



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Master

Présenté par

BOUCHIBANE El hadi

Filière : Génie des Procédés

Option : La technologie de la pétrochimie

Application des Zéolithes comme adsorbants du mercure dans les effluents pétroliers

Devant le jury :

KADDOUR Omar	Prof	UMBB	President
SAOUD Abdessalem	MCA	UMBB	Examineur
BENHATHAT Amel	MCB	UMBB	Encadrant

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Bon DIEU le tout-puissant de m'avoir permis de mener à bien ce modeste travail et de vivre ce moment exceptionnel.

Je tiens à exprimer ma gratitude la plus profonde à Madame Chahrazed BENAMARA chef département études thermodynamique, niveau du la Division laboratoires, l'initiatrice de l'idée de poursuivre mes études, de faciliter tous ce chemin, je tiens à la remercier encore pour tous les privilèges qu'elle m'a accordés et qu'elle n'a pas hésité un instant à me soutenir sans restriction.

Je saisirai aussi cette occasion pour prononcer un mot de gratitude à l'égard du Monsieur B. HAMADA, pour ses qualités humaines. Merci d'avoir guidé mes premiers pas dans cette merveilleuse expérience, mais surtout pour m'aider, dans la mesure du possible, de résoudre les obstacles que nous avons rencontrés tout le long de mon parcours

Mes sincères gratitude à ma promotrice : Madame A. BENHATHAT qui m'avoir bien suivi durant la réalisation de ce projet, pour m'avoir gentiment accueilli et encadré. J'apprécie particulièrement sa disponibilité, son soutien moral et sa sympathie.

Je ne manquerais pas non plus de dire un grand merci aux membres du jury qui ont accepté, sans réserve aucune, d'évaluer ce mémoire à sa juste valeur, et de me faire part de leur remarque sûrement pertinente qui, avec un peu de recul, contribueront, sans nul doute, au perfectionnement du présent travail.

Mon projet de fin d'études à bénéficier du soutien, de l'aide de gens aimables, sans lesquels il aurait été impossible de l'accomplir, mes remerciements s'étendent également à l'ensemble des collègues, j'ai nommé à Slimene FAHEM, Khiera GHARBI et Kamel NIMOUR. Sans oublier monsieur Zaher IHADEN de la Direction recherche (DCRD) pour ces précieux conseils et mademoiselle Salima HOCINE pour son soutien inconditionnel et sa générosité.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à tous les collègues de la Division Laboratoires qui mon aider pour réaliser les analyses nécessaires dans ce travail.

Enfin un grand merci aux étudiants de la promo LAGP 19 et MAPC 19, c'était un grand honneur de vous côtoyer pendant ces trois années et je souhaite la réussite et la prospérité dans la vie personnelle et professionnelle à tous futures ingénieurs inshallah.

Dédicace

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail à toute ma
famille :*

*- Tout d'abord à mes très chers parents que le bon dieu leurs
procure une longue vie.*

*- Mes chers sœurs, mes frères, leurs épouses et leurs petits :
Imane, Hadjr et le charmant Abd el hak.*

*- Mes chers amis et collègues je cite : slimane, kamel, ishak,
kheira et nassira et a tous les collègues de travail.*

*- Une dédicace spéciale à la grande dame Mme Marina ; en
lui souhaitant que du bonheur et de la joie dans sa vie.*

*- Et à la fin en particulier à mon frère et ami Othmane, mon
idole. Malgré les moments pénibles vécus pendant cette
période, il été toujours l'optimiste, le motivant et le croyant
en moi.*

Résumé

La présence du mercure dans les effluents pétroliers peut engendrer des problèmes néfastes sur l'intégrité des installations, l'environnement et la santé de l'être humain, il est impératif d'éliminer le mercure, ce qui fait l'objet de la présente étude en testant l'efficacité de trois types de zéolithes (3A, 4A et 5A) à adsorber le mercure dans trois effluents pétroliers (gaz, huile et condensat) et en comparant leurs aptitude d'adsorption avec un adsorbant commercial connu dans marché appelé PURASPEC. Les résultats montrent que les deux zéolithes 4A et 5A ont une bonne capacité d'adsorption du mercure dans le gaz naturel. Cependant, dans les effluents liquides ; pétrole et condensat, les zéolithes montrent des limites à l'absorption du mercure.

Mots clés : Mercure, effluents pétroliers, zéolithes

Abstract

The presence of mercury in petroleum effluents can cause harmful problems for facilities integrity, environment and human health. However, it is imperative to remove mercury, which is the subject of the present study by testing the effectiveness of three types of zeolite (3A, 4A and 5A) to absorb mercury from three effluents (gas, oil and condensate) and comparing their absorption ability to a commercial absorbent (Puraspec). The results show that both zeolites 4A and 5A have a good capacity to absorb mercury from gas. For liquid effluents; oil and condensate, both zeolites and Puraspec showed low mercury absorption of a few micrograms.

Keywords: Mercury, petroleum effluents, zeolites

ملخص

تواجد الزئبق في المواد البترولية سبب لعديد من المشكل المستعصية على المنشآت، على البيئة او على صحة الانسان، من هذا المنطلق من الضروري معالجة المواد البترولية من الزئبق.

هذا العمل هو دراسة لمدى فعالية ثلاثة انواع من الزيوليت في امتصاص الزئبق في المواد البترولية الخامة (غاز طبيعي، كاندانسو وبتروول خام)، ومقارنتها بمادة تجارية تستعمل في معالجة الزئبق تسمى بوراسبيك.

نتائج الاختبارات على الغاز الطبيعي اظهرت فعالية عالية في امتصاص الزئبق من طرف نوعين من الزيوليت، في حين اظهرت نتائج التحاليل محدودية الزيوليت في امتصاص الزئبق في المواد السائلة (كاندانسو وبتروول الخام)

المفتاحية الكلمات: الزئبق، المواد البترولية، الزيوليت

Table des matières

<i>Introduction générale.....</i>	<i>11</i>
<i>Chapitre I : Présentation de stage.....</i>	<i>13</i>
<i>Chapitre II : Le mercure dans les effluents pétroliers.....</i>	<i>18</i>
<i>Introduction.....</i>	<i>18</i>
<i>II.1 Propriétés physico-chimiques atomiques.....</i>	<i>18</i>
<i>II.2 Différentes formes de mercure dans les effluents pétroliers.....</i>	<i>20</i>
➤ <i>Mercure élémentaire</i>	<i>20</i>
➤ <i>Mercure organique</i>	<i>20</i>
➤ <i>Mercure Organométallique (RHg+).....</i>	<i>20</i>
➤ <i>Sels de mercure inorganiques (ioniques)</i>	<i>20</i>
➤ <i>Le mercure complexe (HgK).....</i>	<i>21</i>
➤ <i>Composés de mercure en suspension</i>	<i>21</i>
<i>II.3 Répartition du mercure dans les différents gisements à travers le monde.....</i>	<i>21</i>
<i>II.4 Spécification du mercure dans les différents effluents d'une usine de traitement de Gaz</i> <i>23</i>	
<i>II.5 Problèmes liés à la présence du mercure dans l'industrie pétrolière.</i>	<i>23</i>
<i>II.5.1 Effet sur la santé.....</i>	<i>24</i>
<i>II.5.2 Effets sur l'environnement</i>	<i>24</i>
<i>II.5.2.1 Pollution atmosphérique</i>	<i>24</i>
<i>II.5.2.2 Les rejets</i>	<i>24</i>
<i>II.5.2.3 Effets sur les produits.....</i>	<i>25</i>
<i>II.5.2.4 Effets sur les équipements</i>	<i>25</i>
<i>II.6 Techniques d'élimination du mercure</i>	<i>27</i>
<i>II.6.1 Séparation à basse température</i>	<i>27</i>
<i>II.6.2 Systèmes d'élimination du mercure par lit fixe</i>	<i>28</i>
<i>II.6.2.1 Types d'adsorbant</i>	<i>31</i>
<i>II.6.2.1.1 Elimination du mercure par des adsorbants non régénératifs (adsorption chimique).</i>	<i>31</i>
<i>II.6.2.1.2 Elimination du mercure par des adsorbants régénérés thermiquement (Adsorption Physique).</i>	<i>33</i>
<i>II.6.2.2 Résumé sur les avantages et inconvénients des différents types d'adsorbants.</i>	<i>34</i>
<i>Conclusion.....</i>	<i>35</i>
<i>Chapitre III : Généralités sur l'adsorption.....</i>	<i>37</i>
<i>Introduction.....</i>	<i>37</i>
<i>III.1 Définition.....</i>	<i>37</i>
<i>III.2 Les différents types d'adsorption.....</i>	<i>37</i>
<i>III.2.1 Adsorption physique.....</i>	<i>37</i>
<i>III.2.2 Adsorption chimique.</i>	<i>38</i>

