



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



Université Amar Téliidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : **Bourezg Soumia**

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Industries Pétrochimiques

OPTION : Génie Pétrochimique

Thème

Séparation sélective des paraffines, iso-paraffines et hydrocarbures aromatiques sur la zéolithe type A échangées avec des ions baryum (Ba^{2+}) et potassium(K^+)

Jury de soutenance :

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

Promotion : JUIN 2025

REMERCIEMENTS

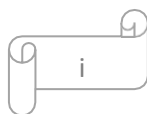
Avant tout, je rends Dieu Allah de m'avoir accordé la force et courage pour mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur Prof. **Gourine Nadhir** pour la confiance qu'il m'a accordée, pour son accompagnement, sa disponibilité, ainsi que pour ses conseils avisés qui ont été d'un grand soutien tout au long de la réalisation de ce mémoire.

J'adresse également mes sincères remerciements à **Monsieur Merigui Khaled**, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance, ainsi qu'à **Monsieur Mahdjoubi Hadj Aissa** pour avoir accepté d'y participer en tant qu'examineur

Je remercie aussi l'ensemble des enseignants de l'Université de Laghouat pour la qualité de l'enseignement qu'ils m'ont dispensé tout au long de mon parcours.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance à toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont soutenu, encouragé ou aidé dans la réalisation de 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 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'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi

A mes chères sœurs : Fatima, imane, khaoula, kaoutar et chaima

A tout ma famille (Bourezg)

A mon encadreur Dr. N.Gourine

Bourezg Soumia

Liste des Figures

Figure I. 1: Représentation de la Structure des zéolithes (Faujasite ou zéolithes X, Y; Zéolithe A (LTA) et zéolithe sodalite (SOD).) et leurs dimensions.	14
Figure I. 2: Exemple de Zéolithe naturelle.....	15
Figure I. 3: Exemple de zéolithe synthétique.....	16
Figure I. 4: Exemple de structure zéolithique : la topologie LTA.....	17
Figure I. 5 : Estimation de la consommation annuelle des zéolithes dans leurs principales applications.....	22
Figure II. 1: Photo de la centrifugeuse utilisée au laboratoire	25
Figure II. 2: Photo de l'étuve de séchage utilisée au laboratoire	26
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 de la Micropipette utilisée au laboratoire.	27
Figure II. 6: Photo d'un réfractomètre utilisé au laboratoire.....	28
Figure III. 1: Représentation graphique des résultats de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique du toluène dans le mélange binaire toluène/iso-octane.	35
Figure III. 2: Représentation graphique des résultats de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique du toluène dans le mélange binaire toluène/ heptane.	36
Figure III. 3: Représentation graphique des résultats de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique du cyclohexane dans le mélange binaire cyclohexane/ iso-octane.	37
Figure III. 4: Représentation graphique des résultats de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire du cyclohexane dans le mélange binaire cyclohexane/n-heptane.	38
Figure III. 5: Représentation graphique des résultats de la séparation de mélanges d'hydrocarbures purs par adsorption sur zéolithes Na-A, K-A et Ba-A.	39
Figure III. 6: Représentation graphique des résultats de la séparation de mélanges binaires d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-A(silice).	40
Figure III. 7: Représentation graphique des résultats de la séparation de mélanges binaires d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-A(silicate)	41

Liste des Tableaux

Tableau I. 1: Types de zéolithes de type LTA.....	18
Tableau I. 2: Caractéristiques structurales des zéolithes les plus utilisées.....	18
Tableau II. 1: Liste des réactifs et produits chimiques.	24
Tableau II. 2: Exemple illustratif : Mélange binaire toluène / iso-octane.	31
Tableau III. 1: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique des mélanges d'HC binaires.	34
Tableau III. 2: Adsorption des différentes classes typiques d'hydrocarbures purs sur les zéolithes.	38
Tableau III. 3: Résultats de la séparation de mélanges binaires d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-A(silice).....	39
Tableau III. 4: Résultats de la séparation de mélanges binaires d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-A(silice).....	40

Liste des Abréviations

TO4 :	Tétraèdres
FAU-X :	Faujasite de type X
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
DRX :	Diffraction des rayons X

Table de Matière

REMERCIEMENTS

DÉDICACES

Liste des Figures	3
Liste des Tableaux	4
Liste des Abréviations	4
Table de Matière	5

Introduction générale

Introduction générale.....	9
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Recherche bibliographique

I. Recherche bibliographique	13
I.1 Introduction.....	13
I.2 Définition des zéolithes.....	13
I.3 Structure des zéolithes.....	13
I.4 Différents types de zéolithes.....	14
I.4.1 Zéolithes naturelles	14
I.4.2 Zéolithes synthétiques	15
I.5 Structure des zéolithes de type A	16
I.5.1 Les différents types de zéolithe A.....	17
I.6 Classification des zéolithes.....	18
I.7 Méthode de synthèse des zéolithes.....	18
I.8 Caractérisation des zéolithes	19
I.8.1 Analyse par spectroscopie infrarouge	19
I.8.2 Microscopie électronique en transmission (MET).....	19
I.8.3 Diffraction des rayons X.....	19
I.8.4 Microscopie électronique à balayage.....	20
I.8.5 Surfacé spécifique (BET)	20
I.9 Applications des zéolithes.....	20
I.9.1 Adsorption.....	20
I.9.2 Echange ionique.....	20
I.9.3 La catalyse	21
I.9.4 Séparation	21

I.9.4.1 Séparation oléfines/paraffines	21
I.9.4.2 Séparation des isomères de paraffines	21
I.9.4.3 Séparation des composés aromatiques	22

Chapitre II : Matériels et méthodes

II. Matériels et méthodes	24
II.1 Réactifs et produits chimiques	24
II.2 Appareillage.....	25
II.2.1 Appareil centrifugeuse.....	25
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 Micropipette	27
II.2.6 Réfractomètre	27
II.3 Protocol expérimental de synthèse des zéolithes au laboratoire.....	28
II.3.1 Synthèse de la zéolithe Na-A par voie de silice	28
II.3.2 Synthèse de la zéolithe Na-A à partir des silicates de sodium	29
II.4 Échange ionique.....	30
II.5 Étude de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition molaire	30
II.5.1 Détermination des quantités maximales adsorbées des composés chimiques purs par les différents types de zéolithes	31
II.5.2 Étude de la séparation des mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur les différentes zéolithes échangées et leurs variantes	31

Chapitre III : Résultats et discussion

III. Résultats et discussion	34
III.1 Étude de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique des différents mélanges binaires des hydrocarbures.....	34
III.2 Adsorption des différentes classes typiques d'hydrocarbures purs sur la zéolithe Na-A et les zéolithes échangés K-A et Ba-A	38
III.3 Séparation des mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-A (Silice)	39
Les principales conclusions sont	40
III.4 La séparation des mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-A (silicate)	40

Conclusion générale

Conclusion générale..... 45

Références bibliographiques

Références bibliographiques 47

Résumé 49

Introduction générale

Introduction générale

Les hydrocarbures, notamment les alcanes et les composés aromatiques, constituent des éléments essentiels dans l'industrie pétrochimique moderne. Les alcanes, par leur stabilité chimique et leur disponibilité, sont largement employés dans diverses applications industrielles, notamment comme solvants, plastifiants, détergents biodégradables ou encore comme intermédiaires de synthèse. À l'inverse, les composés aromatiques, bien que chimiquement plus réactifs, sont également des matières premières précieuses utilisées comme points de départ pour la fabrication d'une large gamme de produits chimiques à haute valeur ajoutée, tant dans les domaines industriels que pharmaceutique.

Les zéolithes sont actuellement l'une des plus importantes classes de matériaux inorganiques en raison de leurs multiples applications non seulement en tant qu'échangeurs d'ions et tamis moléculaires, mais aussi en tant que catalyseurs. Leurs caractéristiques les rendent très intéressantes sur le plan industriel et expliquent la recherche active sur la synthèse et les propriétés des nouveaux matériaux zéolithiques [1].

Cependant, les mélanges d'hydrocarbures, qu'ils soient constitués de paraffines linéaires, d'iso-paraffines cycliques ou ramifiées, ou encore de composés aromatiques, ne peuvent souvent pas être utilisés tels quels, car ils nécessitent généralement une séparation préalable afin de répondre à des exigences spécifiques en matière de pureté, de performance ou de sécurité. Or, les similarités de propriétés physico-chimiques entre ces différentes classes de molécules rendent leur séparation difficile par les méthodes classiques telles que la distillation fractionnée ou l'extraction liquide-liquide, notamment lorsque les points d'ébullition sont proches, qu'il s'agit de composés thermosensibles ou de mélanges azéotropiques.

La plupart des propriétés particulières des zéolithes ont été valorisées directement comme applications telles que l'échange d'ions, l'adsorption, la séparation et la catalyse [2].

Dans ce contexte, les zéolithes de type A (structure LTA) se distinguent par leur architecture cristalline composée de cavités (ou cages α) reliées par des ouvertures définies, conférant des propriétés de tamis moléculaire particulièrement adaptées à la séparation sélective. L'échange partiel ou total de leurs cations sodiques (Na^+) par des cations tels que le baryum (Ba^{2+}) ou le potassium (K^+) permet d'influencer l'environnement électronique et stérique au sein des pores, ce qui peut modifier profondément les mécanismes d'adsorption. Le choix de ces ions n'est pas arbitraire : Ba^{2+} est connu pour accroître la polarisation des molécules adsorbées grâce à sa charge élevée et sa taille ionique importante, tandis que K^+ peut restreindre ou faciliter l'accès des molécules en agissant sur le diamètre effectif des fenêtres cristallines.

