CPG (Gas Chromatography, GC, en anglais) est une technique de séparation d'un mélange composé de molécules volatiles.

Grâce à cette technique, l'échantillon est chauffé à haute température afin d'être vaporisé. Ainsi, la forme gazeuse de la molécule volatile est injectée dans la colonne chromatographique. En fonction de leur affinité avec la phase stationnaire, les composés sont plus ou moins retenus et ont des temps de rétention différents dans la colonne.



**Figure II.6.** Photo d'appareil chromatographe CPG utilisé.

## II.3. Protocol expérimental de synthèse des zéolithes au laboratoire

### II.3.1 Protocol de synthèse de la zéolithe mésoporeuse Na-A

La synthèse de la zéolite A, la plus courante et la plus ancienne des zéolites synthétiques, s'effectue par mélange d'une solution de silicate de sodium et d'aluminate de sodium. L'aluminate de sodium est usuellement synthétisé en dissolvant de l'alumine hydratée dans de la soude à chaud. Au cours du mélange de l'aluminate et du silicate, il se forme un gel amorphe que l'on chauffe ensuite à la température désirée. On emploie en général un léger excès d'aluminate afin que les eaux mères de filtration ne contiennent plus de silice et soient surtout constituées de soude et d'alumine : elles peuvent alors être recyclées à la fabrication de la solution d'aluminate. Une température inférieure à 100°C est suffisante pour permettre une réaction en l'espace de quelques heures [29].

Les zéolithes mésoporeuses ou hiérarchiques actuellement, ces matériaux ont connu une large application due à leurs caractéristiques considérées autant que matériaux microporeux (taille de pore distincte, forte acidité, stabilité hydrothermale élevée et sélectivité catalytique) et matériaux mésoporeux [25].

#### **Etapas de synthèse:**

##### **Solution I :**

0,723 g Hydroxyde de sodium NaOH + 80 ml d'eau pour dissolution diviser en deux.

##### **Solution II :**

5,28 g Silice SiO<sub>2</sub> +3.74 NaoH.

**Solution III :**

9,15 g chlorure d'aluminium hexahydraté ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) avec une petite quantité d'eau (en vrac) jusqu'à dissolution + 4,55g NaOH + Filtration et lavage.

L'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenu est mélangé avec l'autre moitié de la première solution + 1,52 g Hydroxyde de sodium NaOH.

**Solution IV :**

Solution II + Solution III : mélange rapide.

On laisse le mélange murir pendant 24 heures, puis on ajoute graduellement 3,96 g de silice poudre ( $\text{SiO}_2$ ) avec mélange intensif. Après, on laisse la solution encore une fois murir pendant 24 heures.

- Enfin mettre la solution dans un autoclave à  $T = 99^\circ\text{C}$  pour cristallisation pendant une durée de 3 à 4 heures + lavage jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 9.
- Calcination à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 heures.

Le produit récupéré est obtenu sous forme de poudre blanche. Ce travail a permis d'obtenir une quantité de zéolithe synthétique estimée à  $m = 8,64 \text{ g}$

**II.3.2. Protocol de synthèse de la zéolithe mésoporeuse-FAU-Y****Solution I (Seed gel) :**

1,41 g de la silice + 1 g de NAOH dans 10 ml d'eau jusqu'à dissolution.

**Solution II (Feed stock) :**

26,32 de la silice + 17 g de NaOH dans 50 ml d'eau jusqu'à dissolution.

**Solution III : (Seed gel)**

1,15 g Chlorure d'aluminium hexahydraté ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) + 0,56 g Hydroxyde de sodium (NaOH)] + une petite quantité d'eau (en vrac) jusqu'à dissolution + filtration par la centrifugeuse pour le lavage.

On obtient l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ; puis on ajoute 1,57 g hydroxyde de sodium NaOH à ce produit obtenu + 7 ml d'eau pour la dissolution.

**Solution IV : (Feed stock) :**

21,2 g Chlorure d'aluminium hexahydraté ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) + 10,54 g Hydroxyde de sodium NaOH)] avec une petite quantité d'eau (en vrac) jusqu'à dissolution + filtration et lavage.

L'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenu est mélangé avec 17,51 g hydroxyde de Sodium NaOH et 100 ml d'eau de dissolution.

**Pour a solution Seed gel :**

Solution V = [Solution I + Solution III], agiter pendant 10 min et laisser murir pendant une journée.

**Pour la solution Feed stock :**

Solution VI : [Solution II + Solution IV].

**Pour la solution de Gel total :**

Ajouter doucement goutte à goutte Solution V à Solution VI avec agitation rapide jusqu'à 20 min. On laisse la solution finale murir pendant 24 heures

À la suite, on ajoute progressivement (en petites portions) 20,8g de  $\text{SiO}_2$  silice avec agitation vigoureuse de solution.

Enfin mettre la solution dans un autoclave à  $T = 99^\circ\text{C}$  pour cristallisation pendant une durée de 7 heures.

Ensuite, on procède au lavage jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 9, puis on sèche et on calcine les cristaux à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 heures.

Le produit récupéré est obtenu sous forme de poudre blanche. Ce travail a permis d'obtenir une quantité de zéolithe synthétique estimée à  $m = 24,64\text{g}$

## II.4. Échange ionique

### (a) Echange de la zéolithe méso-NaA avec les ions de Baryum :

On dissout 2,5 g de sel de baryum  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  dans 25 ml d'eau distillée, puis on met cette solution en contact avec 5 g de la zéolithe méso-NaA. Et on garde le mélange sous agitation pendant une heure, à une température de  $50^\circ\text{C}$ .

### (b) Echange de la zéolithe méso-NaY avec les ions de Baryum :

On dissout 4,5 g de sel de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  dans 45 ml d'eau, puis on met cette solution en contact avec 7 g de la zéolithe méso-Na-Y. Et on garde le mélange sous agitation pendant une heure, à une température de  $50^\circ\text{C}$ .

### (c) Echange de la zéolithe méso-NaA avec les ions de Galium :

On dissout 1,5 g de sel de  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  dans 15 ml d'eau, puis on met cette solution en contact avec 3 g de la zéolithe méso-Na-Y. Et on garde le mélange sous agitation pendant une heure, à une température de  $50^\circ\text{C}$ .

**(d) Echange de la zéolithe méso-NaY avec les ions de Galium:**

On dissout 3 g de sel de  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  dans 30 ml d'eau, puis on met cette solution en contact avec 6 g de la zéolithe méso-Na-Y. Et on garde le mélange sous agitation pendant une heure, à une température de  $50^\circ\text{C}$ .

Ensuite, on procède au lavage jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 9, puis on sèche et on calcine les cristaux à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 heures.

**II.5. Étude de la séparation par adsorption des mélanges d'hydrocarbures**

On va étudier la séparation de mélange hydrocarbure sur les différentes variantes des zéolithes sodiques et échangées (méso-Na-A, méso-Na-Y méso-Baryum-A, méso-Galium-A, méso-Baryum-Y et méso-Galium-Y) : 6 variantes. On a étudié la séparation en deux systèmes différents ; recteur agité (Batch) et réacteur tubulaire.

