

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Réalisé par

M^{lle} BEDRAT Manel
M^{lle} LAFI Rayenne Aya

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie des Procédés
Spécialité : Génie de l'environnement

**ETUDE ANALYTIQUE DE LA CONFORMITE DE LA
REGENERATION DES DECHETS DE
CATALYSEURS DANS LE TRAITEMENT ET LA
VALORISATION DES HYDROCARBURES**

A soutenir le **02/07/2023**

Devant le jury composé de :

Mme. A. ZAABAR	MCA	UAMO, Bouira	Président
Mr. M.SAHNOUNE	MCB	UAMO, Bouira	Examinateur
Mr. S.BELKACEMI	MCB	UAMO, Bouira	Examinateur
Mr. Z. IHDENE	Chef de projet	DCRD-SONATRACH	Encadreur
Mme.N. GHEBRID	MCB	UAMO, Bouira	Co-Encadreur

2022/2023



التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية

انا الممضي اسفله،

المسيدة (ة) ... د. مرشد فيصل الصفة: طالب (ماستر / دكتوراه)

الحامل (ة) لبطاقة التعريف الوطنية: 400450003 والصادرة بتاريخ

المسجل (ة) بكلية / معهد علوم وتكنولوجيا قسم هندسة الميكاترونكا

تخصص: هندسة ميكاترونكا

والمكفلة (ة) بإنجاز اعمال بحث (مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراه)

عنوانها: Étude analytique de la conformité de la régénération des déchets de la catalyseur dans le traitement et la valorisation des hydrocarbures

أصرح بشرفي اني التزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه.

توقيع المعني (ة) AB

التاريخ: 2023 - 06 - 26

العدد: <u>25/06/2023</u>	هيئة مراقبة السرقة العلمية:
الأعضاء	النسبة: <u>29 %</u>



التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية

أنا الممضي أسفله،

السيد (ة) أحمد بن محمد أ.م.ع. الصفة: طالب (ماستر / دكتوراه)
الحامل (ة) لبطاقة التعريف الوطنية: 2.00376118 والمصادرة بتاريخ 2016-01-26
المسجل (ة) بكلية / معهد علوم وتكنولوجيا قسم هندسة الطرائق
تخصص: هندسة البيئة

والمكلف (ة) بإنجاز أعمال بحث (مذكورة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، أطروحة دكتوراه)

عنوان البحث: Étude analytique de la conformité de la réglementation des déchets de la catalyseur dans le traitement et la valorisation des effluents
أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الأخلاقية المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه.

توقيع المعني (ة)

التاريخ: 2023-01-25

التاريخ: <u>25/01/2023</u>	هيئة مراقبة السرقعة العلمية:
الامضاء:	النسبة: % <u>29</u>

Remerciements

Ce présent travail a été réalisé au niveau de la Direction Centrale de Recherche et Développement et s'inscrit dans le cadre des projets de recherche RD au niveau de cette direction sous la l'encadrement du chef de projet Docteur IHDENE Zaher.

Nous saisissons cette opportunité pour présenter nos sincères remerciements à Monsieur le Directeur Central Recherche et développement et Monsieur le Directeur de la raffinerie d'Alger pour leur accompagnement positif et pour l'opportunité qu'ils nous ont accordé pour effectuer une visite des installations de la raffinerie d'Alger.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre promoteur, Docteur IHDENE Zaher, chef de projet RD/DCRD-Sonatrach pour l'encadrement, les précieuses orientations méthodologiques et scientifiques et l'assistance qu'il a portées durant toutes les étapes de la réalisation de notre mémoire, nous le remercier sincèrement de nous avoir fait bénéficier de ses connaissances.

Nous adressons notre profonde reconnaissance à madame GHEBRID Nassima pour avoir accepté d'être Co- promotrice de ce mémoire, pour avoir assuré le suivi de notre travail, sa disponibilité ainsi que ses conseils ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Nous tenons à remercier également les membres de jury Mme ZAABAR Aida, Mr SAHNOUNE Mohamed, Mr BELKACEMI Samir, pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail et de participe à la soutenance.

Nous adressons nos remerciements particuliers à Monsieur le Professeur Y. BOUCHEFA, Monsieur BENAMARA Hocine, chef de département à la raffinerie Alger pour leur aide, notamment pour la mise à notre disposition des échantillons de catalyseurs et pour leurs orientations objectives et documentation de travail.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères aux Doctorantes LAMRAOUI Sadjia, BENHAYA Ryma, LAZELA Kahina, BOURAK Malika pour leur contribution à l'encadrement de notre projet de fin d'études, pour leur précieuse aide et pour leurs orientations très profitables pour l'accomplissement de nos travaux. De même, nous adressons nos remerciements à madame D. MAHOUR pour son accompagnement et aide dans les travaux analytiques. De même, nous sommes reconnaissants envers les responsables et ingénieurs des laboratoires de la DLAB/EP pour leur précieuse aide et contribution aux travaux d'analyse.

Nos remerciements s'adressent également à toute l'équipe du laboratoire et les responsables de la formation au niveau de la DCRD pour l'aide matérielle et le soutien moral qu'ils nous ont prodigué.

Que tous à nos enseignants de spécialité à l'Université, le personnel technique et Administratif du Département Génie des Procédés, les collègues et amis qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail et à en faire de celui-ci un plaisir, retrouvent ici l'expression de notre parfaite considération et notre gratitude la plus sincères.

Dédicaces

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mon défunt père que dieu le compte parmi ses fidèles.

*A ma très chère mère, mon modèle de sacrifice, d'amour et de générosité,
la lumière de mon chemin et l'étoile de ma vie, qui m'a toujours soutenue
dans tous mes pas jusqu'à ce jour.*

A mon grand-père

A mes très chères sœurs: GHANIA et YASMINE.

A mon très cher frère: AMINE.

A mes chères tantes et oncles.

A mes très chères cousines et cousins.

A mes chères copines

A tous ceux et celles que j'aime et qui m'aiment.

Manel

Dédicaces

Dédicaces

Ces quelques lignes ne me suffisent guère pour dire ce que j'ai dans mon cœur.

Grace à mon dieu ce mémoire a été réalisé.

Je dédie ce modeste travail

A ceux qui ont consacré leur vie pour mon éducation et ma réussite mes très chers parents, mon père, ma mère les deux meilleurs mots que j'ai prononcés, vous êtes la source de l'amour, de la tendresse du courage et de l'espoir, que dieu les protège.

A mon cher frère : Yakın

A ma chère sœur : Takwa

A toute la famille LAFI et Falek

A toutes mes chères amies avec lesquelles j'ai partagé des moments inoubliables pendant mon parcours.

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

RFCC : résidu fluide craquage catalytique

T : transmittance

ATG : Analyse thermogravimétrie

DRX : diffractométrie de rayons X

FTIR : Infra Rouge à transformée de fourrier

XRF : Fluorescence des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

EDX : spectroscopie à énergie dispersive des rayons X

BET : la méthode Brunauer-Emett-Teller

ZSM-5 : Zeolite Socony Mobil-5

ASTM: American Society for Testing and Materials

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II. 1: Zéolithes entrant en jeu dans les procédés de raffinage et pétrochimie et autres procédés.....	21
Tableau III. 1: Règles générales pour limiter la formation de « coke »	35
Tableau III. 2 : Règles générales pour minimiser l'effet désactivant du « coke »	35
Tableau V. 1: Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%) de la zéolithe Y	44
Tableau V. 2 : Composition identifiée dans la zone 1 :	51
Tableau V. 3 : Composition identifiée dans la zone (2)	52
Tableau V. 4 : Composition chimique dans la zéolithe Y cokée :	53
Tableau V. 5 : Composition identifiée dans la zone (1)	55
Tableau V. 6 : Composition identifiée dans la zone (2)	56
Tableau V. 7 : Les valeurs des volumes poreux, obtenues à saturation ainsi, que les surfaces spécifiques calculées par la méthode Langmuir et BET	63

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1: Différentes étapes d'une réaction catalytique.....	4
Figure I. 2 : Position des trois procédés dans une les procédés catalytiques de raffinerie.	9
Figure I. 3 : Génération des sites acides de Brönsted et Lewis dans le réseau zéolithique	10
Figure II. 1: Zéolithe naturelle.....	14
Figure II. 2: Les tétraèdres (TO4), (a) Le tétraèdre (AlO4), (b) Le tétraèdre (SiO4).....	15
Figure II. 3 : Exemple d'une maille et disposition des tétraèdres de la charpente zéolithique.	16
Figure II. 4 : Schéma de génération de sites acides de Brönsted et de Lewis dans une zéolithe.	23
Figure II. 5 : Schéma réactionnel d'obtention des zéolithes aux cations ammonium	24
Figure II. 6 : Schéma générale de désamination et génération des sites acides des zéolithes	24
Figure II. 7 : Schéma représentatif de présence des différentes acidités	24
Figure II. 8 : Mécanisme illustrant la présence des sites de Lewis.....	25
Figure III. 1: Vue partielle des sections Réacteur/Régénérateur et Fractionnement.	26
Figure III. 2 : Schéma synoptique de la raffinerie d'Alger.	27
Figure III. 3 : Structure de la faujasite.....	30
Figure III. 4 : Structure de la zéolithe de type structural.....	31
Figure III. 5 : Représentations de la cage sodalite (a) et de l'unité structurale D6R (b).....	31
Figure III. 6 : Ouverture des canaux de la zéolithe de type FAU.....	31
Figure IV. 1: Appareil d'analyse cristallographique par diffraction des rayons X	37
Figure IV. 2 : Microscope électronique à balayage	38
Figure IV. 3 : Appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG)	39
Figure IV. 4 : Appareil de la mesure de la surface spécifique (BET).....	40
Figure IV. 5 : Spectroscopie infrarouge.....	42
Figure V. 1: Les échantillons étudiés	43
Figure V. 2: Préparation de l'échantillon dans un porte échantillon.....	44
Figure V. 3 : Diffractogramme de l'échantillon zéolithe Y neuve.....	45
Figure V. 4 : Diffractogramme de l'échantillon zéolithe Y cokée.....	46
Figure V. 5 : Diffractogramme de l'échantillon zéolithe Y régénérée.....	47
Figure V. 6 : Préparation de l'échantillon sur le support métallique	48

Figure V. 7 : Les clichés de la microscopie électronique à balayage d'échantillon zéolithe Y neuve	48
Figure V. 8 : Les clichés de la microscopie électronique à balayage d'échantillon zéolithe Y cokée.....	49
Figure V. 9 : Les clichés de la microscopie électronique à balayage d'échantillon zéolithe Y régénérée	49
Figure V. 10 : Clichés relatifs aux zones de balayage ont été explorées pour étude (zéolithe Y neuve).....	50
Figure V. 11 : Composition identifiée dans la zone (01)	51
Figure V. 12 : Composition identifiée dans la zone (02)	52
Figure V. 13 : Cliché relatif aux zones de balayage ont été explorées pour étude	53
Figure V. 14: Composition chimique de la zéolithe Y cokée	54
Figure V. 15 : Clichés relatifs aux zones de balayage ont été explorées pour étude (zéolithe Y régénérée).....	54
Figure V. 16 : Composition identifiée dans la zone (01).....	55
Figure V. 17 : Composition identifiée dans la zone (02)	56
Figure V. 18 : présentation de la microbalance et de la zone port échantillon	57
Figure V. 19 : Thermogramme de l'ATG ($m = f(T \text{ et } t)$) et la DSC (quantité de chaleur échangée = $f(T \text{ et } t)$) de la zéolithe Y neuve	58
Figure V. 20 : Courbe isotherme de l'échantillon zéolithe Y neuve.....	59
Figure V. 21 : Courbe isotherme de l'échantillon zéolithe Y régénérée.....	60
Figure V. 22 : Courbe de BET de l'échantillon zéolithe Y neuve	61
Figure V. 23 : Courbe de BET de l'échantillon zéolithe Y régénérée	62
Figure V. 24 : Presseuse pour former les pastilles	64
Figure V. 25 : Spectre infrarouge de la zéolithe Y neuve	65
Figure V. 26 : Spectre infrarouge de la zéolithe Y coké	66
Figure V. 27 : Spectre infrarouge de la zéolithe Y régénérée	66
Figure V. 28 : Spectre infrarouge des trois échantillons	68

Sommaire

SYMBOLES ABREVIATIONS

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION.....1

Chapitre I: Catalyse et catalyseur dans la valorisation de pétrole

I.1. Introduction.....	3
I.2 Catalyse et catalyseur.....	3
I.2.1 Les étapes d'un processus catalytique	3
I.2.2 Caractéristique et rendement des catalyseurs solides	4
I.2.3 Evolutions majeurs et perspectives émergentes de catalyse	5
I.2.3.1 Catalyseurs hétérogènes industrielles majeurs.....	6
I.2.3.2 Les catalyseurs zéolithique	7
I.3 Les réactions catalytiques dans la valorisation de pétrole	7
I.3.1 Le craquage catalytique	8
I.3.2 L'Hydrocraquage	8
I.3.3 L'Hydrotraitement	8
I.4 Contribution des catalyseurs zeolithique en catalyse pétrolier	9
I.5 Méthode de caractérisation et de norme catalytiques	11
I.5.1 Méthode de caractérisation	11
I.5.2 La Norme catalytique.....	11

CHAPITRE II: Généralité sur les zéolithes

II.1 Introduction	13
II.2 Historique	13

II.3 Notions structurales des zeolithes.....	14
II.4 Classifications des zeolithes	16
II.5 Propriétés et applications des zeolithes	17
II.5.1 L'Adsorption	17
II.5.2 L'Echange d'ion	18
II.5.3 La séparation.....	19
II.5.4 Catalyse hétérogène	20
II.6 La capacité catalytique des zeolithes	21
II.6.1 Caractéristiques globales de l'activité catalytique des zéolithes.....	21
II.6.2 Acidité et propriétés catalytiques des zéolithes	23
II.6.2.1 Acidité de Brönstad	24
II.6.2.2 Acidité de Lewis	24

CHAPITRE III: Les zéolithes dans l'unité RFCC

III.1 présentation de la raffinerie d'Alger	26
III.1.1 Situation géographique de la Raffinerie	26
III.1.2 Capacité de production.....	26
III.2 Description du procédé de craquage catalytique RFCC.....	27
III.2.1 Description de l'unité.....	27
III.2.1.1 section réactionnelle	28
III.2.1.2 Section fractionnement primaire	28
III.2.1.3 Section d'absorption et de stabilisation.....	28
III.2.1.4 Section de traitement des produits.....	29
III.2.2 Les zéolithes en catalyse	29
III.3 La zéolithe Y	29
III.3.1 Présentation de la zéolithe Y	29
III.3.2 Structure et composition de la zéolithe Y	30
III.3.3 Synthèse de la zéolithe Y	32

III.3.4 Propriétés et applications des zéolithes Y	32
III.4 Problème rencontré dans l'unité RFCC.....	33
III.4.1 formation de cokes	33
III.4.2 Désactivation et régénération des zéolithes	33
III.4.2.1 la désactivation des catalyseurs	33
III.4.2.2 La régénération : élimination de cokes.....	34
III.5 Solutions pour limiter la formation du « COKE »	34

CHAPITRE IV : Technique d'analyse et caractérisation

IV.1 Introduction.....	36
IV.2 Différents techniques de caractérisation	36
IV.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	36
IV.2.1.1 Principe de DRX	37
IV.2.2 Le microscope électronique à balayage	37
IV.2.2.1 Principe de MEB	38
IV.2.2.2 Analyse par spectroscopie à énergie dispersive	38
IV.2.2.3 principe d'EDX	38
IV.2.3 L'analyse thermogravimétrie ATG	39
IV.2.3.1 Principe de l'ATG	40
IV.2.4 Mesure de la surface spécifique (BET).....	40
IV.2.4.1 Principe de BET	41
IV.2.5 La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	41
IV.2.5.1 Principe d'IRTF	42

CHAPITRE V : Caractérisation de la zéolithe Y

V.1 Introduction	43
V.2 Méthodes de caractérisation utilisée	43
V.2.1 Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX) et fluorescence X	43

V.2.1.1 mode opératoire	43
V.2.2 Microscopie électronique à balayage MEB	47
V.2.2.1 Mode opératoire	47
V.2.2.2 résultats et discussions	48
V.2.3 Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDX)	50
V.2.3 Analyse Thermogravimétrique	57
V.2.3.1 Mode opératoire	57
V.2.3.2 Résultats et discussions	58
V.2.4 Caractérisation par la méthode Brunauer-Emett-Teller (BET)	59
V.2.4.1 Mode opératoire	59
V.2.4.2 Les isothermes	59
V.2.4.2 Méthode BET	60
V.2.5 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge	63
V.2.5.1 Mode opératoire	63
V.2.5.2 Résultats et discussions	64
Conclusion générale	68
Références bibliographiques	71

Introduction générale

Introduction générale

Les déchets zéolithiques de l'unité RFCC (Fluid Catalytic Cracking) sont un problème majeur pour la gestion environnementale et la durabilité. Ces déchets sont inutilisables lors du processus de cracking catalytique car ils contiennent des impuretés, des dépôts de coke et une diminution de leur activité catalytique après leur utilisation.

Pour remédier à cela, l'unité RFCC utilise des méthodes de régénération avancées. En général, ces méthodes impliquent le chauffage des déchets zéolithiques à des températures élevées. Cela élimine les dépôts de coke et réactive les sites zéolithiques actifs.

Les catalyseurs utilisés par la Sonatrach dans ses différents processus catalytiques sont des produits très coûteux. La valorisation du pétrole et la production de dérivés à haute valeur ajoutée nécessitent l'intervention d'un grand nombre de catalyseurs dans les activités en aval de la dernière phase de la chaîne pétrolière [1].

En effet, notre problématique : c'est la contamination au cours de processus de notre catalyseur par des métaux indésirable issus de la charge traité comme le sodium le vanadium et le fer et qui sont des contaminants de catalyseur, ce qui considère comme une composition complémentaire aux déchets [1].

D'après ces problématiques, les objectifs recherchés : consiste à la détermination initiale de la zéolithe y neuve et de la zéolithe y déchets et faire une étude des caractéristique comparative avec un nombre logique de caractérisation DRX, FX, MEB, EDX, IFR, ATG, BET, pour confirmer les propriétés structurale et texturale ainsi la composition (la morphologie) [1].

Des recherches ont été menées au fil des années et ont découvert un solide qui répond à toutes ces questions et apporte des performances par rapport à tous les objectifs : les zéolithes [2].

Les zéolithes, des aluminosilicates solides qui sont utilisés dans de nombreux processus, sont des matériaux fascinants avec des caractéristiques de haute valeur [2].

Introduction générale

Les zéolithes Y sont les catalyseurs les plus stables pendant les réactions chimiques de craquage, Grâce à leur capacité à résister à une température élevée, qui est une condition exigeante pour les opérateurs [2].

Cette démarche consiste à la contribution à l'étude de l'évolution des performances catalytiques pour trois échantillons ; catalyseur neuf, coké et régénéré, par des analyses analytiques ; DRX et FX (pour voir la composition), MEB (la morphologie de catalyseur), EDX (le pourcentage des compositions chimiques), ATG (la stabilité thermique), BET (pour calculer la surface spécifique) et FTIR (les liaisons chimiques).

CHAPITRE I :

**Catalyse et
catalyseurs dans la
valorisation de pétrole**

I.1. Introduction

La catalyse et le catalyseur sont des technologies clés pour résoudre les problèmes énergétiques et les interrogations environnementales qui se posent à notre société humaine.

Une compréhension de la catalyse et des catalyseurs nous donne l'opportunité de développer de nouveaux catalyseurs et apporter une énorme contribution à notre société. Cependant, dans les domaines hétérogènes les catalyseurs sont difficiles à étudier et restent à la traîne par rapport aux domaines plus développés de la chimie comme la chimie organique et la chimie physique [3].

I.2 Catalyse et catalyseur

La catalyse hétérogène implique la réalisation d'une solution de réactifs liquides ou plus fréquemment gazeux, en utilisant un catalyseur solide. Le processus chimique se déroule à la limite entre le solide et le fluide où les réactifs se fixent sur la surface du solide par adsorption, l'adsorption qui se produit fait intervenir des sites spécifiques qui sont capable d'établir des liaisons chimiques de différentes forces avec les réactifs, si le choix de catalyseur est approprié. Les espèces adsorbées formées peuvent conduire à la réalisation de la réaction voulue, lorsque le système réactionnel présente la possibilité d'évoluer selon différentes voies thermodynamiquement autorisées, le catalyseur par son action sélective, accélère spécifiquement l'une de ces trajectoires, orientant ainsi l'évolution de système [4].

I.2.1 Les étapes d'un processus catalytique

Dans le domaine de la catalyse de contact, la réaction se produit entre les réactifs qui sont adsorbés à la surface de catalyseur, le cycle catalytique comprend cinq étapes successives qui peuvent exercer une influence variable sur la vitesse globale de transformation. Voici ces étapes :

- La diffusion des réactifs à travers les catalyseurs.
- L'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur.
- L'interaction des réactifs adsorbés à la surface.
- La désorption des produits de la surface du catalyseur.
- La diffusion des produits qui quittent la surface et retournent dans le milieu environnement.

- Les étapes 1 à 5 sont associées à des mécanismes physique de transfert de matière vers la particule de catalyseur, ainsi qu'à l'intérieure de cette particule qui est généralement poreuse.

Cela est clairement démontré par la **figure I.1**

- Les étapes 2,3 et 4 représentent des processus chimiques qui combinés forment la transformation chimique proprement dite [4].

