



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



Université Amar Téliidji - Laghouat

FACULTÉ : TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MÉMOIRE DE MASTER

Présenté par : **Louannes Halima**
Ben Cherifa Messaouda

DOMAINE : Sciences et Technologies
FILIÈRE : Industries Pétrochimiques
OPTION : Génie Pétrochimique

Thème

**Séparation des mélanges d'hydrocarbures sur
des zéolithes échangées de type A et FAU-Y**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mr. Harrat Mohamed	MCB	Président
Mr. Mahdjoubi Hadj Aissa	MCB	Examineur
Mr. Gourine Nadhir	Pr.	Rapporteur

Année Universitaire : 2022-2023

Remerciements

Avant tout, je remercie 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. Harrat Mohamed d'avoir accepté de présider la soutenance de ce mémoire, ainsi que Mr. Mahdjoubi Hadj Aissa 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 modeste mémoire de fin d'étude pour

obtenir en diplôme de master à :

A mes parents et toutes mousslimine

Ames frères :

A toute ma familles : Ben cherifa

A Mon Encadreur : Gourine Nadhir

A tous mes amis de faculté

Sont oublier mes très chers amis et collègues

Messaouda ben cherifa

Dédicaces

A mes très chers parents

A mes frères et mes sœurs

A tous mes amis (es)

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux qui m'ont encouragé

et soutenu durant ce travail

Halima Louannes

Liste des figures

CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

FIGURE I.1. REPRESENTATION DES SITES TETRAEDRIQUES AlO_4 OU SiO_4	5
FIGURE I.2. EXEMPLES DE DEUX ZEOLITHES NATURELLES	6
FIGURE I.3.	7
FIGURE I.4. DOMAINE D'APPLICATION DES ZEOLITHES.	9
FIGURE I.5. ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DU MECANISME DE LA TRAPPE MOLECULAIRE DANS LA CS-1.	13

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

FIGURE II.1. PHOTO DE LA CENTRIFUGEUSE UTILISEE AU LABORATOIRE.	19
FIGURE II.2. PHOTO DE L'AUTOCLAVE UTILISEE AU LABORATOIRE.	19
FIGURE II.3. PHOTO DE L'ETUVE DE SECHAGE UTILISEE AU LABORATOIRE.	20
FIGURE II.4. PHOTO DU FOUR A MOUFLE POUR CALCINATION UTILISEE AU LABORATOIRE. ...	20
FIGURE II.5. PHOTO DE LA MICROPIPETTE UTILISEE AU LABORATOIRE.	21
FIGURE II.6. SCHEMA GENERALE SIMPLIFIE DES ETAPE DE SYNTHESE HYDROTHERMAL DE LA ZEOLITHE NA-A.	23
FIGURE II.7. .SCHEMA GENERALE SIMPLIFIE DES ETAPE DE SYNTHESE HYDROTHERMAL DE LA ZEOLITHE FAU-Y.	26
FIGURE III.1. RESULTAT DE LA SEPARATION DES PARAFFINES SUR LES VARIANTES DE ZEOLITHES SYNTHETISEES.	29
FIGURE III.2. RESULTAT DE LA SEPARATION DES XYLENES SUR LES VARIANTES DE ZEOLITHES SYNTHETISEES.	31
FIGURE III.3. RAPPORT DE D'ADSORPTION P-X/M-X SUR LES DIFFE&RENTES VARIANTES ZEOLITHES SYNTHETISES.	31

Liste des abréviations

FAU-Y : Faujasite de type Y

LTA : Linde type A

Na-Y : Zéolite de type Y

PSA : processus d'adsorption par variation de pression

PSA : pressure swing adsorption

TSA : des procédés d'adsorption par variation de température

VSA : vacuum swing adsorption

Sommaire

REMERCIEMENTS	I
DEDICACES	II
DEDICACES.....	III
LISTE DES FIGURES.....	IV
LISTE DES ABREVIATIONS	V
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE.....	2
I. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I.1. INTRODUCTION.....	4
I.2. DEFINITION DES ZEOLITHES	4
I.3. HISTORIQUE	4
I.4. DIFFERENTS TYPES DE ZEOLITHES	5
I.4.1. Zéolithes naturelles	5
I.4.2. Zéolithes synthétiques	6
I.4.2.1. Zéolithe de type A	7
I.5. FAMILLES DE ZEOLITHES	8
I.6. PROPRIETES ET APPLICATIONS DES ZEOLITHES	8
I.6.1. Échange ionique.....	9
I.6.2. Séparation et stockage	9
I.6.3. Catalyse	9
I.7. CLASSIFICATION DES ZEOLITHES.....	10
I.7.2. Zéolithe à moyen pores	10
I.7.3. Zéolithe à large pores	10
I.7.4. Zéolithe à extra large pores	10
I.8. Séparation avec des zéolithes	10
I.8.1. Séparation à d'équilibre	11
I.8.2. Séparations sans-équilibre	12
I.9. SEPARATION DES CLASSES D'HYDROCARBURES	13
I.9.1. Séparation des isomères de paraffine	13
I.9.2. Séparation des isomères du xylène	14
I.9.3. Séparation des hydrocarbures légers	15
I.9.4. Séparation oléfine/paraffine.....	16
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES.....	15
II. MATERIELS ET METHODES.....	18

II.1. REACTIFS ET PRODUITS CHIMIQUES.....	18
II.2. APPAREILLAGE.....	18
<i>II.2.1. Appareil centrifugeuse.....</i>	<i>18</i>
<i>II.2.2 Autoclave.....</i>	<i>19</i>
<i>II.2.3. Étuve de séchage.....</i>	<i>20</i>
<i>II.2.4. Four à moufle (calcination).....</i>	<i>20</i>
<i>II.2.5 Micropipette.....</i>	<i>21</i>
II.3. PROTOCOL DE SYNTHÈSE DES ZEOLITHES.....	21
<i>II.3.1. Protocol de synthèse de la zéolithe type Na-A.....</i>	<i>21</i>
<i>II.3.2 Protocol de synthèse de la zéolithe mésoporeuse Na-A.....</i>	<i>22</i>
II.3.3. PROTOCOL DE SYNTHÈSE DE LA ZEOLITHE FAU-Y.....	24
<i>II.3.4 Protocol de synthèse de la zéolithe mésoporeuse FAU-Y.....</i>	<i>25</i>
II.4. ÉCHANGE IONIQUE.....	26
II.5. ÉTUDE DE LA SEPARATION DES MELANGES D'HYDROCARBURES.....	27
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	15
III.1. SEPARATION DES PARAFFINES SUR ZEOLITHES SYNTHETISES.....	29
III.2. SEPARATION DES XYLENES SUR ZEOLITHES SYNTHETISES.....	30
CONCLUSION GENERALE.....	33
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	32

Introduction générale

Introduction générale

Les zéolithes occupent une place importante dans les industries pétrochimiques, grâce aux avantages structurels et aux propriétés qu'elles offrent. Comme sa capacité d'échange d'ions, d'adsorption et de séparation, ainsi que la possibilité de l'utiliser comme catalyseur dans des réactions chimiques [1].

La séparation des mélanges est un processus essentiel dans les industries modernes, en particulier dans les industries de la pétrochimie, de la chimie fine, de la chimie du charbon et de la pharmacie. Le défi de ce processus est souvent dû à la présence de petites molécules aux propriétés physiques et chimiques très similaires. Le procédé de séparation et de purification par adsorption se présente comme une alternative prometteuse qui nécessite moins d'énergie par rapport au procédé à haute intensité énergétique actuellement mis en œuvre dans la séparation industrielle [2].

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 procédés industriels. De plus, la présence de doubles liaisons réactives rend les aromatiques très précieux comme point de départ pour une vaste gamme de composants utiles, alors que les mélanges de ces composants ne sont pas utiles.

La séparation de mélanges liquides par adsorption sur une zéolite offre l'avantage de séparer les azéotropes, les mélanges à point d'ébullition proche, les composés thermosensibles et les composants à faible concentration. La séparation peut être dominée par la sélectivité d'adsorption. Ainsi, les sélectivités de séparation sont supérieures aux sélectivités idéales (rapports relatifs aux composants purs) pour certains mélanges. Les zéolithes X et Y, appartenant à la famille FAU, sont fréquemment utilisées pour les procédés de séparation à grande échelle. Ces zéolithes possèdent un système poreux tridimensionnel ouvert avec de grandes fenêtres (7,4 Å) qui conduisent à des supercages (13 Å), également appelées α -cages, dans lesquelles les hydrocarbures peuvent s'adsorber. Cette structure de zéolithe ouverte conduit à une faible résistance au transfert de masse par rapport aux autres zéolithes. De plus, la flexibilité du rapport Si/Al et la nature des cations compensateurs font des zéolithes de type FAU un adsorbant potentiel prometteur pour la séparation de plusieurs mélanges d'hydrocarbures. L'adsorption d'alcanes et d'aromatiques sur des zéolithes de type faujasite a fréquemment été étudiée en phase gazeuse. Les aromatiques sont plus fortement adsorbés par la zéolithe NaY car la double liaison conduit à une augmentation de l'enthalpie d'adsorption comprise entre 20 et 30,6 kJ/mol sur NaY [3-5].

Les aromatiques en C8, qui comprennent l'éthylbenzène (EB) et trois isomères du xylène, le paraxylène, l'ortho-xylène et le méta-xylène, sont des matières premières cruciales et des précurseurs essentiels dans la production de plusieurs intermédiaires chimiques et polymères importants tels que le polyéthylène téréphtalate, le polyester et le polystyrène. Ces composés sont principalement obtenus en mélange par le reformage catalytique du pétrole brut, la pyrolyse de l'essence et la disproportion du toluène. En raison de la taille et des points d'ébullition comparables des aromatiques en C8, les méthodes classiques telles que la distillation s'avèrent très difficiles pour leur séparation. Dans l'industrie, les unités à lit mobile simulé à grande échelle utilisant l'adsorption sélective sur des zéolithes constituent actuellement le principal moyen de séparation. Des efforts considérables ont été déployés à l'échelle mondiale pour développer des adsorbants plus efficaces afin de minimiser la consommation d'énergie lors de la séparation par adsorption des aromatiques en C8 [6].