**II.5.1. Étude de la séparation par adsorption dans un réacteur agité (Batch)**

Afin d'étudier la séparation sur ces zéolithes on prépare une solution initiale (charge initiale) contenant :

- 10 ml d'iso-octane (i-C8) + 0.5 ml normal heptane (n-C7) + 0.5 ml xylènes

Dans un bêcher (réacteur) on met en contact et sans agitation 0,2 g d'une zéolithe (6 variantes) avec 1 ml du mélange à séparer. Le

processus dure 24 h pour garantir l'équilibre d'adsorption. On répète cette manipulation pour les 6 variantes de zéolithes. Enfin, on filtre et on récupère la solution pour analyse CPG.

### **II.5.2. Étude de la séparation par adsorption dans un réacteur tubulaire**

Afin d'étudier la séparation sur un réacteur tubulaire (lit fixe) on utilise la même charge initiale que précédemment. Dans cette section, on se limite seulement sur les variantes de la zéolithe de type Y.

Pour réaliser cette expérience on utilise des pipettes pasteur comme étant un réacteur tubulaire. On remplit chaque pipette avec une quantité fixe de zéolithe de masse égale à  $m_z = 0,75$  g. Puis on règle un débit fixe de passage de la charge à travers le lit, et qui est égale à 6 ml/h. Par la suite on récupère des fractions pour les laps de temps suivants : 1,5 min, 3,0 min, 4,5 min, 6min et 7,5 min, respectivement. Enfin, chaque fraction est envoyée pour analyse CPG.

En parallèle, la même expérience a été réalisée en utilisant les variantes de le zéolithe mésoporeuse de type A. la différence réside dans la masse de zéolithe ( $m_z = 0,57$  g) et dans la composition de la charge initiale.



# **Chapitre III : Résultats et discussion**

### III. Résultats et discussion

L'objectif de cette étude est d'étudier l'influence de plusieurs ions de compensation des zéolithes sur la séparation des paraffines (n-heptane et iso-octane) et des aromatiques (les isomères de xylènes m-, o-, p-X et EB). Pour réaliser ce travail quatre variantes de zéolithes mésoporeuses ont été utilisées, pour deux types de zéolithes : la méso-LTA et la méso-FAU-Y. Deux ions métalliques ont été adoptés, à savoir Baryum (Ba) et le Galium (Ga).

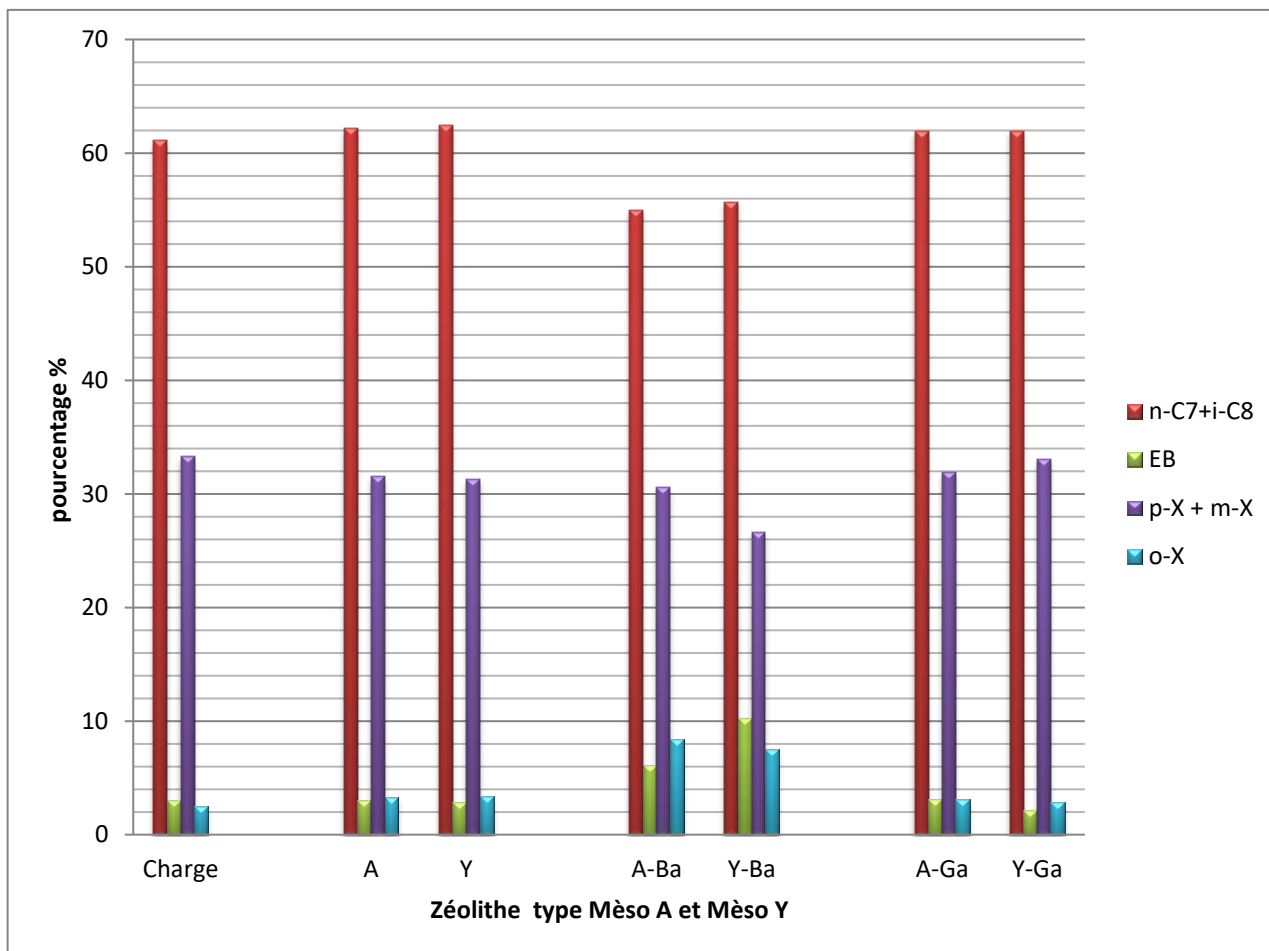
#### III.1. Étude de la séparation des mélanges d'hydrocarbures par adsorption dans un réacteur agité (Batch)

En premier lieu, on commence par étudier la séparation des mélanges d'hydrocarbures sur deux types de zéolithes sodiques mésoporeuses méso-A, et méso-Y. Puis, on étudie l'influence de deux ions de compensation à savoir le Ba et le Ga sur le process de séparation.

Les résultats d'analyse CPG nous ont permis de construire le diagramme représenté dans la figure suivante (Figure III.1).