Le présent travail s'inscrit dans cette logique d'optimisation des performances des zéolithes modifiées pour la séparation sélective d'un mélange complexe composé de paraffines linéaires (n-heptane), iso-paraffines (iso-octane et cyclohexane) et d'une aromatique (toluène). L'objectif principal est d'évaluer l'efficacité des zéolithes de type A, synthétisées en laboratoire puis échangées avec les ions Ba^{2+} et K^+ , dans le cadre d'expériences d'adsorption statique en phase liquide. Une attention particulière est portée à la modification structurale induite par l'échange ionique et à son impact sur la sélectivité des matériaux vis-à-vis de chaque composé.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre présente quelques définitions générales sur les zéolithes, leur structure, leurs familles et leurs méthodes de synthèse. Il inclut également une revue

bibliographique approfondie consacrée aux zéolithes de type A, en mettant l'accent sur leurs caractéristiques structurales (structure LTA), leurs variantes, ainsi que leurs principales techniques de caractérisation (infrarouge, DRX, BET, MET, MEB). Ce chapitre aborde enfin les applications industrielles des zéolithes, en particulier dans les processus d'adsorption, d'échange ionique et de séparation des mélanges d'hydrocarbures, tels que les paraffines, iso-paraffines et composés aromatiques.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale. Il décrit les protocoles suivis pour la synthèse des zéolithes de type A à partir de différents précurseurs (silicates de sodium et silice) ; puis les étapes d'échange ionique avec les cations Ba^{2+} et K^+ . Ce chapitre précise également les méthodes utilisées pour l'évaluation des performances d'adsorption des zéolithes préparées.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux. Il met en évidence l'impact des ions d'échange (Ba^{2+} et K^+) sur les performances d'adsorption des zéolithes de type A. Une analyse comparative permet d'évaluer la capacité d'adsorption et la sélectivité de chaque matériau vis-à-vis des différents composés du mélange étudié.

Chapitre I :
Recherche bibliographique

I. Recherche bibliographique

I.1 Introduction

Le défi crucial du processus d'adsorption est de développer un adsorbant haute performance présentant une capacité d'adsorption élevée, une bonne sélectivité, une cinétique rapide ainsi qu'une réutilisabilité satisfaisante. Les adsorbants sont généralement classés en trois grandes catégories : organiques, inorganiques et composites.

Parmi les adsorbants inorganiques, les zéolithes attirent une attention particulière en raison de leur structure cristalline microporeuse, de leur stabilité thermique et chimique, ainsi que de leur faible coût de production. Bien qu'elles soient largement utilisées dans le traitement des eaux usées pour l'adsorption des ions métalliques, les zéolithes montrent également un fort potentiel dans le domaine de la séparation de mélanges d'hydrocarbures. Leur capacité à discriminer les molécules en fonction de leur taille, de leur forme et de leur polarité en fait des matériaux prometteurs pour la séparation sélective de paraffines, d'iso-paraffines et de composés aromatiques dans des systèmes complexes.

I.2 Définition des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux caractérisés par un réseau de canaux et de cages de diamètre inférieur à 10 Å [3]. Leur structure poreuse, de taille comparable à de nombreuses molécules organiques et inorganiques, leur confère des propriétés spécifiques en adsorption et catalyse, essentielles pour diverses applications industrielles [4]. Les zéolithes sont utilisées principalement dans trois domaines : la séparation et purification par adsorption, l'échange cationique, et la catalyse sélective, cette dernière étant la plus diversifiée [3]. La distribution des cations dans les cavités influence leurs propriétés physico-chimiques, notamment leur capacité de sorption sélective [5]. La modélisation des propriétés des zéolithes, notamment par simulation moléculaire, est cruciale pour comprendre et prédire leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés, facilitant ainsi le choix du matériau optimal pour des applications spécifiques [4].

I.3 Structure des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés parfaitement cristallisés, polymères cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) liés par leurs atomes d'oxygène pour former des sous-unités et finalement de larges réseaux constitués de blocs identiques (mailles élémentaires). Il en résulte une structure très aérée constituée d'un réseau très régulier de canaux et cages [6].

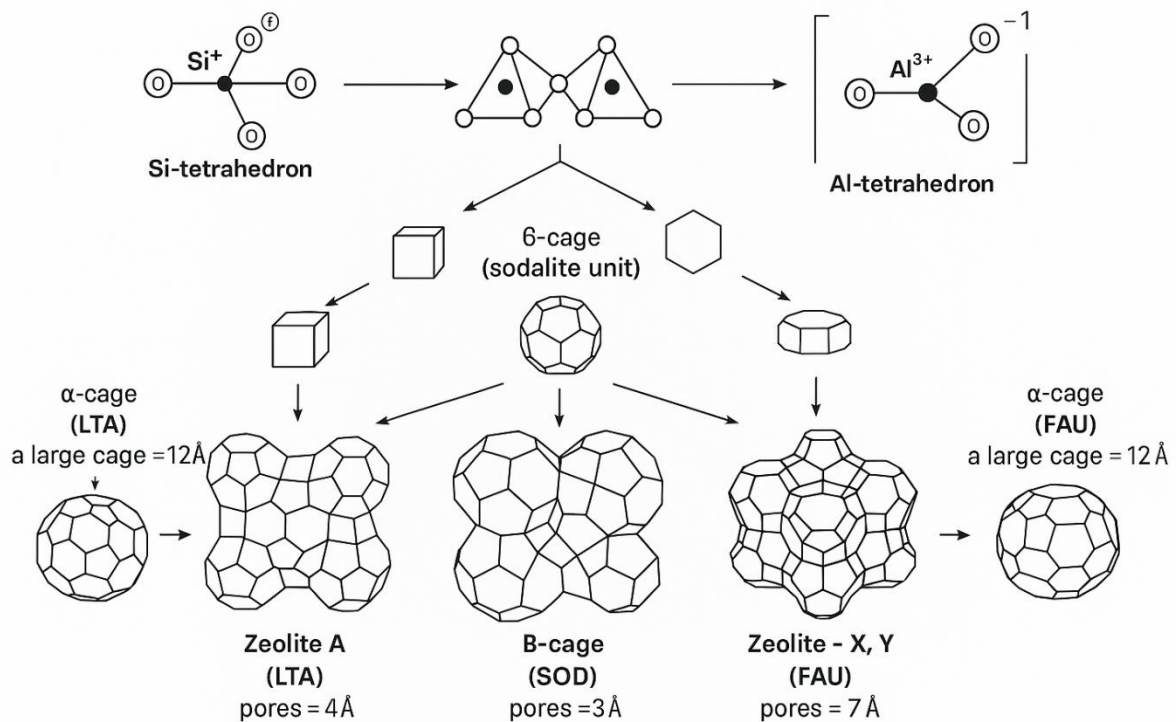


Figure I. 1: Représentation de la Structures des zéolithes (Faujasite ou zéolithes X, Y; Zéolithe A (LTA) et zéolithe sodalite (SOD).) et leurs dimensions [7].

I.4 Différents types de zéolithes

I.4.1 Zéolithes naturelles

Les zéolithes naturelles sont hydrothermales et d'origine principalement volcanique. Ils peuvent se produire par l'interaction entre les cendres et les roches volcaniques avec l'eau souterraine. Leur nature poreuse a été cristallisée et développée sur une longue période dans les roches ignées et métamorphiques, ainsi que dans des grains de plus petits diamètres accumulés dans les roches sédimentaires. ; elles ne sont donc pas absolument pures [8]. Les sédiments du fond des océans sont relativement énormes et riches en zéolithes, mais ces dépôts sont jusqu'à présent inaccessibles aux humains. Cependant, ces minéraux peuvent également constituer des composants importants des tufs ou de l'argile. Les zéolithes naturelles peuvent être trouvées sous forme de minéraux en quantités énormes.

Cependant, leur application industrielle est limitée en raison des exigences élevées en matière de pureté et d'uniformité de la taille des particules. Les principales zéolithes naturelles utilisées dans le domaine industriel sont : la clinoptilolite ; mordenite ; chabazite.



Figure I. 2: Exemple de Zéolithe naturelle.[10].

I.4.2 Zéolithes synthétiques

Les zéolites ont été reconnues comme des minéraux d'origine naturelle, mais actuellement, plus d'une centaine de types différents de structures de zéolites sont connus qui peuvent être obtenus par synthèse. Dans des conditions naturelles, des zéolites se sont formées à la suite de la réaction des cendres volcaniques avec les eaux des lacs de base. Ce processus a duré plusieurs milliers d'années. Dans des conditions de laboratoire, on peut tenter d'imiter les processus hydrothermaux en utilisant une température ou une pression élevée et en utilisant des

matières premières naturelles et ou des silicates synthétiques. La réaction de synthèse nécessite un équipement approprié, des substrats propres et de l'énergie.

En conséquence, le prix du produit peut être beaucoup plus élevé que le prix de la zéolithe naturelle [11].

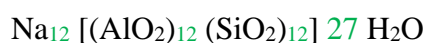


Figure I. 3: Exemple de zéolithe synthétique [12].

I.5 Structure des zéolithes de type A :

La zéolithe de type A est formée par un agencement de cages sodalites, mais les unités sodalites sont agencées par leurs faces carrées. C'est un agencement par doubles anneaux à quatre tétraèdres ce qui est différent de l'agencement compact de la sodalite, où les cages sodalites partagent leurs faces. Chaque cage sodalite (cuboctaèdre) est reliée à six autres par des prismes à base carrée. Une telle disposition conduit à une structure cubique où apparaissent deux types de cavités. Les grandes cavités formées ont un diamètre de 11,4 Å et communiquent entre elles par des ouvertures octogonales (canaux) de 4,1 Å de diamètre. Les petites cavités d'un diamètre de 6,6 Å communiquent avec les grandes par des ouvertures hexagonales de 2,5 Å [13].

- La formule chimique d'une pseudo-maille totalement hydratée est:



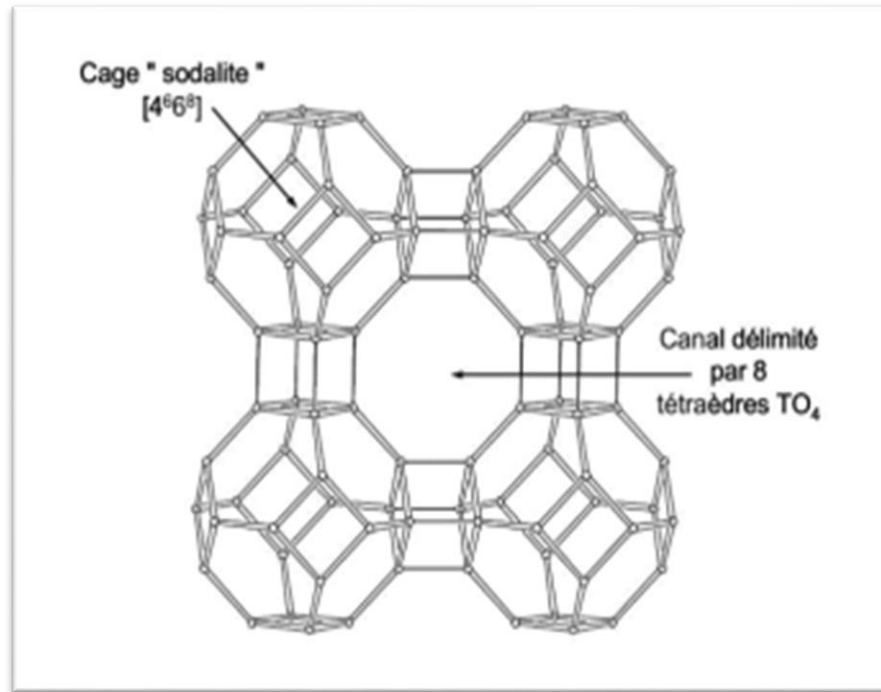


Figure I. 4: Exemple de structure zéolithique : la topologie LTA [14].