L'objectif de ce mémoire est d'investiguer l'effet de plusieurs ions de compensation à savoir le Gallium Ga, le Barium Ba et l'étain Sn, sur le rapport relatif d'adsorption (séparation) en phase liquide des mélanges d'hydrocarbures et ceci en utilisant deux types de zéolithes synthétisées A et Y. Pour accomplir cet objectif, deux classes de mélanges ont été adoptés : paraffines normal et iso (n-heptane dans l'iso-octane) et aromatiques (mélange de xylènes m-/o-/p-xylènes).

Le présent mémoire est structuré en trois différents chapitres :

Le premier chapitre expose des généralités sur les zéolithes en mettant la lumière sur l'importance de la séparation des paraffines et des aromatiques sur les adsorbants de type zéolithique pour le domaine de l'industrie pétrochimique. Ce chapitre aborde aussi une recherche bibliographique sur les principaux travaux de recherches réalisés en relation avec le thème de ce projet.

Le deuxième chapitre décrit les protocoles expérimentaux suivants : (a) synthèse des zéolithes de type A et Y (micro-structure et méso-structure). (b) échange ionique avec les ions Ba, Ga et Sn. (c) adsorption 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.

Au final, une conclusion générale à ce sujet résumant ce qui a été fait et les résultats obtenus, ainsi que les aspirations avenir pour ce projet.

Chapitre I :
Recherche
bibliographique

I. Recherche bibliographique

I.1. Introduction

Les techniques de séparation émergentes basées sur les matériaux attirent de plus en plus l'attention en tant qu'alternatives aux techniques traditionnelles telles que la distillation et l'extraction, visant à réduire la consommation d'énergie et les émissions de polluants. En raison de leurs caractéristiques structurales, les zéolithes peuvent servir de tamis et d'adsorbants polyvalents pour les molécules et ont été appliquées avec succès dans certains procédés de séparation très importants.

I.2. Définition des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés. L'arrangement spécial des atomes de silicium et de l'aluminium avec l'oxygène, confère à ces cristaux des structures en cages et canaux de dimensions moléculaires à l'échelle de nanomètre. Cette structure microporeuse leur permet d'adsorber des molécules dans les interstices de leur réseau.

Il existe un grand nombre de types de zéolithes diverses, tant par leur composition que par leur structure. De plus, le nombre d'atomes d'aluminium inclus dans le réseau et le type des cations, qui viennent compenser les charges négatives portées par les atomes d'aluminium en coordinence tétraédrique, peuvent être considéré comme des paramètres sur lesquels on peut jouer de façon à modifier les propriétés physico-chimiques de la zéolithe. Ces réseaux cristallins sont complexes [7].

I.3. Historique

L'histoire des zéolithes a commencé en 1756 quand Axel Fredrik Cronstedt, minéralogiste Suédois, a découvert un nouveau minéral qui a la capacité à libérer de l'eau quand il est chauffé. Il a nommé ce minéral « zéolithe », nom qui dérive de deux mots grecs: *zeo* qui signifie « bouillir » et *lithos* qui signifie « pierre ». Le mot zéolithe signifie donc « pierre qui bouille ». Ce minéral a été appelé par la suite « stilbite » [8].

Les zéolithes furent des minéraux de collection des musées d'histoire naturelle avec de beaux cristaux naturels. La synthèse artificielle de tels minéraux s'est développée dès les années 1950s pour leurs propriétés d'adsorption spécifique, de catalyse et d'échange ionique (détergents). Actuellement plus de 130 zéolithes ont été synthétisées contre une quarantaine trouvée dans la nature [9]. Le réseau cristallin des zéolithes est composé de tétraèdres de SiO_4 et

d' AlO_4 liés par des ponts, oxygène. Il en résulte une structure spatiale complexe de cavités régulières présentant une grosseur de pore de 4 angströms. Dans ces réseaux cristallins, on retrouve des cations, tels que le calcium, le magnésium, le natrium, le potassium etc., liés à de l'eau déshydratation (Figure I.1) [10].

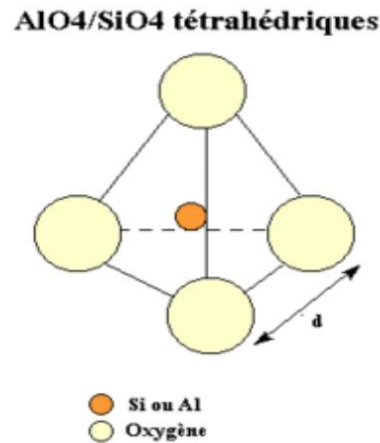


Figure I.1. Représentation des sites tétraédriques AlO_4 ou SiO_4 [10].

I.4. Différents types de zéolithes

I.4.1. Zéolithes naturelles

Les zéolithes sont des minéraux naturels microporeux d'origine volcanique. Ils font partie de la famille des aluminosilicates hydratés de métaux alcalins et de métaux de terres alcalines. Les zéolithes minérales (ou naturelles) sont considérées comme des constituants mineurs des roches basaltiques et volcaniques sans réelle application. À la fin des années 1950, les découvertes géologiques majeures révèlent l'ampleur des gisements de zéolithes naturelles dans les dépôts sédimentaires aux États-Unis d'Amérique. Ainsi, quelques zéolithes présentes en quantités importantes et très proches de dépôts minéraux d'importance commerciale, commencent à être commercialisées comme adsorbants. On exploite donc la chabazite, l'erionite, la mordenite et la clinoptilolite en quantité industrielle [11].

Les zéolithes naturelles sont utilisées comme adsorbants dans les opérations de séparation, de déshydratation et de purification de l'air et trouvent aussi des applications dans l'industrie papetière, dans les ciments et les bétons, dans les engrais et comme additif alimentaire pour le bétail (Figure I.2) [11].

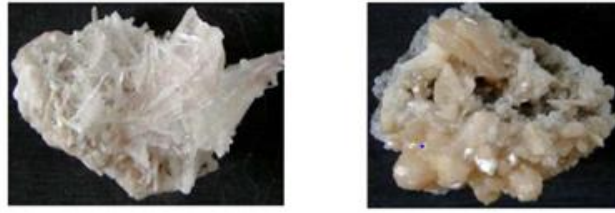


Figure I.2. Exemples de deux zéolithes naturelles [11].

I.4.2. Zéolithes synthétiques

Vers 1945, les travaux de Barrer poussent R.M. Milton à étudier la synthèse des zéolithes et à tester de nouvelles techniques de séparation et de purification de l'air. De 1949 à 1954, R. M. Milton et D.W.Breck découvrent un nombre significatif de zéolithes commercialement intéressantes, les zéolithes A, X et Y. Ainsi, en 1954, pour la première fois des zéolithes synthétiques, ont été commercialisées, comme une nouvelle classe de matériel industriel servant à la séparation et à la purification. Elles servent d'abord à la déshydratation des gaz réfrigérants et du gaz naturel [11].

Les spécialistes en synthèse des zéolithes ont été (et continuent à être) particulièrement créatifs : ainsi alors que seulement une quarantaine de zéolithes différentes ont été trouvées dans la nature, plus de 130 ont été synthétisées. Par ailleurs, le champ de la synthèse reste largement ouvert, des considérations théoriques suggérant la possibilité d'un nombre bien plus élevé de structures zéolithiques. Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines [9].

Les zéolithes ont pour formule chimique générale: $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O$. Dans tous les cas M représente un cation échangeable, soit métallique-alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition, soit un ammonium, soit un proton. Le cation M est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Bronsted et de Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe. Mais il sert aussi à compenser la charge négative résultant de la charpente [10].

La difficulté majeure dans la synthèse est la détermination des concentrations des composés de départ généralement au nombre de 5 (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , H_2O , K_2O). Les zéolithes sont caractérisées par une structure poreuse de dimension régulière, et une surface interne homogène composée de canaux et cavités interconnectés de forme définie et de taille uniforme [12].

Pour la zéolithe A, les blocs sodalités sont disposés aux sommets d'un cube, pour la faujasite Y ou X, ils sont arrangés en coordinence tétraédrique. Enfin dans l'EMT l'arrangement est en symétrie hexagonale, ce type d'assemblage est encore appelé nid d'abeille [13].

I.4.2.1. Zéolithe de type A

La maille de la zéolithe A est constituée de 8 de ces blocs disposés aux sommets d'un cube (**figure I.3**). Chaque bloc est relié à 6 blocs voisins par des atomes d'oxygène reliant les faces carrées des cube-octaèdres. La maille délimite ainsi deux types de cavités : les cages ou cages sodalités et au centre de la maille, une super cage de diamètre 11,4 Å environ, notée cage a. Chaque super cage communique avec 6 cavités voisines du même type par l'intermédiaire de pores dont le diamètre varie avec la nature du cation présent dans l'espace poreux [13].

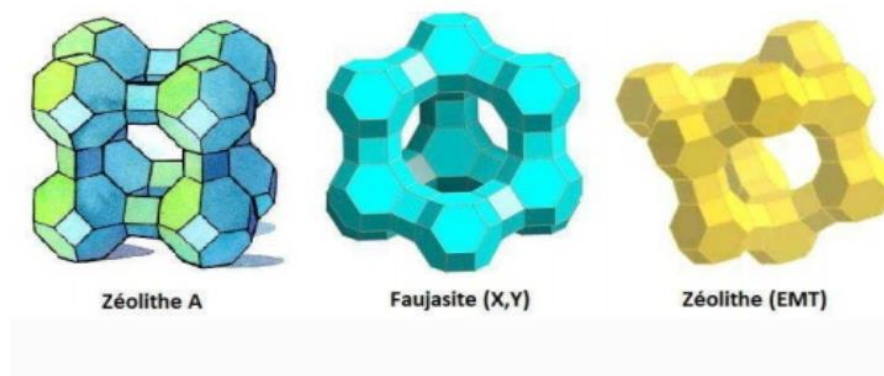


Figure I.3. Différents types d'assemblage conduisant aux zéolithes A (LTA), aux faujasites Y et X, ainsi qu'à la nouvelle zéolithe hexagonale (EMT) [12].

I.4.2.1. Zéolithes de type faujasite (Y ou X)

Au cours de ce mémoire, notre étude a été concentrée sur l'étude de la zéolithe de type faujasite (Y), dont la description est détaillée ci-dessous.