D'après les résultats obtenus on remarque que pour les deux variantes de la zéolithe Ba-A et Ba-Y l'élément de compensation Ba (après échange) permet la meilleure séparation des paraffines (c-à-d le Baryum améliore la l'absorption des paraffines), et ceci en comparaison avec A et Y sans échange (Na-A, Na-Y), et A et Y avec échange (Ga-A et Ga-Y). Pour le mélange des xylènes, on observe les meilleures séparations sont aussi obtenus sur les zéolithes échangées avec le Ba. Plus explicitement, l'o-X ainsi que l'EB sont moins adsorbés par rapport au (p-x + m-x). En plus, la

zéolithe Ba-Y offre la plus grande résistance a l'adsorption de et l'éthylbenzène (EB). En conclusion, l'utilisation des zéolithes mésoporeuses avec échange des éléments Na avec Ba permettent une meilleure séparation a la fois pour les paraffines n- et iso- et pour les xylènes.



**Figure III.1.** Représentation graphique des résultats de la séparation mélanges d'hydrocarbures par adsorption en utilisant un réacteur agité (Batch).

L'échange avec l'élément Ga semble avoir aucun effet en comparaison avec l'élément sans échange Na. Les deux isomères p-X(para-xylène et

méta-xylène) ne peuvent pas être séparés sur la colonne CPG utilisée (températures d'ébullitions et propriétés physiques semblables), donc on ne peut pas émettre des conclusions sur leur séparation sur les zéolithes étudiées. Aussi, le mélange n-/i-paraffines ne peuvent pas être séparé sur cette colonne (températures d'ébullitions et propriétés physiques semblables), dans ce cas il est connu que l'i-C8 ne s'adsorbe pas sur la zéolithe A suite au volume moléculaire largement supérieure au diamètre des pores de cette zéolithe.

### **III.2. Séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur les zéolithes dans un réacteur tubulaire (lit fixe)**

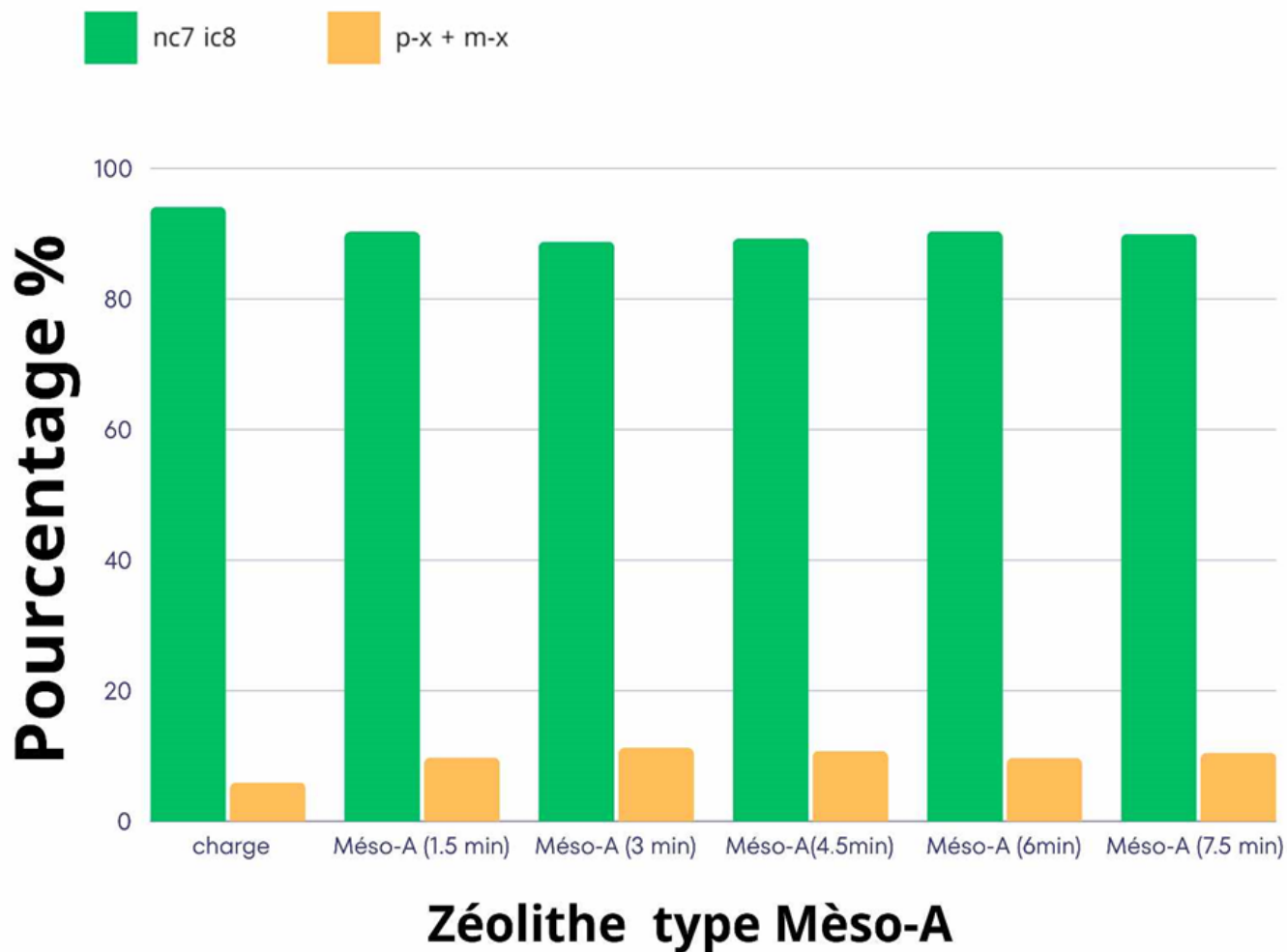
On passe maintenant à l'étude de la séparation d'un mélange de paraffines et d'aromatiques m- xylène (m-x) seulement sur la zéolithe mésoporeuse A, sans échange, puis après échange en utilisant deux ions compensation à savoir: Ba, Ga.

#### **III.2.1. Séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur zéolithes méso-NaA dans un réacteur tubulaire (lit fixe)**

Les résultats d'analyse CPG nous ont permis de construire le diagramme représenté dans la figure suivante (figure III.2).

D'Après les résultats obtenus on remarque la méso-Na-A permet d'obtenir une grande séparation par adsorption des paraffines par rapport aux aromatiques (méta xylène). De plus, cette la cinétique de cette séparation est très rapide et elle obtenu après seulement 3 min.

Enfin, on remarque avec l'avancement du temps, la séparation tend à se saturer.