I.5.1 Les différents types de zéolithe A :

Les différentes zéolithes de structure LTA ont été synthétisées à partir de gels, impliquant principalement des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Ag^+ , etc.), divalents (Ca^{+2}) ou même plusieurs cations (Ca^{+2} , Na^+) [13] par exemple pour différents rapports Si/Al.

Les zéolithes A de type LTA peuvent également être obtenues à partir de solutions aqueuses homogènes d'aluminosilicate de sodium, puis subir des échanges ioniques (Li^+ , Mg^{2+} , etc.) pour ajuster leurs propriétés structurales et d'adsorption.

Tableau I. 1: Types de zéolithes de type LTA.[9].

Type de zéolithe	Cation principal	Dénomination structurale	Diamètre de pores
LTA-Na	Na ⁺	4A	0,4 nm
LTA-K	K ⁺	3A	0,3 nm
LTA-Ca	Ca ²⁺	5A	0,5 nm
LTA-Ag	Ag ⁺	—	≈0,28–0,30 nm
LTA-Ba	Ba ²⁺	Ba-A	≈0,4–0,5 nm

I.6 Classification des zéolithes

Les zéolithes sont classées en fonction de la taille des ouvertures de pores, de la composition chimique (rapport Si/Al) et de leur occurrence. La classification des zéolithes avec quelques exemples est donnée dans le tableau (I.2) suivant :

Tableau I. 2: Caractéristiques structurales des zéolithes les plus utilisées. [16].

Zéolithe et structure des pores	Diamètre des pores	Le rapport Si/Al	La taille relative des pores
Faujasite (Y), 3-D	7,4 Å	1,5-3,0	Larges pores
Zéolithe Beta, 3-D	7,3 x 6,5 Å / 5,6 x 5,6 Å	10-100	Larges pores
Mordénite, 2-D	7 x 6,5 Å / 5,7 x 2,6 Å	4,5-5,5	Larges pores
Linde type L, 1-D	7,1 Å	4,5-12,0	Larges pores
Linde type A	4,1 Å	1-1,5	Petits pores
ZSM-5	5,4 x 5,6 Å	7-100	Pores moyens
ZSM-12, 1-D	5,6 x 6,1 Å	30-50	Larges pores

I.7 Méthode de synthèse des zéolithes :

La synthèse des zéolithes est une voie essentielle pour obtenir des matériaux aux propriétés bien définies, adaptées à des applications en adsorption, catalyse ou séparation moléculaire. Elle peut être réalisée par différentes approches, dont la plus courante est la **synthèse hydrothermale**.

Une zéolithe synthétique s'obtient généralement par traitement hydrothermal de mélange à des températures étant comprise entre (60 – 250°C) ce mélange réactionnel s'appelle « hydrogel » ou « gel » contient :

- Les réactifs ; sources des éléments (Si, Al, etc.) qui forment la charpente zéolithique.
- Un agent structurant (qui peut être organique ou inorganique).
- Un agent minéralisant (l'ion OH⁻, F⁻).

- Un solvant (généralement l'eau).

La première étape est la préparation du mélange réactionnel à une température basse (<60°C). On obtient le « gel de synthèse » ; ce dernier est obtenu en travaillant à des concentrations des réactifs très élevés. A l'intérieur ce gel les unités aluminosilicates condensé est en équilibre avec les monomères d'aluminium et de silicate. Dans la deuxième étape on porte le mélange de synthés a sa température de cristallisation, le chauffage de mélange on diminuer l'activité de l'eau et déplacer les équilibres de la condensation de la silice [17].

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 TO₄ (T = Si ou Al) entre 200 cm⁻¹ et 1300 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 [18].

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 [19].

I.8.3 Diffraction des rayons X

La DRX des minéraux zéolithiques disponibles naturellement présente des variations dans leurs caractéristiques minéralogiques et donc leurs propriétés (à savoir, le type de structure, la taille des dimensions des pores, les dimensions des canaux, la densité de charge de surface et l'électronégativité), facteurs décisifs liés aux zéolithes et à leurs applications industrielles [20].

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 [21].

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 desorbsent.

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 [22].

I.9 Applications des zéolithes

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées :

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 [23].

I.9.2 Echange ionique

Les zéolithes possèdent des propriétés particulières dues à leur structure tridimensionnelle ouverte. Du fait de la coordinence 4 que prend l'aluminium, la charpente aluminosilicate porte des charges négatives qui sont compensées par des cations métalliques alcalins ou alcalinoterreux situés généralement dans les canaux. [24] Les capacités d'échange d'ions sont extrêmement variables d'une zéolithe à l'autre. En effet, ces capacités dépendent de

la structure et plus particulièrement du rapport Si/Al. Le nombre de sites échangeables est en effet assimilable au nombre d'aluminium. Donc plus Si/Al est petit, plus la zéolithe possède une forte capacité d'échange. la protection de l'environnement [25].

I.9.3 La catalyse

Les zéolites sont extrêmement utiles comme catalyseurs pour plusieurs réactions importantes impliquant des molécules organiques. Les plus importants sont le craquage, l'isomérisation et la synthèse d'hydrocarbures. Les zéolites peuvent favoriser une variété de réactions catalytiques, y compris des réactions acide-base et induites par des métaux. Les réactions peuvent avoir lieu à l'intérieur des pores de la zéolite, ce qui permet un meilleur contrôle du produit et par conséquent une production propre de différents produits de base pour l'industrie chimique [26].

I.9.4 Séparation

La propriété de séparation de la zéolithe est largement utilisée dans la pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les méthodes utilisées, la plus connue la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant des n et iso-paraffines sur la zéolithe 5A (LTA) La zéolithe Ca-A (LTA) peut séparer des mélanges de n-hexane et de 3-méthylheptane. Un autre exemple est la séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe HZSM-5 (MFI). La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, Si/Al = 1, code structural FAU) est aussi un procédé important. [27,28].

I.9.4.1 Séparation oléfines/paraffines

La séparation des oléfines et des paraffines constitue une étape cruciale dans l'industrie pétrochimique, en particulier dans les unités de production d'éthylène et de propylène. Les oléfines (ou alcènes), qui possèdent au moins une double liaison carbone-carbone, présentent une réactivité chimique et une valeur commerciale nettement supérieures à celles des paraffines (ou alcanes), qui sont saturées et moins réactives. En raison de leur proximité en termes de masse moléculaire et de points d'ébullition, leur séparation par distillation est énergétiquement coûteuse. Les zéolithes, notamment les structures à pores ajustables et à sites acides ou métalliques (par exemple, Ag^+ ou Cu^+), permettent une adsorption sélective des oléfines grâce à la formation de complexes π . Cette interaction spécifique rend possible une séparation plus efficace, avec un coût énergétique réduit par rapport aux méthodes classiques.

I.9.4.2 Séparation des isomères de paraffines

Les isomères de paraffines, tels l'isooctane ou le cyclohexane (ramifiés ou cycliques), jouent un rôle important dans la formulation des carburants automobiles. Les paraffines linéaires ont un indice d'octane faible, tandis que les isomères ramifiés ou cycliques sont plus résistants à l'auto-allumage, ce qui les rend préférables dans les moteurs modernes. La séparation de ces isomères est essentielle pour améliorer la qualité des essences sans recourir à des additifs comme le plomb. Les zéolithes de type A, en particulier lorsqu'elles sont modifiées par échange ionique (par exemple avec K^+ ou Ba^{2+}), permettent une discrimination basée sur la sélectivité de forme : les pores étroits laissent passer les molécules linéaires tout en excluant celles qui sont plus

volumineuses. Cette propriété est exploitée dans les procédés de tamis moléculaire pour obtenir des coupes enrichies en isomères désirés.

I.9.4.3 Séparation des composés aromatiques :

La séparation des composés aromatiques constitue une étape importante dans le traitement des mélanges d'hydrocarbures, en raison de leur large utilisation dans l'industrie chimique et pétrochimique. Le toluène, l'un des aromatiques les plus couramment rencontrés, est caractérisé par une structure stable, une certaine polarité et une taille moléculaire bien définie. Sa présence dans les mélanges d'hydrocarbures nécessite l'emploi de méthodes de séparation efficaces, notamment lorsqu'il est associé à des composés saturés.

Les zéolithes jouent un rôle central dans ce type de séparation grâce à leur structure poreuse cristalline, capable de discriminer les molécules en fonction de leur taille, de leur forme et de leurs propriétés physico-chimiques. Leur réseau tridimensionnel permet une adsorption sélective des composés aromatiques, en particulier du toluène, en exploitant les interactions spécifiques entre la molécule et la surface du matériau. Cette sélectivité repose principalement sur les propriétés texturales des zéolithes, telles que le diamètre des pores, la surface interne accessible et la géométrie des canaux.

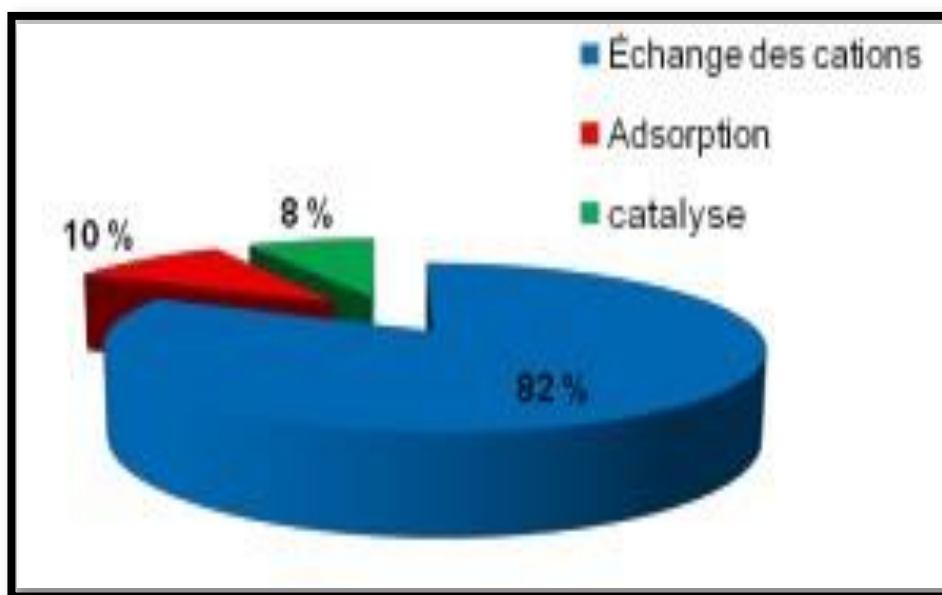


Figure I. 5 : Estimation de la consommation annuelle des zéolithes dans leurs principales applications.[29].