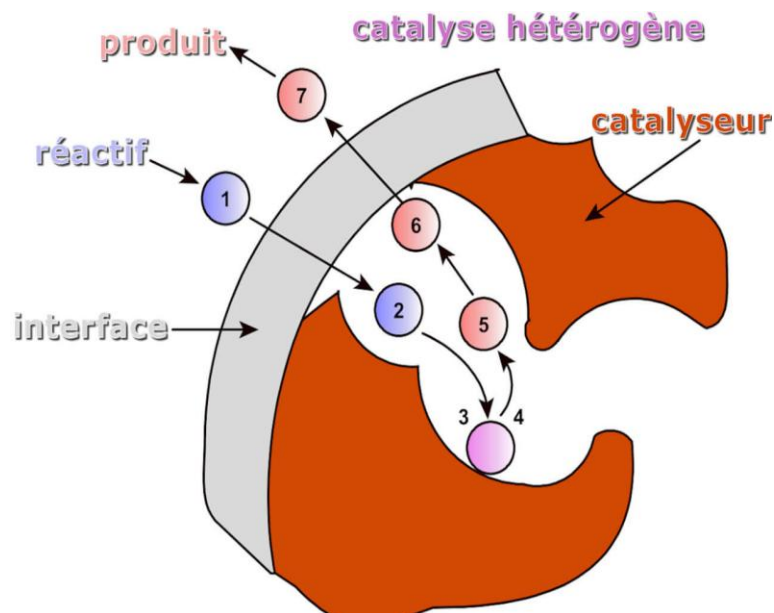


Figure I. 1: Différentes étapes d'une réaction catalytique.[4]

I.2.2 Caractéristique et rendement des catalyseurs solides

Les catalyseurs utilisés dans l'industrie sont généralement de type hétérogène, ce qui implique la présence des substances actives dispersées sur un support. Ce support, doté de ses propres caractéristiques mécaniques texturales et catalytiques, contribue à la formation du catalyseur dans son ensemble.

Les catalyseurs industriels sont caractérisés par : [5]

- **La sélectivité** : l'aptitude d'obtenir des rendements élevés de produit souhaité tout en minimisant les réactions concurrentes et consécutives indésirables

- **L'activité** : parvenir des taux de conversion satisfaisants tout en maintenant des conditions économiques telles que basse pression, basse température et haute vitesse spéciale
- **La stabilité** : caractérisée par sa capacité à maintenir son intégrité au fil de temps, sans subir une dégradation thermique telle que le frittage, n'être affecté par des phénomènes d'empoisonnement des sites actifs ou d'encrassement du au dépôt de coke. Une longue durée de vie est ainsi assurée.
- **Propriétés structurales** : varient en fonction de la nature chimique et de la structure cristalline de la phase
- **Propriétés thermiques** : englobent la conductivité thermique qui facilite une transformation rapide de la chaleur
- **Régénérabilité** : après un traitement de régénération visant à éliminer les poisons temporaire un catalyseur désactivé est capable de retrouver son activité et sa sélectivité initiales toutefois, les poisons permanents présentes dans la charge de procédé doivent être éliminés par le biais d'opérations de prétraitement
- **La résistance aux contraintes mécaniques** : les activités liées au déplacement, à la conservation, au chargement dans le réacteur au fonctionnement de l'unité et aux conditions opérationnelles.
- **Les propriétés texturales** : la surface globale de catalyseur, le volume et la répartition des pores ont une influence sur la capacité des réactifs à y accéder et à diffuser jusqu'aux sites actifs

En dernier lieu, même si un catalyseur possède tous les qualités optimales son prix d'acquisition doit être en adéquation avec l'économie de procédé.

Malgré tous les efforts déployés, il est impossible de créer un catalyseur industriel qui répond parfaitement à tous les exigences énoncées précédemment, pour maximiser la performance dans les installations industrielles, il est essentiel de trouver un compromis et de garantir que les exigences essentielles sont satisfaites dans certaine mesure.

I.2.3 Evolutions majeurs et perspectives émergentes de catalyse

L'importance incontestable de la catalyse hétérogène en chimie est reconnue. Les développements de ce domaine témoignent clairement de l'intérêt qu'elle suscite en termes de :

- La catalyse hétérogène présente la possibilité d'améliorer les rendements des réactions chimiques tout en réduisant les seuils énergétique nécessaires à leur réalisation, ce qui entraîne une consommation d'énergie plus efficace.
- Permet d'atteindre un degré élevé de sélectivité en favorisant la production de produits recherchés et en réduisant la formation de sous-produit.

La compréhension des mécanismes fondamentaux qui sous-tendent la catalyse est essentielle, mais il est également nécessaire de pouvoir transférer à grande échelle l'utilisation de catalyseurs issus de la recherche fondamentale, c'est là que le génie de la réaction chimique entre en jeu.

Actuellement les méthodes basées sur la technologie catalytique sont à la base de près de 90% des produits de synthèse industrielle, en reposant sur les principes chimiques fondamentaux [6].

I.2.3.1 Catalyseurs hétérogènes industrielles majeurs

En règle générale, lorsqu'il s'agit de choisir un catalyseur pour une application donnée, trois critères essentiels sont pris en compte : la performance (sélectivité et vitesse), le coût et l'impact sur la production des déchets. Ce dernier aspect est aujourd'hui un facteur incontournable à prendre en considération [6].

En catalyse hétérogène, les catalyseurs employés sont souvent des métaux de transition qui se caractérisent par leur insolubilité dans la plus part des milieux réactifs. Toutefois, pour assurer leur efficacité, il est primordial de les accorder sur un matériau qui est rempli de divers fonctions.

- Il favorise une dispersion adéquate du métal.
- Il entrave la progression de la corrosion cristalline dans le métal.
- Il diminue les risques d'intoxication du catalyseur.

Pour une catalyse avec support, la concentration typique du métal utilisée varie généralement de 0.1% à 10%. Il existe une vaste gamme de supports disponibles, parmi lesquels on peut citer à titre d'exemple :

- Le Nickel Raney et l'outil en argent sont des exemples de métaux massifs utilisés dans diverses applications

- Des métaux nobles qui sont utilisés comme matériaux du support, généralement dans des applications catalytiques ou du surface

I.2.3.2 Les catalyseurs zéolithique

Les zéolithes sont des matériaux microporeux composées de silice-alumine, avec une teneur en aluminium et de silicium de 10% à 30%, elles possèdent des sites d'échange ionique contenant principalement des ions alcalinstels que le sodium, le potassium, le magnésium et le calcium. Il est possible de remplacer ces cations par des ions de terres rares via un processus d'échange ionique. Afin d'amélioré l'activité et la stabilité des catalyseurs utilisant ces zéolithes.

Plus de 90% des zéolithes catalytiques sont utilisées dans les processus de craquage du pétrole. Le reste est employé dans diverses réactions industrielles telles que l'hydrocraquage, l'alkylation et la transformation de méthanol en essence. Elles sont également utilisées pour le séchage et les purifications industrielles des gaz chargé.

Le sodium présent dans les zéolithes constitue l'une des variables les plus importantes, les ions sodium peuvent désactiver ou neutraliser les sites acides à la surface de catalyseur, ce qui réduit son activité catalytique les structure contenant du sodium sont également thermiquement instable et se dégradent à des températures élevées de craquage. Par conséquent il est courant de remplacer ces ions sodium par des ions hydrogène ou des cations de terres rares [7].

I.3 Les réactions catalytiques dans la valorisation de pétrole

Pour répondre aux besoins de marché en matière des produits pétroliers, il est essentiel de convertir les coupes lourdes de distillation en fractions plus légers. Cette transformation est réalisé grâce à l'utilisation de ces procédés catalytiques : [8 ; 9]

- Le craquage catalytique
- L'Hydrocraquage
- L'Hydrotraitement

I.3.1 Le craquage catalytique

Le craquage catalytique en lit fluidisé est un processus de raffinage qui vise à convertir les hydrocarbures à longue chaîne présente dans les fractions lourdes en hydrocarbures légers, utilisés dans la fabrication de carburant, ce processus est réalisé en présence d'un catalyseur, l'objectif est d'obtenir le maximum de produits de grande valeur commerciale.

Les premiers catalyseurs utilisés dans le craquage catalytique sont principalement composés de silice et d'aluminates dans les propriétés acides permettant de rompre les liaisons entre les atomes de carbone, au fil du temps ces catalyseurs ont été améliorés en incorporant des tamis moléculaires et des éléments de terre rare pour optimiser leurs performances.

I.3.2 L'Hydrocraquage

L'hydrocraquage est une méthode de raffinage qui implique la conversion d'hydrocarbures lourds en produits légers à faible teneur en soufre pour produire des distillats moyens tels que le kérosène et le gazole. Il fonctionne sous une pression élevée d'hydrogène et utilise un catalyseur bi-fonctionnel, contrairement au craquage catalytique en lit fluide, qui utilise un catalyseur en lit circulant l'hydrocraqueur fonctionne avec un lit fixe, pour régénérer le catalyseur de l'hydrocraquage, il est nécessaire d'arrêter le processus, tandis que le craquage catalytique en lit fluide ne requiert pas cet arrêt.

Il existe deux types principaux de catalyseurs : les métaux /supports acides et les oxydes ou sulfures /supports acides.

I.3.3 L'Hydrotraitement

L'hydrotraitement est un processus de raffinage de pétrole qui vise à éliminer le soufre, l'azote et l'oxygène présent dans les coupes pétrolières sous forme d' H_2S , de NH_3 et de H_2O respectivement, cette élimination est réalisée en présence d'hydrogène.

Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans ces procédés sont composés d'oxyde de sulfure de métaux tels que le cobalt (Co), le Nickel (Ni), le fer (Fe), le molybdène (Mo), généralement supportés d'alumine. La formule la plus fréquemment employée est le molybdène de cobalt sur alumine.

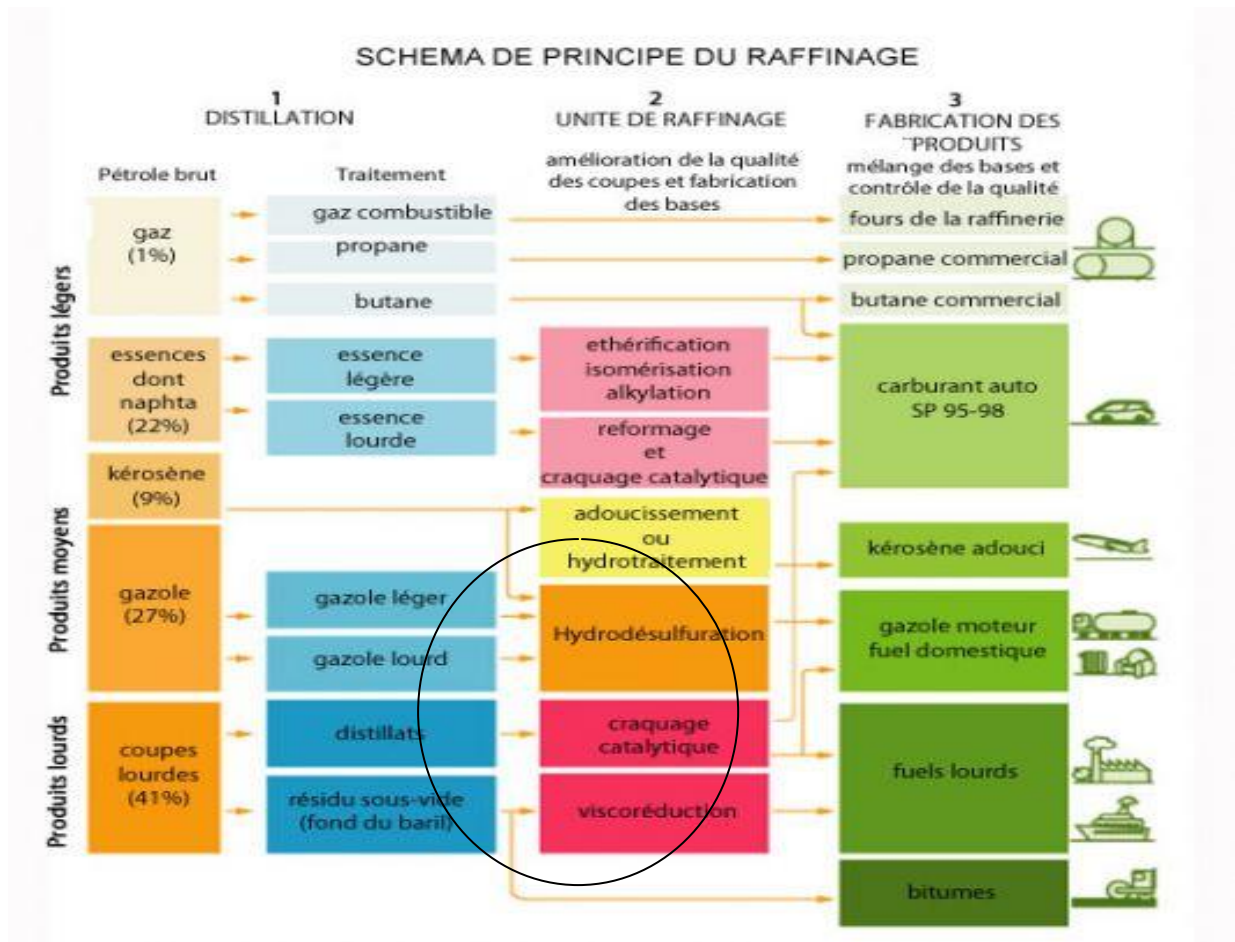


Figure I. 2 : Position des trois procédés dans une les procédés catalytiques de raffinerie [10].

I.4 Contribution des catalyseurs zéolithique en catalyse pétrolier

La catalyse utilise des zéolithes étroitement liée à leur acidité, leur porosité (qui confère une sélectivité de forme) et leur nature bi-fonctionnelle (zéolithes échangé)

Les caractéristiques catalytiques des zéolithes dépendent de plusieurs facteurs, notamment :

- La nature des sites acides, qu'il soit de type Brönsted et Lewis
- Le nombre de sites acides présents dans la zéolithe
- La force des sites acide et leur répartition sur la surface solide
- La structure de la zéolithe, y compris le rapport Si/Al et la répartition des atomes d'aluminium
- La proposition des atomes d'aluminium dans la charpente et se situés en dehors du réseau cristallin.

➤ La nature de cations compensateurs présents

Tous ces éléments influencent les propriétés catalytiques, tels que l'activité, la sélectivité et la stabilité des zéolithes.

La Figure I.3 représente le processus de création de sites acide de Brönsted et de Lewis dans le réseau zéolithique, les cations compensateurs à base de sodium peuvent être échangés avec des métaux de transition, formant ainsi des catalyseurs bi-fonctionnels. Après une réduction sous un courant d'hydrogène, les cations métalliques échangés sont transformés en catalyseurs actifs [11].

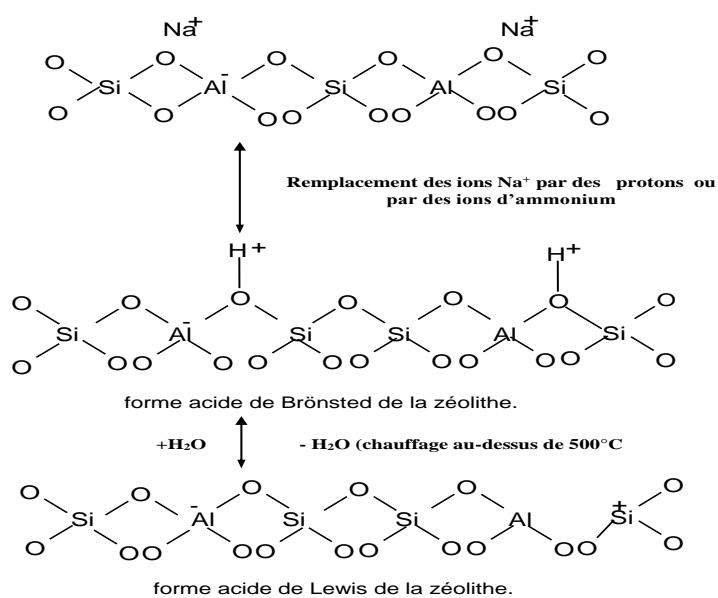


Figure I. 3 : Génération des sites acides de Brönsted et Lewis dans le réseau zéolithique

En raison de son acidité et de sélectivité de forme, la zéolithe a trouvé de nombreuses applications en catalyse telles que : [12]

- La conversion de méthanol en essence
- Le déparaffinage de gasoil
- Les conversions d'alcane légers en composés aromatiques
- L'isomérisation de xylènes
- La synthèse de l'éthylbenzène

I.5 Méthode de caractérisation et de norme catalytiques

I.5.1 Méthode de caractérisation

La caractérisation approfondie des catalyseurs hétérogènes se concentre principalement sur les aspects suivants :

- L'analyse de la structure et de la cristallinité à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) et de la spectrométrie infrarouge.
- L'étude de la structure et de la morphologie grâce à des techniques de spectroscopies de microscopie à balayage.
- La détermination de la composition par des méthodes d'absorption atomique.
- L'évaluation d'absorption à l'aide de proximateur à mercure.
- L'analyse de la stabilité thermique et des traitements thermiques à travers des techniques d'analyses thermiques calorimétriques et thermogravimétriques.
- La caractérisation des sites catalytiques, à la fois leur nature et leur nombre par des méthodes de la chimie des sorptions.

La performance d'un catalyseur dans la réalisation des transformations souhaitées est déterminée par trois caractéristiques principales : son activité, sa sélectivité et la stabilité de ses performances dans le temps. Ces caractéristiques sont mesurées dans des conditions spécifiques choisies par le procédé industriel [13].

I.5.2 La Norme catalytique

La qualité d'un catalyseur est déterminée par son activité, sa sélectivité et sa stabilité, les fabricants et l'utilisateur des catalyseurs visant à évaluer leurs qualités à travers des tests qui représentent fidèlement le procédé industriel il est essentiel que ces tests soient faciles et rapides à réaliser, en particulier dans le domaine du raffinage pétrolier, par exemple de ce contexte le texte standard développé pour évaluer les catalyseurs de craquage (ASTM D3907-03)

Se rapproche des conditions opératoires du procédé, telles que la charge et la température, cependant pour des raisons de simplicité, il est effectué dans une réaction déférente de celui utilisé dans l'industrie (réacteur à lit fixe au lieu de réacteur à lit fluide, dans d'autres procédés tels que l'hydrotraitement, le reformage, etc.... Le réacteur et les conditions

opératoires du test d'évaluation sont identiques à ceux du procédé industriel, mais en cherchent à remplacer la charge complexe par des réactifs modèles [14].

Dans un contexte de laboratoire, l'approche adoptée diffère légèrement, il s'agit souvent d'établir une corrélation entre les propriétés physico-chimiques et les performances catalytiques, dans le but de fournir des lignes directrices pour la synthèse de nouveaux matériaux catalytiques efficaces sélectifs et stables. Les catalyseurs à caractériser sont généralement disponibles sous forme de poudre en quantités limitées. Ce qui nécessite de l'utilisation de microréacteurs, divers types de microréacteurs pouvant utiliser, tels que des réacteurs fermés (comme un autoclave), des réacteurs à lit fixe au bien fluidisé et continu, des réacteurs chromatographiques pulsés etc.....

Afin de mesurer l'activité la sélectivité la stabilité des catalyseurs, les réacteurs à lit fixe isotherme et souvent préféré en raison de son cout abordable et de ça facilitait de mise en œuvre, ce réacteur peu utilisé pour des conversions faibles (réacteurs différentiels) ou sur une large gamme de conversions (réacteur intégral) [15].

Les normes ASTM relative aux catalyseurs jouent un rôle essentiel dans l'analyse de divers types de catalyseurs et de support catalytiques.

Ces normes sont précieuses car elles permettent aux laboratoires et aux autres installations d'examiner et d'évaluer les catalyseurs, afin d'assurés leur manipulation et leurs utilisations.

CHAPITRE II :

Généralités sur les zéolithes

II.1 Introduction

Les matériaux microporeux classiques sont reconnus par leur capacité d'adsorption élevée, leur potentiel catalytique, et leur structure notamment poreuse, en outre leur stabilité thermique et leur résistance mécanique au fond de matériaux microporeux continuellement recherchés, notamment les aluminosilicates cristallins [16].

II.2 Historique

Le terme « zéolithe » est dérivé de mot grecs « zein » et « lithos », qui signifient respectivement « bouillir » et « pierre », se traduisant par « pierre bouillante » cette appellation a été donnée aux aluminosilicates cristallins de type tectosilicate qui présente une structure microporeuse.

L'histoire des zéolithes remonte à l'année 1756, lorsque le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt fit la découverte de la première zéolithe minérale naturelle connue sous le nom Stilbite [17], les zéolithes se trouvent à l'état naturel dans les roches basiques et volcanique, la zéolithe naturel de type FAU, également connus sous le nom de faujasite, a été découvertes en 1842.

En 1862 Sainte Claire Deville a réalisé la première synthèse d'une zéolithe en laboratoire [18].

En 1896, Friedel a confirmé le caractère absorbant des zéolithes en observant la rétention de divers solvants organiques tels que l'alcool, la benzine et le chloroforme [19].

A partir du milieu des années 1930, les travaux de recherche de Barrer ont conduit une classification des matériaux zéolithiques en se basant sur l'étude de la taille moléculaire des zéolithes connues à cette période historique [20].

En 1959, Carabidé a commercialisé un catalyseur à base de zéolithes y destiné à l'isomérisation.

Actuellement, les zéolithes sont largement utilisées dans divers domaines notamment la catalyse pétrochimique.

Bien que de nombreuses zéolithes naturelles ont été découvertes, leurs propriétés exceptionnelles ont incité les chercheurs à les synthétiser en laboratoire, ainsi, des nombreuses zéolithes ont été créées avec des compositions chimiques diverses, présentant des rapports Si/Al variés à des substitutions d'aluminium par des éléments métalliques et non métalliques tels que le phosphore, le germanium, le titane, le bore, etc..... [10].

À l'heure actuelle, la production mondiale annuelle de zéolithe naturelle est estimée à environ 4 millions de tonnes [21], le Japon sa position comme consommateur principale de la zéolithe naturelle.



Figure II. 1: Zéolithe naturelle [22].

II.3 Notions structurales des zéolithes

Les zéolithes sont des matériaux cristallins constitués **de silico-aluminates** formés par une structure tridimensionnelle d'assemblage de tétraèdre $\text{AlO}_4\text{-SiO}_4$ liés par leurs sommets, cette charpente aluminosilicate présente **une charge négative** et crée des espaces vides délimités par ces tétraèdres, ces cavités appelées cages ou canaux, jouant un rôle essentiel dans **le processus d'adsorption**, leurs dimensions sont généralement comparables à celles des molécules organiques courantes [5].