III.3 Les isothermes d'adsorption.	39
III.3.1 Différents types d'isothermes d'adsorption	39
III.4 Cinétique d'adsorption.	40
III.4.1 Les facteurs influençant sur l'adsorption.	40
III.5 Les adsorbants.	42
III.5.1 Caractéristiques et Performances des adsorbants.	42
III.5.2 Les différents adsorbants utilisés.	42
III.5.2.1 Le charbon actif.	43
III.5.2.2 Tamis moléculaires carbonés.	44
III.5.2.3 Alumine activée.	44
III.5.2.4 Gel de silice.	45
III.5.2.5 Zéolithes « tamis moléculaire ».	45
III.6 Les grandes séparations effectuées par adsorption.	46
Introduction	48
IV.1 Historique.	48
IV.2 Généralités sur les zéolithes	49
IV.3 Propriétés des zéolithes.	50
IV.3.1 Propriétés physico-chimique des zéolithes	50
IV.3.2 Propriétés catalytiques.	51
IV.3.2.1 Acidité des zéolithes.	51
IV.3.2.2 Sélectivité de forme.....	52
IV.3.3 Catalyse avec sélection de réactifs.	52
IV.3.4 Catalyse avec sélection des produits.	53
IV.3.5 Catalyse avec sélection de l'état de transition.	53
IV.3.6 Catalyseurs zéolithiques bifonctionnels et leurs applications.	53
IV.3.7 Classification des zéolithes.	54
IV.3.7.1 Par la taille des pores.....	54
IV.3.7.2 Par leur origine.....	55
IV.3.8 Nomenclature des zéolithes.	56
IV.9 Les applications industrielles des zéolithes.	57
IV.9.1 Adsorption	58
IV.9.2 Séparation.	58
IV.9.3 Catalyse.	58
IV.9.3 Échange ionique.	59
IV.9.4 Usage des zéolithes dans l'industrie pétrolière.	60
IV.9.4.1 Dans les procédés des usines de liquéfaction du gaz naturel et de séparation de GPL	60
IV.9.4.2 Au niveau des raffineries.....	60
Conclusion	62
Introduction	64

<i>V.1 Techniques utilisées pour la caractérisation.</i>	64
V.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).	64
V.1.2 Fluorescence X (FX).	65
V.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS).	66
V.1.4 Spectroscopie infrarouge (FTIR).	68
V.1.5 Analyse thermogravimétrie et calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC)	68
V.1.7 Mesure de la teneur dans le Gaz naturel.	70
V.1.8 Mesure de la teneur dans le condensat et le pétrole brut.	71
<i>VI.1 Caractérisation des espèces adsorbantes.</i>	74
VI.1.1 Caractérisation minéralogique.	74
VI.1.1.1 Analyse par Diffraction des rayons X.	74
VI.1.1.2 Détermination de la composition chimique par fluorescence X.	75
VI.1.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS).....	76
VI.1.1.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS) pour la zéolithe 3A.....	76
VI.1.1.3.2 <i>Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS) pour la zéolithe 4A.</i>	77
VI.1.1.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS) pour la zéolithe 5A.....	78
VI.1.1.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) pour le PURASPEC	79
VI.1.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR).	80
VI.1.3 Analyse thermogravimétrie et calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC).	81
VI.1.4 Résultats de dosage du mercure.	82
VI.1.4.1 Résultats d'adsorption de 3A,4A, 5A et du PURASPEC sur le Gaz naturel.	82
VI.1.4.2 Résultats d'adsorption de 3A,4A, 5A et du PURASPEC dans le condensat.	84
VI.1.4.3 Résultats d'adsorption de 3A,4A, 5A et du PURASPEC dans le pétrole brut.	86
<i>Conclusion</i>	87
<i>Bibliographie</i>	92

Liste des figures

<i>Figure I. 1 : Organigramme général de la division laboratoire.</i>	14
<i>Figure I. 2 : Organigramme représente la structure de la direction gisement.</i>	16
<i>Figure II-2: le cinabre HgS.</i>	18
<i>Figure II-3 : Le mercure à l'état naturel.</i>	18
<i>Figure II- 4: localisation des ceintures de mercure.</i>	21
<i>Figure II- 5: Le dépôt de mercure en présence de l'eau sur l'aluminium.</i>	26
<i>Figure II- 6: Fragilisation du mercure sur l'aluminium.</i>	27
<i>Figure II- 7: Colonne d'adsorption de mercure le demercuriseur.</i>	28
<i>Figure II- 8: Elimination du mercure par des adsorbants non régénératifs.</i>	33
<i>Figure II- 9: Elimination du mercure par des adsorbants régénératifs.</i>	34
<i>Figure III- 2: la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression.</i>	38
<i>Figure III- 3: Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux [20].</i>	39
<i>Figure III- 4: Image montrant des molécules gazeuses se fixent sur un adsorbant.</i>	42
<i>Figure IV- 1: Schéma de génération de sites acides de Brønsted et de Lewis dans une zéolithe.</i>	52
<i>Figure IV- 2: Schématisation de la sélectivité géométrique des réactifs.</i>	53
<i>Figure IV- 3: Schématisation de la sélectivité géométrique des produits et formation préférentielle du para-xylène sur une zéolithe de type MFI.</i>	53
<i>Figure IV- 4: Schématisation de la sélectivité géométrique des états de transition d'une réaction nécessitant un intermédiaire bimoléculaire sur une zéolithe de type MFI.</i>	53
<i>Figure IV- 5: Zéolithe naturelle.</i>	55
<i>Figure IV- 6: Zéolithes synthétiques de type 3A (a), 4A (b), 5A (c) et Y (d).</i>	56
<i>Figure IV- 7: Estimation de la consommation annuelle des zéolithes dans leurs principales applications.</i>	60
<i>Figure IV- 8: procédé de raffinage et de la pétrochimie utilisant des catalyseurs zéolithiques.</i>	61
<i>Figure V- 1: Etapes de préparation des échantillons.</i>	65
<i>Figure V- 2: Diffractomètre de rayon X.</i>	65
<i>Figure V- 3: Spectrophotomètre FX.</i>	66
<i>Figure V- 4: Préparation des échantillons.</i>	67
<i>Figure V- 5: Microscope électronique à balayage.</i>	67
<i>Figure V- 6: Spectrophotomètre infrarouge.</i>	68
<i>Figure V- 7: Présentation de la microbalance et de la zone port échantillon.</i>	69
<i>Figure V- 8 : Appareil ATG-DSC.</i>	69
<i>Figure V- 9: appaieille de mesure du mercure PE 1000.</i>	70
<i>Figure V- 10: (a) four de chauffage du tube de collecte, (b) tube de collecte en Or.</i>	70
<i>Figure V- 11: les cartouches d'adsorbant.</i>	71
<i>Figure V- 12 : dispositif pour d'échantillonnage du mercure.</i>	71
<i>Figure V- 13: Agitation des liquides de condensat et de pétrole en présence des adsorbants.</i>	72
<i>Figure VI- 1: Diffractogramme de la zéolithe 3A.</i>	74
<i>Figure VI- 2: Diffractogramme de la zéolithe (4A).</i>	74
<i>Figure VI- 3: Diffractogramme de l'échantillon Zéolithe (5A).</i>	74