Chapitre II :
Matériels et méthodes

II. Matériels et méthodes

II.1 Réactifs et produits chimiques

Le tableau suivant (Tableau II.1) présente la liste des réactifs et produits chimiques utilisés dans la synthèse et l'échange ionique de la zéolithe de type Na-A.

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	NaOH	98%	Biochem Chemo Pharma
Silice fumée anhydre	SiO_2	/	Coopération Pharmaceutique Française
iso-Octane (2,2,4-Trimethylpentane)	$\text{i-C}_8\text{H}_{18}$ $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	99,5%	Fisher Chemical
n-Heptane	$\text{n-C}_7\text{H}_{16}$	99,9%	VWR Chemical
Cyclohexane	C_6H_{12}	99,5%	Sigma-Aldrich / Fluka
Toluène	C_7H_8	99,5%	Sigma-Aldrich
Silicate de sodium	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,5%	Sigma-Aldrich
Nitrate de Baryum	BaN_2O_6	99,5%	Biochem Chemopharma
Chlorure de potassium	KCl	99 %	Biochem / 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
- Temps de séparation : 1 min.
- Accélération/décélération : 5 m²/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.



Conditions de calcination :

- **Température** : 500 °C
- **Durée** : 3 à 4 heures

- **Atmosphère** : généralement **air ambiant**, mais peut être contrôlée (azote, argon, etc.)

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 Micropipette :

Les micropipettes permettent de prélever et de transférer des volumes très 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 une micropipette (marque OHAUS) de capacité (généralement de 100 à 1000 μL) (Figure II.5).



Figure II. 5: Photo de la Micropipette utilisée au laboratoire.

II.2.6 Réfractomètre :

Le réfractomètre est un appareil optique utilisé pour mesurer l'indice de réfraction d'un liquide, c'est-à-dire la capacité d'un milieu à dévier la lumière. Cette mesure permet de

déterminer la composition ou la **concentration** d'un mélange, en particulier dans les solutions liquides (Figure II.6).



Figure II. 6: Photo d'un réfractomètre utilisé au laboratoire

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

Dans ce travail, la zéolite Na-A de structure LTA a été synthétisée par deux voies possibles : soit en utilisant comme source de silicium les silicates de sodium hydraté ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), ou en employant la silice fumée (SiO_2). La synthèse a été conduite en milieu basique, grâce à l'ajout de soude (NaOH), afin de favoriser la dissolution des réactifs et la formation d'un gel réactionnel homogène.

Le gel obtenu a été filtré, lavé abondamment à l'eau distillée, puis séché. Il a ensuite été soumis à un traitement thermique (calcination) à une température supérieure ou égale à 500°C pendant plusieurs heures.

Le solide final se présente sous forme de poudre blanche cristalline, caractéristique des zéolithes de type A, présentant une microporosité régulière adaptée aux applications d'adsorption et de séparation moléculaire.

II.3.1 Synthèse de la zéolithe Na-A par voie de silice :

Étapes de synthèse :

Solution I :

0,75 g Hydroxyde de sodium NaOH + 80 mL d'eau pour dissolution diviser en deux.

Solution II :

5,28 g Silice SiO_2 + 3.75 g NaOH + 1/2 de la solution I.

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 + 4,56g NaOH + Filtration et par la centrifugeuse pour le lavage

On obtient l'hydroxyde de d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ on ajoute l'autre moitié de

solution 1 ; puis on ajoute 1,57 g Hydroxyde de sodium NaOH à ce produit obtenu + 7 mL d'eau pour la dissolution.

Solution IV :

Solution II + Solution III : mélange rapide.

- Enfin en mettre la solution dans un autoclave à $T = 100^{\circ}\text{C}$ pour cristallisation pendant une durée de 3 à 4 heures + lavage jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 9.
- Puis on fait le séchage et la Calcination à 500°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

$m = 4,53 \text{ g}$.

II.3.2 Synthèse de la zéolithe Na-A à partir des silicates de sodium :**Solution I :**

0,75 g Hydroxyde de sodium NaOH + 80 ml d'eau pour dissolution diviser en deux.

Solution II:

25 g Silicate de sodium +1/2 de la solution I

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 + 4,56g NaOH + Filtration et par la centrifugeuse pour le lavage

On obtient l'hydroxyde de d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$; puis on ajoute 5,32 g Hydroxyde de sodium NaOH à ce produit obtenu + 24 mL d'eau pour la dissolution.

Solution IV : [1/2 de Solution (I) + Solution(III)] agiter pendant 10 min.

Pour la solution (V) :

- Enfin en mettre la solution dans un autoclave à $T = 100^{\circ}\text{C}$ pour cristallisation pendant une durée de 3 à 4 heures + lavage jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 9.
- Puis on fait le séchage et la Calcination à 500°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 $m = 5,52 \text{ g}$. cette quantité n'est pas suffisante pour notre application, nous devons donc

répéter le processus que nous avons effectué jusqu'à obtenir la quantité souhaitée.

II.4 Échange ionique

a) Echange de la zéolithe NaA avec les ions de Baryum :

On dissout 1,5 g de sel de baryum $Ba(NO_3)_2$ dans 30 ml d'eau distillée, puis on met cette solution en contact avec 3 g de la zéolithe Na-A(silice). Et on garde le mélange sous agitation pendant une heure, à une température de 50°C.

b) Echange de la zéolithe NaA avec les ions de Baryum :

On dissout 1,5 g de sel de $Ba(NO_3)_2$ dans 30 ml d'eau, puis on met cette solution en contact avec 3 g de la zéolithe Na-A(silicate). Et on garde le mélange sous agitation pendant une heure, à une température de 50°C.

c) Echange de la zéolithe NaA avec les ions de Potassium :

On dissout 1,5 g de sel de KCl dans 30 ml d'eau, puis on met cette solution en contact avec 3 g de la zéolithe Na-A. Et on garde le mélange sous agitation pendant une heure, à une température de 50°C.

II.5 Étude de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition molaire :

Les mesures d'indice de réfraction (n_d) permettent de suivre les variations de composition des mélanges d'hydrocarbures avant et après adsorption. Pour cela on procède à l'étude de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition molaire des mélanges binaires de plusieurs classes typiques d'hydrocarbures, des courbes ont été établies pour quatre mélanges: (toluène/n-heptane), (toluène/iso-octane), (cyclohexane/n-heptane) et (cyclohexane/iso-octane).

Pour chaque système, une série de sept mélanges a été préparée, chacun avec un volume total constant de 2 mL. Les différentes compositions ont été obtenues par prélèvement précis des liquides à l'aide de micropipettes, de manière à couvrir des fractions molaires allant de 0 à 1 par pas régulier.

Les échantillons ont ensuite été analysés immédiatement après leur préparation à l'aide d'un réfractomètre, à température ambiante. Les valeurs mesurées de l'indice de réfraction (n_d) ont permis d'établir des courbes, exprimant la relation entre n_d et la fraction molaire du composant majoritaire dans chaque couple.

Tableau II. 2: Exemple illustratif : Mélange binaire toluène / iso-octane.

Tube N°	Fraction molaire	Volume Toluène (µL)	Volume Iso-octane (µL)
1	1,0	2000	0
2	0,9	1800	200
3	0,7	1400	600
4	0,5	1000	1000
5	0,3	600	1400
6	0,1	200	1800
7	0	0	2000

En parallèle, la même procédure expérimentale a été appliquée aux quatre mélanges binaires mentionnés précédemment. Après, les échantillons ont été analysés au réfractomètre, comme dans la première phase de l'étude, ce qui a permis d'observer les variations éventuelles de l'indice de réfraction avant l'adsorption.

II.5.1 Détermination des quantités maximales adsorbées des composés chimiques purs par les différents types de zéolithes :

L'objectif de cette expérience est de déterminer la différence d'adsorption des molécules purs sur les zéolithes échangées Na-A, KA et Ba-A et ceci pour les deux variantes de zéolithes synthétisées.

Dans ce cas on procède à l'ajout progressif des volumes de chaque solution de composé chimique pur à une masse de zéolithe de 0,15 gr, puis de déterminer grossièrement le volume adsorbé après quantification du volume restant (non adsorbé). L'opération s'effectue instantanément. Le volume poreux peut être estimé dans ce cas par le facteur suivant : volume adsorbé / masse de zéolithe (v/mz « mL/gr Zéol. »).

II.5.2 Étude de la séparation des mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur les différentes zéolithes échangées et leurs variantes :

On a préparé quatre tubes à essai propres. Chaque tube constitué de 500 µl de chaque solvant formant un mélange binaire, préparé à l'aide de micropipettes afin de garantir une grande précision dans les proportions. Les mélanges suivants ont été préparés : (toluène/iso-octane), (toluène/heptane), (cyclohexane/iso-octane) et (cyclohexane/heptane). À chacun de ces mélanges a été ajouté 0,15 g de la zéolithe (Na-A, Ba-A, K-A / méthode : silice, puis silicates), préalablement séchée. Les tubes ont ensuite été fermés hermétiquement pour éviter toute évaporation et assurer une bonne mise en contact entre les solvants et la zéolithe.

Une première mesure de l'indice de réfraction a été réalisée immédiatement après la préparation ($t = 0$ h) à l'aide d'un réfractomètre, afin de déterminer la composition initiale. Les tubes ont ensuite été laissés au repos pendant 24 heures.

Chapitre III :
Résultats et discussion

III. Résultats et discussion

L'objectif de ce mémoire 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 (toluène) et cyclohexane. Pour réaliser ce travail, des zéolithes synthétisées à partir de silicate de sodium et de silice ont été utilisées dans des expériences d'adsorption liquide, afin d'analyser les variations de fraction volumique, et de volume adsorbé, et ainsi déterminer les préférences d'adsorption selon la nature des ions échangés.