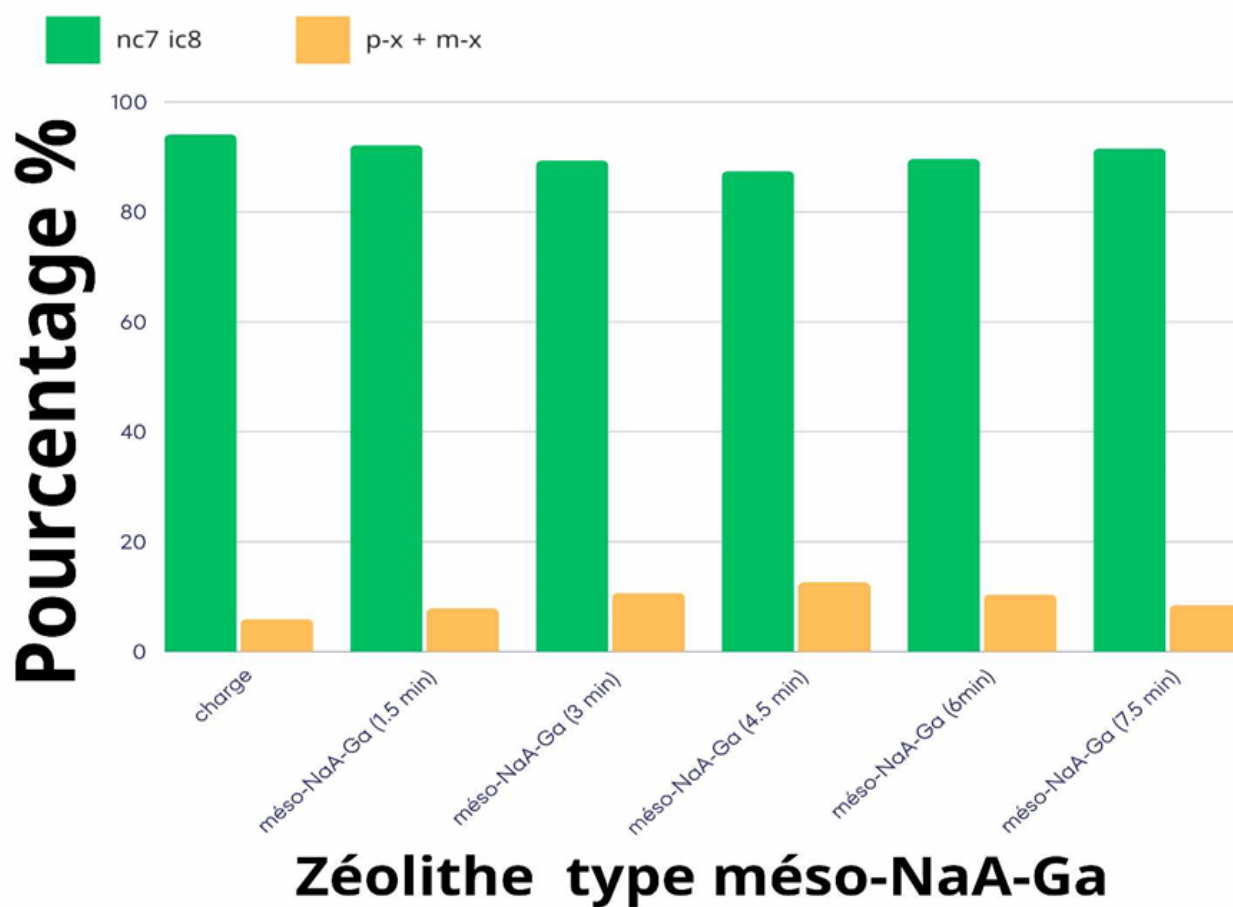


**Figure III.2.** Représentation graphique des résultats de la séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur zéolithes méso-NaA sur un réacteur a lit fixe.

### III.2.2. Séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur zéolithes méso-Ga-A dans un réacteur tubulaire

Dans cette expérience on a étudié aussi la séparation des paraffines et du méta-xylène (m-X) sur la zéolithe méso-Ga-A.

Les résultats d'analyse CPG nous ont permis de construire le diagramme représenté dans la figure suivante (Figure III.3).



**Figure III.3.** Représentation graphique des résultats de la séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur zéolithes méso-NaA-Ga en utilisant un réacteur tubulaire.

D'après les résultats obtenus on observe une faible en comparaison avec la zéolithe précédente Na-A. Cette faible séparation est aussi obtenue a un laps de temps de passage à travers le lit assez grand (4,5 min). Ce temps correspond à une adsorption maximale des paraffines et au même temps a une adsorption minimale du m-X.

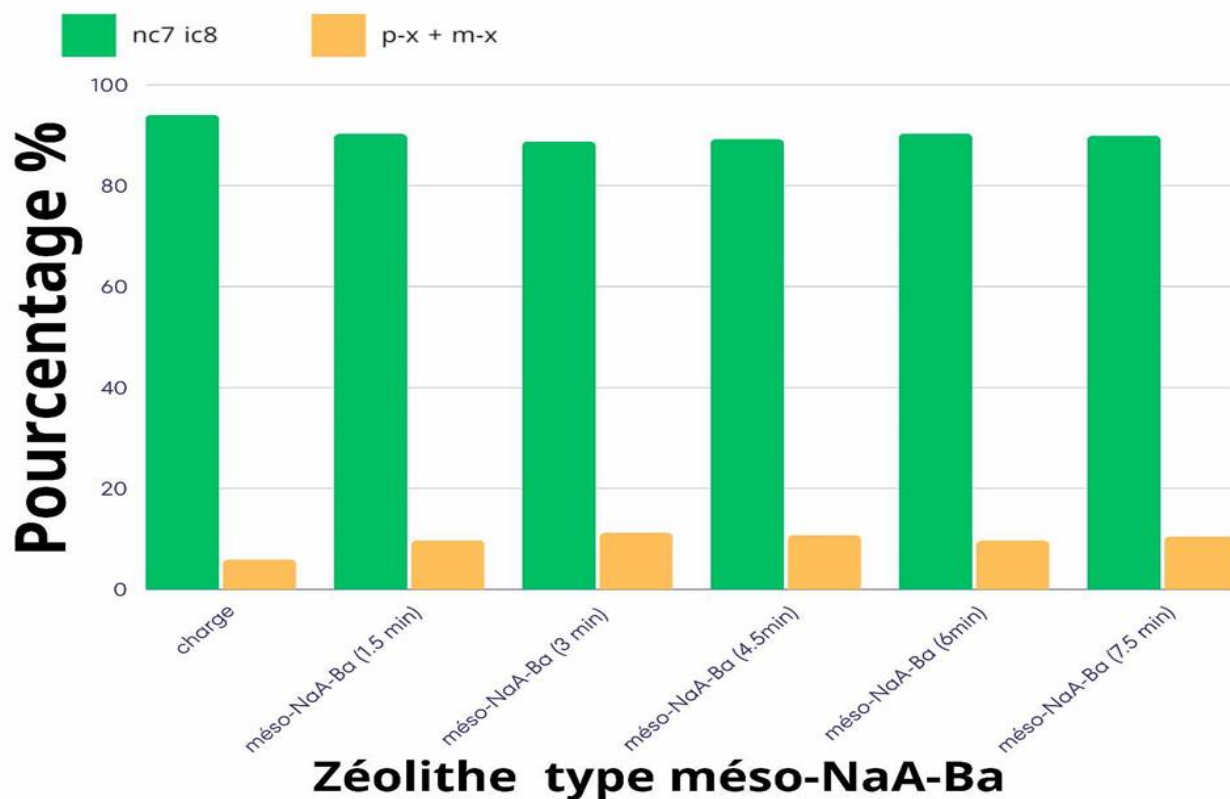
### III.2.3. Séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur zéolithes méso-Ba-A dans un réacteur tubulaire

Dans la troisième expérience on a étudié aussi la séparation des méta xylène et des paraffines mais cette fois-ci sur la zéolithe méso-Ba-A.