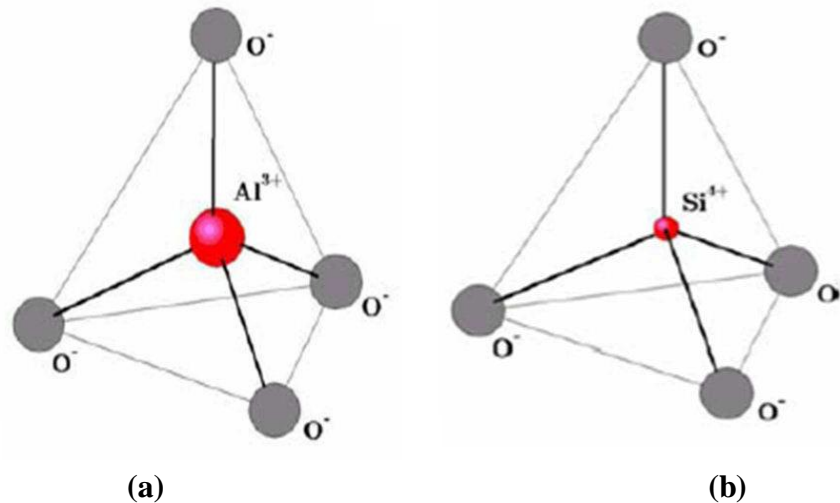


Figure II. 2: Les tétraèdres (TO₄), (a) Le tétraèdre (AlO₄), (b) Le tétraèdre (SiO₄)[17].

La formule chimique générale de la Zéolithe est :



M : Cation échangeable qui compense la charge négative de l'unité structurale élémentaire (cation structural de valence n)

Y : Nombre de molécules d'eau par entité structurale élémentaire.

X \geq 2 : nombre totale de tétraèdres par maille élémentaire.

Généralement, un type de zéolithes est constitué de plusieurs types de maille de base qui est branchées dans les trois dimensions, forment ainsi la structure tétraèdres la conséquence est la formation d'une structure caractérisée par un agencement extrêmement régulier de canaux et de cavités présentant des ouvertures inférieures à 10Å (micropore).

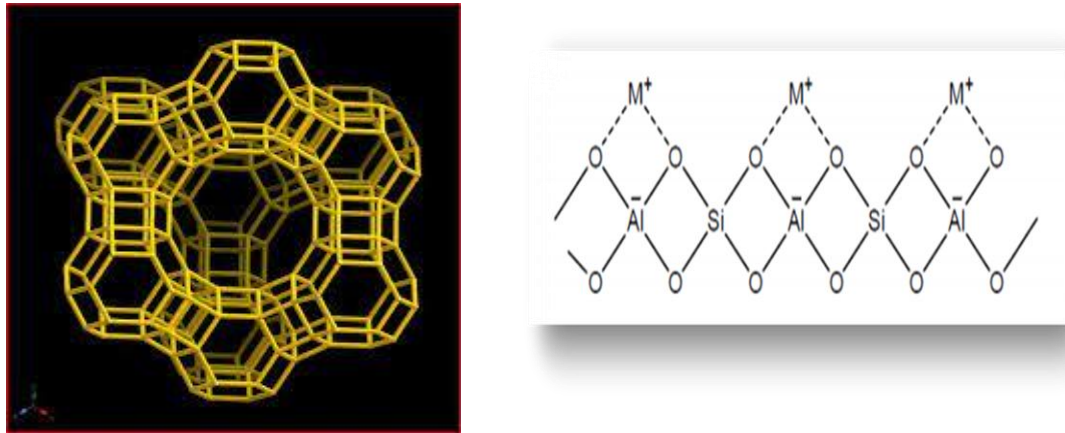


Figure II. 3 : Exemple d'une maille et disposition des tétraèdres de la charpente zéolithique [23].

II.4 Classifications des zéolithes

Elles sont séparées en deux catégories naturelle et synthétique, les zéolithes naturelles sont rarement présentées à l'état pur, car elles sont généralement contaminées à différents degrés par d'autres minéraux, métalliques de quartz ou d'autre zéolithes.

En conséquence les zéolithes naturelles sont exclues de nombreuse applications industrielles qui nécessitent une uniformité et une pureté essentiel par contre les zéolithes synthétiques offert l'avantage d'être hautement pures et d'avoir une structure uniforme, ce qui les rend extrêmement précieuse pour certain applications tels que l'utilisation catalytiques dans l'industrie pétrolière, de plus il est possible de créés des structures zéolithiques qui n'existent pas naturellement, permettent ainsi d'optimiser l'efficacité de l'opération spécifique à laquelle elles sont destinées [24].

Les zéolithes peuvent être regroupées en fonction de différents critères, et en particulier de taille de leurs pores [25].

- **Zéolithes à petits pores :** Ces zéolithes sont composées de canaux formés par des cycles de huit tétraèdres, avec des diamètres de pores d'environ 4Å
- **Zéolithes à moyenne pores :** Ces zéolithes sont formées par canaux délimités par des cycles de dix tétraèdres, avec des diamètres de pores d'environ 5 à 6Å

- **Zéolites à large pores** : Elles sont caractérisées par la présence de canaux formés par des cycles comprenant douze tétraèdres, qui créent des pores d'un diamètre d'environ 7Å
- **Zéolites à extra large pores** : Elles sont composées de canaux délimités par des cycles comportant plus de douze tétraèdres, présentant des ouvertures des pores d'un diamètre supérieur à 7Å

La configuration des pores constitue un autre élément crucial dans les classifications des zéolites. En effet, des zéolites présentant le même nombre de tétraèdres délimitant leurs ouvertures de pores peuvent se comporter de manière très différente en termes d'adsorption et de catalyse [26].

II.5 Propriétés et applications des zéolites

La structure cristalline des zéolites, avec ses réseaux de cavités ou des pores organisés en un système de canaux de dimensions précises constitue leur caractéristique les plus importantes.

Ces matériaux poreux jouant un rôle de plus en plus prépondérant dans diverses applications pour leurs propriétés spécifiques, notamment :

- Adsorption sélective et tamisage moléculaire
- Application nucléaires pour la rétention des éléments radioactifs
- Utilisation dans les détergents pour la rétention des substances néfastes
- Applications agro-alimentaires pour le traitement chimique
- Utilisation dans le traitement des gaz, des effluents des eaux
- Raffinage et pétrochimie pour des procédés tels que le craquage, l'hydrocraquage

Ces exemples démontrent l'importance croissante des zéolites dans divers secteurs industriels. On détaillera explicitement les applications avérées suivantes :

II.5.1 L'Adsorption

Les zéolites possèdent des propriétés d'adsorption qui résultent principalement de trois facteurs :

- Leur grande surface spécifique associée à des pores parfaitement calibrés permet aux molécules d'accéder aux cavités internes de la zéolithe. Cette taille de pores joue également un rôle important en favorisant les interactions moléculaires dans les micropores, où les molécules interagissent davantage avec les parois que sur une surface plane.
- La présence d'un fort champ électrostatique, principalement dû à la présence des cations dans la structure de la zéolithe, contribue également à ses propriétés d'adsorption. Ce champ électrostatique peut influencer les interactions moléculaires et la sélectivité d'adsorption des molécules.
- L'effet tamis est une autre caractéristique des zéolithes. Leur porosité permet la séparation sélective de molécules organiques apparentées. En fonction de la structure de la zéolithe, il est possible de fixer sélectivement des composés spécifiques.

Grâce à leur surface élevée et à ces mécanismes d'adsorption spécifiques, les zéolithes peuvent atteindre des degrés de saturation plus élevés par rapport à d'autres adsorbants tels que la silice et l'alumine.

Ces propriétés d'adsorption et d'effet tamis font des zéolithes des matériaux particulièrement utiles pour des applications de séparation sélective et de fixation sélective de composés organiques [27].

II.5.2 L'Echange d'ion

Les zéolithes possèdent des cations compensateurs qui peuvent subir des échanges réversibles au sein de leur structure, ce qui leur confère des propriétés d'échangeurs d'ions remarquables [28].

Il existe deux méthodes possibles pour réaliser l'échange d'ion dans les zéolithes, la première méthode consiste à mettre en contact le solide avec une solution aqueuse contenant le cation que l'on souhaite immobiliser

La seconde méthode implique une réaction solide-solide, en utilisant un sel métallique ou un réagissant directement avec le métal pour obtenir des catalyseurs solides. Échanger avec des métaux il est également possible d'effectuer une imprégnation en laissant un mélange de zéolithes et de solution sous agitation jusqu'à évaporation de l'eau, cependant cette méthode

présente un problème lié à la précipitation facile de phase différents à l'extérieur, ce qui peut entraîner une hétérogénéité de solide finale.

Plusieurs facteurs ont une influence importante sur l'échange ionique :

- La nature de cation de compensation initial des zéolithes, qui détermine sa force d'adsorption sur les solide, certains cations sont plus fortement adsorbés que d'autres et peuvent nécessite des conditions spécifiques pour être échangés
- La nature de cation que l'on souhaite immobiliser, certains cations peuvent être volumineux pour pénétrer dans la structure des zéolithes et ne peuvent donc pas être échangés avec succès

Ces facteurs doivent être pris en compte pour choisir le cation approprié lors de l'échange d'ions dans les zéolithes [27].

II.5.3 La séparation

En raison de leurs propriétés et de sélectivités de forme et de taille, les zéolithes sont largement utilisées dans l'industrie pétrochimique pour la séparation de différentes fractions de pétrole.

L'une des procédées les plus connus dans l'industries pétrochimique la séparation des n-paraffines et des iso-paraffines dans un mélange en utilisant les zéolithes 5A(LTA)ces matériaux sont largement utilisés dans la séparation des différentes fractions pétrolier [21].

- La séparation des hydrocarbures paraffinés normaux dans un mélange : Les zéolithes sont employées pour séparer les différents types d'hydrocarbures paraffinés, en particulier les n-paraffines, dans des mélanges complexes.
- Le séchage des gaz et des liquides : Les zéolithes sont utilisées comme agents de séchage pour éliminer l'humidité des gaz et des liquides, assurant ainsi une meilleure pureté et qualité des produits.
- La purification des gaz : Les zéolithes, notamment la variante Na-X, sont utilisées pour éliminer des composés indésirables tels que le H₂S (sulfure d'hydrogène) et le CO₂ (dioxyde de carbone) des gaz, garantissant ainsi une meilleure qualité et une plus grande sécurité.

Ces exemples mettent en évidence certaines des applications importantes des zéolithes dans des domaines tels que la séparation des hydrocarbures, le séchage des gaz et liquides, ainsi que la purification des gaz.

L'utilisation de membranes zéolithiques connaît un intérêt croissant dans l'industrie de la séparation. Une membrane est un film mince qui offre la possibilité d'un passage sélectif des composants d'un mélange gazeux ou liquide. Dans ce contexte, les membranes zéolithiques sont utilisées pour séparer sélectivement certains composants en fonction de leurs propriétés et de leur taille moléculaire. Ces membranes permettent ainsi la purification, la concentration ou la séparation de différentes substances.

Grâce à leur structure microporeuse et à leurs propriétés d'adsorption, les membranes zéolithiques offrent une solution prometteuse pour diverses applications industrielles nécessitant une séparation sélective et efficace des composants [28].

II.5.4 Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène sur les zéolithes poreuses repose principalement sur un mécanisme impliquant la diffusion, l'adsorption, la réaction, la désorption et la diffusion des réactifs et des produits à la surface des zéolithes. De nos jours, de nombreux procédés industriels utilisent des catalyseurs à base de zéolithes en raison des avantages qu'ils offrent.

- Les propriétés intrinsèques des zéolithes en font un matériau de choix pour la catalyse. Leur structure poreuse permet une adsorption sélective des réactifs, favorisant ainsi des réactions spécifiques. De plus, les pores de taille uniforme des zéolithes facilitent la diffusion des réactifs à travers la structure, améliorant ainsi l'efficacité des réactions catalytiques.
- Les zéolithes offrent également une stabilité thermique élevée, ce qui les rend adaptées à des conditions de réaction rigoureuses. Leurs propriétés d'échange d'ions permettent également une régénération et une réutilisation des catalyseurs, ce qui en fait une option économiquement viable
- Les zéolithes offrent une adaptabilité remarquable des centres actifs, ce qui leur permet d'être modifiées selon les besoins spécifiques d'une catalyse acide, basique, d'oxydo-réduction ou bi-fonctionnelle (métal-acide) [30].

En raison de ces avantages, les catalyseurs à base de zéolithes sont largement utilisés dans divers procédés industriels. Leur utilisation permet d'améliorer l'efficacité, la sélectivité et la durabilité des réactions chimiques, contribuant ainsi au développement de nombreuses industries.

Tableau II. 1:Zéolithes entrant en jeu dans les procédés de raffinage et pétrochimie et autres procédés

Raffinage et pétrochimie	le type de zéolithe utilisé
Craquage (USY-“Ultra stable Y zéolite”(FAU))	
Hydrocraquage (zéolithe Y (FAU), offrétite (OFF)-Erionite (ERI))	
Alkylation on (ZSM-5(MFI),Mordénite (MOR))	
Reformage	
Déparaffinage(ZSM-5(MFI),Pt(ZSM-5(MFI),Pt/SAPO-11(AEL)	
Isomeration (ZSM-5(MFI),Ferrierite(FER))	
Conversion methanol-essence, MTG(ZSM-5(MFI))	
Oxydation (TS-1(MFI))	
Réduction des NOx (ZSM-5(MFI))	

II.6 La capacité catalytique des zéolithes

II.6.1 Caractéristiques globales de l'activité catalytique des zéolithes

La capacité catalytique est l'une des propriétés les plus cruciales des zéolithes. Elles sont largement utilisées dans l'industrie en tant que catalyseurs acides. Ces matériaux offrent une flexibilité permettant de modifier leurs fonctions et de les adapter à une réaction spécifique [29].

Les zéolithes présentent des surfaces spécifiques internes considérables, offrant ainsi une capacité d'accueil pour les molécules beaucoup plus élevée que celle des catalyseurs conventionnels.

Grâce à des méthodes de synthèse économiques, les zéolithes ont connu leurs premières applications majeures en tant que catalyseurs dans les années 60[30]. Elles sont devenues essentielles dans de nombreux procédés de raffinage pétrolier, de la pétrochimie et de la chimie fine. Leur utilisation présente plusieurs avantages, tels qu'une meilleure stabilité thermique, une moindre corrosivité et une adaptabilité aux réactions en réacteur continu par rapport aux catalyseurs en solution.

Les zéolithes sont également utilisées comme tamis moléculaires en raison de leur porosité régulière et de la taille définie de leurs pores et canaux. En catalyse, elles jouent un rôle de contrôle de l'accès des réactifs aux sites actifs.

En catalyse, les zéolithes présentent trois propriétés essentielles :

- **Leur acidité** : les zéolithes possèdent des sites acides qui jouent un rôle clé dans de nombreuses réactions catalytiques.
- **Leur porosité** : les zéolithes ont une structure poreuse qui leur confère une sélectivité de forme, ce qui signifie qu'elles peuvent discriminer les molécules en fonction de leur taille et de leur forme.
- **Leur caractère bi-fonctionnel** : certaines zéolithes peuvent être échangées avec des cations métalliques, ce qui leur confère des propriétés catalytiques à la fois acides et redox, leur permettant de catalyser des réactions d'oxydo-réduction.
- **Sélectivité de forme**

La sélectivité de forme est un aspect crucial dans l'adsorption et la catalyse des zéolithes synthétiques. Elle joue un rôle déterminant dans le succès de ces matériaux. La sélectivité de forme repose sur la taille des pores de la zéolithe et la dimension des molécules impliquées. Cette sélectivité géométrique permet d'utiliser les zéolithes comme tamis moléculaires, en rejetant les molécules dont la taille dépasse celle des pores. Elle contrôle également la diffusion des produits à travers la structure de la zéolithe, en ralentissant le mouvement des molécules les plus volumineuses [31].

II.6.2 Acidité et propriétés catalytiques des zéolithes

Les propriétés catalytiques des matériaux zéolithiques, telles que leur activité, leur sélectivité et leur stabilité, dépendent fortement de leur acidité. Cette acidité peut être caractérisée par différents paramètres, notamment :

- La nature des sites acides, qu'ils soient de type Brønsted ou Lewis.
- Le nombre de sites acides présents dans le matériau.
- La force des sites acides et leur répartition à la surface du solide.

Ces paramètres jouent un rôle crucial dans les réactions catalytiques qui se déroulent sur les zéolithes, influençant ainsi leur efficacité et leur sélectivité. La compréhension et le contrôle de l'acidité des zéolithes sont donc essentiels pour optimiser leur performance catalytique dans diverses applications industrielles.

Les zéolithes sont des matériaux très acides, avec des sites acides de type Brønsted et Lewis. Les cations Na^+ peuvent être échangés par des protons, augmentant ainsi l'acidité de type Brønsted. Un traitement thermique élimine l'eau structurale de la zéolithe et crée des centres acides de Lewis sur des atomes d'aluminium. L'acidité des zéolithes est cruciale pour leurs propriétés catalytiques et applications industrielles, comme le montre la **figure II.7**

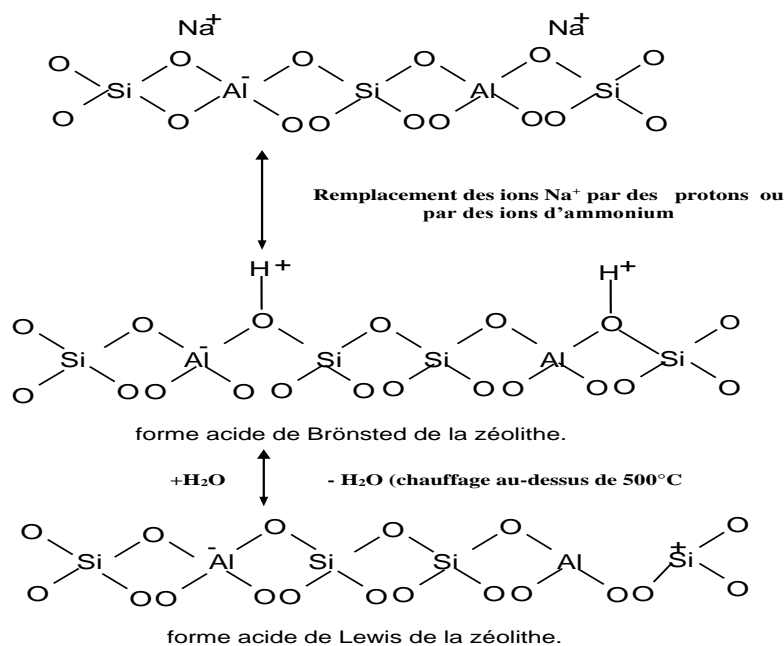


Figure II. 4 : Schéma de génération de sites acides de Brønsted et de Lewis dans une zéolithe.

II.6.2.1 Acidité de Brönstad

Les zéolithes protonées sont généralement obtenues par échange cationique avec des ions ammonium, suivi d'une calcination. Cela permet de substituer les ions alcalins d'origine par des ions ammonium, améliorant ainsi l'acidité des zéolithes

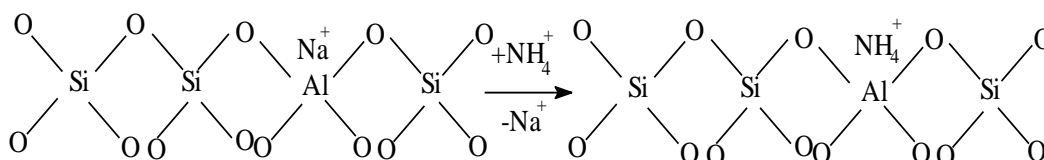


Figure II. 5 : Schéma réactionnel d'obtention des zéolithes aux cations ammonium

Les zéolithes protonées sont préparées en échangeant les ions alcalins par des ions ammonium, suivis d'une calcination. Cela améliore l'acidité des zéolithes

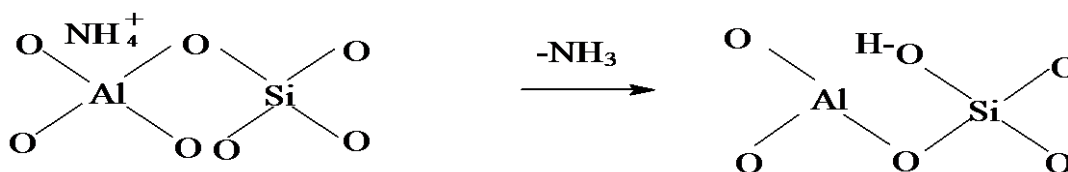


Figure II. 6 : Schéma générale de désamination et génération des sites acides des zéolithes

Les zéolithes protonées possèdent une activité catalytique importante en catalyse acide. Elles contiennent deux types de sites acides de Brönsted : les sites acides faibles, situés aux extrémités des cristaux, et les sites acides forts, résultant de la combinaison d'un tétraèdre Si et d'un tétraèdre Al. Ces sites acides jouent un rôle crucial dans les réactions catalytiques [32].

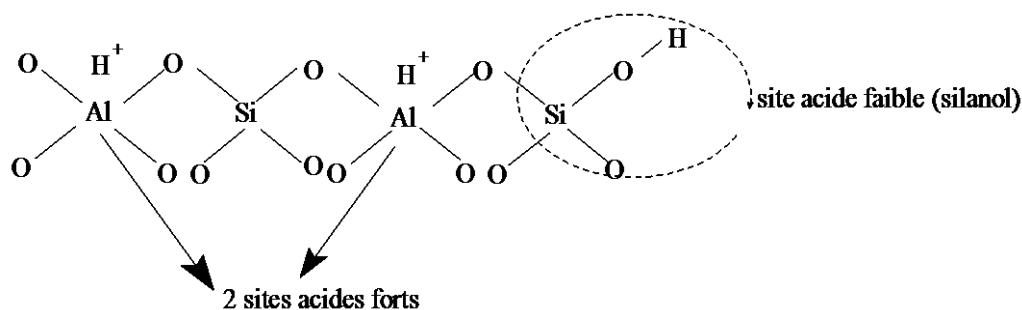


Figure II. 7 : Schéma représentatif de présence des différentes acidités

II.6.2.2 Acidité de Lewis

La déshydroxylation de la forme protonée des zéolithes conduit à la formation de sites acides de Lewis. La nature de ces sites n'est pas clairement définie selon de nombreux chercheurs. Il a été suggéré que les atomes d'aluminium tri-coordonnés pourraient être

responsables de l'acidité de Lewis, mais de telles espèces ne semblent pas exister dans la structure des zéolithes. On attribue plutôt l'acidité de Lewis à la présence d'espèces d'aluminium en dehors du réseau cristallin [33].