Le nom de faujasite dérive du celui d'un géologue et volcanologue français: Barthelemy Faujas de Saint Fond (1741-1819). La faujasite est un alumino-silicate nano poreux de maille cubique $fd3m$ (**Figure I.3**). Deux familles principales de faujasite existent, la « X » et la « Y » qui diffèrent entre elles par leur nombre d'atomes d'aluminium, ou, en terme plus courant, par leur rapport Si/Al. Dans la 1^{ère} famille le rapport est compris entre 1 et 1,5, alors que dans la 2^{ème} il passe au-delà de 1,5. On parle parfois d'une famille nommée LSX quand le rapport est très

proche de 1 [5].

I.5. Familles de zéolithes

En catalyse et en adsorption, quatre grandes familles de zéolithes, définies par le nombre d'atomes T dans les ouvertures de pores les plus larges, sont utilisées [14] :

- Les zéolithes à petits pores avec des ouvertures de pores à 8 atomes T, qui ont des diamètres libres de 3 à 4,5 Å.
- Les zéolithes de taille de pore intermédiaire avec des ouvertures à 10 atomes T, qui ont des diamètres libres de 4,5 à 6 Å.
- Les zéolithes à larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T, qui ont des diamètres de pores libres de 6 à 8 Å.

Les zéolithes à pores ultra-larges comme la cloverite (20 T, 6 x 13,2 Å). Cet assemblage donne lieu à diverses structures, conjointes par les canaux, où les molécules d'une taille appropriée tels que les gaz comme le CO₂ (diamètre :3,3 Å), l'eau et des cations métalliques échangeables (Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, Ga²⁺, etc.) peuvent pénétrer et compenser les charges négatives excédentaires créées par la substitution des tétraèdres SiO₄ par les tétraèdres AlO₄ [15].

I.6. Propriétés et applications des zéolithes

Parmi les oxydes inorganiques, les zéolithes sont plutôt spéciales, et présentent un certain nombre de propriétés spécifiques. En effet, la zone de surface élevée et la haute stabilité thermique des zéolithes les rendent des matériaux prometteurs pour une large gamme d'application. Toutefois, leurs principales caractéristiques peuvent être classées en trois groupes :

- Échange cationique (purification de l'eau adoucissement de l'eau) ;
- Catalyse (craquage «transformation d'hydrocarbures», etc.) ;
- Séparation (séparation précise et spécifique de gaz, exemple : «élimination de CO₂, H₂O des gisements de gaz naturel», etc.)

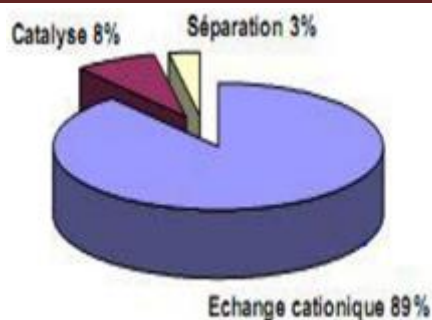


Figure. I.4. Domaine d'application des zéolithes.

I.6.1. Échange ionique

La principale application industrielle des zéolithes est l'échange ionique. Les tonnages utilisés sont nettement supérieurs à ceux des applications en adsorption et catalyse [15].

Dans le cas des aluminosilicates, les cations de compensation des charges négatives induites par la présence de l'aluminium dans la charpente zéolithiques, peuvent être échangés par d'autres cations. La capacité d'échange d'une zéolithe peut être définie comme étant la quantité de cations que celle-ci peut retenir par gramme de zéolithe. Plus la zéolithe est riche en aluminium, plus sa capacité d'échange est grande [15].

I.6.2. Séparation et stockage

Les zéolithes en tant que solides poreux possèdent des propriétés d'adsorption spécifiques. La diversité de structure et de composition chimique permet la construction de matériaux présentant des propriétés d'adsorption très sélective vis-à-vis d'un composé précis, ce qui fait que le matériau pourra être utilisé pour l'extraction et le stockage de ce composé. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » pour désigner les zéolithes. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes [15].

I.6.3. Catalyse

La catalyse hétérogène est très importante dans l'industrie pétrolière et chimique, et de nombreux catalyseurs zéolithiques sont utilisés [16].

La structure microporeuse des zéolithes leur confèrent des propriétés catalytiques spécifiques. Celle-ci est liée soit à la formation de la molécule (sélectivité de forme) soit aux dimensions des pores (sélectivité dimensionnelle). D'autre part, elles sont aussi liées leur grande résistance hydrothermique ainsi que leur résistance aux acides [17].

I.7. Classification des Zéolithes

Les zéolithes peuvent être classifiés selon différents critères. Le critère plus utilisé dans la classification de zéolithe est l'ouverture des pores suivant lequel les zéolithes peuvent être classées dans les groupes [15].

I.7.1. Zéolithe à petite pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à huit tétraèdres (8 MR) avec des diamètres de pores d'environ 4 Å.

I.7.2. Zéolithe à moyen pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à dix tétraèdres (10 MR) avec des diamètres de pores de l'ordre 5 à 6 Å.

I.7.3. Zéolithe à large pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à douze tétraèdres (12 MR) avec des diamètres de pores d'environ 7 Å.

I.7.4. Zéolithe à extra large pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à douze tétraèdres avec des ouvertures de pores de diamètre supérieur à 7 Å.

I.8. Séparation avec des zéolithes

Les zéolithes sont initialement découvertes en tant que minéraux naturels et sont aujourd'hui produites industriellement à grande échelle. Ils sont connus sous le nom de solides cristallins tridimensionnels avec des structures microporeuses bien définies, contenant des cations pour équilibrer les charges négatives de la charpente. Les structures microporeuses à l'échelle moléculaire confèrent aux zéolithes des caractéristiques importantes, en particulier lorsqu'il s'agit de petites molécules. En fait, les zéolithes sont utilisées dans divers procédés de séparation depuis plus de deux siècles et elles sont toujours les candidats les plus importants pour les séparations basées sur les matériaux.

Dans les années 1950, la zéolithe LTA a d'abord été appliquée industriellement comme adsorbant pour éliminer les impuretés d'oxygène de l'argon par Union Carbide Company, et plus tard dans la séparation des alcanes linéaires et ramifiés [18]. Depuis lors, les séparations avec des zéolithes ont suscité un intérêt croissant de la part de l'industrie et de l'université.

Compte tenu des divers processus et applications de séparation, la compréhension des mécanismes de séparation est essentielle pour explorer des adsorbants efficaces. Des comportements de diffusion diversifiés des comportements d'adsorption et de séparation sur les zéolites sont observés en fonction de plusieurs facteurs à savoir : les structures de pores uniques, les milieux fortement polaires, le nombre abondant des sites d'échange d'ions des zéolites.

I.8.1. Séparation à l'équilibre

La séparation à l'équilibre se produit lorsque tous les composants du mélange ont atteint l'équilibre d'adsorption. En raison des différentes affinités des molécules d'adsorbat avec les adsorbants, certains composants sont plus fortement piégés par les adsorbants que d'autres, ce qui entraîne une différence apparente dans le temps d'écoulement. Le point clé de la séparation à l'équilibre est l'interaction invité-hôte, y compris la *physisorption* et la *chimisorption* bien connues.

I.8.1.1. Séparation par physisorption

La physisorption est causée par l'interaction de vander Waals (forces intermoléculaires attractives et répulsives non spécifiques au sens large) et l'interaction électrostatique.

I.8.1.2. Séparation par chimisorption

Conceptuellement, la chimisorption fait référence aux phénomènes de transfert, d'échange ou de partage d'électrons entre les adsorbats et les adsorbants. Ce type d'interaction est généralement irréversible et ne répond pas aux exigences de la séparation par adsorption. Cependant, il existe certaines interactions avec des liaisons chimiques faibles plus fortes que les interactions de van der Waals mais toujours dans la gamme de l'adsorption réversible. Ce type d'interaction est appelé *chimisorption* faible et réversible, qui peut être utilisée pour des séparations par adsorption avec une sélectivité élevée. La π -complexation est une classe typique de *chimisorption* faible et réversible. Lorsque des ions métalliques avec des s-orbitaux externes vides tels que Cu (I) et Ag (I) interagissent avec des molécules invitées, leurs orbitales s peuvent former les liaisons σ habituelles, et leurs orbitales d peuvent redonner de la densité électronique à l'anti-liaison π -orbitales des molécules invitées. En règle générale, les zéolites contenant Ag (I) et Cu (I) ont été utilisées dans la capture sélective d'oléfines ou de CO à partir de divers mélanges via la π -complexation pour les séparations par adsorption

Dans l'ensemble, l'interaction invité-hôte dans la physisorption est relativement faible et, par conséquent, la physisorption est utilisée plus largement dans les séparations en vrac via des

processus d'adsorption par variation de pression (PSA). En revanche, l'interaction invité-hôte dans la chimisorption est relativement forte, et la chimisorption est plus sélective et adaptée aux purifications via des procédés d'adsorption par variation de température (TSA) [18-20].

I.8.2. Séparations sans-équilibre

La séparation hors équilibre se produit lorsque l'adsorption n'est pas encore en équilibre et devient une alternative si la séparation à l'équilibre n'est pas réalisable.

I.8.2.1. Tamisage moléculaire et effets cinétiques

Les pores ordonnés des adsorbants zéolithiques peuvent agir comme des tamis, permettant la diffusion de molécules de tailles et de formes adaptées tout en excluant les plus grosses. C'est l'effet de tamis moléculaire bien connu qui pourrait être obtenu avec des pores rigides de tailles appropriées [21] ainsi que des pores ajustables en réponse à différents adsorbats [22]. D'autre part, à condition que toutes les molécules invitées dans le mélange puissent traverser les pores des zéolithes, elles pourraient franchir différentes barrières énergétiques en diffusion [23]. Ensuite, différents taux de diffusion des molécules invitées sont atteints pour les séparations hors équilibre, connues sous le nom d'effet cinétique.

I.8.2.2. Effets de trappe moléculaire et de respiration

Certaines molécules invitées peuvent induire les cations extra charpente « extra-framework » à s'écarter temporairement et de manière réversible de la position intrinsèque des ouvertures de pores (généralement le centre) et ensuite pénétrer dans les pores des zéolithes, tandis que d'autres ne le peuvent pas. Ensuite, l'adsorption sélective et le stockage des molécules d'adsorbat cibles peuvent être réalisés pour les séparations, entraînées par ce que l'on appelle l'effet de trappe moléculaire [24].