Les résultats d'analyse CPG nous ont permis de construire le diagramme représenté dans la figure suivante (Figure III.4).

En général l'allure et la qualité de la séparation sur Ba-A ressemble a celle obtenue avec la Ga-A. La quantité maximale des paraffines est adsorbée pour le temps (3 min), ce même temps correspond aussi à quantité minimale du méta-xylène adsorbée au même temps de passage.

En conclusion, on remarque dans la zéolithe non échangée méso-NaA offre la meilleure potentiel et la meilleure cinétique de séparation du mélange paraffines/aromatiques par rapport à ceux échangées avec le Ga ou le Ba.



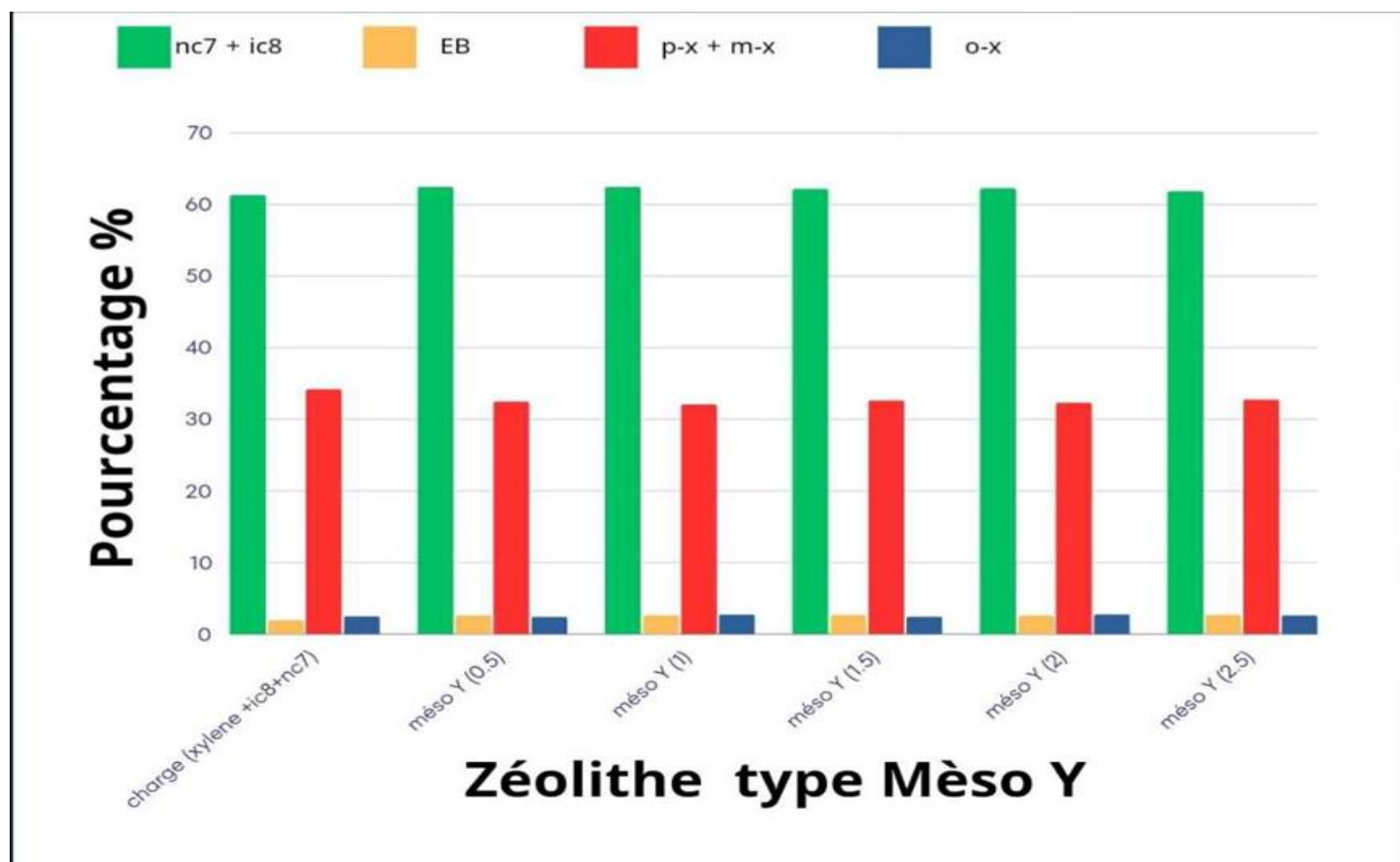
**Figure III.4.** Représentation graphique des résultats de la séparation des paraffines et des xylènes par adsorption sur zéolithes méso-NaA-Ba en utilisant un réacteur tubulaire

#### III.2.4. Étude de la séparation des mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur la zéolithe Na-Y dans un réacteur tubulaire

La dernière partie de ce mémoire est consacrée à l'étude la séparation des mélange d'hydrocarbures sur la zéolithe mésoporeuse Na-Y et en utilisant deux ions compensation Ba et Ga.

Les résultats d'analyse CPG nous ont permis de construire le diagramme représenté dans la figure suivante (Figure III.5).

Après les résultats obtenus on remarque que pratiquement il n'y a pas de différence notable entre la composition de la charge et ceux des fractions recueillies à différents laps de temps. Le para et le méta xylène sont absorbés, mais en très faible petite quantité et ceci au temps de 2 min.