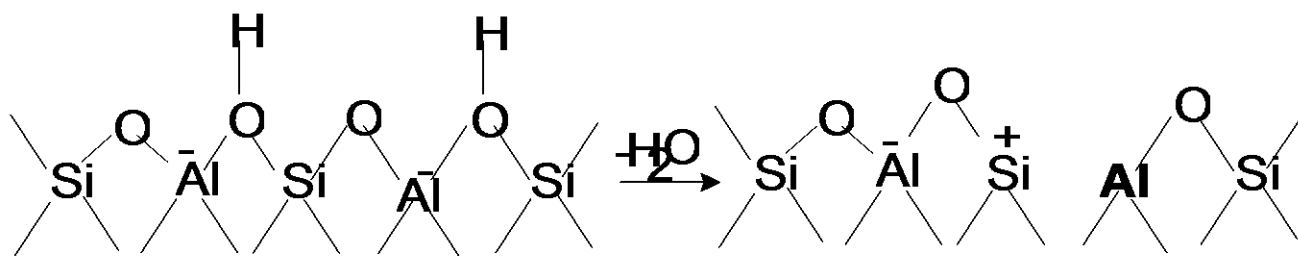


Figure II. 8 : Mécanisme illustrant la présence des sites de Lewis

CHAPITRE III :

Les zéolithes dans l'unité RFCC

III.1 présentation de la raffinerie d'Alger

III.1.1 Situation géographique de la Raffinerie

La raffinerie d'Alger est située à 5 kilomètres au sud d'EL Harrach et à 20 kilomètres à l'est d'Alger, couvrant une superficie de 182 hectares. Cet emplacement a été choisi à la suite d'une analyse du sol et de la découverte de l'approvisionnement en eau nécessaire à l'alimentation du système de refroidissement [34].



Figure III. 1: Vue partielle des sections Réacteur/Régénérateur et Fractionnement [34].

III.1.2 Capacité de production

L'objectif premier de la raffinerie est de maintenir la couverture du marché pour les biens essentiels ainsi que pour une variété de produits pour l'industrie pétrolière.

La raffinerie offre une vaste gamme de produits qui respectent les normes nationales et internationales suivantes :

- Butane et propane commerciaux ;
- Naphta (30% essence SR+70% solvant total) ;
- Essences normale et super ;
- Jet (Kérosène) ;
- Gas-oil ;
- Fuel lourd.

La capacité de la raffinerie d'Alger peut produire 2 700 000 tonnes par an [34].

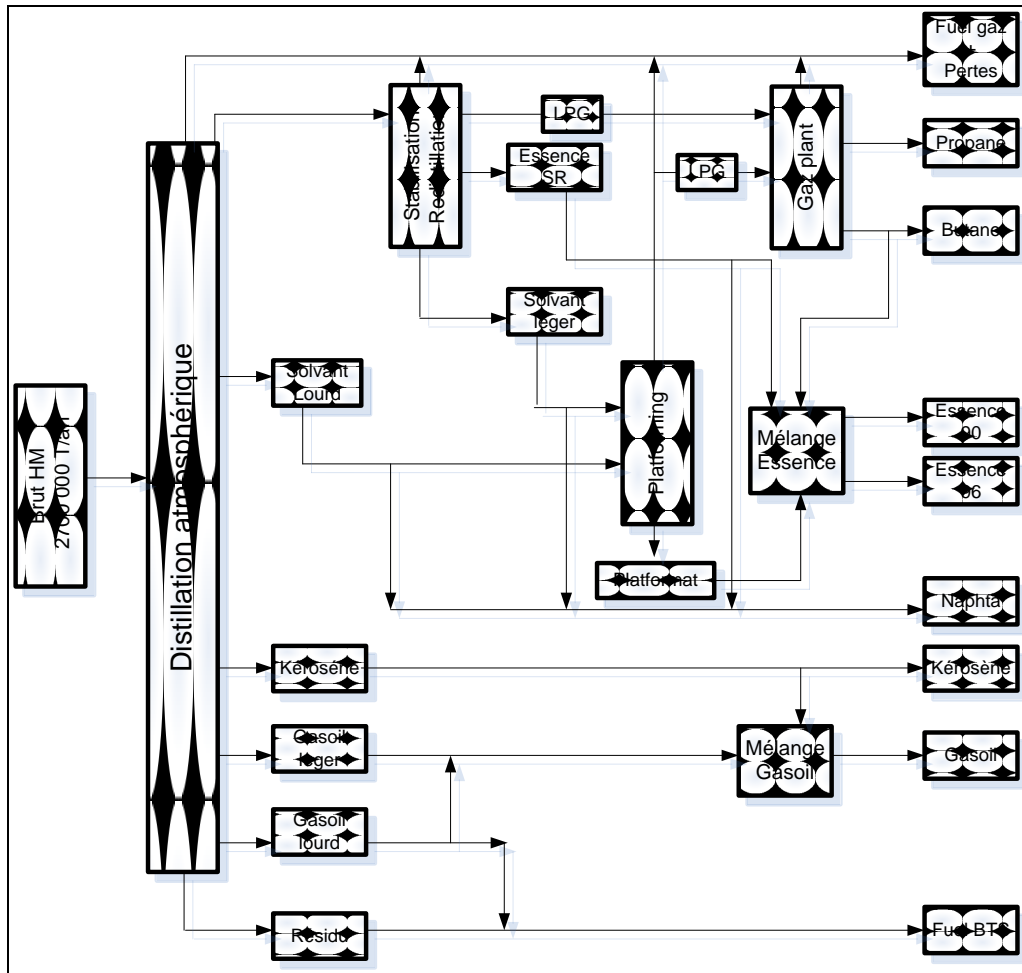


Figure III. 2 : Schéma synoptique de la raffinerie d'Alger [34].

III.2 Description du procédé de craquage catalytique RFCC

L'un des processus de conversion les plus importants utilisés dans le processus de raffinage du pétrole est la FCC. Le but de l'unité RFCC est de maximiser la production d'essence ou d'oléfines légères. En utilisant la chaleur et le catalyseur zéolithique, la distillation du pétrole brut transforme les fractions lourdes et à point d'ébullition élevé en produits plus légers et à plus bas point d'ébullition, tels que le gaz de craquage, l'essence et le gasoil [35].

III.2.1 Description de l'unité

L'unité RFCC est principalement composée de quatre sections complémentaires, qui sont les suivantes :

III.2.1.1 section réactionnelle

C'est le composé principal, qui est constitué de réacteur et régénérateur :

➤ Réacteur

Est composé d'une partie appelée riser, qui est un milieu spécial pour les réactions chimiques de craquage, et d'une partie appelée strippé, qui est un milieu spécial pour la désorption des produits du catalyseur [36].

La charge préchauffée à 260 °C est mélangée au catalyseur zéolithique de 700 °C revenu de régénération en bas du riser, et grâce la production de vapeur d'eau la migration du mélange catalyseur-charge est rapide et facile dans le riser. Les conditions de pression et température dans ce dernier est généralement comme suite : $P = 1.2$ bar et $T = 608$ °C. Dans la haute de la colonne se trouve des cyclones qui permettent de séparer les produits obtenus par craquage [37].

➤ Régénérateur

C'est l'équipement dans la quel se régénérer le catalyseur désactivé par la formation de coke, où se fait la combustion de ce dernier en présence de O₂ a une température comprise 680 °C et pression $P = 1.5$ bar. Et pour garder la même activité de craquage au niveau de la colonne, les raffineurs ajoutent 1.5 tonnes de catalyseur chaque jour [36].

III.2.1.2 Section fractionnement primaire

Les produits du réacteur constituant la charge alimentent la colonne de fractionnement, qui est vaporisée et surchauffée. Pour faciliter la séparation des produits légers et lourds, des reflux apparaissent sur tous les niveaux de la colonne.

Une huile lourde connue sous le nom de mélange est située au fond de la colonne à 350 °C, tandis que le gasoil subit des traitements avant d'être stocké à un niveau supérieur [38].

III.2.1.3 Section d'absorption et de stabilisation

La séparation des vapeurs du ballon de tête de la colonne de fractionnement en essence et GPL est assurée par cette section [39].

III.2.1.4 Section de traitement des produits

Les produits de l'unité sont soumis à un traitement chimique, qui consiste à éliminer les mercaptans (carburant), ou physique, qui consiste à les déshydrater (gasoil léger), dans le but de les valoriser et de les rendre conformes aux normes requises [40].

III.2.2 Les zéolithes en catalyse

Les zéolithes ont des caractéristiques catalytiques (activité, sélectivité, stabilité) très importantes en raison de leur composition chimique et de leur variété de topologies. Les zéolithes catalytiques sont utilisées dans de nombreux processus industriels, en particulier dans la pétrochimie, où les opérateurs ont observé des améliorations dans la sélectivité, le rendement et la qualité des produits souhaités [41].

Les procédés autorisent l'utilisation de catalyseurs zéolitiques. Lors du craquage catalytique du pétrole, qui implique plusieurs réactions chimiques, quelques zéolithes sont cités : ZSM-5 et la zéolithe Y, ces deux catalyseurs composent la majeure partie des catalyseurs utilisés pour le craquage du pétrole par FCC (Fluid Catalytic Cracking) [42].

III.3 La zéolithe Y

III.3.1 Présentation de la zéolithe Y

Le minéral connu sous le nom de Faujasite a été découvert par Damour en 1842, et il a été donné ce nom par le géologue français Barthélemy Faujas. La structure de la faujasite est constituée de cages sodalites reliées par des prismes hexagonaux. Les pores sont disposés perpendiculairement les uns aux autres. Ils sont formés par un anneau de 12 atomes qui est de 12 Å et est encerclé par 10- cages sodalites. Le fil élémentaire est cubique est 24.7 Å.

La faujasite est divisée en zéolithe X et Y en fonction du rapport entre la silice et l'aluminium (Si/Al). Alors que le rapport dans la zéolithe X est entre 2 et 3, le rapport dans la zéolithe Y est de 3 ou plus environ un diamètre de 7,4 µm[43].

La formule générale pour les zéolites de type faujasite est :



Où :

n=2–3 pour la zéolithe X

$n > 3$ pour la zéolite Y [10].

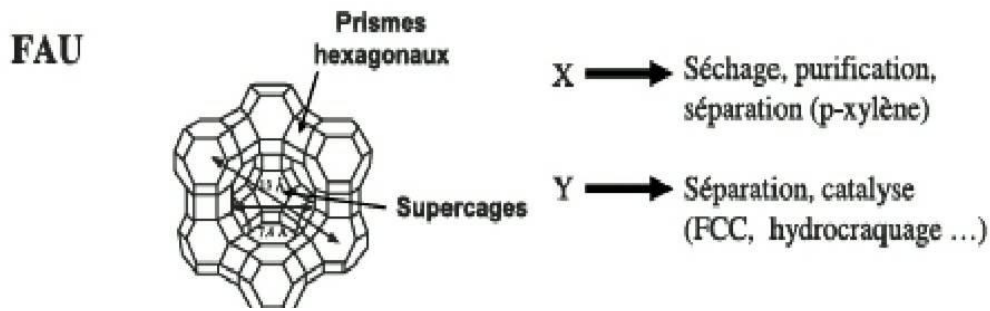


Figure III. 3 : Structure de la faujasite [3].

III.3.2 Structure et composition de la zéolithe Y

La structure de la zéolithe Y est semblable à celle de la faujasite naturelle, elle est basée sur la présence d'une charpente aluminosilicatée constituée d'un ensemble de cubo-octaèdres appelé "cages sodalites."

Cette disposition est assurée par les côtés hexagonaux ; chaque cubo-octaèdre est relié à quatre autres par des prismes de base hexagonaux (D6R : doubles cycles à 6 tétraèdres).

Une telle chaîne résulte en une structure cuboïde avec des faces centrées et un groupe d'espace Fd3m avec un paramètre maille variable de 24,30 Å à 24,85 Å selon le rapport Si/Al. Ces caractéristiques sont centrées autour de supercages (cage) d'un diamètre de 13 Å, qui sont reliés les uns aux autres par des ouvertures circulaires à 12 atomes T (T = Si, Al), chacun mesurant 7,4 Å de diamètre. De petites cavités de 2,22 Å de diamètre et de plus grandes cavités de 6,66 Å de diamètre sont reliées par des ouvertures hexagonales [44].

La formule chimique générale d'une maille élémentaire de la zéolithe Y est :



Où :

x est le nombre d'atomes d'aluminium compris entre 48 et 76.

y est le nombre de molécules d'eau.

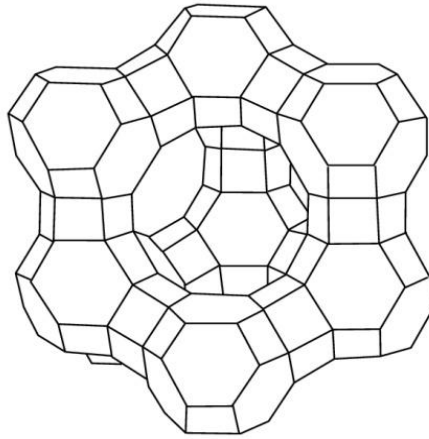


Figure III. 4 : Structure de la zéolithe de type structural

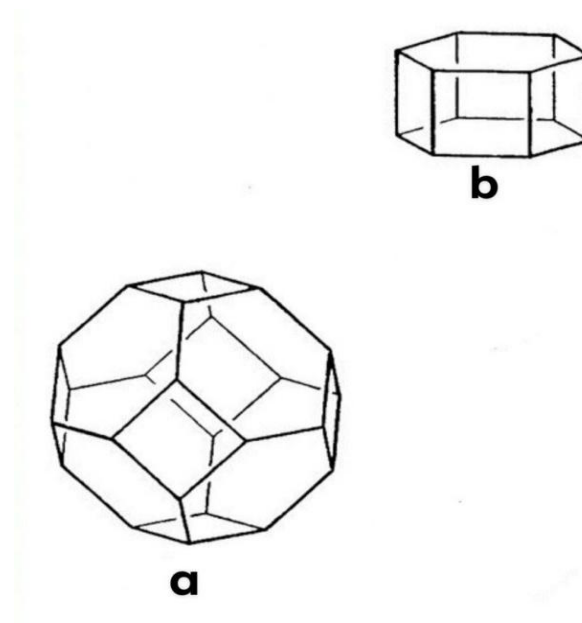


Figure III. 5 : Représentations de la cage sodalite (a) et de l'unité structurale D6R (b).

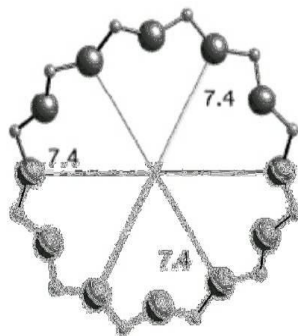


Figure III. 6 : Ouverture des canaux de la zéolithe de type FAU

III.3.3 Synthèse de la zéolithe Y

La première zéolithe de type Y a été créée par gel hydrothermique résultant de la combinaison de silicate et de solution aqueuse aluminatée [44].

Ces zéolithes ont également été créées par des hydrogels cristallisants créés en mélangeant une source d'aluminium pur avec un solide de silice amorphe [45 ; 46].

III.3.4 Propriétés et applications des zéolithes Y

En raison de leur structure poreuse énorme, qui est composée de supercages avec un diamètre de 13 Å relié par des toiles d'un diamètre de 7,4 Å, zéolithes de type Y sont parmi les zéolithes les plus couramment utilisées dans la catalyse, y compris pour la conversion des hydrocarbures [47].

- La zéolithe Y contient comme support une zéolithe qui est nommée ZSM-5 :

Les propriétés acides remarquables des zéolithes ZSM-5, ainsi que la sélectivité conférée par leur structure poreuse, en ont fait l'un des catalyseurs les plus utilisés dans les applications chimiques et pétrolières. Une autre caractéristique importante de ces zéolithes est leur adaptabilité. La taille et la structure de leurs pores peuvent être légèrement modifiées, permettant le tamisage souhaité de molécules réactives ou de produit.

La force et la densité des centres acides des zéolithes peuvent être ajustées. Il est possible de créer des sites basiques et redox, ce qui ouvre la possibilité de plusieurs applications en synthèse organique et dépollution. Le contrôle de la composition chimique des zéolithes permet de moduler leur performance en jouant sur les espèces présentes dans les canaux (cations de compensation) et dans la charpente cristalline par une substitution isomorphe de l'aluminium par d'autres cations tétravalents ou trivalents.

Ainsi, la présence de cations métalliques de transition dans le charbonnet des zéolithes par un simple échange de cations ou une substitution isomorphe élargit la gamme d'applications de ces zéolithes de la catalyse acide à redox et donne une variété de produits bi-fonctionnels avec énorme potentiel d'utilisation dans la synthèse organique [48].

III.4 Problématique opérationnelle dans l'unité RFCC

Il serait impossible de discuter des catalyseurs sur les zéolites sans aborder la question cruciale de la désactivation des catalyseurs par les dépôts carbonatés (également connu sous le nom de "coke"). En réalité, la principale raison de leur désactivation est les dépôts de "Coke", ils empoisonnent les sites actifs ou bloquent leur accès. D'autre part, leur élimination par traitement oxydant à haute température (plus de 500°C) peut entraîner la dégradation du bois zéolithique ainsi que la désalumination et le frittage des métaux soutenus. Par conséquent, une connaissance approfondie de la désactivation des catalyseurs zéolithiques par le "coke" et leur régénération est nécessaire pour toute conception de processus industriel [49].

III.4.1 formation de coke

La production de dépôts de coke a été observée dans pratiquement toutes les unités opérationnelles de RFCC ; les dépôts de coke se trouvent le plus souvent dans le réacteur (zone de dégagement), le riser et les paires de cyclones.

Ils causent souvent des problèmes majeurs dans certaines unités, comme l'accumulation de chutes de pression.

Cette couche de charbon réduit considérablement les dépôts et la circulation par des pipelines de transfert. La géométrie ou la forme du dépôt de charbon varie et peut atteindre des épaisseurs allant jusqu'à 100 mm ou plus [50].

III.4.2 Désactivation et régénération des zéolites

III.4.2.1 la désactivation des catalyseurs

La création du "coke" implique un certain nombre d'étapes séquentielles, dont la plupart sont de nature biomoléculaire : condensation, transfert d'hydrogène.

Il est généralement admis que le "coke" réduit l'activité des catalyseurs poreux de quatre manières :

- Limitation de l'accès des molécules réactives aux zones actives d'une cage, intersection de canaux ou de canaux dans lesquels une molécule de "coke" est située
- Blocage de cet accès.

- Limitation
- Bloquer l'accès aux emplacements des cages actives qui ne contiennent pas une seule molécule de "coke"

Ces quatre types de désactivation peuvent exister successivement dans le cas de zéolithes tridimensionnelles dépourvues de cages à piège (grandes cages à petites ouvertures).

III.4.2.2 La régénération : élimination de coke

La régénération des catalyseurs zéolitiques s'accomplit souvent par la simple combustion du coke en présence d'un courant d'air chaud. Le choix des conditions de fonctionnement est particulièrement crucial pour limiter la dégradation structurelle zéolitique [50].

Pour éviter que l'eau de combustion produite par la combustion ne détériore le bois zéolithique à haute température, les conditions de fonctionnement doivent être soigneusement choisies. C'est la raison pour laquelle la régénération en deux étapes est fréquemment utilisée dans le craquage catalytique, l'oxydation à haute température (680-760 °C) n'ayant lieu qu'après une oxydation presque complète à des températures plus basses des atmosphères d'hydrogène "coke".

En fait, quelle que soit la quantité de zéolithe et de coke présente, l'oxydation de la molécule de "coke" commence à ses atomes d'hydrogène et produit des intermédiaires oxydés, qui sont ensuite décomposés en monoxyde de carbone et dioxyde de carbone [51].

III.5 Solutions pour limiter la formation du « Coke »

Des solutions peuvent être proposées pour réduire les effets neutralisants du "coke" ou pour limiter sa production. Une règle essentielle pour optimiser les paramètres de fonctionnement du traitement à base d'oxygène pour l'élimination du "coke" est d'éviter d'avoir trop de zéolithe en contact avec l'eau d'oxydation [52].

Tableau III. 1: Règles générales pour limiter la formation de « coke »

Choix et ajustement de	
Structure poreuse	Nanoréacteurs : Assez larges pour permettre la réaction désirée mais assez étroits pour limiter le « cokage ». Permettant la désorption rapide des précurseurs de « coke » (ni cages pièges, ni canaux non interconnectés)
Acidité	Densité et force des sites acides : juste suffisante pour la réaction désirée.
Conditions opératoires	(T, hydrogène, etc.) : Limitant la formation de produits secondaires « cokants » : alcènes, polyaromatiques

Tableau III. 2 : Règles générales pour minimiser l'effet désactivant du « coke »

Choix et ajustement de	
Structure poreuse	Seulement zéolithes tridimensionnelles sans cages piège
Acidité	Distribution des sites acides homogènes en force
Conditions opératoires	Évitant le « cokage » encouronné

CHAPITRE IV :

**Techniques d'analyse
et caractérisations**

IV.1 Introduction

De nombreuses techniques analytique existent depuis un certain temps dans le but d'identifier, de caractériser et de déterminer la composition et la structure d'un matériau étudié. Ces méthodes analytiques se sont développées au fil du temps ce qui donne des résultats précis.

Les méthodes d'analyse d'aujourd'hui sont beaucoup plus accessibles grâce à un logiciel pratique qui fournit des informations pouvant être utilisées immédiatement. Ils sont largement utilisés et d'une grande importance dans une variété de domaines, y compris les laboratoires de recherche, la biologie et les pharmacies.

Dans ce chapitre, nous avons défini chaque technique utilisée dans notre étude et son principe :

- La diffraction des rayons X (DRX).
- La microscopie électronique à balayage (MEB).
- La mesure de la surface spécifique (BET).
- L'analyse thermogravimétrie : (ATG).
- La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

IV.2 Différents techniques de caractérisation

IV.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) est une technique d'analyse de structure cristalline facile à utiliser, puissante, économique et non destructive. Elle cherche à reconnaître et à classer les divers composants cristallins présents dans l'échantillon étudié[53].



Figure IV. 1:Appareil d'analyse cristallographique par diffraction des rayons X[54].