Cette étude se concentre sur trois zéolithes de type A (Na-A, K-A et Ba-A) avec des tailles de pores nominales de ~ 4 Å. Ces matériaux diffèrent principalement par le cation occupant leurs sites d'échange, ce qui influence directement leur force d'adsorption et leur sélectivité. Les aromatiques (ex. Toluène) et les alcanes ramifiés (ex. iso-Octane) sont d'un intérêt particulier en raison de leurs propriétés physico-chimiques contrastées et de leur pertinence industrielle. Par exemple, l'iso-Octane est un composant à haut indice d'octane de l'essence, tandis que le n-Heptane sert de référence pour les carburants à faible indice d'octane. La séparation de ces composés peut améliorer l'efficacité énergétique et réduire les émissions.

III.1 Étude de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique des différents mélanges binaires des hydrocarbures :

Les mesures d'indice de réfraction (nd) permettent de suivre les variations de composition des mélanges d'hydrocarbures avant et après l'adsorption. Le tableau suivant (Tableau III.1) présente les valeurs expérimentales mesurées à température ambiante des mélanges binaires d'HC pour différentes fractions volumiques.

Tableau III. 1: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique des mélanges d'HC binaires.

Fraction molaire	Indice de réfraction (nd)			
	Toluène/iso-Octane	Toluène/n-Heptane	cyclohexane/iso-Octane	Cyclohexane/n-heptane
1,0	1,496	1,496	1,425	1,425
0,9	1,485	1,483	1,420	1,420
0,7	1,464	1,457	1,414	1,412
0,5	1,444	1,436	1,407	1,405
0,3	1,421	1,414	1,402	1,397
0,1	1,400	1,393	1,394	1,390
0,0	1,391	1,387	1,391	1,387

Par la suite les résultats de ce tableau ont été présenté graphiquement (Figures III.1-4) afin de déterminer la droite de régression qui permet de calculer la composition du mélange à partir de la mesure expérimentale de l'indice de réfraction.

L'analyse des données montre une relation linéaire claire entre la fraction volumique de toluène et l'indice de réfraction. La droite de régression ajustée aux données expérimentales est donnée par l'équation suivante :

$$n_d = 0,1066x + 1,3904 \text{ avec } R^2 = 0,9933$$

Ce coefficient de corrélation élevé indique une bonne fiabilité du modèle. Cette équation permettra d'estimer la composition volumique réelle des mélanges toluène/iso-octane après interaction avec la zéolithe, simplement à partir de la mesure du n_d .

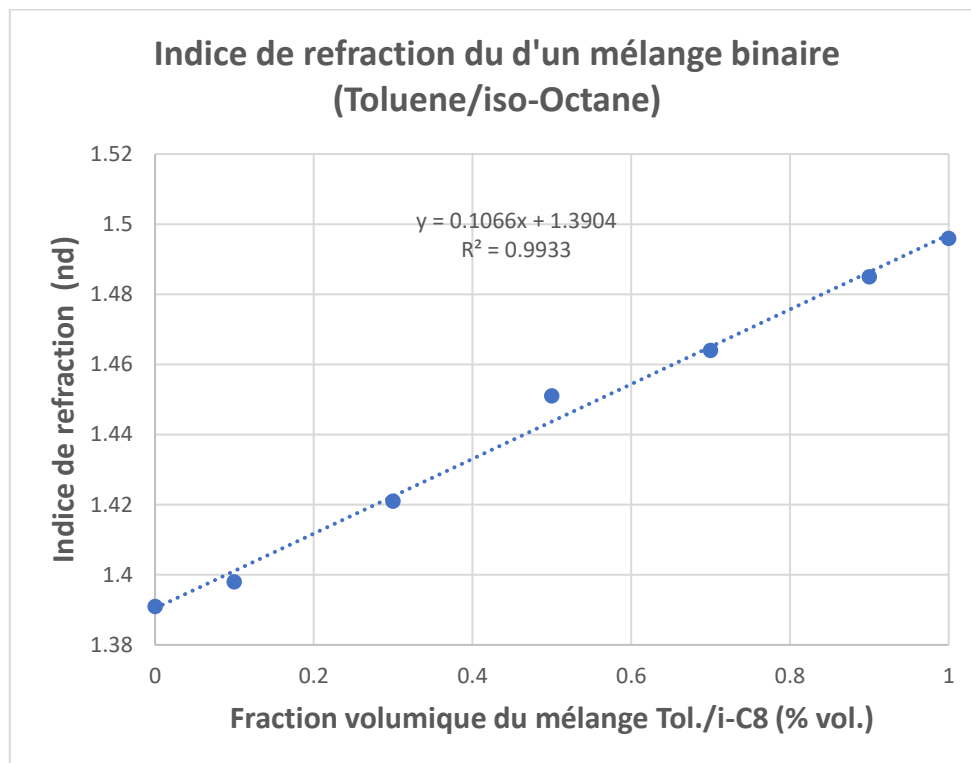


Figure III. 1: Représentation graphique des résultats de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique du toluène dans le mélange binaire toluène/iso-octane.

La figure III.1 obtenu montre une corrélation linéaire nette entre la fraction volumique de toluène et l'indice de réfraction. L'équation de la droite de régression est la suivante :

$$n_d = 0,1101x + 1,3829 \text{ avec } R^2 = 0,996$$

Le coefficient de détermination élevé confirme la fiabilité de cet étalonnage. Cette relation sera utilisée pour estimer les compositions des mélanges après contact avec les zéolithes modifiées, afin d'évaluer leur sélectivité vis-à-vis du toluène ou du n-heptane.

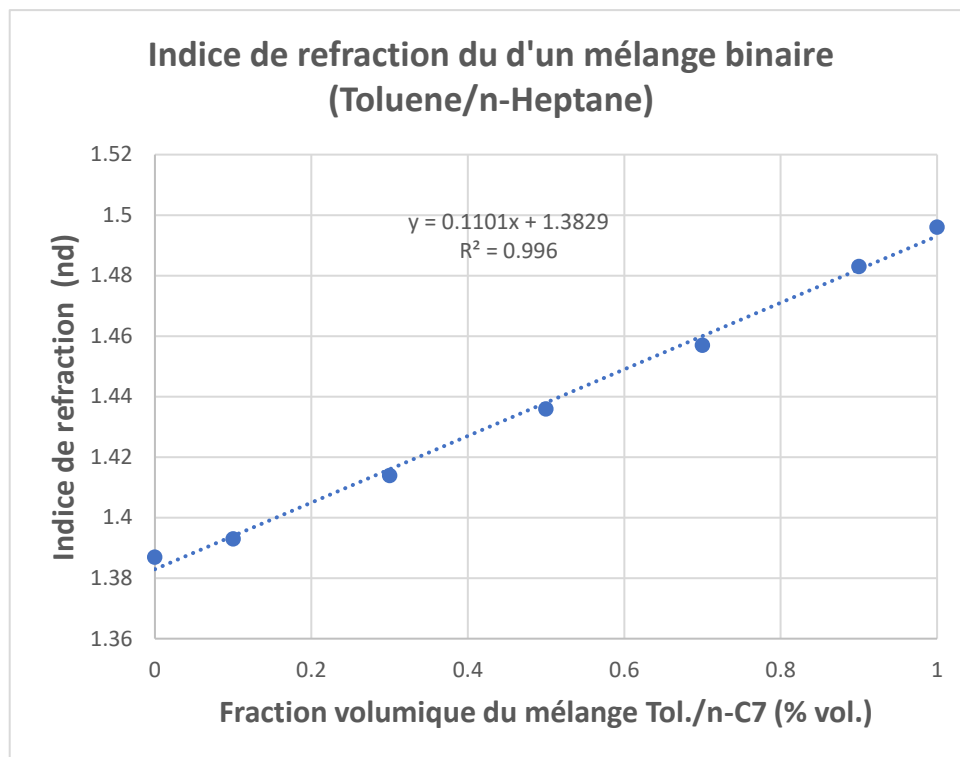


Figure III. 2: Représentation graphique des résultats de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique du toluène dans le mélange binaire toluène/ heptane.

La représentation graphique de ces données révèle une relation quasi-linéaire entre la fraction volumique de cyclohexane et l'indice de réfraction. L'équation de la droite de régression obtenue est :

$$nd = 0,0331x + 1,391 \text{ avec } R^2 = 0,997$$

Cette équation, bien corrélée aux données expérimentales, permettra d'estimer avec précision la composition volumique du mélange après traitement par les zéolithes étudiées. L'évolution de l'indice de réfraction servira ainsi d'indicateur pour déterminer la préférence d'adsorption du cyclohexane ou de l'iso-octane.

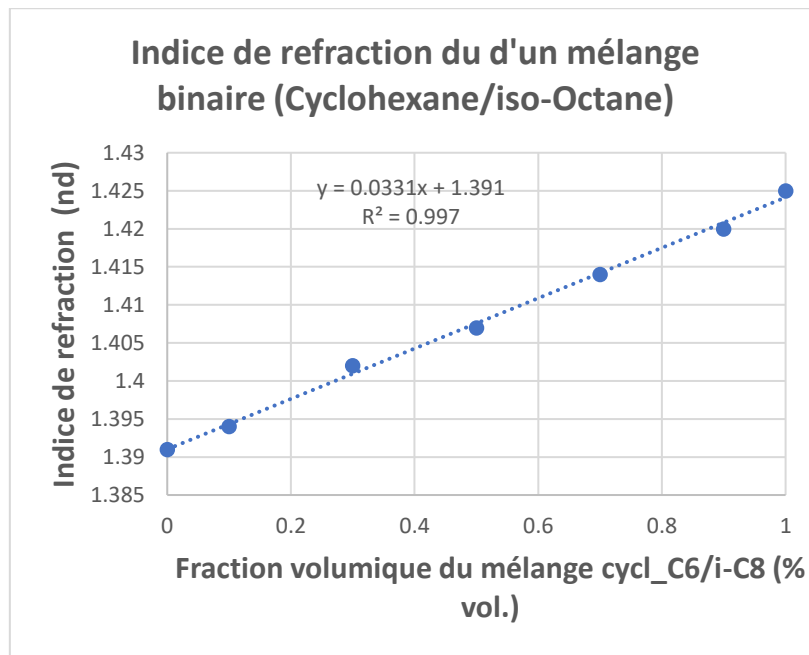


Figure III. 3: Représentation graphique des résultats de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique du cyclohexane dans le mélange binaire cyclohexane/ iso-octane.