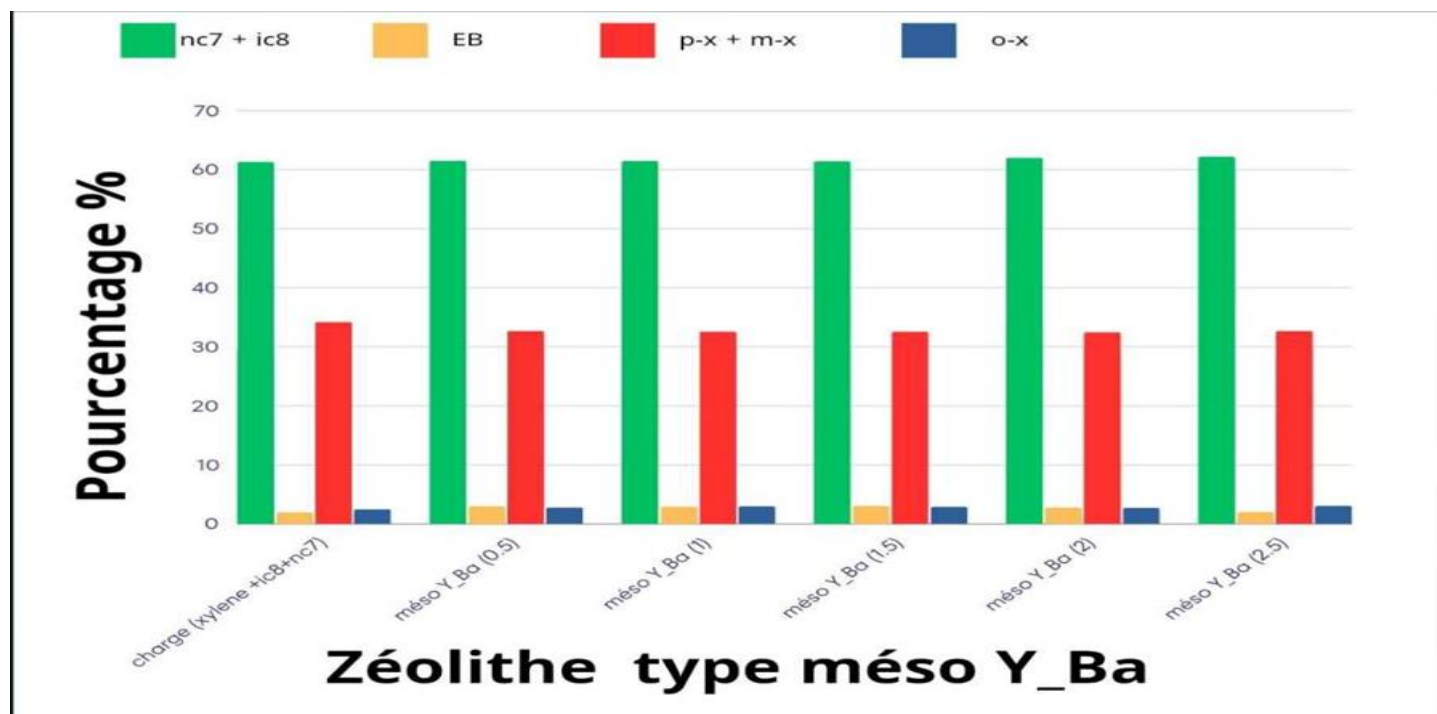
**Figure III.5.** Représentation graphique des résultats de la séparation mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Na-Y en utilisant un réacteur tubulaire.

### III.2.5. Séparation des mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-Y dans un réacteur tubulaire

Les résultats d'analyse CPG nous ont permis de construire le diagramme représenté dans la figure suivante (Figure III.6).

Semblablement aux résultats prétendants, on remarque pour la Ba-Y il n'y a pratiquement pas de différence notable entre la composition de la charge et ceux des fractions recueillies à différents laps de temps.

Entre autres, le méta et le para xylène s'absorbe mais en quantité négligeable au temps 2 min.



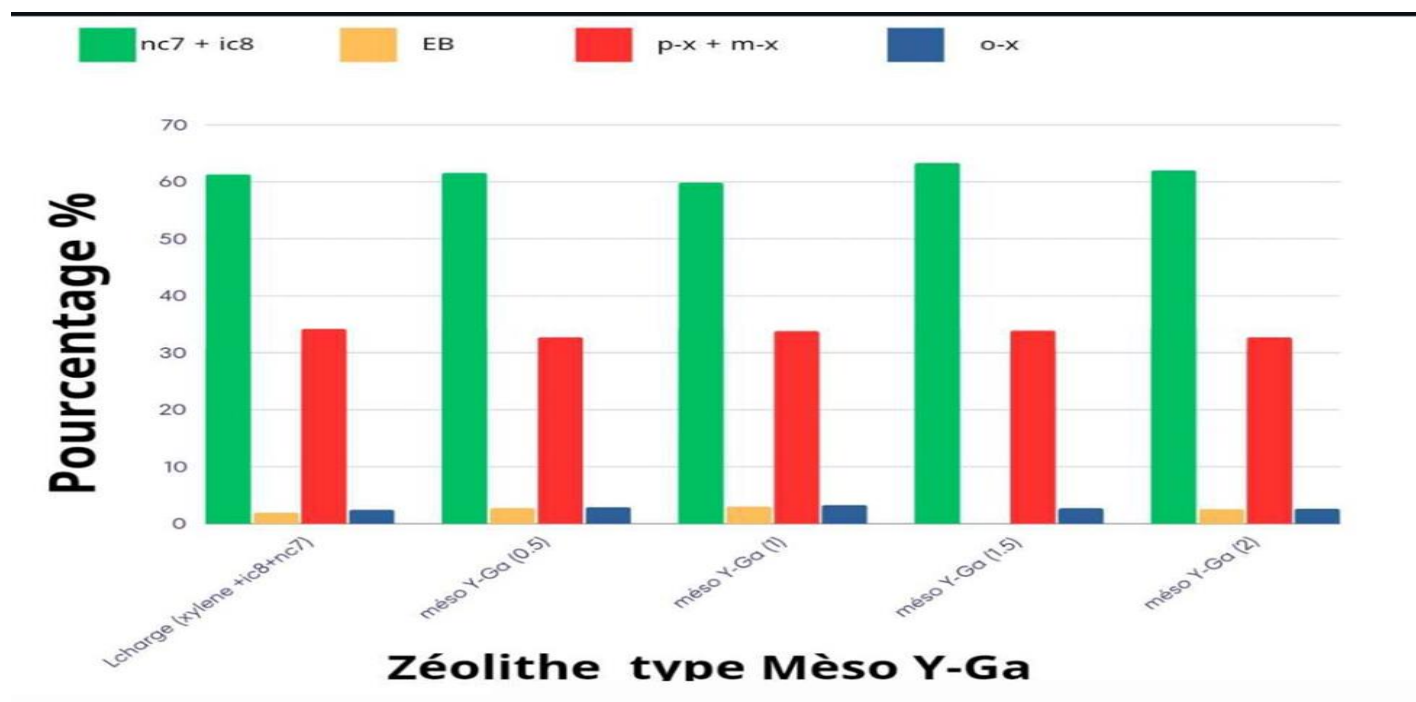
**Figure III.6.** Représentation graphique des résultats de la séparation mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-Y en utilisant un réacteur tubulaire.

### III.2.6. Séparation mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ga-Y dans un réacteur tubulaire

L'expérience menée s'adresse à l'étude la séparation de mélange d'hydrocarbures en utilisant la zéolithe Ga-Y.

Les résultats d'analyse CPG nous ont permis de construire le diagramme représenté dans la figure suivante (Figure III.7).

Après les résultats obtenus on remarque la plus grande adsorption des paraffines est enregistrée au temps de 1 min, mais elle reste très faible, Donc cette zéolithe ne permet pas de d'obtenir un pouvoir de séparation pour les hydrocarbures étudiées.