IV.2.1.1 Principe de DRX

La diffraction ne se produit que lorsqu'un faisceau de rayons X strictement monochromatique (une longueur d'onde) interagit avec un solide dont les atomes sont ordonnés (un cristal).

Les atomes réfractent une partie du faisceau incident sous forme de rayons X ayant la même longueur d'onde. Si le rayonnement diffusé est en phase, l'intensité du rayonnement réémis X sera visible et entraînera une distorsion du faisceau.

IV.2.2 Le microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil analytique qui fournit des informations sur la morphologie chimique et la composition d'un objet solide. Il est utilisé presque partout, y compris dans la biologie, la chimie, la médecine et la géologie [55].

KNOLL a d'abord proposé l'idée du MEB en 1935. Il s'est développé rapidement et est entré en service en 1939[56].



Figure IV. 2 : Microscope électronique à balayage

IV.2.2.1 Principe de MEB

Une surface d'un échantillon est balayée électroniquement dans un balayage électronique au microscope. De multiples types d'émissions sont donc produits par l'interaction électrochimique, comme le montre le diagramme simplifié ci-dessous. La surface de l'échantillon peut être vue en utilisant des électrons secondaires avec un contraste topographique. Une image avec un contraste chimique est produite par des électrons rétrodiffusés sur un plan de surface. Les photons X rendent possible la réalisation d'analyses chimiques par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS).

IV.2.2.2 Analyse par spectroscopie à énergie dispersive

Pour la suite de l'opération de caractérisation de la zéolithe après l'exploitation de la microscopie électronique à balayage à fin de connaître la morphologie de l'échantillon, la technique d'analyse spectroscopie à énergie dispersive (EDX) est utilisé [57].

IV.2.2.3 principe d'EDX

La spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) permet l'analyse quantitative ou qualitative d'éléments chimiques dans un échantillon solide et un petit volume (quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres), selon les circonstances, en comptant le

nombre de X-photons de rayons émis par ces derniers sur une période prédéterminée après avoir été bombardés par un faisceau d'électrons [57].

IV.2.3 L'analyse thermogravimétrie ATG

Analyse par thermogravimétrie ATG est une technique qui examine la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps lorsqu'il est soumis à un programme de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée. Pendant l'analyse thermogravimétrique, la variation de la masse de l'échantillon est mesurée sur un programme de température spécifique. Après la création de produits chimiques volatils à la suite d'une réaction thermique avec l'échantillon, un changement de masse se produit. Selon l'atmosphère, des oxydations peuvent également se produire. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un thermo équilibre...[58].

Une fois l'analyse commencée, un logiciel est utilisé pour terminer automatiquement les autres étapes. La vérification, le contrôle et la surveillance de l'opération, ainsi que les calculs effectués, se trouvent sur un ordinateur externe exécutant un programme Windows dépendant de l'appareil utilisé, le "METTLER TOLEDO- TGADSC 3+ STAR System."[59].



Figure IV. 3 : Appareil d'analyse thermogravimétrie (ATG)

IV.2.3.1 Principe de l'ATG

La mesure de la variation d'enthalpie dans le matériau suite de ses propriétés chimiques et physiques en fonction de la température et le temps.

IV.2.4 Mesure de la surface spécifique (BET)

Ils ont défini cette technique : « la surface spécifique d'un matériau désigne sa superficie réelle par opposition à sa surface apparente. Elle représente la surface totale par unité de masse et est exprimé en m^2/g ».

« Il existe trois catégories de méthodes différentes permettant de mesurer et d'analyser la surface spécifique d'un matériau :

- Méthode d'adsorption de gaz (mesure du nombre de molécules de gaz adsorbées en une ou plusieurs couches sur le solide).
- Les méthodes physiques (rayons X, radioactivité, chaleur d'adsorption...).
- Les méthodes d'adsorption en phase liquide (acides gras, colorants...) [60]



Figure IV. 4 : Appareil de la mesure de la surface spécifique (BET)

Trois personnes ont découvert la méthode en 1938 : Brunauer, Emmet et Teller. Ils ont utilisé la première lettre de chacun de leurs noms pour faire l'acronyme BET. Cette méthode est utilisée pour décrire précisément les nombreux phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface. Avec cette approche, chaque surface étudiée présente la même énergie

d'adsorption. Chaque fois qu'une molécule est adsorbée, sa fonction change pour servir de site d'adsorption de la couche suivante. L'adsorption, qui a deux niveaux d'énergie d'adsorption, est le principal facteur dans le remplissage des couches de site d'adsorption diverses [61].

IV.2.4.1 Principe de BET

La mesure repose sur les phénomènes d'adsorption et de désorption de gaz inerte (comme l'azote) sur des particules poreuses. Les divers processus utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température.

Le calcul de l'isotherme obtenu permet de déterminer les nombreuses caractéristiques de la surface d'une poudre. En effet, le dispositif calcule la surface précise d'un échantillon à partir du volume de gaz constituant une couche mono moléculaire à la surface des particules. La condensation capillaire permet de déterminer le volume des pores [62].

IV.2.5 La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Une technique d'analyse fréquemment utilisée dans les laboratoires de recherche pour caractériser un matériau étudié physiquement et chimiquement. Elle est utilisée pour les composants organiques plus que pour les composants minéraux [63].

Elle n'a pas d'effets destructifs sur le matériau, elle est basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé [64].

Les spectromètres jouent un rôle clé dans la détermination de l'énergie de rayonnement que l'échantillon absorbe en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}) afin d'identifier les liaisons chimiques du matériau et de déterminer sa concentration.

Cette méthode est extrêmement importante dans de nombreux domaines car elle affecte la majorité des échantillons, indépendamment de leur état physique ou de leur surface. Le spectre FTIR atteint sa limite de sensibilité dans le cas d'une couche ultrafine d'une épaisseur inférieure à 500[65].

IV.2.5.1 Principe d'IRTF

- La structure moléculaire absorbe le rayonnement lorsque la longueur d'onde fournie par la source de lumière est inférieure à l'énergie vibratoire de la structure moléculaire, ce qui entraîne une réduction de l'intensité réfléchié ou transmise.
- La région infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 - 25 μm) correspond à la plage d'énergie vibratoire atomique.
- L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Agilent Cary 640 FTIR), qui envoie un rayonnement infrarouge sur l'échantillon et mesure des longueurs d'onde et les intensités de l'absorption
- Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre Michelson, qui modulera chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Le faisceau lumineux de l'interféromètre touche le séparateur. La partie restante du faisceau traverse le séparateur et est dirigée vers le miroir mobile, le miroir fixe recevant l'autre moitié du foyer du faisceau.
- Selon l'emplacement du miroir mobile, il peut y avoir ou non des interférences lorsque les deux façades se rejoignent. Le faisceau modulé est ensuite focalisé à travers les deux miroirs et sur l'échantillon, où les absorptions interviennent. Ensuite, la mouche est livrée au détecteur pour être transformée en signal électrique [66].

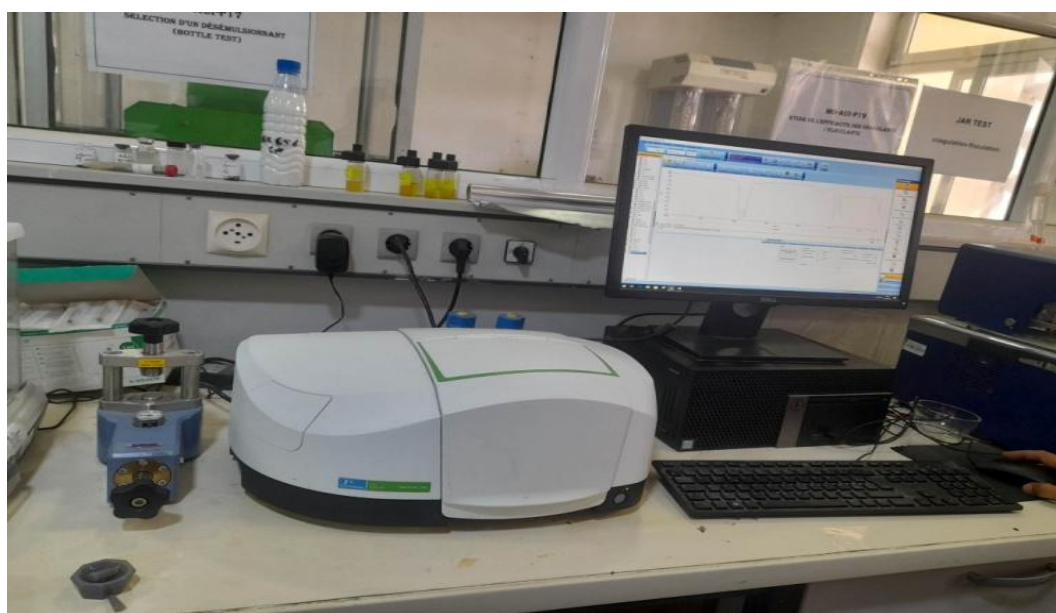


Figure IV. 5 : Spectroscopie infrarouge

CHAPITRE V :

Caractérisation de la zéolithe Y

V.1 Introduction

Pour connaître l'évolution de nos échantillons, on va faire une étude analytique qui va nous aider à montrer les différentes caractérisations de chacun d'eux et surtout afin de préciser l'importance et la performance de la zéolithe régénérée.

Nos trois échantillons étudiés :

- **Echantillon N°01** : c'est un catalyseur zéolithique Y neuf (avant de participer dans le craquage).
- **Echantillon N°02** : c'est un catalyseur zéolithiques Y coké (désactivé).
- **Echantillon N°03** : c'est un catalyseur zéolithiques Y régénéré.



Figure V. 1: Les échantillons étudiés

V.2 Méthodes de caractérisation utilisée

V.2.1 Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX) et fluorescence X

V.2.1.1 mode opératoire

- Le matériel est nettoyé (le brouilleur, le porte échantillon...) avec l'éthanol dilué c_6 h_6 o (pour éviter toute contamination).
- A l'aide d'un moule à pastille et d'une presse, la poudre est soumise à une pression très élevée pendant quelques dizaines de secondes. Sous l'effet de la pression, on obtient une pastille homogène et translucide que l'on pourra analyser.

- On broie une petite quantité de l'échantillon pendant 15 min à l'aide d'un broyeur et on le met dans un porte échantillon.
- Notre échantillon est prêt pour le mettre dans le diffractomètre (DRX).



Figure V. 2: Préparation de l'échantillon dans un porte échantillon

V.2.1.2 Résultats et discussions

Les résultats de l'analyse chimique FX sont présentés dans le tableau pour nos trois échantillons. Les résultats sont exprimés en pourcentage de masse (%) des échantillons :

Tableau V. 1: Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%) de la zéolithe Y

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₆	NiO	ZnO	PbO	La ₂ O
Zéolithe Y neuve	38.86	42.11	0.17	1.14	1.07	0.03	0.0072	0.0072	0.003	3.51
Zéolithe Y cokée	40.52	40.92	0.38	2	1.1	0.515	0.32	0.05	0.1	2.73
Zéolithe Y régénérée	39.84	44.04	0.47	1.95	0.8	0.2	0.1	0.05	0.08	2.62

- **La zéolithe Y neuve**

Les résultats de l'analyse par radiocristallographie de la zéolithe Y neuve sont représentés dans le diffractogramme ci-dessous :

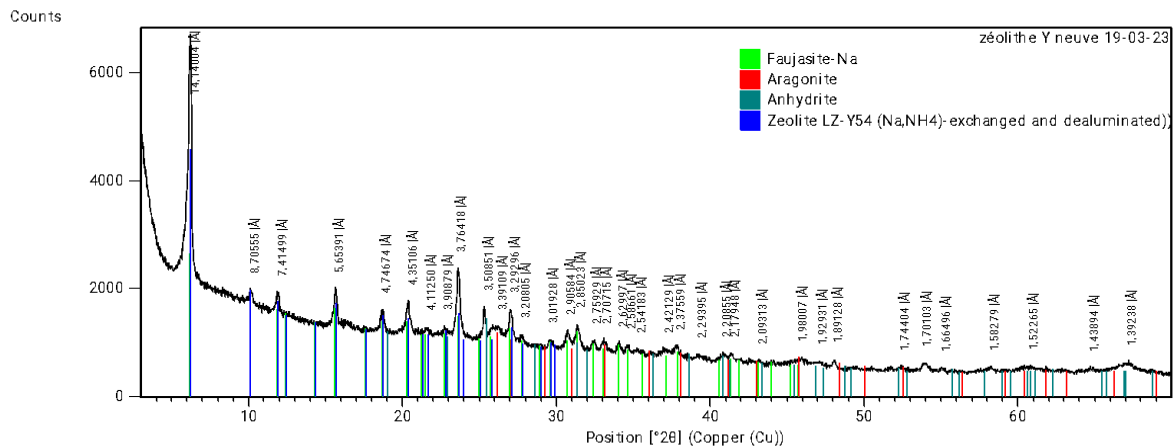


Figure V. 3 : Diffractogramme de l'échantillon zéolithe Y neuve

La zéolithe Y neuve est composée de la zéolithe LZ, composée de :

- **Deux oxydes :**

- Un oxyde d'aluminium (Al_2O_3) avec un pourcentage de 42,11 %.
- Un oxyde de silicium (SiO_2) avec un pourcentage de 38,86 %.

- **Un métal (M) de type :**

- faujasite avec la formule : $(\text{Na}_2 \text{ CaMg})_{3,5} \cdot 32(\text{H}_2 \text{ O})$.

- **Des traces de :**

- Sels d'aragonite (CaCO_3).
- Anhydride (CaSO_4).

- **Zéolithe Y cokée**

Les résultats de l'analyse par radiocristallographie de la zéolithe Y cokée sont représentés dans le diffractogramme ci-dessous :

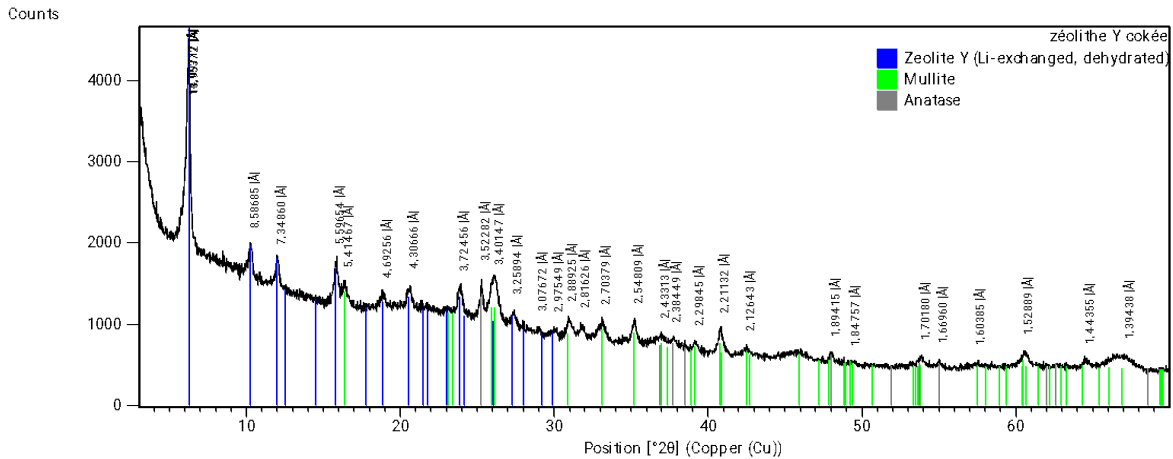


Figure V. 4 : Diffractogramme de l'échantillon zéolithe Y cokée

Selon les résultats de la zéolithe Y cokée, notre échantillon est constitué principalement de deux types de zéolithes :

- Zéolithe Y : $\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_3)_1 (\text{SiO}_2)_1]_2$ Zéolithe Y
- La mullite : est un silicate minéral de formule chimique $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, formé lorsque les minéraux argileux entrent en contact avec elle.

En outre, la disparition complète du métal faujasite est noté avec l'apparition d'autres composants comme :

- L'anatase TiO_2 : c'est une espèce minérale formée de dioxyde de titane avec les traces de fer, vanadium ...etc.
- Les traces du sel NaCl ; les halites.

D'après les résultats obtenus par FX on observe une augmentation de pourcentage de certains métaux par apport à la zéolithe Y neuve tels que :

- PbO : de 0.003 % à 0.1 %
- ZnO : de 0.0079 % à 0.05 %
- NiO : de 0.0072 % à 0.32 %
- V_2O_5 : de 0.03% à 0.51 %
- Na_2O : de 0.17 % à 0.38 %

- Zéolithe Y régénérée

Les résultats de l'analyse par radiocristallographie de la zéolithe Y régénérée sont représentés dans le diffractogramme ci-dessous :

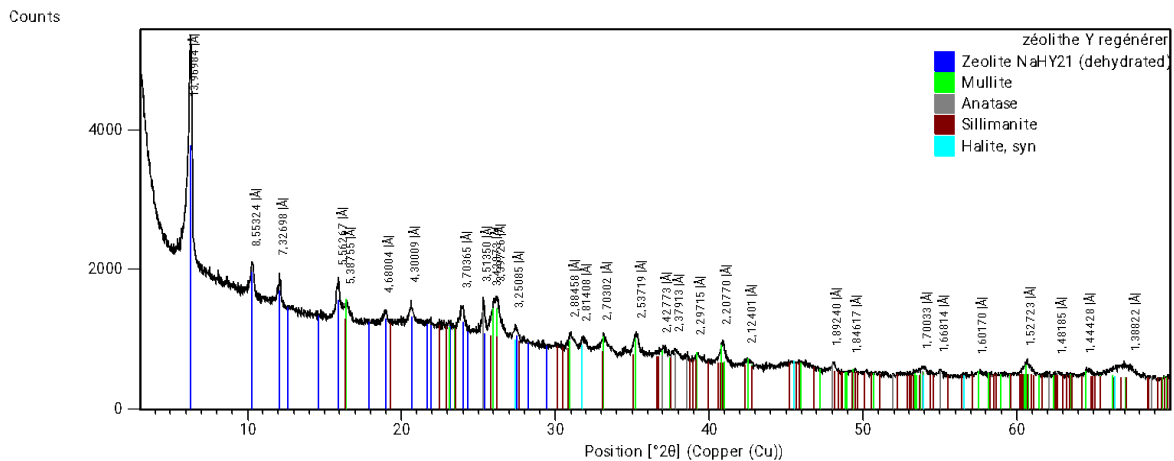


Figure V. 5 : Diffractogramme de l'échantillon zéolithe Y régénérée

Après la régénération, on constate que la composition de notre catalyseur est identique à celle du catalyseur coké qui est composé de : zéolithe NaH Y_{2 1} , mullite, anatase et halite, sauf que les pourcentages des métaux lourds ont diminué selon les résultats de FX :

- FeO₃ : 0.8%
- V₂ O₂ : 0.2%
- NiO : 0.1%

Avec l'apparition de la sillimanite de formule Al₂ O₂ (SiO₄).

Selon ces interprétations, il est possible que les métaux pénètrent dans les pores de catalyseur coké et persistent même après la régénération, bien que dans une quantité limitée.

V.2.2 Microscopie électronique à balayage MEB

V.2.2.1 Mode opératoire

- Sur un support métallique recouvert d'un adhésif en carbone, on dépose une très faible quantité de la poudre.

- En utilisant l'appareil de marque LEICA EM ACE 600, on met l'échantillon à une métallisation pour faciliter le transport d'électrons grâce à la formation d'une couche d'or d'épaisseur 6,72 nm.
- Pour observer des images de la morphologie du matériau étudié, l'échantillon métallisé est introduit dans le microscope à balayage de marque FEI Quanta 650 FEG.
- Afin de connaître la composition chimique de matériau, l'équipement utilisé est couplé à une microsonde électronique EDX.

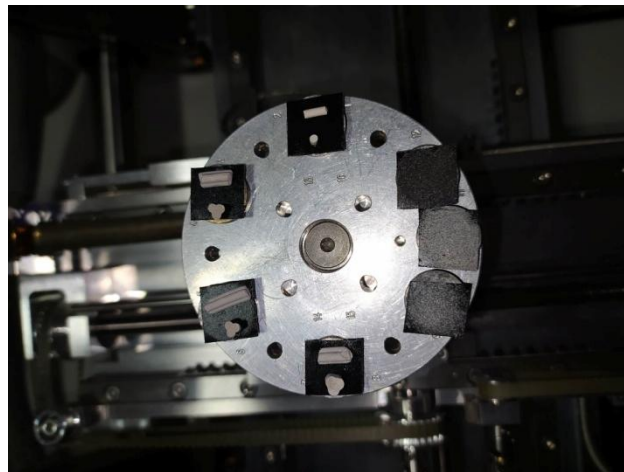


Figure V. 6 : Préparation de l'échantillon sur le support métallique

V.2.2.2 résultats et discussions

- **Zéolithe Y neuve**

L'observation topographique de la zéolithe Y neuve par microscopie électronique à balayage (MEB) nous a présenté les images suivantes :

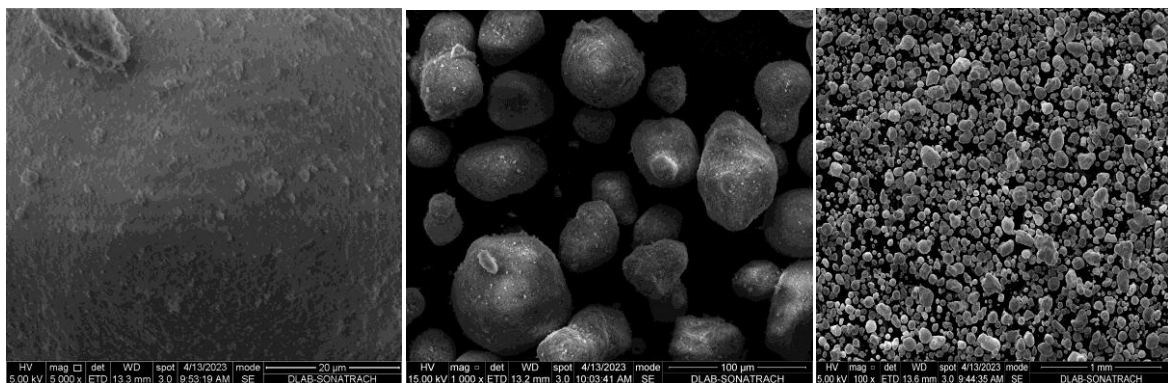


Figure V. 7 : Les clichés de la microscopie électronique à balayage d'échantillon zéolithe Y neuve

Ces clichés montrent que la taille des cristaux obtenus n'est pas homogène, donc notre zéolithe n'est pas totalement pure. On remarque aussi des vides entre les particules, ceci confirme la présence des pores.