Figure VI- 4 : Diffractogramme de l'échantillon PURASPEC.....	75
Figure VI- 5 : Micrographie MEB de la zéolithe 3A.	76
Figure VI- 6 : graphes d'analyse EDS de la zéolithe 3A.....	77
Figure VI- 7: Micrographie MEB de la zéolithe 4A.	77
figure VI- 8 : graphes d'analyse EDS de la zéolithe 4A.....	78
Figure VI- 9 : Micrographie MEB de la zéolithe 5A.	78
Figure VI- 10: graphes d'analyse EDS de la zéolithe 5A.....	79
Figure VI- 11: Micrographie MEB de PURASPEC.....	79
Figure VI- 12: Spectre infrarouge de la zéolithe 3A. Figure VI- 13: Spectre infrarouge de la zéolithe 4A.....	80
Figure VI- 14: Spectre infrarouge de la zéolithe 5A. Figure VI- 15: Spectre infrarouge de PURASPEC.....	80
Figure VI- 16: Diagramme ATG-DSC de la zéolithe 3A. Figure VI- 17 : Diagramme ATG-DSC de la zéolithe 4A.....	81
figure VI- 18: Diagramme ATG-DSC de la zéolithe 5A. figure VI- 19: Diagramme ATG-DSC de PURASPEC.....	81
Figure VI- 20 : évaluation de la teneur du mercure en fonction du volume du gaz	83
Figure VI- 21: efficacité du traitement de gaz.....	83
Figure VI- 22 : évaluation de la teneur du mercure en fonction du volume du temps de contact	84
figure VI- 23: efficacité du traitement de condensat	85
Figure VI- 24: évaluation de la teneur du mercure en fonction du volume du temps de contact	86
Figure VI- 25 : efficacité du traitement de pétrole.....	87

Liste des tableaux

<i>Tableau II- 1: propriétés atomiques du mercure.</i>	19
<i>Tableau II- 2: propriétés physiques du mercure.</i>	20
<i>Tableau II- 3: concentration en mercure dans le pétrole brut.</i>	22
<i>Tableau II- 4 : concentration en mercure dans le gaz naturel.</i>	22
<i>Tableau II- 5 : Spécification du mercure dans les différents effluents.</i>	23
<i>Tableau II- 6: Systèmes d'élimination du mercure des hydrocarbures.</i>	29
<i>Tableau II- 7: Systèmes d'élimination du mercure dans les eaux.</i>	30
<i>Tableau III- 1: Les principaux critères qui permettent de différencier les types d'adsorption.</i>	38
<i>Tableau III- 2: Influence de groupements fonctionnels sur l'adsorption.</i>	41
<i>Tableau III- 3 : suivant présentes les caractéristiques types et applications des principaux adsorbants industriels.</i>	43
<i>Tableau III- 4: Quelques exemples de tamis moléculaires.</i>	46
<i>Tableau III- 5: principales séparations par adsorption.</i>	46
<i>Tableau IV- 1: Classification de quelques zéolithes leurs dimensions des pores [31].</i>	54
<i>Tableau IV-2: Origine de quelques codes structuraux de zéolithes [55].</i>	57
<i>Tableau VI- 1:La composition chimique de la zéolithe 3A, 4A, 5A et PURASPEC.</i>	76
<i>Tableau VI- 2: Résultats de dosage du mercure en (ng/Nm³) dans effluent gazeuse après adsorption.</i>	82
<i>Tableau VI- 3: efficacité d'adsorption du mercure dans le gaz.</i>	83
<i>Tableau VI- 4: Résultats de dosage du mercure en (µg/l) dans le condensat après adsorption.</i> ..	84
<i>Tableau VI- 5: efficacité d'adsorption du mercure dans le condensat.</i>	85
<i>Tableau VI- 6: Résultats de dosage du mercure en (µg/l) dans le pétrole brut après adsorption.</i>	86
<i>Tableau VI- 7: Efficacité d'adsorption du mercure dans le pétrole brut.</i>	86

Introduction générale

Introduction générale

Le mercure est présent comme contaminant dans les hydrocarbures. Il existe sous nombreuses formes chimiques dans les fluides du réservoir. En fonction de sa nature chimique, il peut être réparti dans différentes phases de l'effluent produit : la phase gazeuse étant principalement constituée de Hg métallique. Les espèces présentes dans le pétrole brut et le condensat comprennent le mercure organique, le sulfure de mercure, le mercure inorganique et le mercure lié aux particules. Il peut se présenter dans l'eau sous la forme de chlorure de mercure.

Toutefois, l'élimination du mercure à des faibles concentrations (non détectables) est importante en raison de sa toxicité, il peut provoquer une corrosion des équipements construits en aluminium (comme le cas de la Raffinerie de Skikda en 1973) engendrant l'apparition et la propagation de fissures, il peut empoisonner les catalyseurs utilisés dans les unités de traitement en aval et d'endommager aussi les équipements en aval par fragilisation du métal. Et par conséquent, entraînement de nombreuses pannes d'équipement, des arrêts imprévus et, dans certains cas, des incendies.

Nombreuses méthodes de traitement sont utilisées pour l'élimination des mercures tels que la séparation à basse température ou l'adsorption par lit fixe.

De par leur structure poreuse, leur aptitude à l'échange cationique et à leurs propriétés catalytiques acides et métalliques, les zéolithes occupent une place privilégiée dans les technologies Oil & Gas. En effet :

- Le traitement du gaz en toute étape de déshydratation et de purification.
- Les matériaux zéolitiques hybrides de traitement d'air des utilités ou d'élimination des produits indésirables à savoir les traces de produits polaires, acétone, acides et autres, soufre et dioxyde carbone.
- La catalyse hétérogène de valorisation des coupes pétrolières, accroissement des rendements et de la qualité des produits commercialisés.

Grace à ces propriétés physicochimiques, les zéolithes ont une grande capacité d'adsorption des espèces métalliques comme estimée en (mg/g) du : Hg :150.4, Cd : 84.3, Cr(III) : 26.0, Pb : 155.4 [1]. Qui offrent un bon candidat pour l'élimination du mercure.

Le présent travail consiste à mener une étude sur l'application de la zéolithe comme adsorbant du mercure dans les effluents pétroliers (gaz, pétrole brut et condensat) afin de porter une solution pratique pour diminuer l'impact du mercure sur les installations, les exploiter dans les meilleures conditions et protéger aussi l'environnement et l'être humain.

Chapitre I

Présentation de stage

Chapitre I : Présentation de stage

Ce travail a été réalisé au sein de la Division Laboratoire (ex CRD) ou on a effectué notre stage au niveau de la direction gisement, département étude thermodynamique, service flow assurance.

I.1.1 Description de la Division Laboratoire

La Division Laboratoire (D-LAB ex CRD) a été créée en 1973 à Dar El Beida, et a été installée à Boumerdès en 1975. Cette structure est devenue un outil scientifique et technique indispensable pour les structures opérationnelles de la SONATRACH, aussi bien en amont qu'en aval du domaine pétrolier.