La courbe d'étalonnage obtenue présente également une tendance linéaire bien marquée.

L'équation de régression est la suivante :

$$nd = 0,0378x + 1,3863 \text{ avec } R^2 = 0,9981$$

Cette relation sera utilisée pour déterminer la fraction volumique de cyclohexane restante dans les mélanges après contact avec la zéolithe, et ainsi évaluer sa capacité d'adsorption sélective.

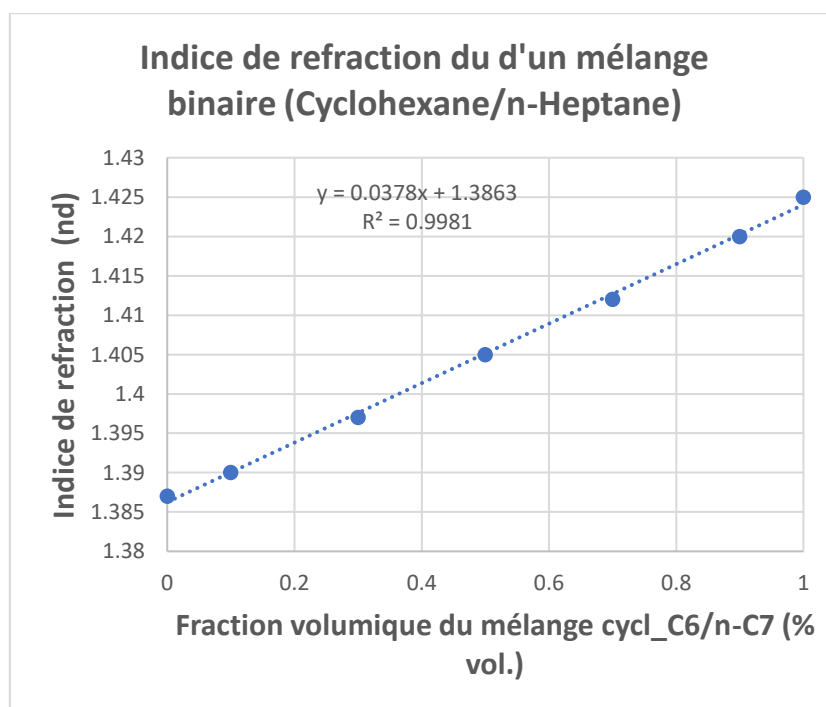


Figure III. 4: Représentation graphique des résultats de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique du cyclohexane dans le mélange binaire cyclohexane/n-heptane.

III.2 Adsorption des différentes classes typiques d'hydrocarbures purs sur la zéolithe Na-A et les zéolithes échangés K-A et Ba-A :

Les résultats de l'expérience de l'adsorption des différentes classes typiques d'hydrocarbures purs sur la zéolithe Na-A et les zéolithes échangés K-A et Ba-A sont récapitulées dans le tableau III.2 :

Tableau III. 2: Adsorption des différentes classes typiques d'hydrocarbures purs sur les zéolithes.

Quantité adsorbée ou retenue (mL/g Zéol.)				
	Toluène	iso-Octane	Cyclohexane	n-Heptane
Zéolithe Na-A	1,24	1,36	1,13	1,44
Zéolithe K-A	1,19	1,20	1,14	1,19
Zéolithe Ba-A	0,99	2,06	1,10	1,24

Les résultats sont représentés graphiquement dans la figure III.5.

- Les données expérimentales confirment que **la zéolithe Ba-A présente une sélectivité marquée pour l'iso-Octane**, avec une adsorption maximale de **2,06 mL/g**, presque deux fois supérieure à celle de la Na-A (1,36 mL/g) et de la K-A (1,20 mL/g).
- La zéolithe Na-A montre la plus grande affinité pour le n-heptane (1,44 mL/g), confirmant le rôle crucial de Na⁺ dans les interactions avec les alcanes linéaires.
- Le Cyclohexane est adsorbé de manière comparable par toutes les zéolithes (~1,1 mL/g), alors que l'adsorption la plus faible du toluène est pour la zéolithe Ba-A (0,99 mL/g).

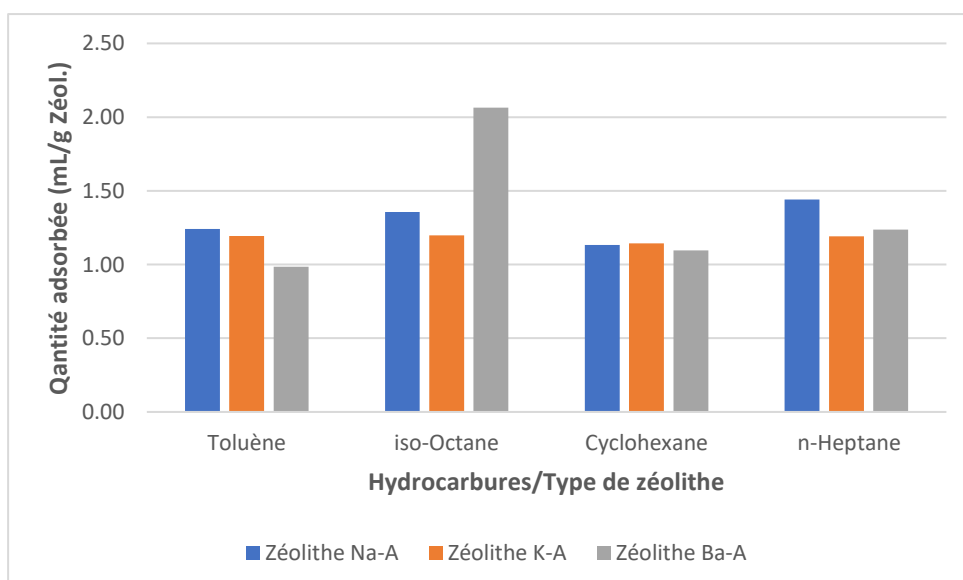


Figure III. 5: Représentation graphique des résultats de la séparation de mélanges d'hydrocarbures purs par adsorption sur zéolithes Na-A, K-A et Ba-A.

III.3 Séparation des mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-A (Silice) :

Le tableau suivant (Tableau III.3) présente les résultats obtenus, permettant d'évaluer la sélectivité d'adsorption de la zéolithe Ba-A (silice). La comparaison des compositions initiales et finales, avant et après contact avec le matériau, met en évidence les préférences d'adsorption de la zéolithe en fonction de la nature chimique des molécules présentes dans chaque mélange.

$$\Delta V \% = \text{Volume (charge)} - \text{Volume (24h)}$$

Tableau III. 3: Résultats de la séparation de mélanges binaires d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-A(silice).

Mélange binaire	nd	Toluène	Heptane	Iso-octane	Cyclohexane	$\Delta V\%$
Toluène/n-Heptane	Charge	44,95	55,05			1,84
	24 h	46,79	53,21			
Toluène/iso-Octane	Charge	50,48		49,52		1,91
	24 h	48,57		51,43		
iso-Octane/Cyclohexane	Charge			52,94	47,06	
	24 h exp. 1			58,82	41,18	5,88
	24 h exp. 2			61,76	38,24	8,82
n-Heptane/Cyclohexane	Charge		52,63		47,37	
	24 h		57,89		42,11	5,26

Les résultats de ce tableau ont été représenté graphiquement dans la figure suivante :

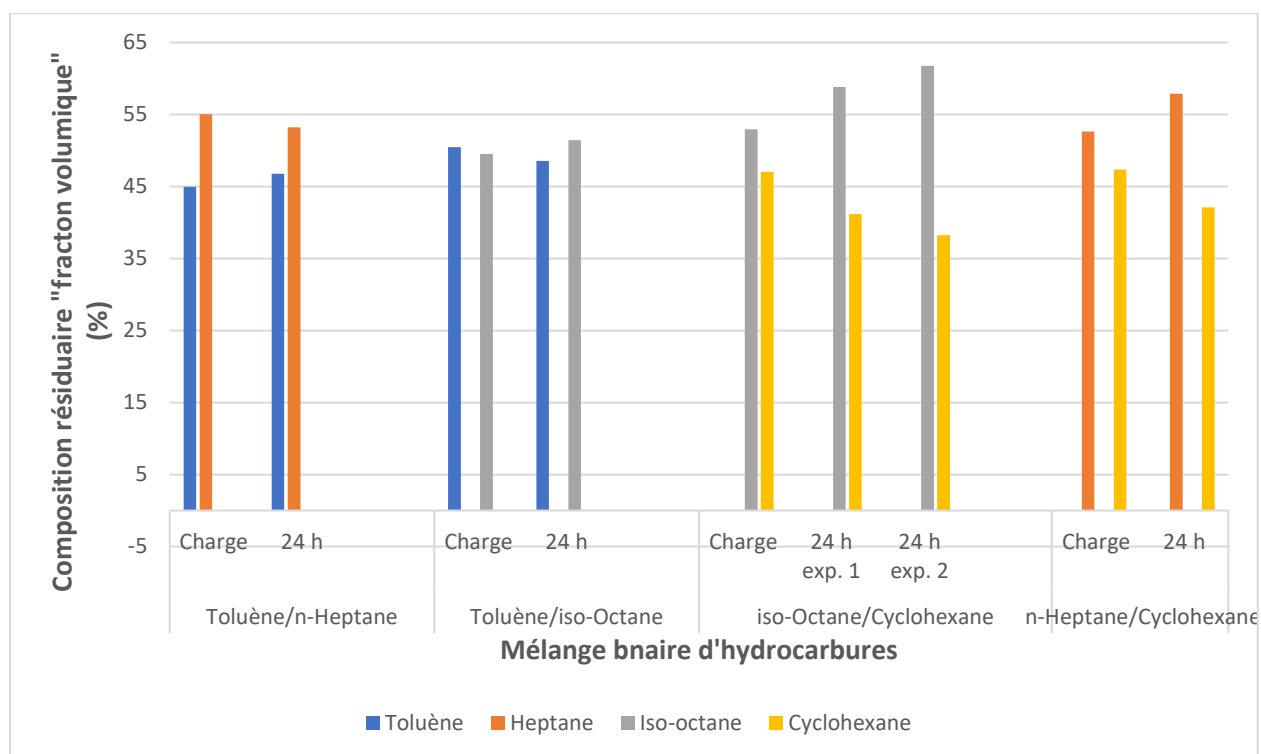


Figure III. 6: Représentation graphique des résultats de la séparation de mélanges binaires d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-A(silice).