L'effet respiratoire « breathing effects » est un autre phénomène intéressant selon lequel l'adsorption est négligeable en dessous d'une certaine pression lorsque les pores sont à l'état fermé, tandis qu'une augmentation brutale de l'adsorption se produit sous une pression plus élevée en raison du changement de la structure des pores (voir illustration dans la figure suivante). Elle est causée par la flexibilité de la structure de l'adsorbant, qui est familière dans les charpentes organométalliques MOF [25] mais également rapportée pour certaines zéolithes spécifiques [26,27]. La trappe moléculaire et l'effet respiratoire sont conceptuellement différents, mais les deux sont liés aux comportements de déclenchement des cations et se trouvent couramment dans les zéolithes à pores étroits.

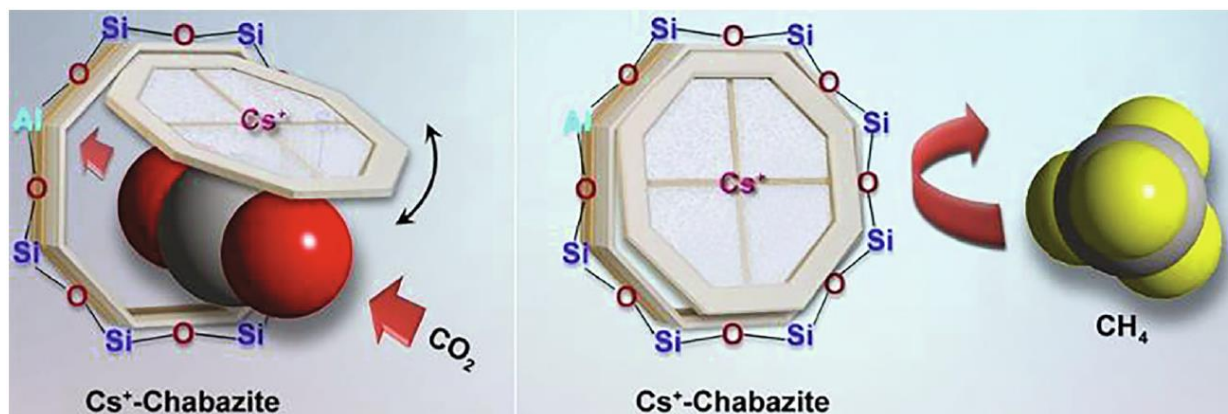


Figure I.5. Illustration schématique du mécanisme de la trappe moléculaire dans la Cs-1.

I.8.2.3. Effet quantique

Lorsque la différence entre la taille de l'adsorbat de gaz et le diamètre des pores des adsorbants est comparable à la longueur d'onde de Broglie des molécules d'adsorbat, différents taux de diffusion des molécules peuvent être obtenus par l'effet quantique [28]. L'effet quantique peut être utilisé pour certaines séparations par adsorption spécifiques, en particulier pour la séparation des isotopes de l'hydrogène.

Pour résumer, les adsorbants zéolitiques idéaux pour les séparations par adsorption doivent suivre un ou plusieurs mécanismes compte tenu des problèmes thermodynamiques et cinétiques, permettant ainsi l'adsorption préférentielle du composant cible avec une capacité d'adsorption élevée et, en attendant, supprimant autant que possible l'adsorption des autres composants. Dès lors, la régulation précise des pores de la zéolithe et la construction de sites d'adsorption spécifiques sont essentielles pour des séparations adsorbantes efficaces.

I.9. Séparation des classes d'hydrocarbures

I.9.1. Séparation des isomères de paraffine

La zéolite 5A offre une excellente sélectivité d'adsorption vis-à-vis des paraffines normales par rapport aux isoparaffines, qui a d'abord été développée par Union Carbide pour séparer la n-/i-paraffine afin d'améliorer l'indice d'octane de l'essence [29]. Il empêche les paraffines ramifiées et cycliques de pénétrer dans l'adsorbant par effet de tamisage de taille. Dans un véritable processus de séparation, la température du système doit être suffisamment basse pour empêcher la dégradation chimique des paraffines et suffisamment élevée pour empêcher la condensation, c'est-à-dire un compromis délicat pour la température. Dans un processus de régénération, le PSA « pressure swing adsorption » et l'adsorption modulée sous vide « vacuum swing adsorption » (VSA) sont tous deux utilisés pour désorber les paraffines légères [29].

Tandis que pour les paraffines lourdes, le remplacement par des agents désorbants tels que les gaz inertes, les paraffines linéaires courtes et l'ammoniac est réalisable, qui peut être facilement éliminé par distillation.

À l'échelle industrielle, la séparation des paraffines s'effectue en utilisant la zéolithe 5A. Le mécanisme mis-en-jeu est basé sur le tamisage granulométrique des paraffines normales (4,5 Å) et des paraffines ramifiées ou cycliques (> 5,5 Å).

I.9.2. Séparation des isomères du xylène

Les isomères du xylène, un mélange liquide de para-xylène, d'ortho-xylène et de méta-xylène, proviennent principalement du reformage catalytique du naphta. Chacun des isomères est un produit chimique précieux, tandis que la légère différence de point d'ébullition et l'existence d'un point eutectique les rendent difficiles à séparer respectivement par distillation traditionnelle et cristallisation fractionnée [30,31]. La séparation par adsorption est préférée dans l'industrie en travaillant dans un lit mobile simulé pour mettre en œuvre une séparation à contre-courant en phase liquide [32], qui a été développée par Universal Oil Products au début des années 1960. Les zéolithes X et Y à échange de cations sont actuellement utilisées comme adsorbants dans le procédé de séparation, et des agents désorbants tels que le benzène et le toluène sont employés pour déplacer et récupérer le xylène adsorbé.

À l'échelle industrielle, la séparation des xylènes s'effectue en utilisant les zéolithes suivantes : K-Y, KBa-Y, Ba-X. Les mécanismes mis-en-jeu sont : effet de tamisage de taille, et différence dans la force de la π -complexation entre le cycle benzénique et les cations extra-charpente.

Le terme xylènes mixtes (ou mélange de xylènes) fait référence aux isomères aromatiques en C₈, notamment le reformat de pétrole (80 à 95,4 %), l'essence de pyrolyse (4 à 11,1 %) et la disproportion du toluène (0,4 à 7,6 %), qui sont utilisés comme matières premières dans divers procédés de l'industrie pétrochimique. Parmi ceux-ci, le paraxylène (PX) est l'isomère du xylène le plus important et est utilisé comme matière première pour la production d'acide téréphtalique (PTA). Malgré sa large application, le PX est considéré comme un produit chimique dangereux ayant des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement. Cela nécessite la séparation à grande échelle du paraxylène dans l'industrie. La séparation des isomères aromatiques en C₈ est réalisée selon trois méthodes principales, à savoir la distillation, la cristallisation et l'adsorption. Les isomères du xylène ont des points d'ébullition assez similaires (c'est-à-dire 144,41, 139,12, 138,37 et 136,19°C pour l'orthoxylène (OX), le métaxylène (MX), le paraxylène (PX) et l'éthylbenzène (EB), respectivement). Par conséquent, la distillation conventionnelle n'est pas une technique appropriée ou efficace pour éliminer les

molécules de paraxylène. Dans l'approche de cristallisation, le PX reste soluble dans le mélange restant sur toutes les plages de températures au-delà du point eutectique, ce qui limite la récupération du PX à 60 à 65%. Récemment, la méthode d'adsorption est devenue la technique la plus prometteuse pour séparer le paraxylène en un seul composant et en adsorption compétitive. Cette technologie offre une efficacité élevée, atteignant $\geq 99,9\%$ (en masse) et une récupération allant jusqu'à 97% (en masse), et environ 60% du PX produit universellement est fabriqué à l'aide de la méthode d'adsorption.

Les unités Parex, Aromax et Eluxyl, qui ont été développées respectivement par UOP, Toray et IFP, représentent les trois principaux procédés commerciaux d'adsorption pour la séparation du PX. Ces procédés utilisent des zéolithes de type faujasite qui ont été échangées avec du potassium ou du baryum comme adsorbants. L'adsorption des isomères du xylène dans les conditions industrielles de l'unité Parex et d'expériences par lots a été examinée. Le paraxylène présentait une adsorption plus forte que les autres isomères du xylène. Des recherches et des études ont montré que les zéolithes de type FAU et MFI ont produit les résultats les plus prometteurs pour la séparation du paraxylène. Des rapports de littérature présentent divers matériaux, tels que le ZSM-5, les zéolithes X et Y échangées par échange d'ions et le Na-beta, pour l'adsorption à composant unique de liquides molécules de paraxylène en phase. Dans toutes ces études, différents adsorbants ont fourni une charge d'adsorption variable pour les isomères du xylène, les molécules de paraxylène étant fortement adsorbées sur du faujasite de type X échangé au baryum avec une taille de pore de $0,74 \times 0,74$ nm. Les zéolithes de type faujasite présentent des caractéristiques hydrophiles, et pour maintenir la teneur en eau optimale de l'adsorbant (3 à 6% en poids) et atteindre une capacité et une efficacité élevées du processus d'adsorption, ces zéolithes doivent être partiellement déshydratées avant d'injecter la solution d'alimentation. Pour les isomères du xylène ayant une importance industrielle et commerciale, les données isothermes publiées sont insuffisantes et incohérentes. De plus, une étude détaillée de la chaleur d'adsorption et des isothermes d'adsorption à l'équilibre nécessite des études d'adsorption mono-composant [33].

I.9.3. Séparation des hydrocarbures légers

Les oléfines légères, en particulier l'éthylène et le propylène, sont des matières premières essentielles pour la fabrication de nombreux produits chimiques tels que les caoutchoucs, les plastiques et les fibres. Les oléfines légères sont principalement produites à partir du craquage d'hydrocarbures et de la déshydrogénation des paraffines, où les paraffines et les alcynes coexistent avec les oléfines comme sous-produits. La présence d'alcynes traces va empoisonner de manière irréversible les catalyseurs de polymérisation et les paraffines ont des impacts

négatifs sur la synthèse en aval de produits à haute valeur ajoutée. En outre, le 1,3-butadiène et le 1-butène sont des matières premières chimiques importantes [34], alors qu'ils coexistent dans les hydrocarbures C4. Par conséquent, les séparations oléfine/paraffine, alcyne/oléfine et hydrocarbures en C4 sont d'une grande importance pour le traitement ultérieur des oléfines légères.