La Division Laboratoires est organisée en sept directions et plusieurs Départements : la Direction Gisement, la Direction Géologie, Direction Assurances aux unités Industrielles, la Direction Gestion, la Direction Finances, la Direction Logistique et la Direction Régionale Laboratoires HMD ainsi que des départements : Département Juridique, Département Consolidation & Reporting, Département QHSE, Département Technologies de l'information et le Département Technique. Chaque Direction est constituée de deux à trois départements. La Division Laboratoire de l'activité E&P a pour missions principales :

- La réalisation d'études, synthèses, prestations d'analyse et d'expérimentation se rapportant, notamment aux besoins de l'exploration, du développement d'exploitation, du transport et de valorisation du pétrole et du gaz naturel ;
- La participation à la définition des play pétroliers, à l'estimation du potentiel en place et la définition du plan de développement adéquat avec les structures opérationnelles ;
- La validation des formulations de produits à injecter dans les puits en production (additifs pétroliers, inhibiteurs, désémulsifiants, anti dépôts, produits chimiques de traitement des eaux de formation EOR) ;
- La validation des modèles de stimulations sur les puits pétroliers (Acidification, Fracturation Hydraulique...);
- L'assistance aux unités industrielles en termes de management de la corrosion, du traitement des eaux et de l'environnement ;
- L'accompagnement et le suivi des études réglementaires jusqu'à validation auprès des autorités compétentes ;

- Le développement de banques et bases de données relatives aux fluides, roches réservoirs et roches mères.

Pour mener à bien ses missions, la Division Laboratoires dispose de 40 laboratoires, dont 30 à BOUMERDES et le reste à HASSI MESSAOUD, d'un personnel scientifique de haut niveau et d'un équipement de pointe.

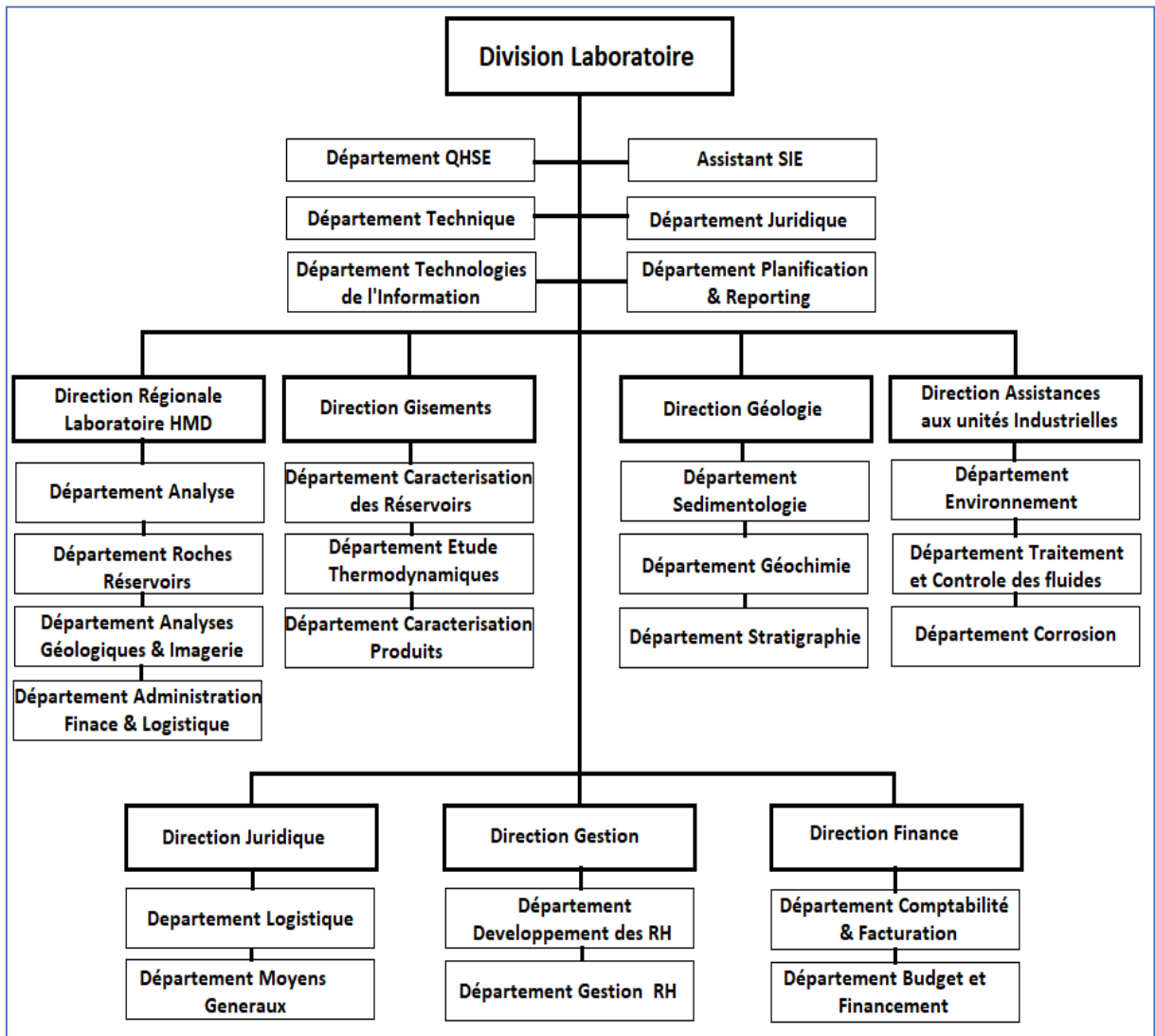


Figure I. 1 : Organigramme général de la division laboratoire.

I.1.2 Direction Gisement

La Direction Gisement a pour mission de réaliser des études de caractérisation de la roche réservoir et des fluides de gisement ou de forage et de fournir toutes les données de laboratoire nécessaires, obtenues à partir des échantillons de roches, de fluides pétroliers, de condensât, d'eau, de gaz et de dépôts. Les paramètres obtenus permettent d'effectuer des modélisations afin de simuler le comportement du système roches-fluides in situ et de mettre en œuvre des techniques nouvelles

nécessaires à la stimulation, au développement et à l'exploitation rationnelle des gisements d'hydrocarbures,

Elle réalise également des études détaillées sur les caractéristiques et le contrôle de la qualité des pétroles brut, des condensats ainsi que des huiles lubrifiantes.

La direction gisement se compose de trois départements :

- Département caractérisations des produits pétroliers condensats ;
- Départements étude thermodynamique ;
- Départements caractérisation des réservoirs.

Département Etudes Thermodynamiques

Le département est structuré en trois services :

- Service flow assurance;
- Service PVT;
- Service analyses chromatographique.

Service Flow Assurance

Le flow assurance (FA), c'est littéralement la garantie d'écoulement des effluents pétroliers. En assurant une sécurité opérationnelle, le transfert des effluents depuis le réservoir vers les installations de surface, y compris les opérations d'injection et de récupération.

Le monitoring de l'écoulement des fluides pétroliers pour lutter contre la formation des dépôts organiques qui peuvent engendrer des endommagements très coûteux et une chute remarquable de production. Ce monitoring se fait suivant les protocoles ci-après :

- **La prédiction** : Détermination les conditions dans lesquelles les fluides produits ou injectés tel que les inhibiteurs commerciaux deviennent instables tout le long de leurs circuits ;
- **La prévention** : Recherche et adaptation des méthodes qui peuvent éviter, inhiber ou retarder toute anomalie qui se résulte de la déstabilisation des fluides ;
- **Le traitement** : Elimination des problèmes qui peuvent s'enclencher dans toutes les parties de l'industrie pétrolière du réservoir jusqu'aux installations de surfaces ;
- **Le contrôle** : Assurer la continuité de la production des hydrocarbures par le suivi de l'écoulement après la phase de traitement.