**Figure III.7.** Représentation graphique des résultats de la séparation mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ga-Y en utilisant un réacteur tubulaire.

En conclusion, contrairement à la zéolithe A, la zéolithe Y échangée (ou non), ne possède pas le potentiel pour le procédé de séparation des hydrocarbures. Donc, on recommande d'approfondir cette étude pour la cinétique et la modélisation de l'adsorption pour la méso-Na-A en particulier.



# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Les zéolithes sont des matériaux naturels ou de synthèse dont la charpente résulte de l'assemblage tridimensionnel d'unités tétraédriques formées par quatre atomes d'oxygène liés à un atome central (silicium, aluminium ...). L'assemblage ordonné de ces unités dans l'espace conduit à un système poreux caractérisé par une taille de pores qui varie de 4 à 10 Å environ. Ces tamis moléculaires permettent la séparation de molécules de différentes tailles. Ils permettent également de catalyser des réactions chimiques impliquant des molécules capables de pénétrer à l'intérieur des canaux. Les zéolithes sont ainsi utilisées pour l'adsorption et la décomposition de molécules odorantes ou polluantes (bâtiments d'élevage d'animaux, chambres frigorifiques, industrie...). En catalyse, les zéolithes ont d'importantes applications dans l'industrie pétrolière (augmentation de l'indice d'octane des essences ...) et en pétrochimie [30].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de plusieurs ions de compensation des zéolithes sur la séparation des paraffines et des aromatiques. Pour réaliser ce travail quatre variantes de zéolithes mésoporeuses (surface spécifique très grande, et résistance à la diffusion moindre) ont été utilisées, pour la LTA et la FAU-Y modifiées. Deux ions métalliques ont été adoptés, à savoir Baryum (Ba) et le Galium (Ga). L'étude comprend la séparation de deux types de mélanges: paraffinique et aromatique. Le mélange paraffinique est constitué de n-/i-paraffines (n-heptane et iso-octane), alors que le mélange aromatique comprend les

## Conclusion générale

---

isomères de xylènes m-,o-,p-X (méta – ortho-para- xylène) et éthylbenzène  
EB

Les principaux résultats obtenus sont récapitulés comme suit : les ions du Baryum Ba ont permis la meilleure séparation des paraffines par adsorption, en plus elle pour la zéolithe Ba-A (méso-Ba-A). plus encore l'échange avec les ions Ba ont permis une meilleure cinétique. Ces résultats sont confirmés pour le réacteur agite et le réacteur a lit fixe,

Pour la zéolithe Y échangée ou non sur un réacteur tubulaire, il n'y a pratiquement pas de séparation. De plus, la sélectivité de la séparation sur la zéolithe Y peut être limitée en raison de sa structure cristalline, qui peut ne pas être suffisamment spécifique pour séparer efficacement les composants (grand diamètre de pores).

Enfin, on recommande d'étudier en profondeur la modélisation de l'adsorption sur la méso-Ba-A en tenant en compte les différents conditions opératoires (température, temps, pH, etc.), sur les deux types de réacteurs agitée et lit fixe. Ce travail peut être aussi extrapolée pour l'examen d'autre ions de compensations come le Sn, Ge, Co, Ni et autres.



# **Référence bibliographiques**

## Reference bibliographies

---

### Références bibliographiques

- [1]: M. Fathizadeh, M. Nikazar. Adsorption of Aromatic from Alkane/Aromatic Mixtures by NaY Zeolite. Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 42, No. 4, pp. 241–247, 2009.
- [2]: Michelangelo Polisi, Julien Grand, Rossella Arletti, Nicolas Barrier, Sarah Komaty, et al.. CO<sub>2</sub> Adsorption/Desorption in FAU Zeolite Nanocrystals: In Situ Synchrotron X-ray Powder Diffraction and in Situ FTIR Spectroscopic Study. Journal of Physical Chemistry C, 123 (4), pp.2361-2369,2019  
[ff10.1021/acs.jpcc.8b11811](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11811).
- [3]: Hammoudi Habib , étude des propriétés adoptives d'un zéolithe modifiée chimiquement , mémoire de Doctorale , université Abdelhamid ibn badis Mostaganem faculté des science et de la technologie,2012.
- [4]: Leila Roshanfekar Rad, Mansoor Anbia. Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review . Journal of Environmental Chemical Engineering , vol 9 (5) , 5 October 2021 , <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106088>.
- [5]: Eduardo Pérez-Botella , Susana Valencia , Fernando Rey . Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects., pp.17647-17695 , 19 October 2022 , <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140>.
- [6]: Belhouari Houria , Etudes des propriétés adsorptives et séparatives des matériaux minéraux synthétiques . mémoire de Magister L'Université des Sciences et Technologies de Mostaganem , Mars 2012.
- [7]: Eduardo Pérez-Botella , Susana Valencia , Fernando Rey . Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. 17647-17695 19octobre2022 . <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140>.
- [8]: Xianchun Wu acidity and catalytic activity of zeolite catalysts bound with silica and alumina - theses of doctorat of philosophy - texas A.M University (2003).
- [9]: . Roche PH (1995).Mémento roches et minéraux industriels. Zéolithes naturelles. Rapport BRGM R 38759,72P.

## Reference bibliographies

---

- [10]: Nicolas Brodu ; Thèse de doctorat. Etude d'un procédé d'ozonation avancée surzéolithe pour le traitement d'effluents organiques gazeux. Université de ToulouseFrance ;Vol 09, P 11-14 ;2012.
- [11]: B. Lebeau, généralités sur les matériaux poreux, intérêt, mise en œuvre et application. Laboratoire de matériaux à porosité contrôlée (LMPC) UMR-CNRS 7016,UHA-ENSCMu Mulhouse, 2008.
- [12]: Julbe, A., Drobek, M. (2016). Zeolite A Type. In: Drioli, E., Giorno, L. (eds) Encyclopedia of Membranes. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8\\_604](https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_604).
- [13]: MUZZI Lydia Armoud. Valorisation de résidus d'exploitation des argiles dans des applications industrielles et environnementales, Thèses de doctorat, institut national polytechnique de lorraine, 2007.
- [14]: Hongois, S., Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2011.
- [15]: Hicham Jabraoui. Étude théorique de l'adsorption sélective du phénol par des matériaux zéolithiques pour la purification des biocarburants. Chimie. Université de Lorraine, 2019. Français. ffNNT : 2019LORR0044ff.
- [16]: Eduardo Pérez-Botella , Susana Valencia , Fernando Rey . Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. 17647-17695 19October2022 , <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140>.
- [17]: Bel houari Houria , Etudes des propriétés adoptives et séparatives des matériaux minéraux synthétiques , mémoire de Magister, L'Université des Sciences et Technologies de Mostaganem , Mars 2012.
- [18]: Céline Pagis ,Synthèse et évaluation catalytique de cristaux creux de zéolithe Y.,. Université de Lyon, Français 2018,. NNT: 2018LYSE1156.
- [19]: Mme. MELDJEM Amel , Etude De Recyclage D'un Déchet Issus Du Complexe GL2Z pour élimination des ions ammoniums , mémoire de Magister, université des sciences et de technologie d'Oran- Mohamed boudiaf,2014.
- [20]: ZADAM Besma, Synthèse de catalyseurs de type ruthénium (Ru) et iridium (Ir) supportés sur les matériaux nanostructurés. Application dans la

## Reference bibliographies

---

réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en phase liquide, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2020/2021.