I.9.4. Séparation oléfine/paraffine

Les zéolites non modifiées présentent une force et une capacité d'adsorption plus élevées pour les oléfines que les paraffines en raison de la plus forte affinité des zéolites cationiques pour les molécules avec des moments quadripolaires et dipolaires plus importants. Les zéolites cationiques, en particulier les zéolites X, Y et A avec une structure microporeuse appropriée et un environnement poreux hautement polarisé pour accueillir les hydrocarbures légers, ont été largement étudiées pour les séparations oléfine/paraffine. Des isothermes d'adsorption de gaz, des expériences révolutionnaires et des procédés PSA ou VSA simulés ont été menés pour évaluer les performances des zéolithes pour produire des oléfines de qualité polymère à partir de mélanges oléfine/paraffine [35–39].

Chapitre II :

Matériels et méthodes

II. Matériels et méthodes

II.1. Réactifs et produits chimiques

Le tableau suivant récapitule les produits chimiques utilisés dans ce travail.

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

Produit chimique	Formule chimique	Pureté (%)	Producteur (Firme)
Chlorure d'aluminium hexa-hydraté	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	Biochem Chemopharma
Silice fumée anhydre	$\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	Coopération pharmaceutique Française
Carbonate de sodium Hydraté	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,8%	BiochemChemo Pharma
Hydroxyde de sodium	NaOH	98%	Biochem Chemo Pharma
Toluène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	99,5%	Sigma-Aldrich
Xylènes (mélange d'isomères)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_3)_2$	95%	Sigma-Aldrich
<i>iso</i> -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%	Biochem Chemopharma
<i>n</i> -Heptane	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	97%	Sigma-Aldrich
Chlorure d'Étain (II)	SnCl_2	97%	Fluka
Nitrate de Gallium (III) hexa-hydraté	$\text{GaN}_3\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	Aldrich
Nitrate de Barium (III) hexa-hydraté	$\text{BaN}_3\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	Biochem Chemopharma

II.2. Appareillage

II.2.1. Appareil centrifugeuse

Si on laisse reposer une suspension solide dans une phase liquide, on observe que les particules, sous l'action de la pesanteur et de la poussée d'Archimède, tendent à tomber vers le fond ou à remonter vers la surface selon leur densité et leur taille. Ce procédé, la décantation, est cependant relativement lent pour les très fines particules et les liquides particulièrement visqueux.

Dans ce travail, la séparation des particules fines des zéolithes qui se trouve dans la solution aqueuse après réaction d'échange ionique et réalisée à l'aide d'une centrifugeuse 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 : 6000 tr/min (RPM).
- Temps de séparation : 2 min.
- Accélération/décélération : 5 m/s.

II.2.2 Autoclave

La cuve de l'autoclave fonctionne comme une cocotte-minute. La vapeur d'eau saturée va alors directement faire effet sur les matériels médicaux et détruire les germes par hydrolyse. L'autoclave utilisé pour la cristallisation de la zéolithe synthétisée est de marque Pb international (Figure II.2).



Figure II.2. Photo de l'autoclave utilisée au laboratoire.

II.2.3. Étuve de séchage

Une étuve de laboratoire est un appareil de chauffage 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.3)



Figure II.3. Photo de l'étuve de séchage utilisée au laboratoire.

II.2.4. Four à moufle (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.4).



Figure II.4. Photo du four à moufle pour calcination 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 100 μL (Figure II.5).



Figure II.5. Photo de la micropipette utilisée au laboratoire.

II.3. Protocol de synthèse des zéolithes

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu des méthodes physico-chimiques de préparation des zéolithes en laboratoire. La méthode de cristallisation hydrothermale (ainsi que la méthode solution-gel.(gel), et les méthodes les plus importantes pour étudier les caractéristiques qui seront utilisées dans ce travail.

II.3.1. Protocol de synthèse de la zéolithe type Na-A

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_2 + 10,73 carbone de sodium Na_2SiO_3 les ajouts à la moitié de la quantité de la première solution].

Solution III ;

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

L'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtenu est mélangé avec l'autre moitié de la première solution + 1,5 g Hydroxyde de sodium NaOH

Solution IV :

Solution II + Solution III : mélange rapide.

Enfin mettre dans un autoclave à $T = 99^\circ\text{C}$ pendant une durée de 3 heures.

Calcination à 850°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 $m = 7,23$ g.

II.3.2 Protocol de synthèse de la zéolithe mésoporeuse Na-A

La zéolithe mésoporeuse est un matériau qui pourrait potentiellement être utilisé comme adsorbant ou catalyseur dans l'industrie pétrolière grâce à sa surface externe élevée et à son volume de mésopores. Le protocole suivant est basé sur le travail récent qui n'utilise pas d'agents structurants pour la synthèse [40].

Nous préparons les mêmes solutions que l'étape précédente, ajoutons un mélange rapide, les laissons pendant 24 heures, puis les ajoutons du 3,93g silice (SiO_2) goutte à goutte et laissons pendant 24 heures.

Enfin mettre dans un autoclave à $T = 99^\circ\text{C}$ pendant une durée de 3heures.

Ensuite, on procède au lavage jusqu'à ce que le pH soit inférieur à **9**, puis on sèche et on calcine les cristaux à **850°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 $m = 8,73$ g.

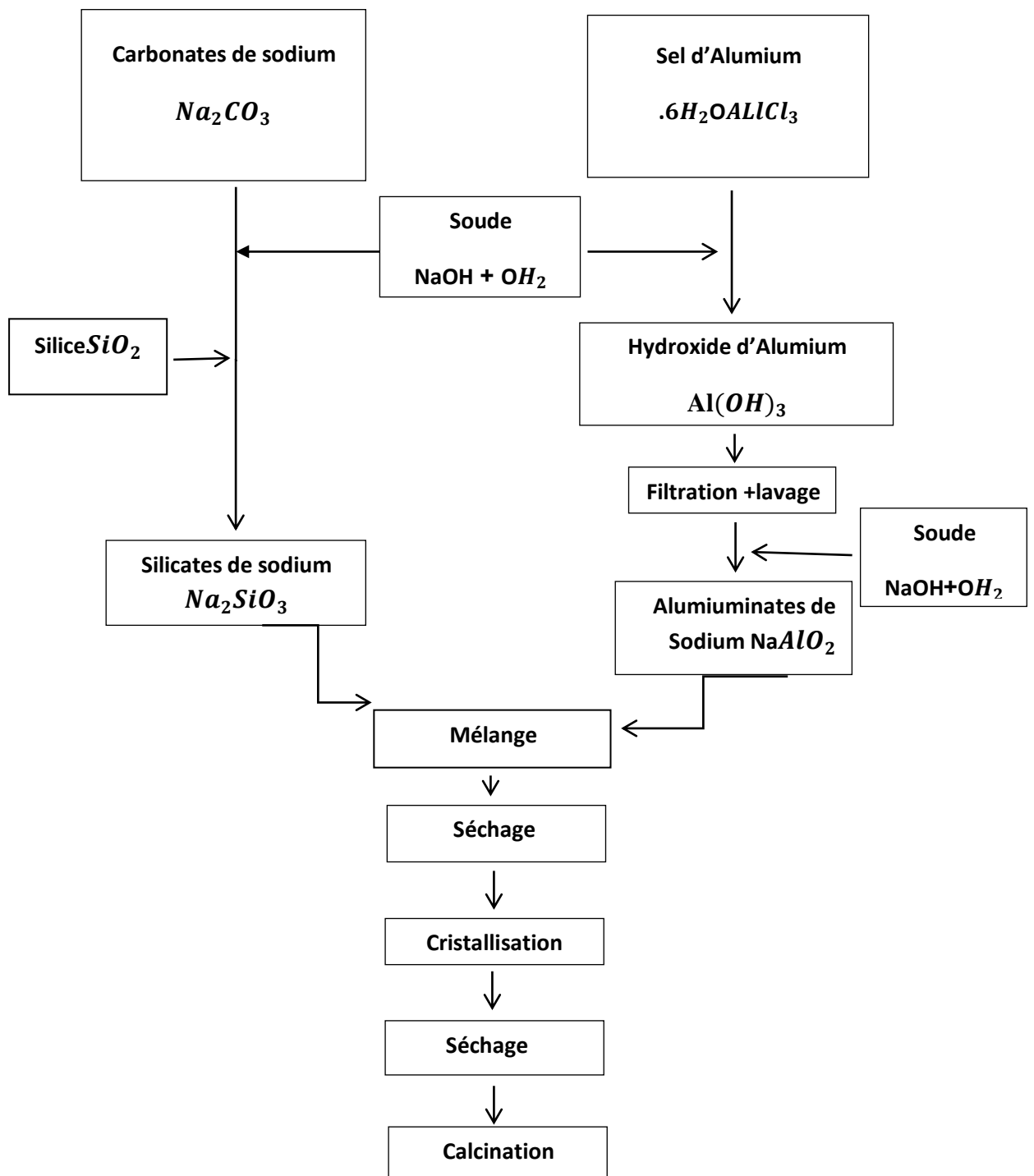


Figure II.6. Schéma générale simplifiée des étape de synthèse hydrothermal de la zéolithe Na-

A.

II.3.3. Protocole de synthèse de la zéolithe FAU-Y

Solution I (Seed gel) :

[**1.15 g** Chlorure d'aluminium hexahydraté ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) + **0.56 g** Hydroxyde de sodium ($NaOH$)] + une petite quantité d'eau (en vrac) jusqu'à dissolution + filtration par la centrifugeuse pour le lavage et purification des ions de chlorures nuisible.

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

Solution II (Feed stock) :

[**21,2 g** Chlorure d'aluminium hexahydraté ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) + **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 $Al(OH)_3$ obtenu est mélangé avec **17,51 g** hydroxyde de Sodium $NaOH$ et **100 ml** d'eau de dissolution.

Solution III : (Seed gel)

[**6,69 g** carbonate de sodium $Na_2CO_3 \cdot 9H_2O$] + **10 ml** d'eau pour dissolution. On obtient les silicates de sodium ($Na_2 SiO_3$).

Solution IV : (Feed stock)

[**124.7 g** carbonate de sodium $Na_2CO_3 \cdot 9H_2O$] avec ajout d'une quantité d'eau de **120 ml**. On obtient silicate de $Na_2CO_3 \cdot 9H_2O$. Alors pour la synthèse de zéolithe de type :

Na-FAU-Y

Pour le Seed gel :

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

Pour le feed stock :

Solution VI : [Solution II + Solution IV].