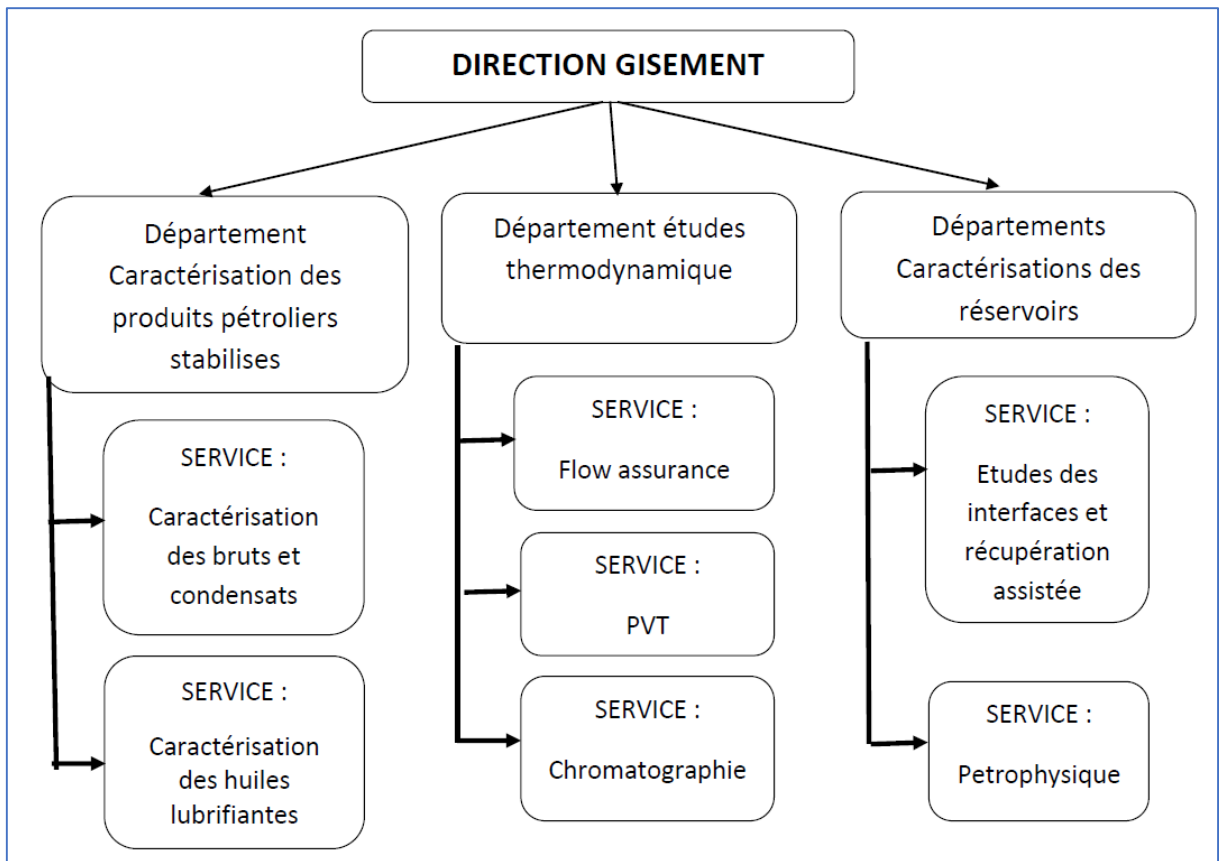


Figure I. 2 : Organigramme représente la structure de la direction gisement

Chapitre II

Le mercure dans les effluents pétroliers

Chapitre II : Le mercure dans les effluents pétroliers

Introduction

Le mercure élémentaire est un métal liquide. Il est présent dans les hydrocarbures liquides, et gazeux. Il touche notre vie quotidienne par des produits tels que les thermomètres, les baromètres, les commutateurs électriques, les produits chimiques, les pigments pour la peinture, le mercure entre dans la composition des amalgames dentaires aussi.

L'exposition à une quantité excessive de mercure contenue dans l'air, l'eau, ou les aliments, peut présenter un danger pour la santé de l'homme. Particulièrement dans les industries utilisant de grandes quantités de mercure, ont accéléré le développement des méthodes analytiques pour déterminer les très faibles teneurs de mercure.

Traditionnellement, les industries du traitement du pétrole et du gaz ne se sont guère soucies de la présence ou de l'absence de mercure dans le pétrole ou le gaz naturel. Cependant, l'arrivée du traitement cryogénique du gaz, où des échangeurs de chaleur en aluminium sont utilisés, a rendu impérative la prise en considération de la teneur en mercure du gaz d'alimentation de l'usine. En effet, le mercure liquide en présence d'humidité dans les industries de liquéfaction de GPL peut provoquer la corrosion de l'aluminium et parfois même celle de l'équipement en acier inoxydable comme les échangeurs de chaleur.

II.1 Propriétés physico-chimiques atomiques.

Le mercure tire son symbole **Hg** du mot grec latinisé hydrargyrum (argent liquide). Le mot actuel a été introduit au **VI** siècle par les alchimistes qui le représentaient par le symbole de la planète mercure [1].



Figure II-1: le cinabre HgS.

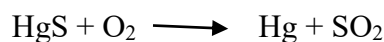


Figure II-2 : Le mercure à l'état naturel.

À température ordinaire, le mercure est le seul métal rencontré à l'état liquide, c'est un élément du

groupe II du tableau périodique, sa masse atomique est de 200,61 g et son noyau atomique est de diamètre d'environ 1,54 Å.

À l'état naturel, le mercure se trouve sous forme de cinabre HgS dont l'aspect est rouge. Son extraction se fait par grillage de minerai à l'air selon la réaction suivante :



Les propriétés du mercure sont exceptionnelles comparées à celle des autres métaux ; il se solidifie au-dessous de $-38,87^\circ\text{C}$. En outre le mercure est le plus volatil de tous les métaux, il bout à $356,90^\circ\text{C}$ et sa densité est égale à 13,546 à 20°C .

Le mercure, même à l'état liquide possède un arrangement atomique, en effet un examen aux rayons X montre un atome central entouré de six atomes distants de 3,0005 Å. On lui attribue ainsi une structure hexagonale et cette structure persiste même au chauffage à 250°C .

Le vif argent, l'ancien nom français du mercure, est considéré comme un métal noble par rapport à sa réactivité et le potentiel de réaction est :



Le mercure, quand il est brillant, en couche mince, il laisse passer une lumière bleue, sa masse volumique est de $13,6 \text{ g/cm}^3$ à 20°C , son coefficient de dilatation est de $1,815 \cdot 10^{-4}$ et sa résistance électrique est élevée, de l'ordre de 94,0733 micro-ohms.cm. Enfin le mercure conduit assez mal la chaleur, $0,02 \text{ cal.cm/cm}^2.\text{sec.deg}$.

À l'air libre, il s'altère lentement, en se recouvrant d'une pellicule grise d'oxyde mercurieux à 350°C , il s'oxyde plus rapidement en donnant de l'oxyde mercurique rouge HgO. Il est attaqué par le chlore à froid, par le soufre à chaud et il décompose l'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique [2]. Les tableaux (II.1, II.2) ci-dessous résument les propriétés physico-chimiques et atomiques du mercure.

Tableau II- 1: propriétés atomiques du mercure [3].

Noms	Mesure
Masse atomique	200.59 g/mole
Rayon atomique	150-171 pm
Rayon de covalence	149 pm
Rayon de Van Der Waals	155 pm
Configuration	(Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
Structure cristallisée	Rhombohedral

Tableau II- 2: propriétés physiques du mercure.

Noms	Mesure
Masse volumique	✓ 13.57 kg/m ³ pour le mercure liquide à 20 °C ✓ 14,6 kg/m ³ Pour le mercure solide
Pression de vapeur	0.00163 mbar à 20°C
Température d'ébullition	357°C
Température de fusion	-39°C
Volume molaire	14.09 10 ⁻⁶ m ³ /mole
Chaleur spécifique	0.1397 J/gk
Viscosité (0°C)	1.685 mPa.S
Conductivité thermique	8.43 W/ (m.K)

II.2 Différentes formes de mercure dans les effluents pétroliers.

Le mercure est un métal, dit lourd, qui se combine facilement à beaucoup d'éléments et de molécules (métaux, soufre, molécules inorganiques ou organiques), il est toxique sous presque toutes ses formes. Le mercure est présent naturellement dans le sol et la roche tout au long de la croûte terrestre, y compris dans les formations qui composent les réservoirs de pétrole et de gaz.