[21]: M<sup>me</sup> BENREDOUANE Anissa Dalila , Etude de l'activité pouzzolanique de la zéolithe X synthétisée à partir d'aluminosilicates naturels . Mémoire pour l'obtention du diplôme de MAGISTER UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN – MOHAMED BOUDIAF , JANVIER 2012.

[22]: Jérémy Dhainaut. Vers l'identification d'inhibiteurs de croissance pour la synthèse de cristaux de zéolithes de taille nanométrique. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2012. Français. fNNT : 2012MULH8452ff.

[23]: Ali DARWICHE ; Membranes zéolithiques de type MFI pour l'extraction et la séparation de l'hydrogène . THÈSE Présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de HAUTE-ALSACE École Doctorale de Sciences Dures de Mulhouse ; juin 2010.

[24]: Bin Yue ; Shanshan Liu ; Yuchao Chai ; Guangjun Wu ; Naijia Guan Landong Li . Zeolites for separation: Fundamental and application .Journal of Energy Chemistry ; vol 71 Elsevier ; 288-303 ; <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.03.035>.

[25]: A. Luna-Triguero, A. Slawek, R. Sánchez-De-Armas, J.J. Gutiérrez-Sevillano, C.O. Ania, et al.. π Complexation for olefin/paraffin separation using aluminosilicates. Chemical Engineering Journal, pp.122482,2020. 10.1016/j.cej.2019.122482 hal-02351368.

[26]: Belloum, C. Travers et J. P. Bournonville, Isomérisation des paraffines de C4 à C7 sur catalyseurs zéolithiques, Oil & Gas Science and Technologie – Rev. IFP Vol. 46 (1991), No.1, pp. 89-107.

[27]: Medeiros-Costa et B. Coasne, POUR LA SÉPARATION DES XYLÈNES, LA HIÉRARCHIE A DU BON, C. Laroche, J. Pérez-Pellitero, Soumis à Microporeuse & Mésoporeuse Materials.

[28]: Dr. Kai Qi ; Lili Gao ; Dr. Xuelian Li ; feng he . Research Progress in Gas Separation and Purification Based on Zeolitic Materials . This article belongs to the Special Issue Zeolites as Catalysts: Applications in Chemical Engineering, Energy Sources and Environmental Protection ; vol 13 (5) ; 8 May 2023 ; <https://doi.org/10.3390/catal13050855>.

## Reference bibliographies

---

[29]:Dominique PLEF, procédé de synthèse zéolithes ,J6675vl ,10 septembre 2003.

[30]: La recherches du laboratoire de matériaux minéraux (CNRS-ENSCM-UHA),la zéolithe IM -12, une pierre précieuse pour la pétrochimie , 14 ma 2004.

## **ANNEX :**

**CPG** : Chromatographie en phase gazeuse

## عنوان المذكرة :

فصل خليط من البارافينات و الاكسيلان على زيوليتات متوسطة المسام من النوع A و Y متبادلة مع ايونات Ba و Ga

المؤطر: قورين النذير

الاسم: فدوى

اللقب: قبسي

الاسم: سليمان

اللقب: عبد اللاوي

## ملخص :

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير العديد من الايونات التعويضية للزيوليت على فصل البارافينات و العطريات. لتنفيذ هذا العمل تم استخدام أربعة أنواع من الزيوليت المسامي (LTA و FAY). تم اعتماد نوعين من الايونات المعدنية وهي Ba و Ga. تتضمن الدراسة فصل نوعين من الخلائط البارافيني و العطري. يتكون الخليط البارافيني n/i paraffines ( n/i heptane et iso octane ) بينما يشتمل الخليط العطري من ايزوميرات الاكسيلين (m-o-p-x) و الايثيل بنزين (EB). أظهرت النتائج الرئيسية أن التبادل الأيوني مع أيونات Ba يوفر أفضل فصل.

## كلمات مفتاحية :

الفصل , الزيوليتات , المسام المتوسط , المسام الدقيقة , تحضير و تصنيع , التبادل الايوني , ايونات  $Ba^{2+}$  ,  $Ga^{3+}$  , خليط n/i البارافينات , خليط لاكسيلان .

## Memory title :

Separation of mixture of paraffins and xylenes on mesoporous zeolites of type A and Y exchanged with Ba and Ga ions.

**Name:** Ghobsi

**First name:** Fadoua

**Directed by :** Nadhir Gourine

**Name:** Abdellaoui

**First name:** Slimane

## Abstract:

The objective of this work is to study the influence of several zeolite compensation ions on the separation of paraffins and aromatics. To carry out this work, four variants of mesoporous zeolites were used, for LTA and FAU-Y. Two metal ions were adopted, namely Barium (Ba) and Gallium (Ga). The study includes the separation of two types of mixtures: paraffinic and aromatic. The paraffinic mixture consists of n-/i-paraffins (n-heptane and iso-octane), while the aromatic mixture includes the xylene isomers m-,o-,p-X and EB. The main results showed that ion exchange with Ba ions provided best separation.

## Keywords:

Separation, zeolites, mesoporous, microporous, synthesis, ion exchange,  $Ba^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  ions, mixture n/i-paraffins, xylenes.

## Titre du mémoire :

Séparation d'un mélange de paraffines et de xylène sur des zéolithes mésoporeuse de type A et Y échangée avec des ions de Ba et Ga.

**Nom :** Chobsi

**Prénom :** Fadoua

**Encadreur :** Nadhir Gourine

**Nom :** Abdellaoui

**Prénom :** Slimane

## Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de plusieurs ions de compensation des zéolithes sur la séparation des paraffines et des aromatiques. Pour réaliser ce travail quatre variantes de zéolithes mésoporeuses ont été utilisées, pour la LTA et la FAU-Y. Deux ions métalliques ont été adoptés, à savoir Baryum (Ba) et le Galium (Ga). L'étude comprend la séparation de deux types de mélanges : paraffinique et aromatique. Le mélange paraffinique est constitué de n-/i-paraffines (n-heptane et iso-octane), alors que le mélange aromatique comprend les isomères de xylènes m-,o-,p-X et EB. Les principaux résultats ont montré que l'échange ionique avec les ions Ba permettent d'obtenir la meilleure séparation.

## Mots clés :

Séparation, zéolithes, mésoporeuse, microporeuse, synthèse, échange ionique, ions  $Ba^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ , mélange n/i-paraffines, xylènes.