Pour le Gel total :

Ajouter doucement goutte à goutte Solution V à Solution VI avec agitation rapide jusqu'à **20 min**. Enfin mettre dans un autoclave à **T = 99°C** 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 850°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 $m = 16,6$ g.

II.3.4 Protocol de synthèse de la zéolithe mésoporeuse FAU-Y

On prépare des solutions de la même manière qu'avant, et on se basant sur la référence suivante [40].

Solution VI : [Solution II + Solution IV] ajoute mélanges rapide. Nous laissons la solution finale murir pendant 24 heures, puis on ajoute une quantité de SiO₂ silice. Ajouter doucement. Enfin mettre dans un autoclave à **T = 99°C** 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 **850°C** pendant **7 heures**.

Le produit récupéré est obtenu sous forme de poudre blanche. Ce travail a permis d'obtenir une quantité de zéolithe synthétique estimée à $m = 19,82$ g

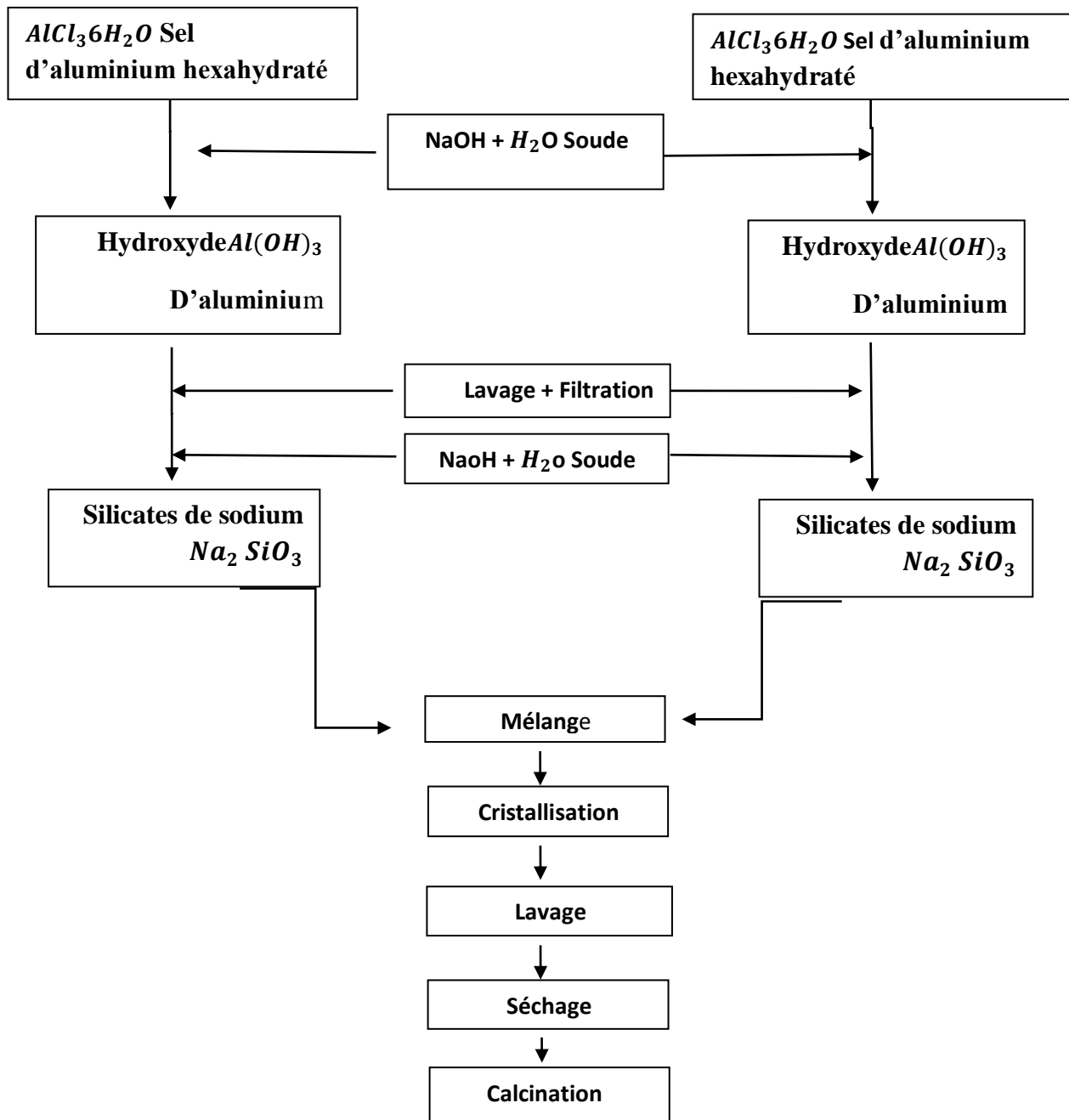


Figure II.7. Schéma générale simplifié des étapes de synthèse hydrothermale de la zéolithe FAU-Y.

II.4. Échange ionique

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Dans notre cas le solide est une zéolithe.

Nous avons quatre types de zéolithes :

On prend 1 g de sel de Ba et on le dissout dans 10 ml d'eau, puis on ajoute à 2 g d'une zéolite ; et nous effectuons ce processus avec les autres types de zéolite. Et nous mettons le mélange sous agitation à une température de 50 pendant une heure.

Ensuite, on procède au lavage jusqu'à ce que le pH soit inférieur à **9**, puis on sèche et on calcine les cristaux à **850°C** pendant 3 heures.

Et en répétant le même processus avec les sels de Ga et Sn au lieu de Ba.

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

Les propriétés de sélectivité de forme et de taille font que les zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières.

On va étudier la séparation des mélanges suivants sur les différentes variantes des zéolithes A et Y après échange (12 variantes de zéolithes) :

- n-heptane dans l'iso-octane
- mélange de xylènes

On prépare deux solutions :

Première solution : 100 µL de n-C7 dans 20 mL d'iso-C8

Deuxième solution : 100 µL de solution de xylènes dans 20 mL d'iso-C8

On met en contact et sans agitation dans un tube à essai 2,25 g de chaque type de zéolite (12 variantes) avec 0,5 ml de mélange à séparer, et ceci pour une durée de 24 h. On répète cette manipulation pour les 12 variantes de zéolithes. Enfin, on filtre et on récupère la solution pour analyse CPG.

Chapitre III :

Résultats et

discussion

III. Résultats et discussion

III.1. Séparation des paraffines sur zéolithes synthétisés

On commence par étudier la séparation des paraffines (n-C7/i-C8) sur quatre types de zéolithes A, Y, A mésoporeuse, et Y mésoporeuse. Plus encore, l'échange ionique pour chaque type de zéolithe a été aussi investigué en utilisant quatre ions de compensation à savoir Ba, Ga et Sn. En totalité on a 12 combinaisons possibles.

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 2 variantes de la zéolithe A, l'élément de compensation Ga permet d'obtenir la plus grande séparation du n-heptane (complètement absorbé). Même observation pour les 2 variantes de la zéolithe Y, mais en plus, la zéolithe Y mésoporeuse échangé avec le Ba permet d'obtenir le même résultat. Une nette amélioration de la séparation pour la zéolithe Ba-A mésopoeuse en comparaison avec celle microporeuse Ba-A. La sélectivité d'adsorption est classée comme suit :

La comparaison des 4 zéolithes sans échange d'ions permet de tirer les conclusions suivantes : Ba-A << Ba-A-Si \approx Sn-A \approx Sn-A < Ga-A \approx Ga-A-Si.

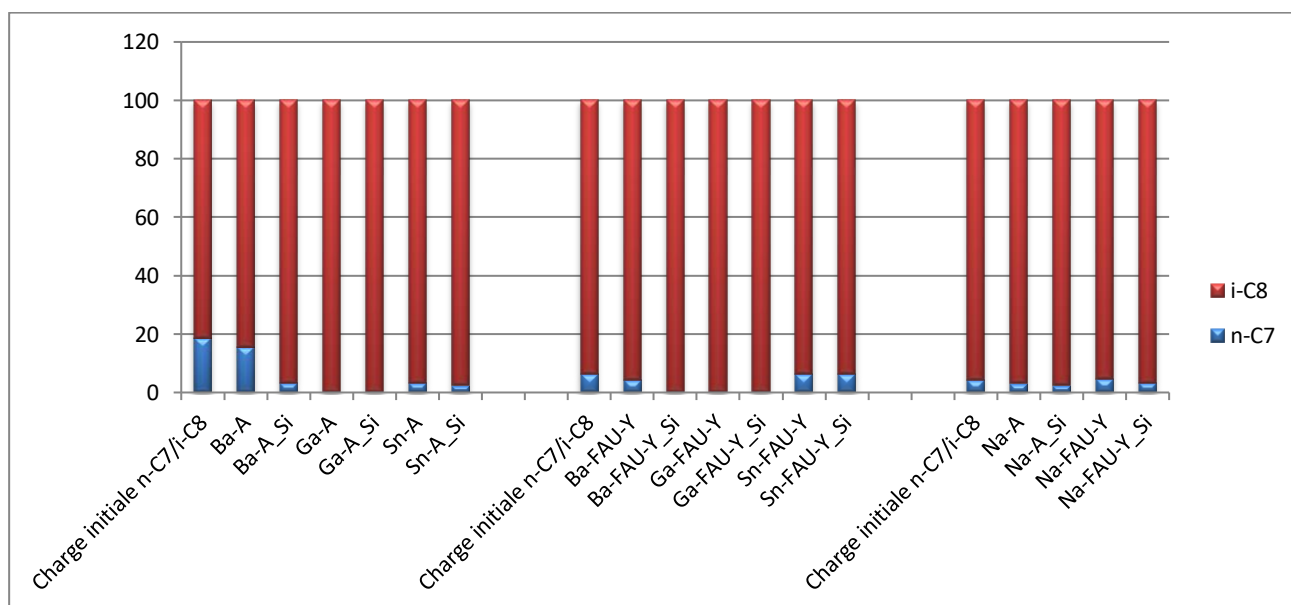


Figure III.1. Résultat de la séparation des paraffines sur les variantes de zéolithes synthétisées.