Le mercure peut se présenter sous plusieurs formes chimiques :

- **Mercure élémentaire** : ou métallique (Hg⁰) : se retrouve naturellement dans les composés géologiques. Il est soluble dans les hydrocarbures aliphatiques liquides, très adsorbant sur les surfaces métalliques et c'est pour cette raison qu'il réagit avec les produits de corrosion des oxydes de fer sur les tuyaux et les parois des équipements. Le degré de volatilité du contaminant est très élevé et répartit principalement parmi les flux de produits de gaz naturel et GPL (gaz de pétrole liquéfié).
- **Mercure organique** : d'une formule générale (R₁HgR₂), tels que Hg(CH₃)₂ et Hg(C₂H₅)₂ dissous sont très solubles dans le pétrole brut et le condensat de gaz, les tendances d'adsorption sont similaires au mercure élémentaire mais différent par leur point d'ébullition et leur solubilité.
- **Mercure Organométallique (RHg⁺)** : tel que chlorure méthyle mercure CH₃HgCl, soluble dans l'eau.
- **Sels de mercure inorganiques (ioniques)** : les sels de mercure tels que HgS, HgO, Hg₂ Cl₂,

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ sont solubles dans le brut et le condensat de gaz et ils se répartissent à la phase aqueuse dans les séparations primaires. Les chlorures mercuriques ont une solubilité élevée dans les liquides organiques.

- Le mercure complexe (HgK) : Le mercure peut exister dans les hydrocarbures en tant que complexe, où K peut être un acide organique, un sulfure organique, un thiophène, un mercaptan ou un thiol.
- Composés de mercure en suspension : comme le sélénure de mercure (HgS) et (HgO) qui est insoluble dans l'eau et le pétrole mais peut être présent sous forme de particules solides en suspension de très petites dimensions.

Dans le gaz naturel, la forme dominante est le mercure métallique. On peut y trouver aussi des traces du mercure dans inorganique ainsi que des traces du mercure dans différentes formes en suspension.

Pour le condensat, la forme dominante reste le mercure métallique. On trouve aussi des traces du mercure ionique ainsi qu'un peu de mercure organique et d'autres formes du mercure en suspension. Par contre pour le pétrole brut, la forme dominante reste le mercure métallique, on trouve aussi un peu du mercure ionique, ainsi que des traces de mercure organique et d'autres formes du mercure en suspension.

II.3 Répartition du mercure dans les différents gisements à travers le monde.

Il est rapporté que les ceintures de mercure se trouvent à travers la surface de la planète et semblent être associées aux frontières entre les plaques tectoniques existantes ou anciennes. Les plus grands dépôts de mercure dans le monde sont situés au-dessus des zones où la subduction des plaques s'est produite en combinaison avec un degré d'activité volcanique [4].

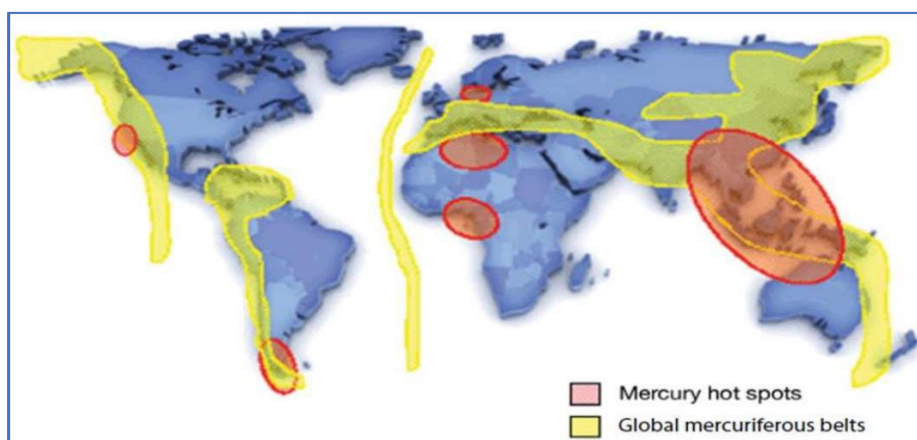


Figure II- 3: localisation des ceintures de mercure.

On remarque que les régions du nord et du sud-ouest de l'Afrique ainsi que l'Asie pacifique représentent des 'Mercury hot spot, c'est-à-dire que ce sont les régions avec une grande

concentration en mercure.

Les concentrations en mercure de certains pétroles bruts sont indiquées dans le tableau suivant [5].

Tableau II- 3: concentration en mercure dans le pétrole brut.

Régions	Concentration en mercure ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Algérie	13.3
Afrique	2.7
Asie	220.1
Europe	8.7
Moyens Orient	0.8
Amérique du Sud	5.3
Amérique du Nord	3.2

On remarque que l'Asie est la région qui présente la plus grande concentration en Mercure. Le brut Algérien contient également de grandes teneurs en mercure

Les concentrations en Mercure de certains champs gaziers sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau II- 4 : concentration en mercure dans le gaz naturel.

Régions	Concentration en mercure ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)
Algérie	50-80
Europe de l'Est	$1.2 \cdot 10^3$
Allemagne du Nord	15-450
Allemagne du Sud	<0.1-0.3
Moyens Orient	1-9
Amérique du Sud	69-119
Amérique du Nord	0.005-40

Le gaz naturel Algérien présente des teneurs en mercure moyennes comparées aux autres régions. En effet à la sortie des puits de « Hassi-R'mel », le gaz contient du mercure avec des concentrations variant entre 50 et 100 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Après un prétraitement et élimination sur le champ, la teneur en mercure est abaissée jusqu'à des valeurs comprises entre 20 et 25 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Cette quantité se réduit continuellement pendant le transport du gaz vers les unités GPL et GNL.

II.4 Spécification du mercure dans les différents effluents d'une usine de traitement de Gaz

Les spécifications du mercure dans le traitement de Gaz et de pétrole sont fixées soit par des législations comme les décrets officiels ou par des contrats de vente. Au pays Bas par exemple l'exigence de la teneur en mercure dans le gaz de vente est a moins de 20 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, et a moins de 28 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ en Allemagne. Des études menées dans les deux pays ont montrés qu'il n'y a pas d'impact négatif à des niveaux de mercure inférieurs à 30 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ [6].

En Algérie en général les spécifications du mercure sont représentées au **Tableau II.5**.

Tableau II- 5 : Spécification du mercure dans les différents effluents.

Effluents	Spécification
Gaz Sec	10 nano gr/ Nm^3
Condensat	1 ppb en poids
GPL	Pas de Spec
Eau de rejet	10 $\mu\text{gr}/\text{l}$
	Dec 06-141
Emission a l'atmosphère	0.25 mgr/ Nm^3
	Dec 06-138

Pour le gaz sec, la spécification de 10 nano gr/ Nm^3 représente la teneur du mercure minimale mesurable avec les techniques de mesures actuelles disponibles. Elle est nettement inférieure à la teneur moyenne annuelle du mercure dans l'air selon l'OMS qui est 1 $\mu\text{gr}/\text{Nm}^3$.

M Jon Markovs, auteur de plusieurs publications sur le sujet, a analysé l'air de sa cavité buccale afin de mesurer sa teneur en mercure provenant de l'amalgame de ses dents. Le résultat de cette analyse a donné 10 $\mu\text{gr}/\text{m}^3$, ce qui représente 1000 fois plus que la spécification requise pour la teneur en mercure dans le traitement du gaz [7].

II.5 Problèmes liés à la présence du mercure dans l'industrie pétrolière.

La présence du mercure, même à des concentrations très faibles, peut conduire aux a plusieurs effets néfastes sur les opérations de traitement du gaz.