Les principales conclusions sont :

- La zéolithe Ba-A (silice) montre une **bonne sélectivité vis-à-vis des paraffines linéaires** (n-heptane) et des iso-paraffines (iso-Octane) en mélanges avec les composés cycliques (cyclohexane). Le cyclohexane est mieux adsorbé (séparé) du n-heptane et d'iso-octane avec ces mélanges.
- Les composés **aromatiques (toluène)** en mélanges avec les paraffines normal et iso sont **moins bien séparés**.

Ces observations, suggérant que la zéolithe Ba-A peut efficacement séparer les alcanes ramifiés et cycliques.

III.4 La séparation des mélanges d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-A (silicate) :

Le Tableau III.4 rassemble les résultats obtenus, permettant d'évaluer la sélectivité d'adsorption de la zéolithe Ba-A (silicate). La comparaison des compositions initiales et finales, avant et après contact avec le matériau, met en évidence les préférences d'adsorption de la zéolithe en fonction de la nature chimique des molécules présentes dans chaque mélange.

Tableau III. 4: Résultats de la séparation de mélanges binaires d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-A(silice).

Mélange binaire	nd	Toluène	Heptane	Iso-octane	Cyclohexane	ΔV %
Toluène/n-Heptane	Charge	49,54	50,46			
	24 h	50,46	49,54			0,92
Toluène/iso-Octane	Charge	52,38		47,62		
	24 h	49,52		50,48		2,86
iso-Octane/Cyclohexane	Charge			77,14	22,86	
	24 h			71,43	28,57	5,71
n-Heptane/Cyclohexane	Charge		76,92		23,08	
	24 h		61,54		38,46	15,38

Les résultats de ce tableau ont été représenté graphiquement dans la figure suivante :

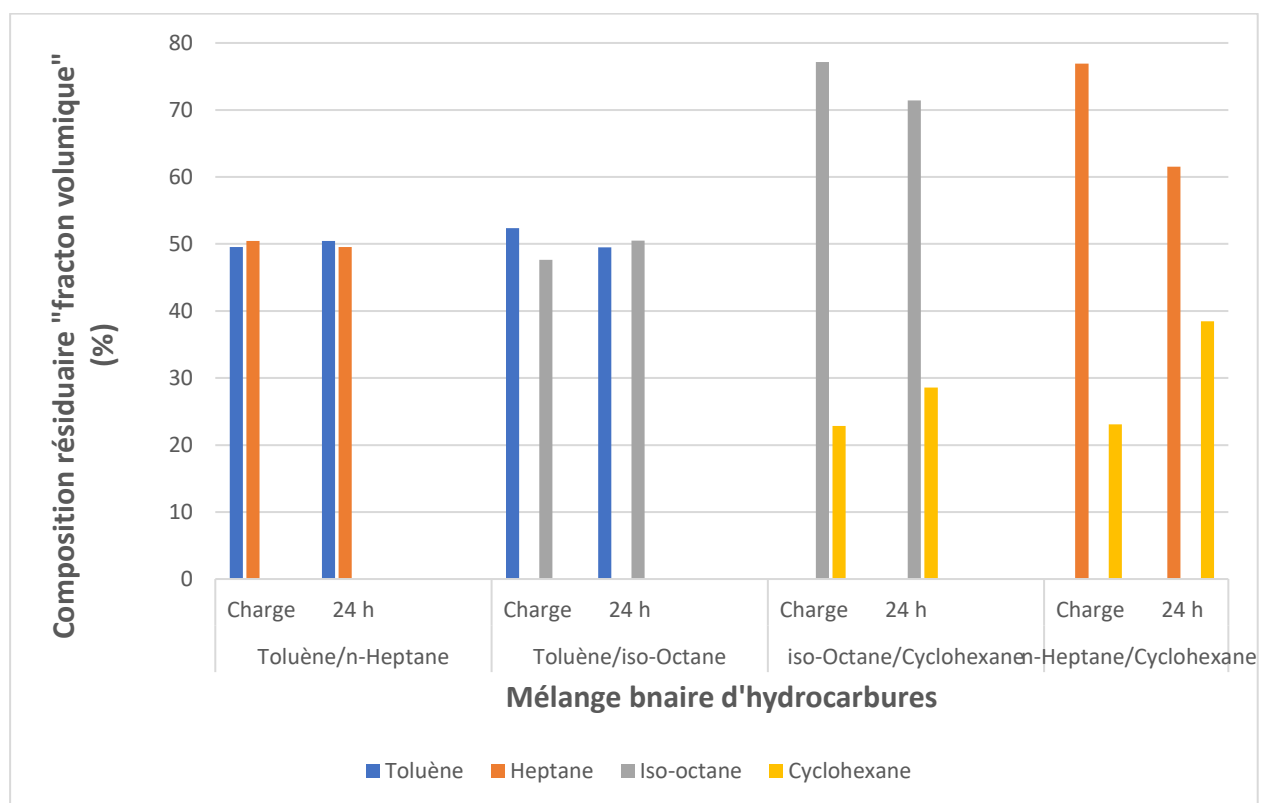


Figure III. 7: Représentation graphique des résultats de la séparation de mélanges binaires d'hydrocarbures par adsorption sur zéolithe Ba-A(silicate)

D'après les résultats obtenus on remarque des différences majeures avec la zéolithe précédente synthétisée à partir des silicates de sodium. Les principales observations sont les suivantes ;

- La zéolithe Ba-A (silicate) montre une très faible affinité différentielle entre le toluène et le n-heptane, indiquant une sélectivité peu marquée dans ce mélange.
- Une adsorption légèrement préférentielle du toluène est observée face à l'iso-Octane, traduisant l'influence des interactions spécifiques entre les cycles aromatiques et les cations Ba^{2+} .
- L'iso-Octane est mieux adsorbé que le cyclohexane, ce qui reflète l'impact de la structure ramifiée sur les interactions avec la zéolithe.
- Le n-heptane est nettement préféré au cyclohexane, mettant en évidence une forte sélectivité en faveur des alcanes linéaires dans les canaux de la zéolithe Ba-A.

Sur la base de ces observations on peut tirer quelques conclusions :

La zéolithe de type A possède une taille nominale de pore d'environ 4 Å. Seules les molécules suffisamment petites ou flexibles peuvent pénétrer dans ces pores.

L'échange avec les ions Ba^{2+} peut générer des champs électrostatiques plus intenses ou induire des moments dipolaires, favorisant ainsi l'adsorption des alcanes ramifiés comme l'iso-Octane.

L'échange avec les ions K^+ semble offrir globalement des interactions plus faibles.

L'utilisation de supports différents (ex. SiO_2 ou Na_2SiO_3) peut influencer la dispersion ou l'accessibilité des sites actifs dans la zéolithe.

Cette étude a des implications dans :

- La séparation des hydrocarbures en raffinage : En particulier pour éliminer les composés aromatiques ou séparer les iso-paraffines des n-paraffines.
- La reformulation des carburants : Améliorer le nombre d'octane en supprimant les composants à faible indice d'octane (ex. n-Heptane).
- La dépollution environnementale : Captation sélective des polluants

aromatiques dans les flux d'hydrocarbures.

Les limites et perspectives de ce travail sont :

- Études d'équilibre : Des données isothermes plus détaillées permettraient de déterminer les capacités de saturation.
- Études cinétiques ; Comprendre les étapes limitantes pourrait améliorer la conception des procédés.
- Tests de régénération : Évaluer la réutilisabilité des zéolites est essentiel pour les applications industrielles.
- Modélisation mécanistique : Des simulations pourraient prédire le comportement en adsorption sous différentes conditions.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les zéolithes sont des matériaux cristallins microporeux, naturels ou synthétiques, dont la structure résulte de l'assemblage régulier d'unités tétraédriques (SiO_4 et AlO_4^-). Cette charpente tridimensionnelle génère un réseau de canaux et de cavités aux dimensions moléculaires, conférant aux zéolithes des propriétés remarquables en matière d'adsorption, de séparation sélective et de catalyse. Grâce à leur pouvoir de tamis moléculaire, elles sont largement utilisées dans l'industrie, notamment pour la purification de fluides, la déshydratation ou la séparation d'isomères.

Dans ce travail, nous avons porté notre attention sur les zéolithes de **type A**, synthétisées en laboratoire à partir de deux types de réactifs : la silice et le silicate de sodium. Une fois préparées, les zéolithes ont été soumises à un **échange ionique avec les cations Ba^{2+} et K^+** , afin de modifier leur affinité vis-à-vis de divers hydrocarbures.

L'étude a porté sur l'adsorption en phase liquide de mélanges binaires représentatifs du raffinage : paraffines linéaires (n-heptane), iso-paraffines (iso-Octane, cyclohexane) et composés aromatiques (toluène). Grâce aux mesures d'indice de réfraction et aux volumes adsorbés, il a été possible de suivre l'évolution des compositions après interaction avec les zéolithes, et ainsi d'évaluer leur sélectivité en fonction de la structure moléculaire des composés et du type de cation échangé.

Les résultats expérimentaux ont mis en évidence des comportements distincts selon le cation utilisé. Des différences majeures sont observées lors de la séparation sur la zéolithe Ba-A obtenue par les deux précurseurs silice et silicates. La zéolithe Ba-A a montré une forte affinité pour les alcanes ramifiés et linéaires en mélange avec les cycliques, traduisant des interactions renforcées avec les cations Ba^{2+} . Cette zéolithe offre un pouvoir adsorbant très intéressant pour les iso paraffines et en particulier l'iso-octane.

Les performances observées sont liées à des facteurs combinés : taille et forme des pores, nature des interactions cationiques (π -cation, dipolaires), compatibilité géométrique entre les molécules et les cavités des zéolithes, ainsi que la dispersion des sites actifs influencée par le support utilisé (silice ou silicate de Na).