- **Zéolithe Y cokée**

L'observation topographique de la zéolithe Y cokée par microscopie électronique à balayage (MEB) nous a présenté les images suivantes :

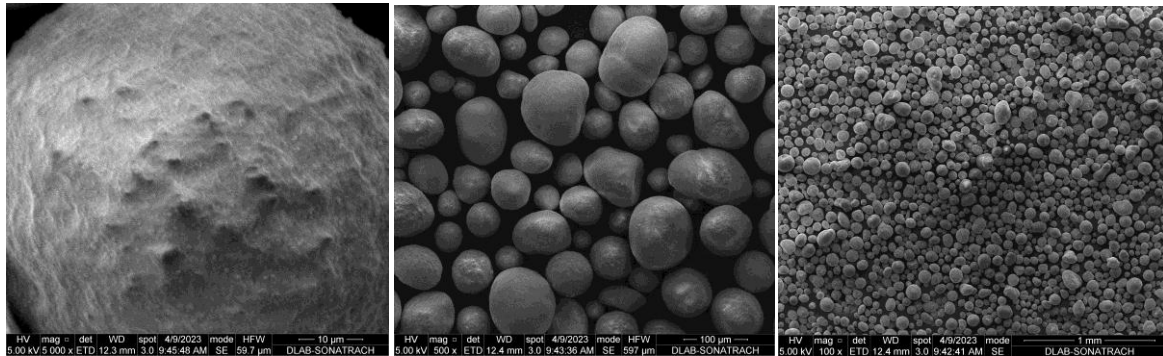


Figure V. 8 : Les clichés de la microscopie électronique à balayage d'échantillon zéolithe Y cokée

On observe que la taille des particules est hétérogène où sont moyenne et grosses entre 30 μ m et 100 μ m avec une surface très fine. Contrairement à la zéolithe neuve on voit pas de vide donc l'absence des pores, ce qui est signifié par la présence de dépôt des contaminants et des métaux dans ces pores lors des réactions de craquage du pétrole.

- **Zéolithe Y régénérée**

L'observation topographique de la zéolithe Y régénérée par microscopie électronique à balayage (MEB) nous a présenté les images suivantes :

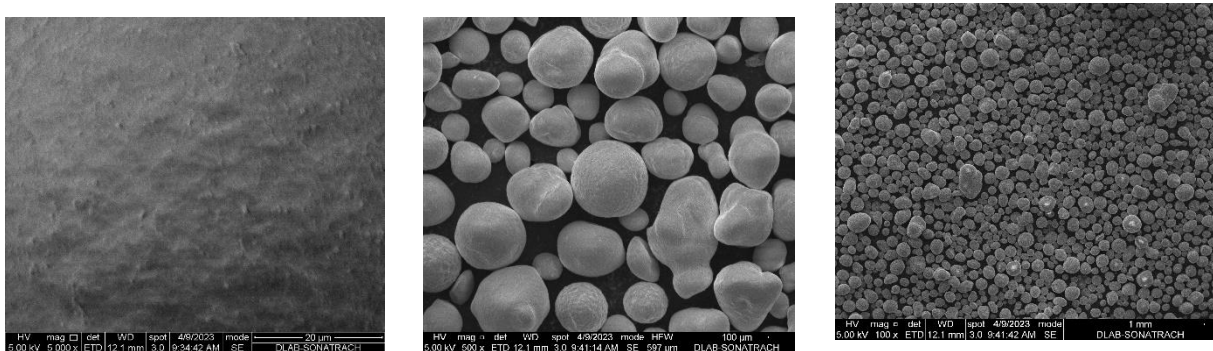


Figure V. 9 : Les clichés de la microscopie électronique à balayage d'échantillon zéolithe Y régénérée

Après la régénération de la zéolithe Y cokée, on remarque l'apparition de quelques vides donc la présence des pores ce qui nous donne une confirmation qu'après la régénération quelques contaminants vont disparaître.

V.2.3 Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDX)

Dans la continuité de confirmation de l'étude de la zéolithe Y et en exploitant la microscopie électronique à balayage décrite précédemment, une étude de composition est effectuée par la technique d'analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDX).

- **Zéolithe Y neuve**

Ainsi deux zones différentes de balayage ont été explorées, les images obtenues sont présentées sur les figures suivantes :

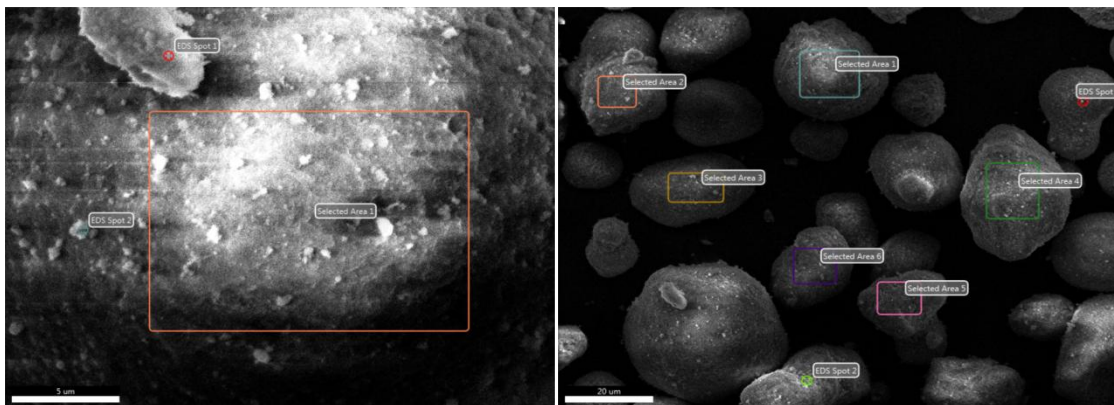


Figure V. 10 : Clichés relatifs aux zones de balayage ont été explorées pour étude (zéolithe Y neuve)

Les résultats de composition obtenus sont résumés séparément dans les **tableaux V. 2 et V. 3** relatifs aux deux zones étudiées :

Tableau V. 3 : Composition identifiée dans la zone 1 :

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %
C K	9.09	14.27	5.18	17.34
O K	53.39	62.89	136.27	9.28
Al K	10.20	7.12	50.81	6.36
Si K	21.84	14.65	107.92	5.43
Ti K	1.24	0.49	2.46	21.75
La K	4.24	0.58	2.96	25.91

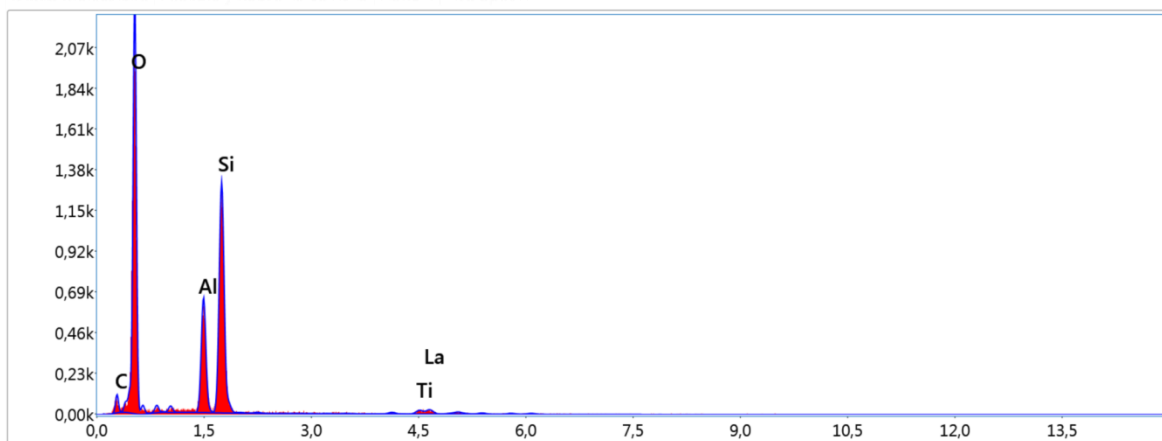


Figure V. 11 : Composition identifiée dans la zone (01)

Tableau V. 4 : Composition identifiée dans la zone (2)

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %
C K	5.89	9.49	2.57	19.64
O K	52.41	63.41	118.41	9.22
Al K	15.75	11.30	67.68	5.96
Si K	21.80	15.02	88.30	5.75
Ti K	0.73	0.29	1.22	32.16
La K	3.43	0.48	2.02	26.93

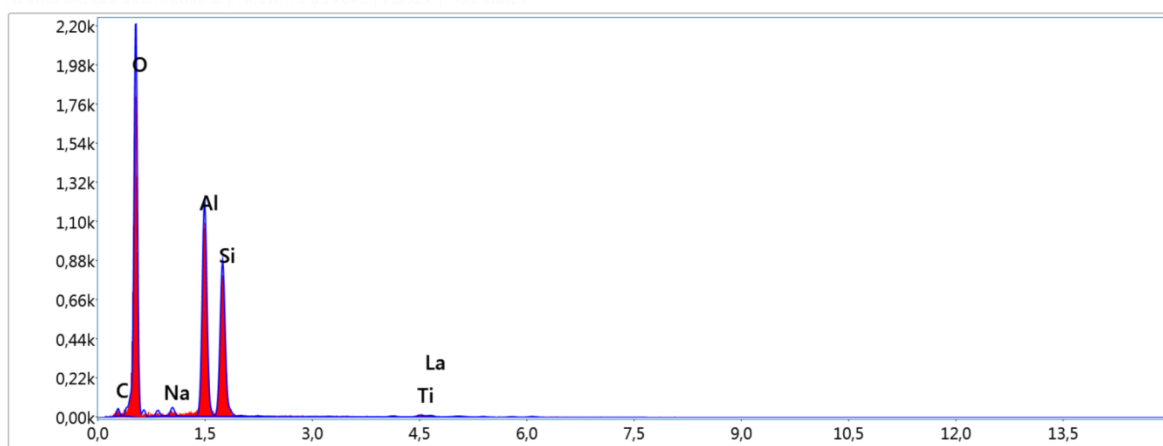


Figure V. 12 : Composition identifiée dans la zone (02)

- **Zéolithe Y cokée**

Les images obtenues sont présentées sur les figures suivantes :

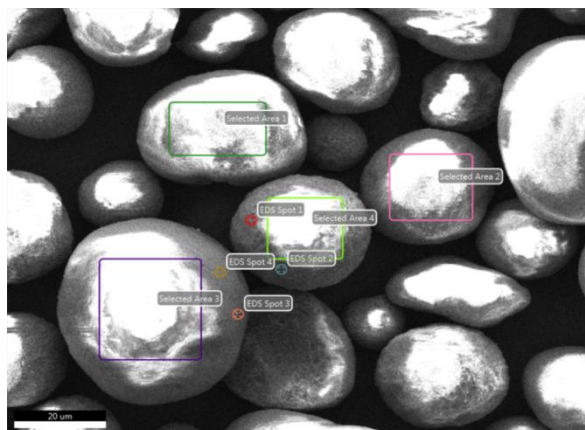


Figure V. 13 : Cliché relatif aux zones de balayage ont été explorées pour étude

Tableau V. 5 : Composition chimique dans la zéolithe Y cokée :

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %
O K	43.78	63.72	84.96	9.50
Al K	20.47	17.67	66.62	7.28
Si K	13.37	11.09	41.45	7.26
Ti K	3.07	1.49	4.54	18.25
La K	7.92	1.33	4.08	33.05
V K	1.09	0.5	1.32	62.25
Ni K	4.51	1.79	2.28	27.52
Fe K	5.79	2.42	4.34	16.88

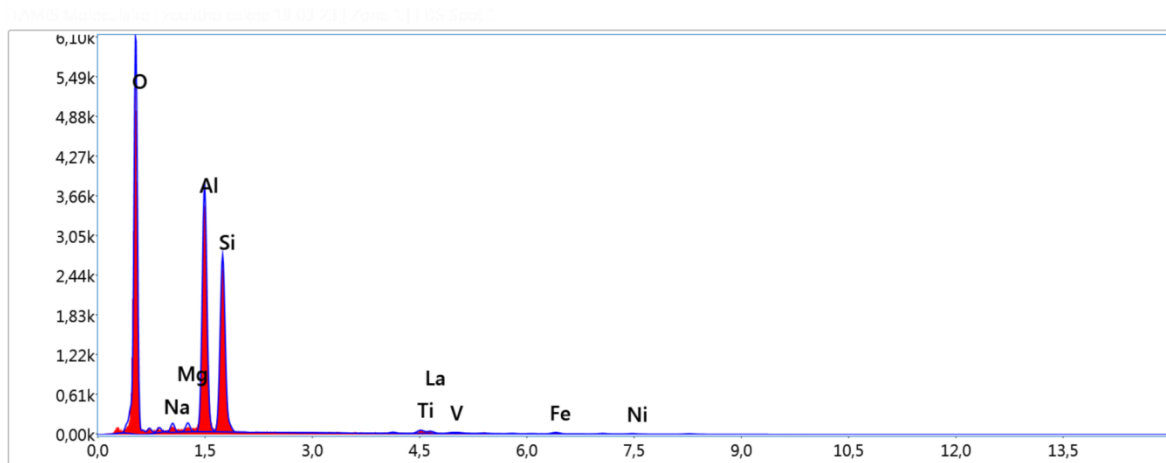


Figure V. 14: Composition chimique de la zéolithe Y cokée

Selon les résultats de la composition chimique de la zéolithe Y cokée, d'autres éléments chimiques comme le vanadium (V), le fer (Fe) et le Nickel (Ni) apparaissent. De plus, cette évaluation démontre une augmentation de pourcentage de Ti et La en raison de la zéolithe Y récemment développée. Cela confirme que la zéolithe Y cokée contient des métaux à la suite du contact entre le catalyseur et la charge (le résidu pétrolier).

- **Zéolithe Y régénérée**

Les images obtenues sont présentées sur les figures suivantes :

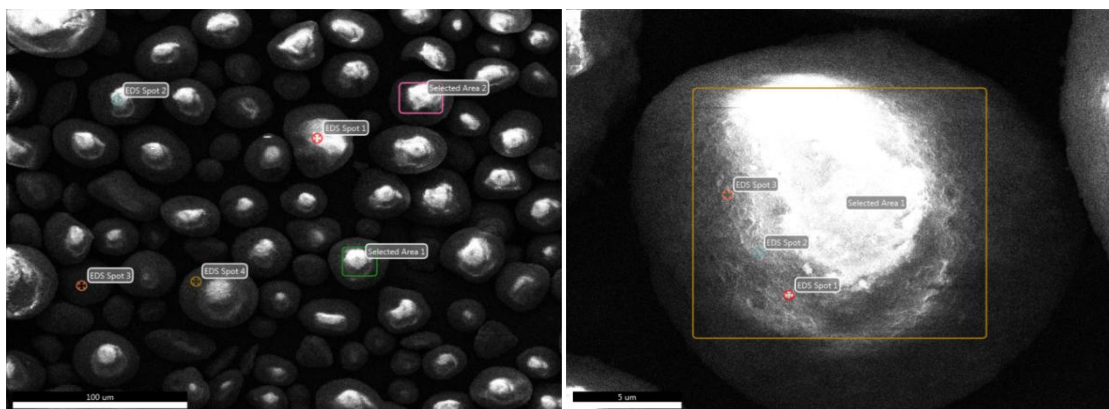


Figure V. 15 : Clichés relatifs aux zones de balayage ont été explorées pour étude (zéolithe Y régénérée)

Tableau V. 6 : Composition identifiée dans la zone (1)

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %
O K	52.69	66.74	73.56	10.20
Al K	26.08	19.59	91.59	6.65
Si K	17.34	12.51	51.15	7.90
Ti K	1.14	0.48	2.32	22.00
La K	1.52	0.22	1.14	38.30
Fe K	1.23	0.45	1.60	19.95

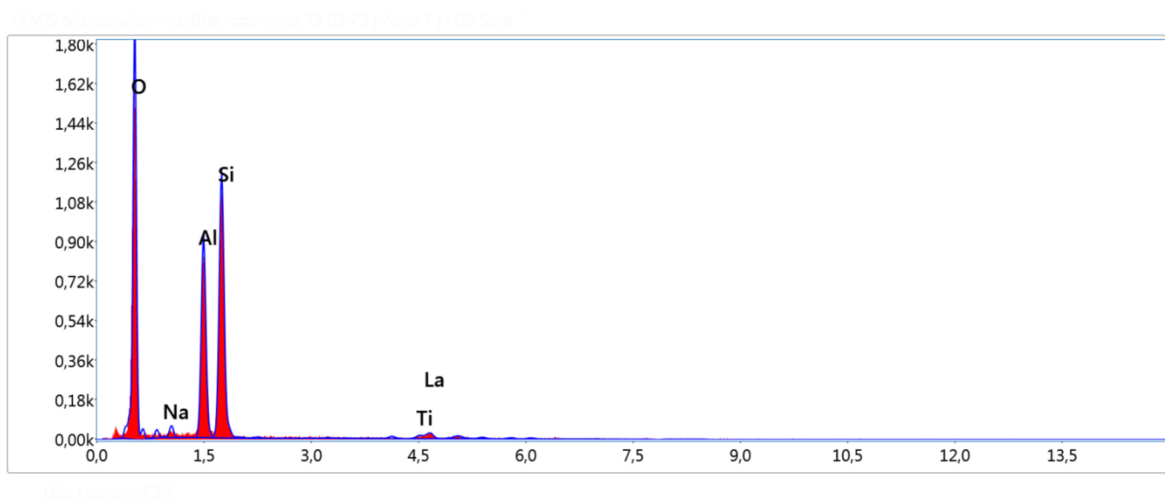


Figure V. 16 : Composition identifiée dans la zone (01)

Tableau V. 7 : Composition identifiée dans la zone (2)

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %
O K	51.86	65.74	77.91	10.18
Al K	24.84	18.67	93.29	6.78
Si K	17.08	12.33	55.10	7.79
Ti K	1.54	0.65	3.44	12.14
Ni K	1.30	0.45	1.47	20.14
Fe K	1.60	0.58	2.30	18.90
Na K	1.79	1.58	3.05	19.52

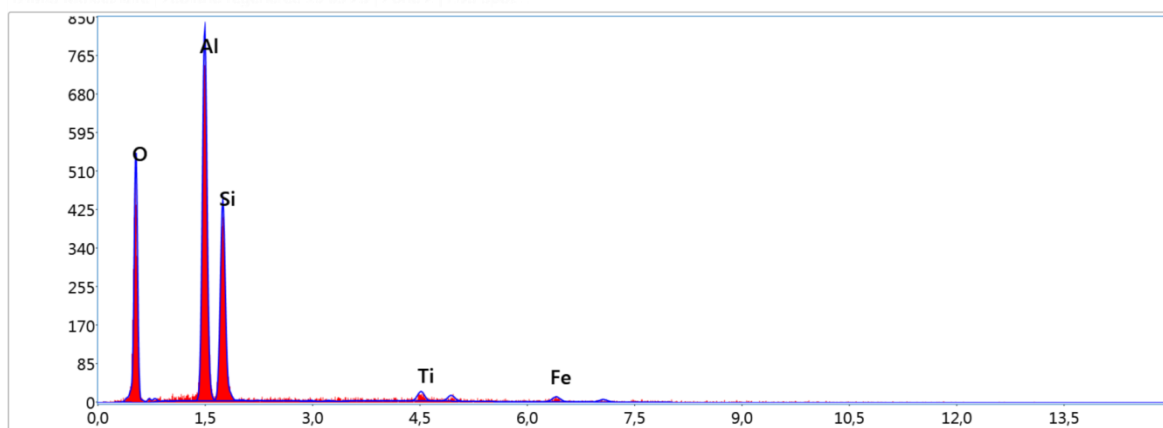


Figure V. 17 : Composition identifiée dans la zone (02)

Les résultats montrent que les pourcentages des éléments chimiques dans les deux zones sont presque identiques, avec des éléments spécifiques tels que Si, Al et O.

Par conséquent, on constate la présence de quelques métaux lourds tels que Ni, Fe et Ti mais avec des pourcentages faibles par rapport à la zéolithe Y cokée, ce qui suggère que la régénération de notre échantillon n'est pas complètement totale (la réactivation du catalyseur a été interrompue à cause de l'épuisement du catalyseur). La température élevée n'est pas à 100 %.

V.2.3 Analyse Thermogravimétrique

V.2.3.1 Mode opératoire

L'expérience de caractérisation thermique de la zéolithe Y neuf a été menée dans l'ordre des étapes suivantes :

1. Initialement un balayage à l'azote est entamé avant toutes les opérations
2. Une masse de zéolithe Y ($m=13,7$) est pesée avec précision moyennant d'une balance analytique et ensuite introduite dans un creuset en alumine
3. On place notre échantillon et un autre creuset vide (référence) dans la chambre de l'appareil ($m=14.87\text{mg}$)
4. Les conditions opératoires appliquées sont énumérées comme suit :
 - a. Vitesse de chauffe de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 - b. Le débit du gaz vecteur N_2 est de $20\text{ml}/\text{min}$
 - c. La durée d'analyse 2 h
 - d. Domaine de température T [25°C ; 650°C]

Les port-échantillons constitués de creusets de référence et de de la zéolithe Y sont mis sur la sonde de mesure de la microbalance montré sur la **figure V.18**



Figure V. 18: présentation de la microbalance et de la zone port échantillon

V.2.3.2 Résultats et discussions

Les résultats de la thermogravimétrie sont représentés dans le thermogramme de la figure V.19. D'après ces résultats, l'analyse thermogravimétrique TGA révèle une perte de masse dans la plage de température [25 - 680 °C], probablement due à la déshydratation de la zéolithe ainsi qu'à la libération des additifs. À une température de $T = 680$ °C, la majeure partie de la zéolithe a été complètement déshydratée.

Au-delà de cette température, la zéolithe présente un pic exothermique à $T = 700$ °C, ce qui peut être attribué à la formation d'un complexe amorphe après la destruction de la structure de la zéolithe à $T = 680$ °C. Il est possible que cela soit dû à une fusion de l'échantillon.