II.5.1 Effet sur la santé

Le traitement du pétrole implique une exposition des travailleurs aux vapeurs de mercure et aux effets cutanés. Le mercure et ses composés sont des neurotoxines [8].

Des signes subcliniques modérés peuvent être observés chez des personnes ayant été exposées au travail à une concentration de mercure élémentaire dans l'air de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ou plus pendant plusieurs années. Les endroits les plus courants pour l'accumulation de mercure sont les séparateurs et les échangeurs de chaleur. Le nettoyage et l'inspection du matériel doivent être planifiés faire preuve de prudence si les hydrocarbures traités contiennent du mercure total.

Selon la directive de qualité de l'air de l'OMS (2000), la teneur moyenne annuelle pour les vapeurs de mercure inorganique est de $1 \text{ micron gr}/\text{m}^3$. Selon American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), la valeur limite du seuil d'exposition aux vapeurs de mercure dans un milieu professionnel de travail est de $25 \mu\text{gr}/\text{m}^3$ pour 08 heures de travail/jour (TLV limit at work place).

Comme le mercure a une tension de vapeur élevée, à une température ambiante de 20 C° , la tension de vapeur du mercure est de 0.0013 mm Hg (0.17 Pa) et la concentration du mercure dans l'air saturé est de $14 \text{ mgr}/\text{m}^3$.

II.5.2 Effets sur l'environnement

II.5.2.1 Pollution atmosphérique

Le mercure dégagé à l'atmosphère peut subir une méthylation naturelle par des bactéries qui transforment le mercure métallique en méthyle ou diméthyle mercure connu pour sa haute toxicité, plusieurs législations ont été émises pour limiter les émissions et les rejets du mercure dans l'atmosphère [8]. En Algérie la limite d'émission du mercure dans l'atmosphère est fixée par le décret **Dec 06-138** à une valeur de $0.25 \text{ mgr}/\text{Nm}^3$ [9].

II.5.2.2 Les rejets

Une grande variété de flux de déchets contenant du mercure est générée conjointement avec la production et la transformation du pétrole [11]. Les déchets contenant du mercure, une fois identifiés et caractérisés, sont traités pour éliminer le mercure avant d'éliminer les résidus ou les débris. Le traitement en vue de l'élimination n'est pas une pratique courante pour les flux de déchets de petits volumes dans les opérations de traitement du pétrole. Le stockage des déchets contenant du mercure est plus courant dans les endroits éloignés.

L'élimination du mercure des mélanges complexes s'effectue chimiquement, thermiquement, et parfois physiquement.

Les méthodes physiques d'aspiration, filtration, séparation des particules, Compter sur la haute densité et la tension superficielle du mercure élémentaire pour permettre la ségrégation. La séparation du mercure liquide du sol ou des boues par des moyens physiques est souvent justifiée pour réduire la quantité de mercure présente avant le traitement par une autre méthode.

Des traitements chimiques ont été appliqués à l'assainissement des sols et à la décontamination des équipements. Le mercure est retiré de liquides en ajoutant des produits chimiques qui précipitent des composés solides du mercure HgS, qui peut être filtrés.

En dehors de l'industrie pétrolière et gazière, la plupart des boues contaminées par le mercure sont soumises à un traitement thermique pour éliminer le mercure, permettant ainsi l'élimination des résidus. Ces procédés, appelés torréfaction ou autoclave.

II.5.2.3 Effets sur les produits

Présence du mercure dans les produits de vente les rendant hors spécifications commerciales. Chaque produit destiné à la vente doit être conforme à des spécifications tel que sa teneur en mercure, toute non-conformité va réduire la valeur du produit dans le marché.

Le mercure présent dans les produits des usines à gaz affecte les processus en aval. Produits d'usine à gaz utilisés pour la fabrication de produits chimiques, notamment les oléfines, l'éthylène, les aromatiques et le MTBE, sont à risque par le mercure dans les charges de traitement en raison des problèmes d'équipement cités et des catalyseurs empoisonnés.

Les boues contenant du mercure provenant des systèmes de traitement d'eau, des séparateurs, des dessaleurs et les échangeurs de chaleur représentent un flux de déchets toxiques difficiles à stocker ou à traiter pour élimination. Les flux d'eaux usées contenant des niveaux élevés de mercure doivent être traités du mercure avant son rejet, ajoutant ainsi des coûts importants au fonctionnement de l'usine [11].

II.5.2.4 Effets sur les équipements

Le mercure contamine les procédés de traitement tels que le tamis moléculaire, le glycol, unités de déshydratation et systèmes d'élimination des gaz acides aminés, et rendre sa régénération difficile.

Les matériaux absorbant le mercure utilisé pour le traitement des gaz ou des liquides, lorsqu'ils sont épuisés, constituent un déchet dangereux difficile à gérer. Le risque majeur sur les équipements ou sur les installations de traitement est la corrosion.

Les dépôts de mercure dans les équipements cryogéniques et les échangeurs de chaleur en aluminium provoquent parfois des fissures dans les soudures. De nombreux cas de pannes de boîtes froides sont enregistrés dans les anciennes usines de traitement du gaz et les usines de vapocraquage de l'éthylène [11].

Deux types de corrosion peuvent survenir :

- La première est la corrosion par formation d'amalgame avec les métaux présents dans les échangeurs tels que Al, Zn, Br, ... le processus avec l'aluminium, par exemple, est le suivant :

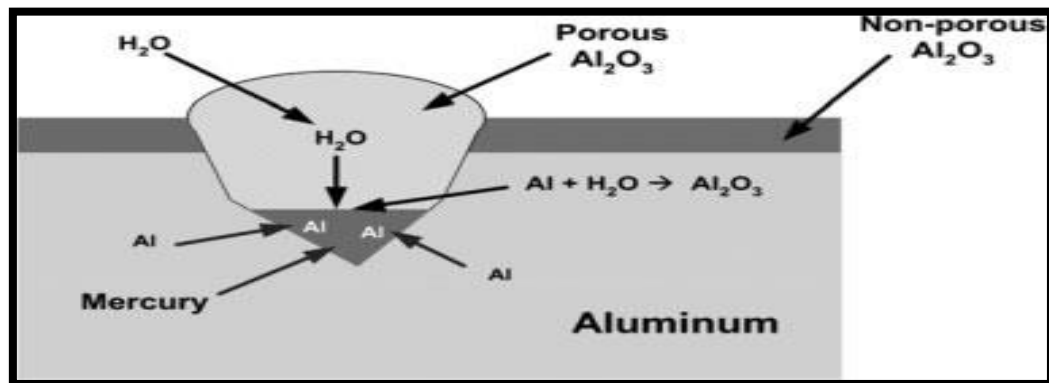
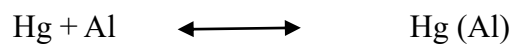


Figure II- 4: Le dépôt de mercure en présence de l'eau sur l'aluminium.

Il est clair que cette réaction ne peut se produire que dans un milieu humide, c'est-à-dire en présence d'eau.

- Le deuxième type de corrosion, dit LME (liquid Metal Embrittlement/fragilisation par les métaux liquides) se caractérise par une fragilisation rapide du matériau entraînant la fracturation de l'équipement. La présence d'humidité n'est pas nécessaire dans ce cas précis. Le processus est le suivant : le mercure diffuse à l'intérieur du métal ou de l'alliage jusqu'aux joints entre les grains pour former un amalgame liquide ; ceci provoque l'épuisement d'un constituant de l'alliage. La conséquence est la formation de cracks qui vont se propager dans le matériau. Ce type de corrosion touche une large gamme de matériels tels que l'alliage d'aluminium, de cuivre et d'autres types d'acier [12].