Les applications potentielles sont nombreuses, notamment dans la séparation sélective de fractions pétrolières, la reformulation des carburants pour améliorer leur indice d'octane, ou encore la dépollution sélective des composés aromatiques. Par ailleurs, la stabilité des matériaux après plusieurs cycles d'adsorption laisse entrevoir un intérêt réel pour des procédés industriels. À l'avenir, une exploration plus approfondie des conditions opératoires (pH, température, temps de contact), ainsi que l'introduction d'autres cations (Co^{2+} , Zn^{2+} , La^{3+} , etc.) pourrait permettre d'élargir les applications des zéolithes A vers de nouveaux domaines ou mélanges plus complexes.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Colin S. Cundy, Paul A. Cox, *Chemical Review* Volume 103, Issue 3 (2003) 663
- [2] Hammoudi Habib , étude des propriétés a adoptives d'un zéolithe modifiée chimiquement , mémoire de doctorat , université Abdelhamid ibn badis Mostaganem faculté des sciences et de la technologie, 2012.
- [3] Guisnet, M., & Pinard, L. (2018). Zeolites: From synthesis to applications. In *Techniques de l'ingénieur* (Reference J6675 V2). Techniques de l'ingénieur.
- [4] Jeffroy, M. (2010). *Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques: Propriétés thermodynamiques et structurales* [Doctoral thesis, Université Paris-Sud]. HAL Open Science. <https://hal.science/>
- [5] Porcher, F. (1998). *Cristallographie très haute résolution et propriétés électrostatiques de monocristaux de zéolithes A et X déshydratés* [Doctoral thesis, Université Henri Poincaré Nancy 1].
- [6] Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (Eds.). (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. CRC Press.
- [7] Patarin, J., Spalla, O., & Renzo, F. D. (2001). Nanoporous media. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135, 591-598. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81958-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81958-2)
- [8] Gottardi, G., & Galli, E. (2012). *Natural zeolites* (Vol. 18). Springer Science & Business Media.
- [9] Pan, Y., Liu, J., Wu, P., & Li, Y. (2022). *Zeolite membranes for separation and catalytic applications: From fundamental design to industrial implementation*. *Chemical Reviews*, 122(6), 5302–5362.
- [10] International Zeolite Association. (1977). *Report of the Structure Commission*. 4th International Conference on Molecular Sieves.
- [11] Baerlocher, C., & McCusker, L. B. (2019). *Database of zeolite structures*. <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [12] Zeolyst International. (n.d.). *Zeolite powder technical specifications*. <https://www.zeolyst.com/>
- [13] Baerlocher, C., Meier, W. M., & Olson, D. H. (2001). *Atlas of zeolite framework types* (5th ed.). Elsevier.
- [14] Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, C. A., Cannan, T. R., & Flanigen, E. M. (1982). Aluminophosphate molecular sieves: A new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, 104(4), 1146-1147. <https://doi.org/10.1021/ja00368a062>
- [15] Reed, T. B., & Breck, D. W. (1956). Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. *Journal of the American Chemical Society*, 78(23), 5972-5977. <https://doi.org/10.1021/ja01604a002>
- [16] Benabdallah, R. (2014). *Étude de la synthèse des nanocristaux de zéolithes de type Faujasite et leur modification post-synthèse* [Doctoral thesis, Université d'Oran].
- [17] Mutaftschiev, B. (2001). *The atomistic nature of crystal growth*. Springer.
- [18] Belhouari, H. (2012). *Étude des propriétés adsorbantes et séparatives des matériaux minéraux synthétiques* [Master's thesis, Université Abdelhamid Ibn Badis].

- [19] Pagis, C. (2018). *Synthèse et évaluation catalytique de cristaux creux de zéolithe Y* [Doctoral thesis, Université de Lyon]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02079321>
- [20] Wu, D., Zhang, B., Yan, L., Kong, H., & Wang, X. (2006). Effect of some additives on synthesis of zeolite from coal fly ash. *International Journal of Mineral Processing*, 80(2-4), 266-272. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.05.006>
- [21] Medeiros-Costa, I. C., Coasne, B., Laroche, C., & Pérez-Pellitero, J. (2021). Hierarchical zeolites for xylene separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 320, 111091. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111091>
- [22] Zadam, B. (2021). *Synthèse de catalyseurs de type ruthénium (Ru) et iridium (Ir) supportés sur les matériaux nanostructurés* [Doctoral thesis, Université 8 Mai 1945 Guelma].
- [23] Dhainaut, J. (2012). *Vers l'identification d'inhibiteurs de croissance pour la synthèse de cristaux de zéolithes de taille nanométrique* [Doctoral thesis, Université de Haute-Alsace]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00763215>
- [24] Otmane, F. M. (2011). *Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des zéolithes de type Y et LTA* [Unpublished doctoral dissertation]. Université de Tlemcen.
- [25] Wenqin, P., Ueda, S., & Koizumi, M. (1986). Synthesis of zeolite ZSM-5 from aluminosilicate gels containing tetraalkylammonium cations. In Y. Murakami et al. (Eds.), *New developments in zeolite science and technology* (pp. 177-184). Kodansha.
- [26] Holderich, W., Murakami, Y., Iijima, A., & Ward, J. W. (Eds.). (1986). *New developments in zeolite science and technology*. Elsevier.
- [27] Nagy, J. B., Bodart, P., Hannus, I., & Kiricsi, I. (1998). *Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials*. Deca Gen Ltd.
- [28] Talu, O. (1996). Needs, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments. *Adsorption*, 2(3), 149-160. <https://doi.org/10.1007/BF00127043>
- [29] Mercilly, C. J. (2003). Influence of preparation parameters on the catalytic performance of mesoporous materials. *Journal of Catalysis*, 216(1-2), 47-62. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00132-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00132-4)

الفصل الانتقائي للبارافينات والأيزوبارافينات والهيدروكربونات العطرية على الزيوليت من النوع أ المتبادل مع أيونات الباريوم (Ba^{2+}) والبوتاسيوم (K^+).

المؤطر: قورين النذير

الاسم: سمية

اللقب: بورزق

ملخص :

تُستخدم الزيوليتات على نطاق واسع في التطبيقات الصناعية والبتروكيمياوية بفضل بنيتها الدقيقة المسامية وخواصها الكيميائية القابلة للضبط. في هذه الدراسة، استُكشف تأثير تبادل الكاتيونات على سلوك الامتزاز للزيوليتات من النوع A لفصل الخلائط المحتوية على البارافينات، والأيزوبارافينات، والمركبات العطرية. صُنعت الزيوليتات من النوع A من نوعين مختلفين من سلائف السيليكا - سيليكات الصوديوم والسيليكا المدخنة - ثم جرى تبادلها مع أيونات الباريوم (Ba^{2+}) والبوتاسيوم (K^+). قُيِّمت المواد الناتجة من خلال دراسات الامتزاز التي شملت خلائط ثنائية من الن-هبتان، والأيزوكتان، والسيكلوهكسان، والتولوين. حُدِّدت سعة الامتزاز والانتقائية بقياس تغيرات معامل الانكسار قبل وبعد ملامسة الزيوليتات. وُجد أن الزيوليتات المُعدَّلة بـ Ba^{2+} تُبدي انتقائية فائقة للأيزوكتان عند خلطها مع الهكسان الحلقي. لذلك، يُمكن للزيوليت المُعدَّل بـ Ba-A (السيليكا) فصل الألكانات المتفرعة والحلقية بفعالية. تُبرهن هذه النتائج على أهمية ضبط الكاتيونات في تحسين عمليات الفصل القائمة على الزيوليت في تطبيقات البتروكيمياويات.

كلمات مفتاحية : الفصل، الزيوليت، التخليق، التبادل الأيوني، أيونات Ba^{2+} , K^+ ، الامتزاز، البارافينات n-/i، المواد العطرية.

Memory title :

Selective separation of paraffins, isoparaffins and aromatic hydrocarbons on type A zeolite exchanged with barium (Ba^{2+}) and potassium (K^+) ions.

Name: Bourezg

First name: Soumia

Directed by : Nadhir Gourine

Abstract:

Zeolites are widely used in industrial and petrochemical applications due to their well-defined microporous structure and tunable chemical properties. In this study, the influence of cation exchange on the adsorption behavior of type A zeolites was explored for the separation of mixtures containing paraffins, isoparaffins, and aromatic compounds. Zeolite A samples were synthesized using two different silica precursors - sodium silicate and fumed silica - and subsequently exchanged with barium (Ba^{2+}) and potassium (K^+) ions. The resulting materials were evaluated through adsorption studies involving binary mixtures of n-heptane, iso-octane, cyclohexane, and toluene. Adsorption capacity and selectivity were determined by measuring refractive index changes before and after contact with the zeolites. It was found that Ba^{2+} -modified zeolites exhibit superior selectivity for iso-octane in mixtures with cyclohexane. Thus, Ba-A (silica) zeolite can effectively separate branched and cyclic alkanes. These results highlight the importance of cation tuning in optimizing zeolite-based separations for petrochemical applications.

Keywords: Separation, zeolithes, synthesis, ion exchange, ions Ba^{2+} , K^+ , adsorption, n-/i-paraffins, aromatics.

Titre du mémoire :

Séparation sélective des paraffines, isoparaffines et hydrocarbures aromatiques sur la zéolithe type A échangées avec des ions baryum (Ba^{2+}) et potassium (K^+).

Nom : Bourezg

Prénom : Soumia

Encadreur : Nadhir Gourine

Résumé :

Les zéolithes sont largement utilisées dans les applications industrielles et pétrochimiques en raison de leur structure microporeuse bien définie et de leurs propriétés chimiques ajustables. Dans cette étude, l'influence de l'échange cationique sur le comportement d'adsorption des zéolithes de type A a été explorée pour la séparation des mélanges contenant des paraffines, des isoparaffines et des composés aromatiques. Les zéolithes A ont été synthétisées à partir de deux précurseurs de silice différents - le silicate de sodium et la silice fumée - puis échangées avec les ions baryum (Ba^{2+}) et potassium (K^+). Les matériaux obtenus ont été évalués via des études d'adsorption impliquant des mélanges binaires de n-heptane, iso-octane, cyclohexane et toluène. La capacité d'adsorption et la sélectivité ont été déterminées en mesurant les variations d'indice de réfraction avant et après contact avec les zéolithes. Il a été constaté que les zéolithes modifiées avec Ba^{2+} présentent une sélectivité supérieure pour l'iso-octane en mélange avec le cyclohexane. Donc, la zéolithe Ba-A (silice) peut efficacement séparer les alcanes ramifiés et cycliques. Ces résultats démontrent l'importance de l'ajustement des cations dans l'optimisation des séparations basées sur les zéolithes pour les applications pétrochimiques.

Mots clés : Séparation, zéolithes, synthèse, échange ionique, ions Ba^{2+} , K^+ , adsorption, n-/i-paraffines, aromatiques.