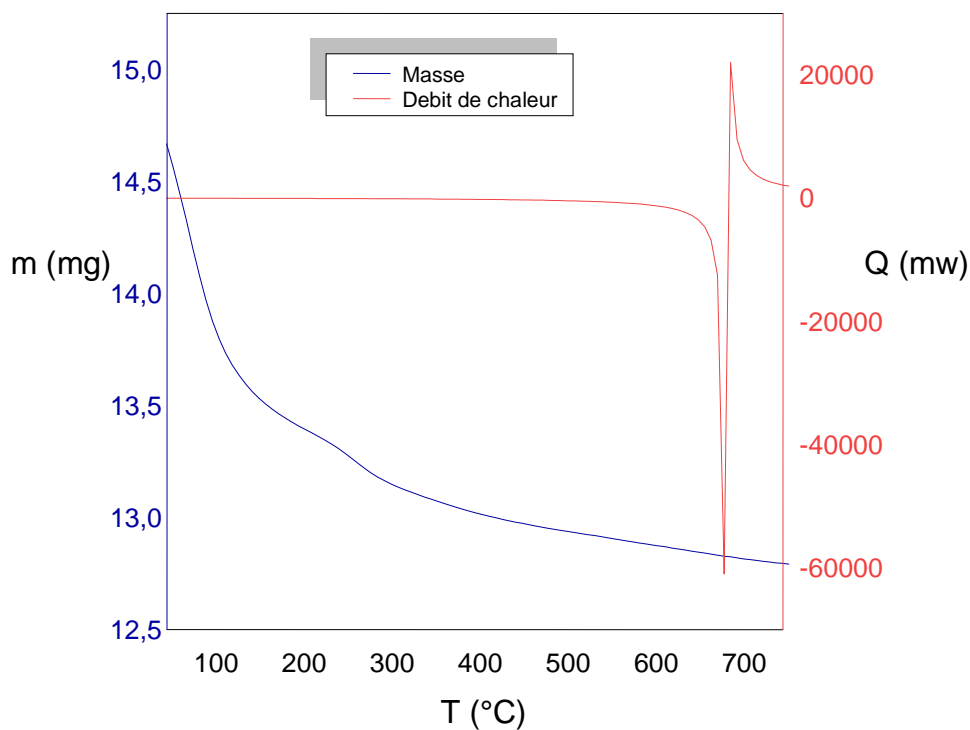


Figure V. 19 : Thermogramme de l'ATG ($m = f(T \text{ et } t)$) et la DSC (quantité de chaleur échangée = $f(T \text{ et } t)$) de la zéolithe Y neuve

V.2.4 Caractérisation par la méthode Brunauer-Emett-Teller (BET)

V.2.4.1 Mode opératoire

- Peser la cellule vide et la remplir a 3/4 de la ligne avec l'échantillon poudre
- Peser encore la cellule avec l'échantillon dedans (échantillon + impuretés)
- Procéder au dégazage (chauffage sous vide) pour enlever les impuretés de l'échantillon
- Peser la cellule après dégazage (on observe une diminution de la masse) et on la met dans l'appareil avec un flux de N_2

V.2.4.2 Les isothermes

- Zéolithe Y neuve

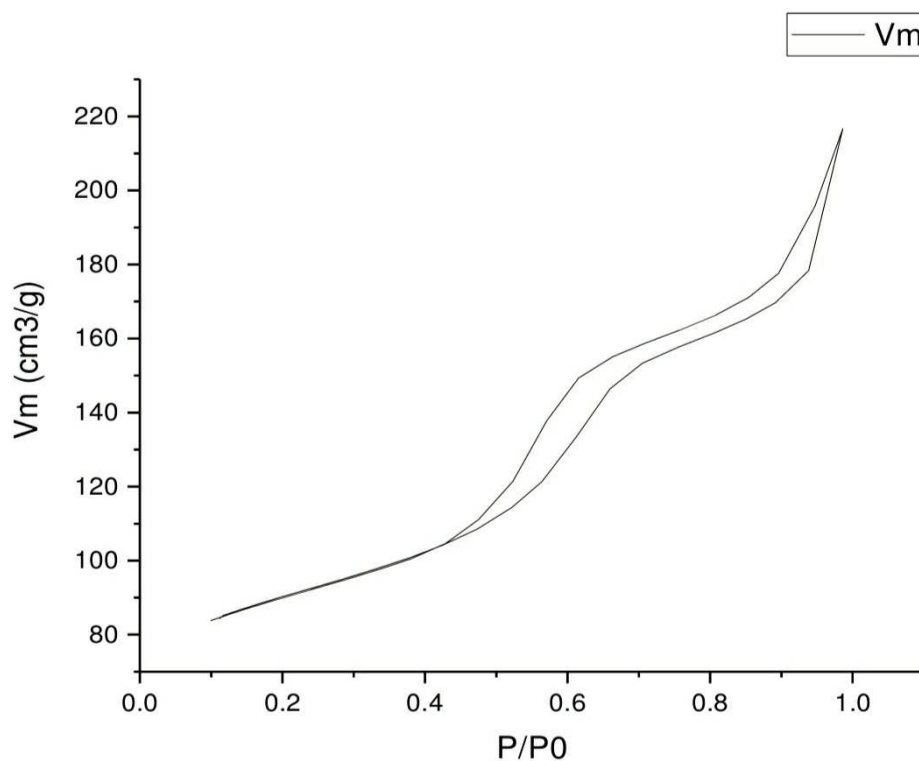


Figure V. 20 : Courbe isotherme de l'échantillon zéolithe Y neuve

La courbe suivante représente un isotherme de type II. A l'aide de la courbe d'adsorption/désorption dont la pression relative [0,45-1] on voit une boucle d'hystéresis, donc la courbe de désorption ne rejoint pas celle de l'adsorption. D'après cette remarque on peut

confirmer que la zéolithe Y n'est pas spécifiquement une zéolithe microporeuse mais elle contient aussi des particules macroporeuses.

- **Zéolithe Y régénérée**

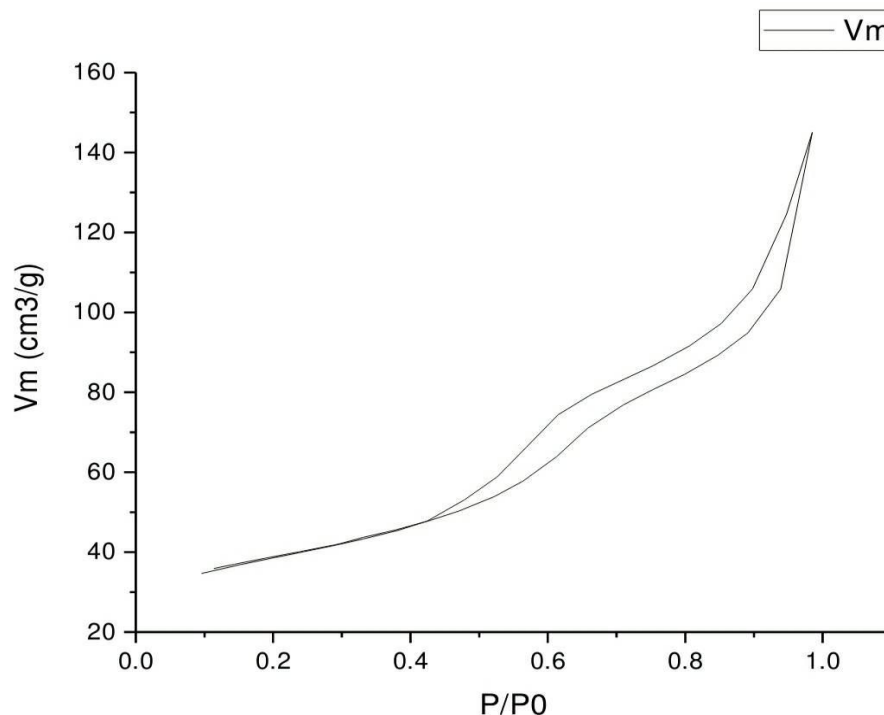


Figure V. 21 : Courbe isotherme de l'échantillon zéolithe Y régénérée

La courbe suivante représente un isotherme de type II. On voit une noue c'est-à-dire la taille des particules est variée c'est le même cas pour la zéolithe Y sauf que le volume de gaz absorbé n'est pas identique pour nos deux échantillons. Ce qui implique que la zéolithe Y neuve n'a pas la même porosité que la zéolithe Y régénérée.

En conséquent, la zéolithe Y régénérée contient peu de pores par rapport à la zéolithe Y neuve, car elle porte un dépôt de métaux.

V.2.4.2 Méthode BET

En traçant la courbe $1/[V(P_0/P - 1)]$ en fonction de la pression relative P/P_0 la droite obtenue nous permet d'accéder à la valeur de volume de gaz absorbé V formant la couche mono moléculaire et la surface spécifique de matériau.

La formule de BET est :

$$\frac{1}{V((P_0/P) - 1)} = \frac{1}{V \cdot C} + \frac{C - 1}{V \cdot C} \cdot \left(\frac{P_0}{P}\right)$$

Avec :

C : constante de BET

V_m : volume absorbé sur une monocouche

P₀ / P : pression relative

- Zéolithe Y neuve

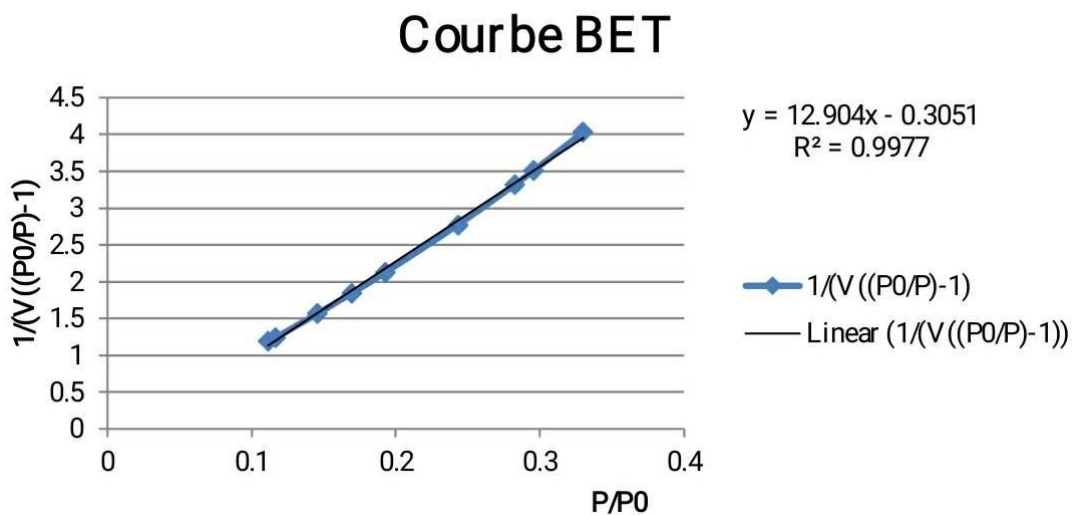


Figure V. 22 : Courbe de BET de l'échantillon zéolithe Y neuve

La courbe BET obtenue est linéaire sous forme Y = a x + b

Où :

- La pente : $a = (C - 1)/(V \cdot C)$ \longrightarrow $a = 12.90$
- $b = 1/V \cdot C$ \longrightarrow $b = - 0.305$

Alors :

$$V_m = 1/(a + b)$$

$$V_m = 0.07939659 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Avec :

C : constante de BET

V_m : volume absorbé sur une monocouche

La surface spécifique :

$$S_{bet} = (V_m N_A A) / V$$

$$V_{molaire} = 22.44 \text{ l/mol}$$

NA : nombre d'Avogadro ($NA = 6.022 \cdot 10^{23}$)

A_{N_2} : la surface de l'azote $A_{N_2} = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

La surface spécifique de la Zéolithe Y neuve par la méthode BET est ; $S_{BET} = 276.424 \text{ m}_2 / \text{g}$

- Zéolithe Y régénérée :

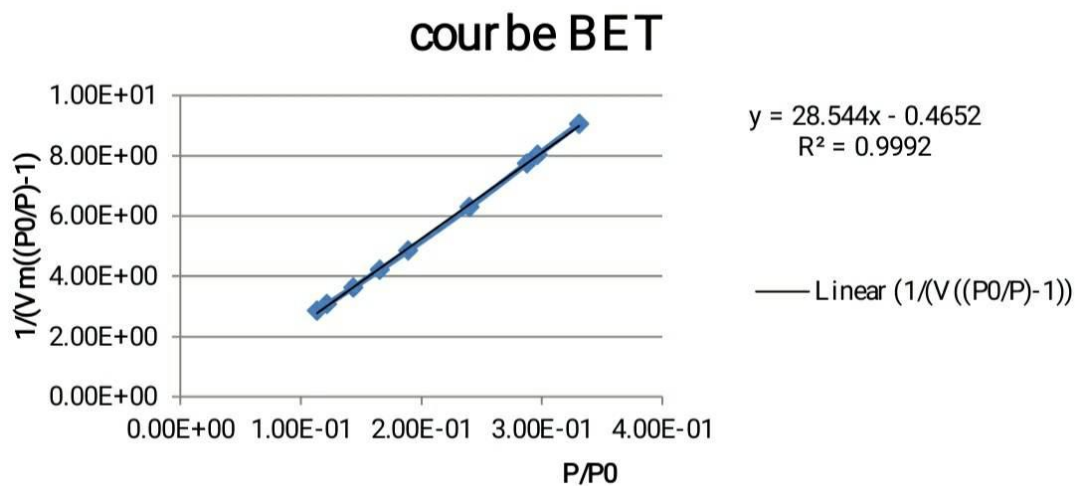


Figure V. 23 : Courbe de BET de l'échantillon zéolithe Y régénérée

Les mêmes calculs que l'échantillon précédent (zéolithe Y neuve), ont été effectués sur cet échantillon :

- $a = 28.54$
- $b = - 0.465$

Alors :

- $V_{\square} = 1/(a + b)$
- $V_{\square} = 0.03561913 \text{ cm}^3/\text{g}$

La surface spécifique de la Zéolithe Y régénérée par la méthode BET est ; $S_{\text{pe}}_{\square} = 124.027 \text{ m}_2/\text{g}$

Tableau V. 8 : Les valeurs des volumes poreux, obtenues à saturation ainsi, que les surfaces spécifiques calculées par la méthode Langmuir et BET

Echantillon	Surface spécifique BET (m ² /g)	V _□ (cm ³ /g)
Zéolithe Y neuve	276.424	0.07939659
Zéolithe Y régénérée	124.027	0.03561913

- On remarque une diminution de la surface spécifique de la zéolithe Y régénéré.
- Les métaux sur la zéolithe Y provoquent une diminution dans la capacité d'adsorption due probablement à l'obturation des sites actifs (les pores) par ces métaux.
- Après voir les différences entre la zéolithe Y neuve et régénéré, on confirme que même après la régénération de catalyseur une quantité de contaminants reste piégé dans les pores de catalyseur.

V.2.5 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge

V.2.5.1 Mode opératoire

Pour plus de précision, nous avons effectué une caractérisation par spectroscopie

Infrarouge cette caractérisation distinguée par deux étapes :

- ❖ Nous avons fabriqué une pastille en comprimant l'échantillon à l'aide d'une presseuse et en ajoutant une faible proportion de KBr en tant que liant.

- ❖ Une fois la pastille préparée, nous l'avons insérée dans l'appareil IR et nous avons attendu les résultats de l'analyse, qui se sont traduits par l'apparition de pics d'absorption.

Cette analyse a été effectuée sur un spectromètre de type PU 9800 dans le domaine spectral 400 à 4000 cm^{-1} .



Figure V. 24 : Presseuse pour former les pastilles

V.2.5.2 Résultats et discussions

Les résultats obtenus par l'infrarouge sont représentés sous forme de spectres dans les figures (V.25), (V.26), (V.27) :

➤ Zéolithe y neuve

En analysant le spectre obtenu, les observations suivantes ont été faites :

- ❖ Une bande intense dans la plage [3200 - 3800] cm^{-1} , avec un pic à 3443.9466 cm^{-1} , correspond à des groupements OH. Ce pic indique une interaction entre les groupes hydroxyle de l'eau et les cations présents.
- ❖ Une bande centrée autour de 1645.864 cm^{-1} correspond aux liaisons H-O-H, ce qui suggère la présence de liaisons d'hydrogène.

- ❖ Une bande dans la plage $[900 - 1200] \text{ cm}^{-1}$, centrée à $1054.6169 \text{ cm}^{-1}$, correspond aux liaisons Si-O-Al ou Si-O-Si. Cette bande indique la présence de ces liaisons spécifiques dans l'échantillon.
- ❖ Une bande positionnée à environ 730.8595 cm^{-1} est attribuée à la liaison Si-O du quartz.
- ❖ Une bande dans la plage $[430 - 650] \text{ cm}^{-1}$, centrée à 572.2184 cm^{-1} , est probablement attribuée à la liaison Si-O-Na.

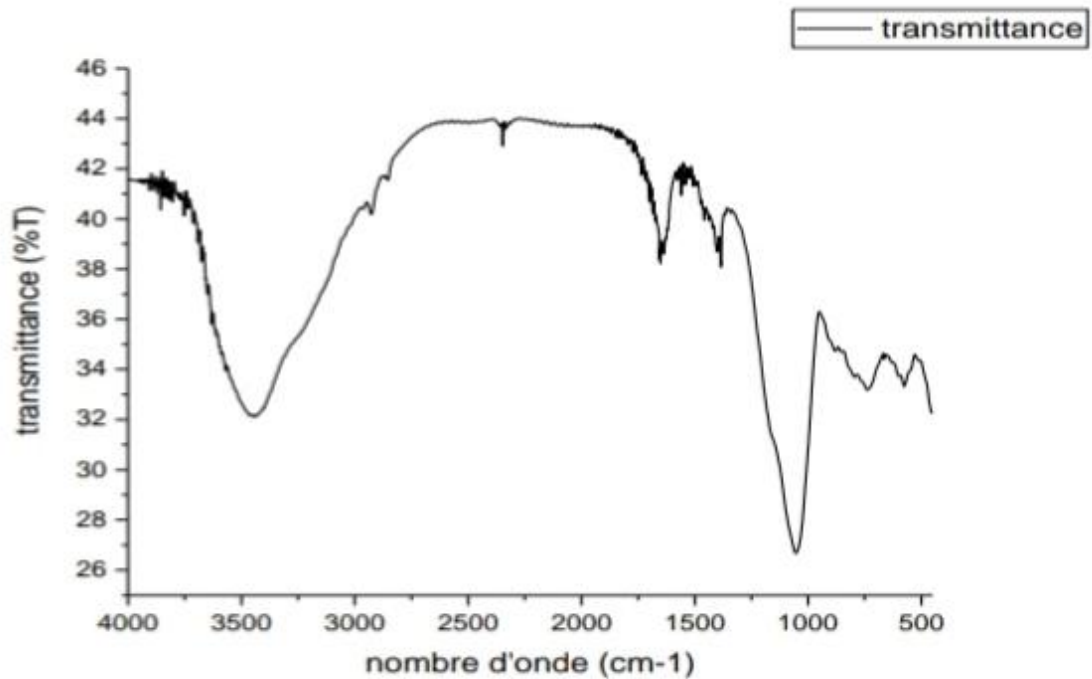


Figure V. 25 : Spectre infrarouge de la zéolithe Y neuve

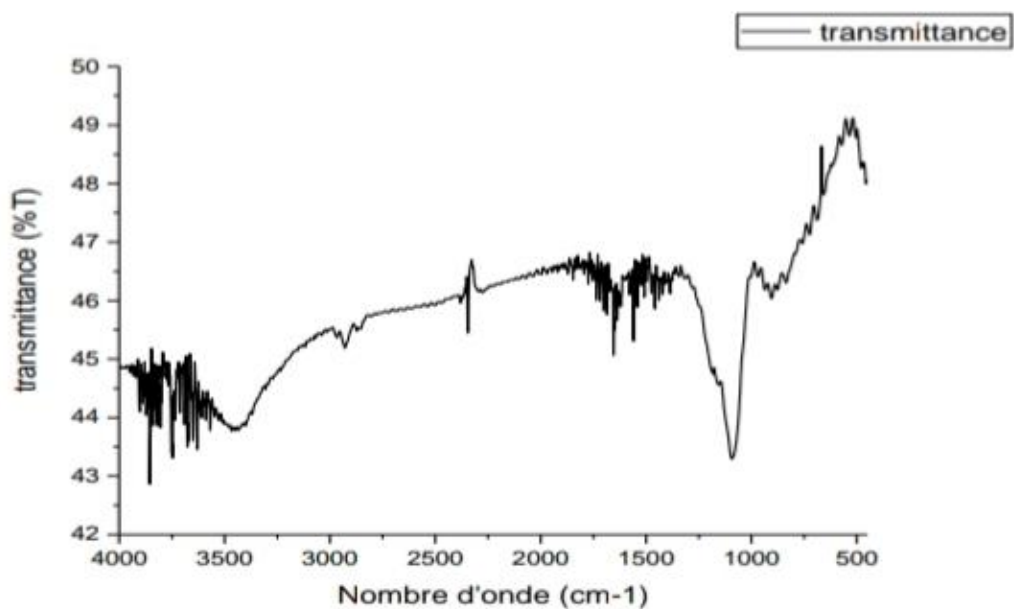


Figure V. 26 : Spectre infrarouge de la zéolithe Y coké

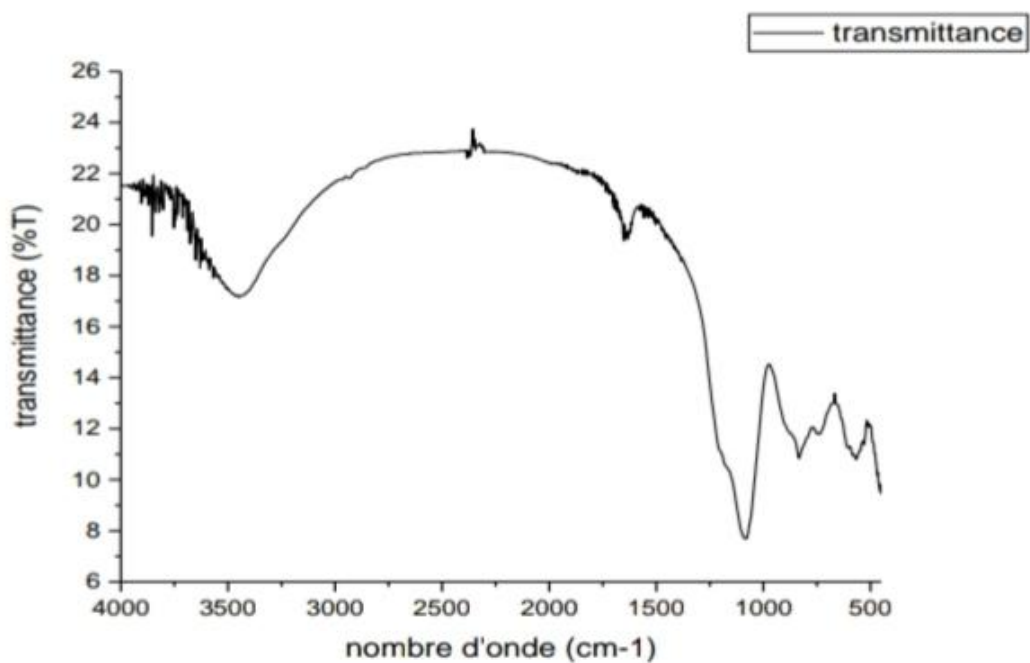


Figure V. 27 : Spectre infrarouge de la zéolithe Y régénérée

En se basant sur le spectre du catalyseur Y neuf (référence)

- ❖ On constate que les bandes correspondant aux liaisons OH (hydroxyle d'eau [3200 - 3800 cm^{-1}]) et Si-O-Al ou Si-O-Si (900 - 1200 cm^{-1}) sont toujours présentes dans les trois échantillons.