La séparation n'est pas très importante (sélectivité d'adsorption du n-heptane) pour les quatre zéolithes non échangé (ions Na).

Pour les zéolithes Y, il semble que l'échange avec Sn n'a aucun effet sur la séparation.

III.2. Séparation des xylènes sur zéolithes synthétisés

On passe maintenant à l'étude de la séparation des isomères de xylènes (m-, o- et p-X) sur quatre types de zéolithes A, Y, A mésoporeuse, et Y mésoporeuse. Encore, l'échange ionique pour chaque type de zéolithe a été aussi investigué en utilisant quatre ions de compensation à savoir Ba, Ga et Sn. En totalité on a 12 combinaisons possibles.

Les résultats d'analyse CPG nous ont permis de construire le diagramme représenté dans la figure suivante (figure III.2). Aussi, le rapport de d'adsorption p-X/m-X a été illustré dans la figure III.3.

D'après les résultats obtenus on remarque que pour l'échange de la zéolithe A avec le Ba n'a aucun effet sur la séparation. Ceci est vrai aussi pour l'ion Ga. Pour le Sn, une légère amélioration est observée.

L'échange ionique avec le Ba améliore la séparation du p-X dans les sens croissant suivant : Ba-A < Ba-A-Si < Ba-FAUY < Ba-FAUY-Si.

Les zéolithes de types Na-A et Na-FAU-Y ne permettent pas la séparation des xylènes, sauf pour Na-A-Si mésoporeuse où la séparation est très importante.

Pour l'ion Ga, la zéolithe Ga-A permet la meilleure séparation du p-X. De manière générale l'échange avec les ions Ga permet d'améliorer la séparation des xylènes.

Les meilleures sélectivités de séparation p-X/m-X sont obtenus pour : Ba-A et Sn-FAU-Y-Si.

Les deux variantes de Ga pour Ga-A et Ga-A-Si présentent des séparations similaires.

Ba dans la zéolithe A n'a pas d'effet mais dans la zéolithe Y

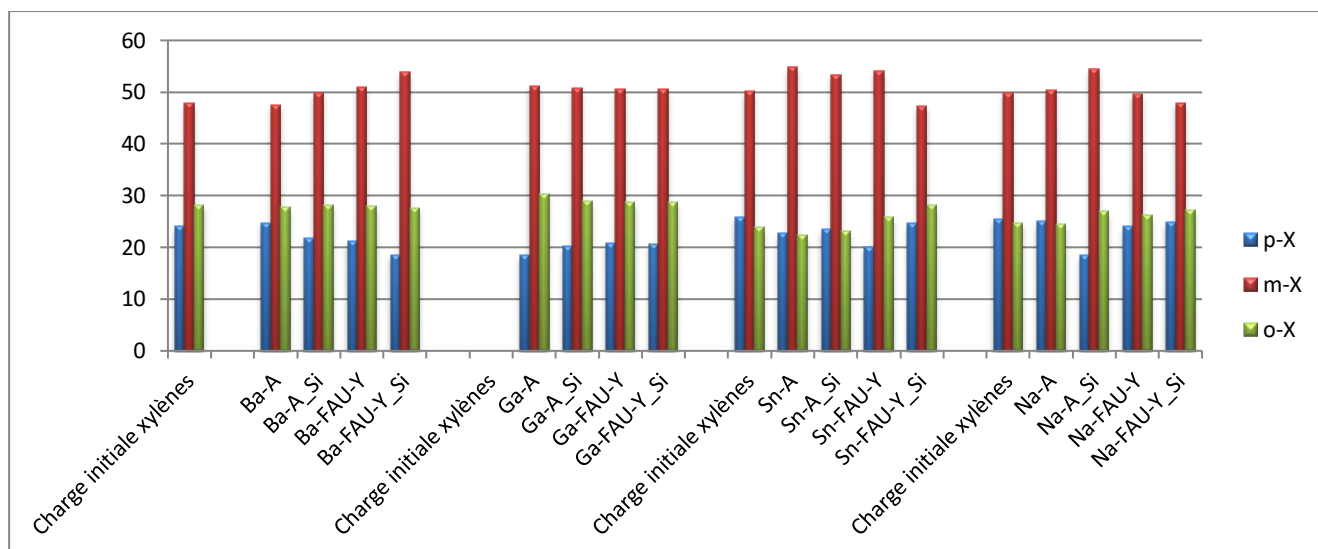


Figure III.2. Résultat de la séparation des xyliènes sur les variantes de zéolithes synthétisées.

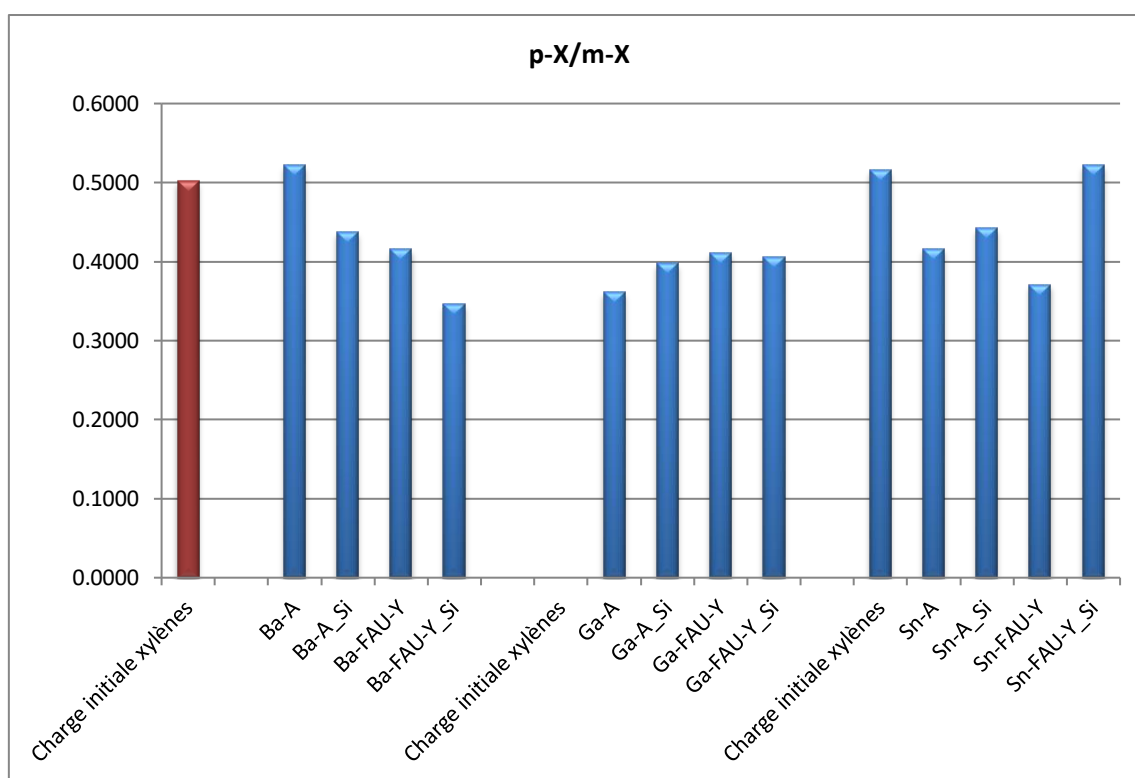


Figure III.3. Rapport de d'adsorption p-X/m-X sur les différentes variantes zéolithes synthétisés.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les zéolithes sont des matériaux microporeux qui ont une structure très régulière formée par un réseau tridimensionnel. Elles sont utilisées dans plusieurs domaines tels que l'adsorption, la catalyse, l'échange ionique. L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Dans notre cas le solide est une zéolithe.

Les propriétés de sélectivité de forme et de taille font que les zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des n-i-paraffines, et les mélanges des xylènes.

L'objectif de ce travail est une contribution à l'étude l'influence de plusieurs ions de compensation des zéolithes sur la séparation des hydrocarbures. Pour réaliser ce travail quatre variantes de zéolithes ont été utilisées LTA et FAU-Y : microporeuse, mésoporeuses. Trois ions métalliques ont été investigués, à savoir : Ba, Ga et Sn. 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 xylène.

Les principaux résultats obtenus sont récapitulés comme suit : l'échange ionique des ions sodium des zéolithes Na-A et Na-FAU-Y avec les ions du galium Ga ont permis la meilleure séparation des paraffines, avec une adsorption quasi complète du n-heptane mélangé à l'iso-octane dans les conditions du travail adoptées.

Pour le mélange de xylènes, l'échange des ions sodium de la zéolithe Na-FAU-Y mésoporeuse avec les ions barium a permis la meilleure adsorption du p-X. Aussi, la zéolithe mésoporeuse de type sodique Na-A (sans échange) a permis d'obtenir une bonne séparation du p-X. Les meilleures sélectivités de séparation p-X/m-X sont obtenus pour : Ba-A et Sn-FAU-Y-Si.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]: VALDÉS, M. Granda; PEREZ-CORDOVES, A. I.; DIAZ-GARCIA, M. E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25.1: 24-30.
- [2].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
- [3].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
- [4].Yu, M., J. T. Hunter, J. L. Falconer and R. D. Noble; “Adsorption of Benzene Mixtures on Silicalite-1 and NaX Zeolites,” *Microporous Mesoporous Mater.*, 96, 376–385 (2006)
- [5].Daems, I., P. Leflaive, A. Methivier, G. V. Baron and J. F. M. Denayer; “Influence of Si:Al-Ratio of Faujasites on the Adsorption of Alkanes, Alkenes and Aromatics,” *Microporous Mesoporous Mater.*, 96, 149–156 (2006)
- [6] R. Bai, X. Song, W. Yan and J. Yu. Low-energy adsorptive separation by zeolites. *National Science Review*, 9 (9), 2022, nwac064, <https://doi.org/10.1093/nsr/nwac064>
- [7] Denis Dumont ; Simulations de matériaux par dynamique moléculaire. Spectres de vibration de zéolithes et polymères. mémoire de Doctorale L'Université des Sciences et Technologies de Lille1996;
- [5] Zalfa Nour ; Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des Matériaux Nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques ; mémoire de Doctorale Ecole Nationale supérieure de chimie de Montpellier 2010;
- [9] Michel Guisnet et Fernando Ramôa Ribeiro.; Les zéolithes , Un nanoonde au service de la catalyse .Chimie matériaux;
- [10] Panaceo med (Activated Zéolithe); Résumé d'études scientifiques sur le mode d'action de la zéolite (clinoptilolite)
- [11] L.Wang.M.Torrealba.G.Geannetto.M.Guisnet.G.Perot.Zéolites.10.1990.703p
- [12] Valérie Mouton - CHazel. Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation; 1994; mémoire de Doctorale université Montpellier