➤ **Pour le catalyseur zéolithique Y coké**

- ❖ Nous observons un élargissement d'une bande située vers 2349.6466 cm^{-1} , ce qui correspond à la présence de liaisons C-O ou C-C, indiquant la présence d'hydrocarbures
- ❖ Un élargissement d'une bande centrée autour de 2934.8381 cm^{-1} , correspondant à la liaison C-H (aliphatique).
- ❖ L'élargissement de plusieurs bandes dans l'intervalle [3500 - 4000 cm^{-1}], qui correspondent à :
- ❖ Des liaisons des complexes aromatiques (comme la pyridine) liées aux sites actifs de Lewis, ce qui favorise la formation de coke.
- ❖ Une bande située entre [3635 - 3650 cm^{-1}] attribuée à la liaison Ni-OH.
- ❖ Une bande centrée autour de 3635 cm^{-1} probablement correspondant à la liaison Fe-OH.
- ❖ Une bande centrée autour de 3720 cm^{-1} probablement correspondant à la liaison Ti-O₂.
- ❖ Une bande située entre [3735 - 3745 cm^{-1}] probablement correspondant à des espèces de vanadium dispersées.

➤ **Catalyseur zéolithique Y régénéré**

Les observations sont les suivantes :

- ❖ Le spectre IR du catalyseur régénéré est presque identique à celui du catalyseur neuf, à l'exception des bandes des métaux observés dans la plage [3500 - 4000 cm^{-1}]. Dans cet échantillon, ces bandes ont une absorbance inférieure à celle du catalyseur Y coké.
- ❖ On peut conclure que les métaux détectés dans le catalyseur coké sont toujours présents dans le catalyseur régénéré, mais à un pourcentage plus faible.

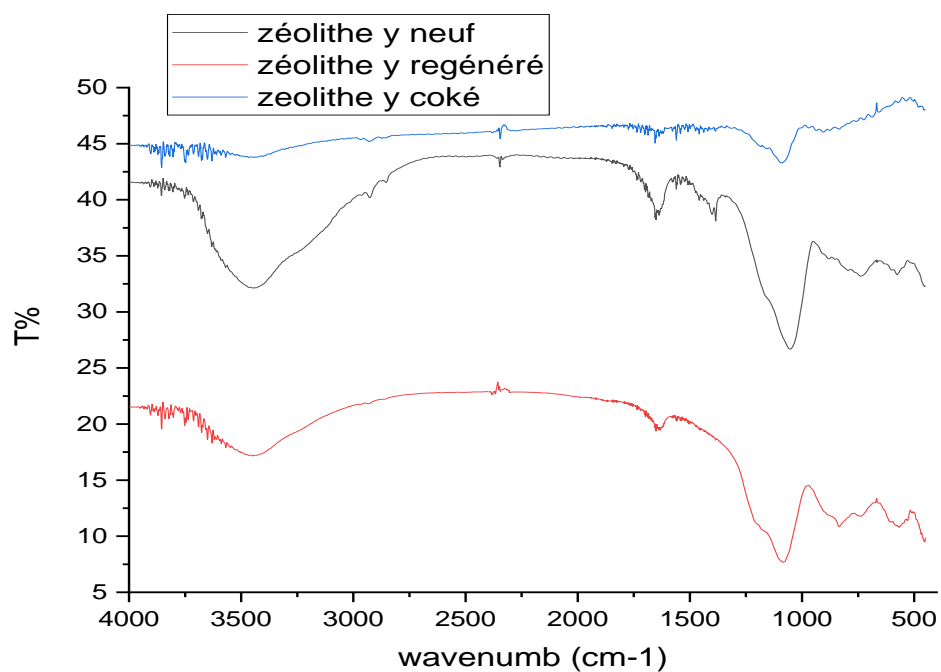


Figure V. 28 : Spectre infrarouge des trois échantillons

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé au niveau de la Direction Centrale Recherche et Développement de SONATRACH/ Boumerdes avec le concours analytique de la Division Laboratoires/EP. Il vise sur l'un des procédés les plus couramment utilisés dans les compagnies pétrolières « le traitement et la valorisation des hydrocarbures ».

Dans ce contexte, nous avons commencé à explorer le domaine de la catalyse, qui joue un rôle extrêmement crucial dans la production de dérivés pétroliers à haute valeur ajoutée au sein des raffineries.

Nous avons porté une attention particulière aux catalyseurs zéolithiques utilisés dans le procédé de craquage catalytique du pétrole. Notre objectif était l'étude analytique de l'efficacité et les performances de notre catalyseur zéolithique de type Y avant et après la régénération (zéolithe neuve et usagée).

Selon les résultats et les observations enregistrées, nous avons résumé les points de la conclusion comme suit:

- ❖ En comparant la composition chimique obtenue avec celle mentionnée dans la littérature (en mettant en évidence les éléments majoritaires tels que Si, Al et O), les analyses par diffraction des rayons X (DRX) et fluorescence des rayons X (FX) ont confirmé que notre échantillon correspond à une zéolithe Y.
- ❖ L'observation des fluctuations (partielles) des métaux lourds tels que le Ni, le V, le Fe, etc., dans la composition du catalyseur coké et régénéré, nous amène à conclure que ces contaminants sont réintroduits à partir de la charge initiale, c'est-à-dire le résidu pétrolier.
- ❖ La structure morphologique ou texturale de la zéolithe Y dans son état initial se caractérise par la présence de particules de différentes tailles, ce qui suggère que l'échantillon n'est pas entièrement pur à 100%.
- ❖ Les résultats de l'imagerie de surface ont permis de confirmer que le catalyseur Y présente une structure poreuse, ce qui en fait un catalyseur à porosité élevée.
- ❖ L'incorporation des métaux dans les pores du catalyseur coké et régénéré conduit à une réduction de la porosité, ce qui se traduit par une diminution de la sélectivité du catalyseur lors des réactions de craquage.

- ❖ La méthode EDX a corroboré tous ces résultats en révélant les pourcentages respectifs de chaque élément dans différentes zones de chaque échantillon.
- ❖ Le test thermique ATG/DSC a confirmé que le catalyseur Y conserve sa stabilité jusqu'à une température de $T = 680\text{ °C}$, ce qui est un résultat significatif à prendre en compte à l'échelle industrielle
- ❖ Les isothermes obtenus lors de nos analyses ont confirmé la présence de particules à la fois microporeuses et macroporeuses dans le catalyseur Y.
- ❖ La méthode BET a confirmé la présence des métaux lourds dans les pores des catalyseurs coké et régénéré. Cette confirmation est basée sur l'observation d'une absorption significative de gaz par le catalyseur neuf, tandis qu'une absorption réduite a été constatée pour le catalyseur régénéré
- ❖ La disparité de la surface spécifique entre les catalyseurs neufs et régénérés, telle que calculée, confirme un problème de performance de ces catalyseurs.
- ❖ La présence des liaisons chimiques entre les métaux lourds et la structure de la zéolithe a confirmé que ces contaminants se lient aux sites actifs du catalyseur, ce qui entraîne sa désactivation.

Il est important de prendre en compte les réglementations locales, les considérations environnementales et les meilleures pratiques pour assurer une gestion appropriée des déchets zéolitiques insuffisants. Les autorités locales et les experts en gestion des déchets peuvent fournir des conseils spécifiques sur les options disponibles dans une région donnée

Références bibliographique

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Z. IHDENE, Les zéolithes : un atout exceptionnel pour le raffinage et la pétrochimie, 1ère Conférence Internationale sur la Technologie de la Catalyse dans l'Industrie Pétrolière et Gazière - 1ère CITCIPG, 29 & 30 Mars **2022**, Oran, Algérie.
- [2] J. Zang, H. Yu, G. Liu, M. Hong, J. Liu, T. Chen. Research Progress on Modifications of Zeolite Y for Improved Catalytic Properties. *Inorganics* **2023**, 11 (1), 22
- [03] M. Guisnet, F.R. Ribeiro. Les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse. EDP Sciences, **2006**.
- [04] W.P. Maining, H.S. Wood. Guidelines for glycol dehydrator design: partie 1, Hydrocarbon processing. January, Vol.72. Partie 01, **1993**.
- [05] W.P. Maining, H.S. Wood. Guidelines for glycol dehydrator design: partie 2, Hydrocarbon processing. February. Vol.72, **1993**.
- [06] W.J. JR., P. WEBER, M. MC GINLEY, L. E. KATZ, Environmental Science & Technology. Water Res. 25 (1991).
- [07] P. Wuithier. Le pétrole Raffinage et génie chimique, tome I. Edition technique **1972**.
- [08] J. M. Montgomery. Consulting Engineers Inc., Water treatment principles & design, John Wiley & Sons, New York, pp. 237–261, **1985**.
- [09] A. Rojey. Le gaz naturel, production traitement transport. Technip, **1994**.
- [10] A. Benkacimi. Modélisation du procédé de reformage catalytique de la raffinerie d'Adrar, Mémoire de master 2. université de Blida 1, **2020**.
- [11] M. Finley. 2010 – Energy Rebounds. BP Statistical Review of World Energy June **2011**.
- [12] J. P. Wauquier. Procédés de séparation ; édition technip Paris **1998**.
- [13] M. Bouazzabia. Les absorbants dans l'industrie pétrolière et gazière ; IAP **2008**.
- [14] Association Technique de l'industrie du Gaz en France (ATG, Paris). Manuel pour le Transport et la Distribution du gaz, tome IV, traitement du gaz naturel en vue du Transport et De la Distribution, Paris : Association technique de l'industrie du gaz en France, **1987**.
- [15] Z. IHDENE, Synthèse et caractérisation des zéolithes acides et bifonctionnelle de Types HZSM-5, ZnHZSM-5 et CoHZSM-5. Application à l'aromatization du Propane, Mémoire Magistère, l'École Militaire Polytechnique, **2019**.
- [16] E. SOY. Etude analytique des matériaux microporeux classiques, Mémoire de Master, Middle East Technical University (2011).
- [17] M. Gougazeh, J.-CH. Buhl. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal Transformation of natural Jordanian kaolin, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences 15, **2014**.

Références bibliographiques

- [18] X. Zhang, D.Tang, M. Zhang, R.Yang. Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate Properties of zeolite crystals, Powder Technology, 235, **2013**.
- [19] H. Tounsi, S. Mseddi, S. Djemel. Preparation and characterization of Na-LTA, Physics Procedia, 2009
- [20] A. Bendjama. Etude des bentonites algériennes, Thèse de magister, ENP, Alger **1982**.
- [21] T. Maesen, B. Marcus. In introduction to Zeolite Science and practice, 2nd completely revised and expanded edition, H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jausen (eds).Elsevier, Amsterdam, Stud. Surf. Sci. Catal. 37, 2001, 1.
- [22] Natrolite - Monzoni, Val di Fassa, Italia 01.jpg - Wikimedia Commons. (2022). Retrieved 3 June 2022
- [23] M.Barrer. In molecular sieves, society of chemical industry, London, **1968**.
- [24] N. Brodu. Etude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement d'effluents organiques gazeux. Thèse de doctorat, Université de Toulouse. France. **2012**.
- [25] H.V. Bekkum, E.M.Flanigen, P.A.Jacobs, J.C.Jausen. Introduction to zeolite science and practice. 2nd completely Revised and expanded, **2001**.
- [26] J.Patarin, O. Spalla, F. D. Renzo, Milieu Nanoporeux, 26, 591 , **2011**.
- [27] J. C. VEDRINE, Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs, Technip Paris, 600, **1988**.
- [28] J. A. Rabo. New advances in molecular sieve science and technology. Advances In Molecular Sieve Science. **1986**.
- [29] M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R.Retoux, S. Mintova. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications, Microporous and Mesoporous Materials, 189, **2014**.
- [30] L.Ferreira, A. M. Fonseca, G. Botelho, C. A. Aguiar, I. C. Neves, Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver, Microporous and Mesoporous Materials, 160, **2012**.
- [31] G. Perot, M. Guisnet, Advantages and disadvantages of zeolites as catalysts in organic chemistry , J. Molecular Catal., 61 , 173-196, **1990**.
- [32] C. Cativiela, F. Figueras, José M Fraile, José I García. Heterogenous Catalysis and Fine Chemicals III. Studies in Surface Science and Catalysis 78, pril **1993**.
- [33] M. S. Zina, L. Bassalah, and A. Ghorbel. Effet des cations extra-réseau de la zéolithe Y sur l'activité catalytique du palladium dans la réaction de combustion du méthane. Canadian Journal of Chemistry Volume 87, N° 6, **2009**.
- [34] <https://www.energy.gov.dz/-article-raffinerie-alger>
- [35] <https://fr.peiyangchem.com/modular-refinery/processing-units-of-oil-refinery>

Références bibliographiques

- [36] N. Moulay Omar, S. Azarrih. Vérification des paramètres de fonctionnement du réacteur, du régénérateur et de la colonne de fractionnement de l'unité RFCC – Raffinerie d'ADRAR, mémoire de master, université d'Adrar, Algérie. **2019**.
- [37] M. Guisnet, F. Ramôa. Les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse, Science des matériaux / Materials, **2006**.
- [38] D. Belhadj. Conformité des produits pétroliers en se basant sur la distillation ASTM et la chromatographie en phase gazeuse au niveau de la raffinerie d'Adrar. Mémoire de master, Université TLEMCEM, Algérie, **2017**.
- [39] D. Ait Ouamer. Augmentation du niveau de sécurité de l'unité RFCC au niveau de la raffinerie d'ADRAR. Mémoire de master, Université de BLIDA, Algérie, **2019**.
- [40] https://www.iloencyclopaedia.org/fr/part-xvii-65263/health-carefacilities_andservices/chemicals-in-the-health-care-environment?start=850&start=850
- [41] V. Verdoliva, M. Saviano and S. De Luca. Correction: Verdoliva et al. Zeolites as Acid/Basic Solid Catalysts : Synthetic Developments. Catalysts 2019, 9, 248, Catalysts **2023**, 13, 704.
- [42] A. Gusev and al. Effect of Steam Deactivation Severity of ZSM-5 Additives on LPG Olefins Production in the FCC Process. *Molecules* **2017**, 22(10), 1784
- [43] M.M. H. Htun, M.M. Htay and M. Z. Lwin. Preparation of Zeolite (NaX, Faujasite) from Pure Silica and Alumina Sources», International Conference on Chemical Processes and Environmental issues (ICCEEI'2012), Singapore, 15-16 July **2012**, 212-216.
- [44] P. Wenqin, S. Ueda, M. Koizumi. Proceedings of the Zeolites. 7th International Conference on Zeolites, **1986**; 177.
- [45] R.M. Barrer. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press, London, **1982**.
- [46] F. Hamidi. Synthèse, caractérisations des composites à base d'argile et application à l'environnement. Thèse de Magistère Université d'Oran Es-Sénia **1991**.
- [47] J.B. Nagy, P. Bodart. Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials. Deca Gen Ltd., Szeged, **1998**.
- [48] Z. Lounis, F. Djafri; b, A. E. K. Bengueddach. Etude structurale de la ZSM-5 échangée au chrome. Journal de la Société Chimique de Tunisie, **2010**, 12, 97-103.
- [49] C. Thomazeau, P. Cartraud, P. Magnoux, S. Jullian, M. Guisnet. Formation from propene of carbonaceous compounds responsible for the deactivation of a 5A adsorbent. Removal through pyrolysis and oxidative treatment. *Microporous Materials*, **1996**, P. 337-345
- [50] G. Lefebvre. Chimie des hydrocarbures. Edition Technip, Paris **1978**, p.131.
- [51] K. Moljord, P. Magnoux, M. Guisnet. Pyrene oxidation as a model reaction for characterizing the mechanism of coke oxidation on Y zeolites. *Catalysis Letters* 28, 53–59 **1994**.
- [52] M. Guisnet, P. Magnoux. Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration. *Catalysis Today*, Volume 36, Issue 4, 20 June **1997**, Pages 477-483

Références bibliographiques

[53] J.DHanawalt, H.W. Rinn& L.K.Frevel. Chemical Analysis by X-Ray Diffraction. Analytical Chemistry, 10, 475-512; **1938**.

[54] <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques/determination-structure.xml>

[55]Z. Gammouda.Effet de plasmas des ions d'argon (Ar+) sur l'interaction entre des couches minces réfractaires et des substrats en acier.Mémoire magister, université, Ouargla. **2010**.

[56] M. L. Mechri et S. Chihi. Etude de la composition atomique du sable des dunes de la région de Ouargla par spectroscopies XRF, MEB, EDX et ANN. Annales des Sciences et Technologie Vol. 4, N° 2, Novembre **2012**.

[57] <https://mea.edu.umontpellier.fr/meb/>

[58] RBouaziz,A.P. Rollet. L'analyse thermique tome 1 : Les changements de phase. Editions Gauthier –Villars, **1972**.

[59] B. Harbuzaru. Préparation de structurants organiques et leur engagement en synthèse hydrothermale de zeolithes. Thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace - Mulhouse, France, **2003**.

[60] <https://filab.fr/nos-moyens-techniques/laboratoire-mesure-surface-specifique-analyse-bet/>

[61]K. Bouarouri. Synthèse et Caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques nanostructurés Application dans le domaine des nanocomposites.Mémoire de magister université Sétif 1.

[62] <https://linkilab.fr/portfolio/analyse-de-la-surface-specifique-bet/>

[63] F.Farcas, P Touzé. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments. Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées - 230 - Janvier-Février 2001 - RÉF. 4350 - PP. 77-88

[64] H.H.R.Schor et E.L. Teixeira.The FundamentalRotational-Vibrational Band of CO and NO. J. Chem. Educ.**1994**.

[65] F.M. Boroumand.Spectroscopie FTIR quantitative de réflectance et transmittance diffuses.Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, **1991**.

[66] W. Ghorzi. Elaboration d'un réseau de polymère acrylique par photo polymérisation UV : caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants»; mémoire master, université Tlemcen ; **2014**.

Résumé :

L'objectif de ce travail c'est l'étude analytique des catalyseurs après leur régénération afin de connaître leur conformité par rapport aux zéolithes neuves.

Dans ce contexte : on va définir la catalyse et leurs divers domaines de production ainsi l'exploitation de catalyseurs zéolithiques utilisés dans le procédé de craquage catalytique du pétrole, ensuite on va décrire l'unité RFCC et les catalyseurs utilisés dans cette dernière, on va citer et définir les différentes techniques utilisées pour notre caractérisation. A la fin on va voir une étude caractéristique pour les trois échantillons (neuf, coké et régénéré), en se basant sur les analyses suivants : DRX et FX (structure et composition), MEB (morphologie), EDX (pourcentage des compositions chimiques), ATG (stabilité thermique), BET (surface spécifique) et FTIR (liaisons chimiques et structure)

Mots clés : Pétrole ; craquage ; catalyseurs ; Zéolithes ; coke ; régénération, analyses.

Abstract:

The objective of this work is the analytical study of catalysts after their regeneration to determine their conformity with new zeolites. In this context:

We will define the catalysis and their various fields of production as well as the exploitation of zeolitic catalysts used in the catalytic cracking process of oil, and then we will describe the unit RFCC and the catalysts used in it. We will quote and define the different techniques used for our characterization .At the end, we will see a characteristic study for the three samples (nine, coked and regenerated), based on the following analyses: XRD and FX (to see composition), MEB (catalyst morphology), EDX (percentage of chemical compositions), ATG (thermal stability), BET (to calculate specific surface area) and FTIR (chemical bonds).

Keywords: oil; cracking; catalysts; zeolitic; coked; regenerated, analyses.

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو الدراسة التحليلية للمحفزات بعد تجديدها لتحديد توافقها مع الزيوليت الجديدة. وفي هذا السياق :

سنحدد التحفيز ومناطق إنتاجه المختلفة بالإضافة إلى استغلال المحفزات الزيوليتية المستخدمة في التكسير المحفز للنفط، ثم سنصف وحدة RFCC والمحفزات المستخدمة فيه سنذكر ونحدد التقنيات المختلفة المستخدمة لتوصيفها. في النهاية سنرى دراسة مميزة للعينات الثلاث (جديدة ومملوءة ومتجددة)، بناءً على التحليلات التالية

FX و XRD (لرؤية التركيبية و) SEM (مورفولوجيا المحفز)، و EDX ((النسبة المئوية للتركيبات الكيميائية)

(الاستقرار الحراري)، و BET (لحساب مساحة السطح المحددة)، و FTIR ((كيميائي) سندات) .

الكلمات المفتاحية: النفط ; التكسير ; المحفزات ; الزيوليت ; مملوءة ; متجددة ; التحاليل