- [13] Irène MAUPIN. Etude des propriétés catalytiques de mélanges oxyde/Faujasite pour traitement de composés organiques volatils (COV) : caractérisation –mobilité de l’oxygèneoxydation. Thèse Chimie théorique, physique, analytique. France : Sciences pour l’Environnement Gay Lussac, 5 décembre 2011, p 227
- [14] Marilyn Boltz. Tailor-made conception of zéolithes for catalysis : from the active site to the reactor.catalyse hétérogène. Strasbourg : université de Strasbourg, 17 octobre 2014, p259
- [15] DJEBLI KAMEL. Etude des caractéristiques structurales et optiques des nanoparticules de ZnS engagées dans la zéolithe Y. Rayonnement et Applications. Constantine : Université Mentouri-Constantine, 2011, P 70
- [14] Bogdan HARBUZARU. Préparation de structurants organiques et leur engagement en synthèse hydrothermale de zéolithes. Chimie. Université de Haute Alsace, 25 novembre 2003, P305
- [15] Boudai Abdelkader. Synthèse et caractérisation des zéolithes à large pores (zéolithes Y et beta). Chimie des matériaux. Oran : Université d’Oran, 2009, P 91
- [16] Zeolites. <http://www.encyclopedia.com>. Accessed 20 June 2012. [16]:CIRC, 2010Air Pollution, Part 1, Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Industrial Exposures
- [17] BfR, 2010 KrebserzeugendepolyzyklischearomatischeKohlenwasserstoffe (PAK) in Verbraucherprodukten sollen EU-weit reguliert werden – Risikobewertung des BfR im Rahmen eines Beschränkungsvorschlages unter REACHEFSA, 2008
- [18] Armin D. Ebner & James A. Ritter. State-of-the-art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries. Separation Science and Technology. Volume 44, 2009 - Issue 6. 1273-1421
- [19] F. Gao, Y. Wang, S. Wang. Selective adsorption of CO on CuCl/Y adsorbent prepared using CuCl₂ as precursor: Equilibrium and thermodynamics. Chemical Engineering Journal. 290 (2016) 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.054>
- [20] M. Polisi, J. Grand, R. Arletti, N. Barrier, S. Komaty, M. Zaarour, S. Mintova, G. Vezzalini, J. Phys. Chem. C 123 (2019) 2361–2369. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11811>

- [21] S. Aguado, G. Bergeret, C. Daniel, D. Farrusseng. Absolute Molecular Sieve Separation of Ethylene/Ethane Mixtures with Silver Zeolite A. *J. Am. Chem. Soc.* 314 (2012) 14635–14637.
- [22] S.M. Kuznicki, V.A. Bell, S. Nair, H.W. Hillhouse, R.M. Jacubinas, C.M. Braunbarth, B.H. Toby, M. Tsapatsis. A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules. *Nature* 412 (2001) 720–724.
- [23] K. Li, D.H. Olson, J. Seidel, T.J. Emge, H. Gong, H. Zeng, J. Li. Zeolitic Imidazolate Frameworks for Kinetic Separation of Propane and Propene. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 10368–10369.
- [24] J. Shang, G. Li, R. Singh, Q. Gu, K.M. Nairn, T.J. Bastow, N. Medhekar, C.M. Doherty, A.J. Hill, J.Z. Liu, P.A. Webley. Discriminative Separation of Gases by a “Molecular Trapdoor” Mechanism in Chabazite Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 19246–19253.
- [25] M.L. Foo, R. Matsuda, Y. Hijikata, R. Krishna, H. Sato, S. Horike, A. Hori, J. Duan, Y. Sato, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa. An Adsorbate Discriminatory Gate Effect in a Flexible Porous Coordination Polymer for Selective Adsorption of CO₂ over C₂H₂. , *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 3022–3030.
- [26] V.M. Georgieva, E.L. Bruce, M.C. Verbraeken, A.R. Scott, W.J. Casteel, S. Brandani, P.A. Wright. Triggered Gate Opening and Breathing Effects during Selective CO₂ Adsorption by Merlinoite Zeolite. *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 12744–12759.
- [27] M.M. Lozinska, E. Mangano, J.P.S. Mowat, A.M. Shepherd, R.F. Howe, S.P. Thompson, J.E. Parker, S. Brandani, P.A. Wright. Understanding Carbon Dioxide Adsorption on Univalent Cation Forms of the Flexible Zeolite Rho at Conditions Relevant to Carbon Capture from Flue Gases *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 17628–17642.
- [28] J.Y. Kim, H. Oh, H.R. Moon. Hydrogen Isotope Separation in Confined Nanospaces: Carbons, Zeolites, Metal–Organic Frameworks, and Covalent Organic Frameworks. *Adv. Mater.* 31 (2019) 1805293.
- [29] E. Pérez-Botella, M. Palomino, S. Valencia, F. Rey, in: *Nanoporous Materials for Gas Storage*, Springer-Verlag GmbH & Co. KG, Singapore, 2019, pp. 173–208.

- B. Yue, S. Liu, Yuchao Chai, G. Wu, N. Guan , L. Li. Zeolites for separation: Fundamental and application. *Journal of Energy Chemistry* 71 (2022) 288–303. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.03.035>
- [30] D.S. Sholl, R.P. Lively. Seven chemical separations to change the world. *Nature* 532 (2016) 6–9.
- [31] Y. Yang, P. Bai, X. Guo. Separation of Xylene Isomers: A Review of Recent Advances in Materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 56 (2017) 14725–14753.
- [32] J. Pérez-Pellitero, G.D. Pirngruber, in: *New Developments in Adsorption/Separation of Small Molecules by Zeolites*, Springer-Verlag GmbH & Co. KG., Cham, 2020, pp. 195–225.
- [33] M. Ahmadi-Pour, M. R. Khosravi-Nikou, A. Shariati. Adsorption of xylene isomers using Ba-faujasite type zeolite: Equilibrium and kinetics study. *Chemical Engineering Research and Design*. 138, 2018, 387-397.
- [34] H.I. Mahdi, O. Muraza. An exciting opportunity for zeolite adsorbent design in separation of C4 olefins through adsorptive separation. *Separation and Purification Technology*. 221 (2019) 126–151.
- [35] J.-J. Kim, S.-J. Lim, H. Ahn, C.-H. Lee. Adsorption equilibria and kinetics of propane and propylene on zeolite 13X pellets. *Microporous Mesoporous Mater*. 274 (2019) 286–298.
- [36] H. Maghsoudi, Equilibrium adsorption analysis of microporous adsorbents in propene/propane binary mixture separation. *Adsorption* 21 (2015) 547–556. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9695-3>
- [37] C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Propane/Propylene Separation by Pressure Swing Adsorption Using Zeolite 4A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8815–8829.
- [38] C.A. Grande, J. Gascon, F. Kapteijn, A.E. Rodrigues. Propane/propylene separation with Li-exchanged zeolite 13X. *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 207–214.
- [39] F.A.D. Silva, A.E. Rodrigues. Propylene/propane separation by vacuum swing adsorption using 13X zeolite. *AIChE J.* 47 (2001) 341–357.
- [40] C. Mendoza, A. Echavarría. A systematic study on the synthesis of nanosized Y zeolite

without using organic structure-directing agents: control of Si/Al ratio. *Journal of Porous Materials* (2022) 29:907–919.

عنوان المذكرة: فصل خلائط مركبات الفحم الهيدروجينية باستعمال نوعي من الزيوليات المبادلة A و FAU-Y

المؤطر: قورين النذير

الإسم: حليلة

اللقب: لوناس

الإسم: مسعودة

اللقب: بن شريفة

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير العديد من الأيونات التعويضية للزيوليت على فصل الهيدروكربونات. لتنفيذ هذا العمل ، تم استخدام أربعة أنواع مختلفة من الزيوليت (مسامية ، مسامية من أجل LTA و FAU-Y). تم اعتماد ثلاثة أيونات معدنية ، وهي Ba و Ga و Sn. اشتملت الدراسة على فصل نوعين من المخاليط: البارافيني والعطري. يتكون الخليط البارافيني من n-heptane و n- / i-paraffins و iso-octane ، بينما يشتمل الخليط العطري على أيزومرات زيلين.

كلمات مفتاحية: الفصل ، الزيولايت ، المسام الدقيقة ، المسام المتوسطة ، تحضير وتصنيع ، التبادل الأيوني ، أيونات Ba^{2+} ، Ga^{3+} ، Sn^{2+} ، خليط n-/i-البارافينات ، خليط الاكسيلان

Memory title: Separation of hydrocarbon mixtures on exchanged zeolites of type A and FAU-Y

Name: Halima

First name: Lounes

Directed by: Nadhir Gourine

Name: Messaouda

First name: Ben Cherifa

Abstract:

The objective of this work is to study the influence of several compensation ions of zeolites on the separation of hydrocarbons. To carry out this work four variants of zeolites were used (microporous, mesoporous for LTA and FAU-Y). Three metal ions have been adopted, namely Ba, Ga and Sn. 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 comprises xylene isomers.

Keywords: Separation, zeolite, micropores, mesopores, synthesis, ion exchange, Ba^{2+} , Ga^{3+} , Sn^{2+} ions, mixture n-/i-paraffins, mixture of xylenes

Titre du mémoire : Séparation des mélanges d'hydrocarbures sur des zéolithes échangés de type A et FAU-Y

Nom : Lounes

Prénom : Halima

Encadreur : Gourine Nadhir

Nom : Ben Cherifa

Prénom : Messaouda

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de plusieurs ions de compensation des zéolithes sur la séparation des hydrocarbures. Pour réaliser ce travail quatre variantes de zéolithes ont été utilisées microporeuse, mésoporeuses pour LTA et FAU-Y). Trois ions métalliques ont été adoptés, à savoir Ba, Ga et Sn. 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 xylène.

Mots clés : Séparation, zéolithe, micropores, mésopores, synthèse, échange ionique, ions Ba^{2+} , Ga^{3+} , Sn^{2+} , mélange n-/i-paraffines, mélange de xylènes.