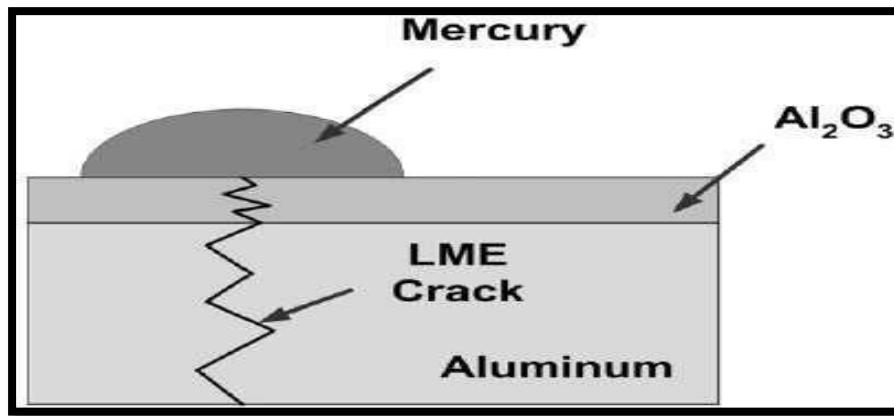


Figure II- 5: Fragilisation du mercure sur l'aluminium.

II.6 Techniques d'élimination du mercure

L'élimination du mercure est primordiale dans l'industrie des hydrocarbures que ça soit pour des raisons techniques, sanitaire ou commerciales. Différentes techniques d'élimination du mercure existent, mais là plus utilisée est la technique utilisant des adsorbants, car elle est la plus efficace dans le traitement des hydrocarbures liquides et gaz. Tout système d'élimination du mercure doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Aptitude à éliminer le mercure jusqu'à des concentrations inférieures aux exigences.
- Respecter les conditions d'exploitation du gaz naturel (pression et de température).
- Capacité de rétention du mercure suffisamment élevée pour éviter le recours à un équipement d'une dimension excessive.
- Une durée de vie longue utile afin d'éviter la saturation en mercure.
- Compatibilité avec les autres composants des courants de gaz naturel tels que le CO₂, H₂S et H₂O.
- Coûts raisonnables d'investissement et d'exploitation.

Il existe deux systèmes utilisés dans l'élimination du mercure

II.6.1 Séparation à basse température

Une technique très courante pour éliminer le mercure dans le gaz naturel, c'est une technique de séparation à basse température (LTS) qui élimine non seulement le mercure mais également l'eau et les hydrocarbures liquides. Le mercure est tellement éliminé qu'aucun traitement supplémentaire n'est nécessaire, le gaz sortant de l'installation avec une teneur comprise entre 5 et 15 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Le mercure est piégé sous forme liquide dans divers filtres ou sous forme liquide dans divers filtres ou s'accumule dans divers flux de déchets.

II.6.2 Systèmes d'élimination du mercure par lit fixe

Les procédures d'élimination du mercure utilisent en générale un lit fixe d'adsorbant capable de retenir presque la totalité du mercure présent dans le gaz ou le liquide qui le traverse.

Le mercure réagit avec la matière active de l'adsorbant et reste piégé sur le lit dans un ballon, par contre l'effluent gaz ou liquide quitte le ballon avec une teneur minimale du mercure. Les lits d'adsorbant pour l'élimination du mercure sont utilisés pour capter le mercure dans les flux d'hydrocarbures gazeux et liquides.

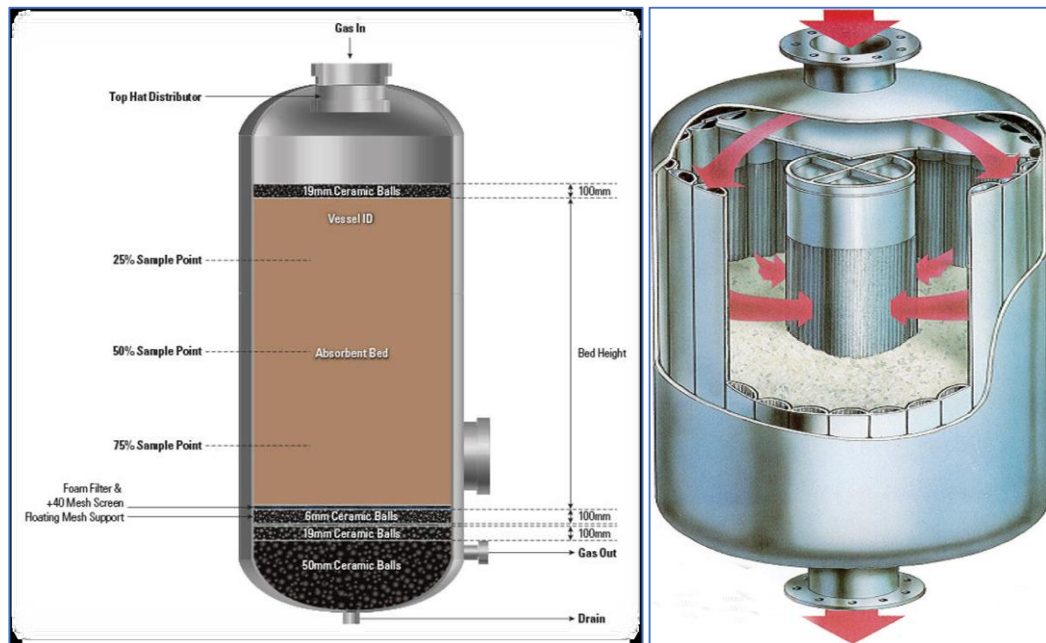


Figure II- 6: Colonne d'adsorption de mercure le demercuriseur.

Cependant, Les adsorbants sont constitués d'un matériau granulaire ou en pastille, d'un support de substrat (zéolithe, charbon actif, oxyde métallique ou alumine) et d'un composant réactif (Ag, KI, CuS, sulfure métallique, etc.) qui est lié au support.

La nature exclusive des adsorbants commerciaux dérivés de la chimie du composant réactif, de la nature adsorbant du support et la méthode par laquelle le composant réactif est fixée au support. Les adsorbants fonctionnent en faisant réagir le mercure ou un composé du mercure sous une forme chimique HgS , HgI_2 ou amalgame qui est insoluble dans un hydrocarbure liquide et chimiquement inerte par rapport aux composants du flux de traitement.

Plusieurs procédés commerciaux sont disponibles pour éliminer le mercure et les composés de mercure des hydrocarbures. Certains systèmes commerciaux d'élimination du mercure sont destinés au traitement en phase gazeuse et d'autres aux liquides. Les systèmes de traitement en

phase gazeuse (Tableau II-6) se composent principalement de charbon imprégné de soufre, de sulfure métallique sur charbon ou alumine, et de tamis moléculaire régénératif Ag sur zéolithe [13-14]. Les procédés d'élimination du mercure pour les hydrocarbures liquides consistent en charbon imprégné d'iodure, sulfure métallique sur charbon ou alumine, un système d'amalgame à tamis moléculaire et un procédé en deux étapes consistant en un catalyseur de conversion par hydrogénation suivi d'une réaction de sulfure métallique avec du mercure élémentaire [15-16]. Les différents systèmes d'élimination des liquides présentent à la fois des avantages et des inconvénients dépendent de la composition de la charge à traiter.

Tableau II- 6: Systèmes d'élimination du mercure des hydrocarbures.

Réacteur	Support	Forme de complexe	Application
Soufre	Charbon, Al ₂ O ₃	HgS	Gaz
Soufre métallique	Charbon, Al ₂ O ₃	HgS	Gaz, liquide
Iodure	Charbon	HgI ₂	Liquide sec
Pd+H ₂ ; soufre métallique	Al ₂ O ₃	HgS	Liquide
Ag	Zéolite	Amalgame Ag/Hg	Gaz, condensat
Oxyde métallique/sulfureux	Oxyde	HgS	Gaz, liquide

Dans le cas des hydrocarbures liquides (Tableau II-6), les absorbants réagissent principalement avec le mercure élémentaire et avec certains composés du mercure pour former une forme chimique insoluble. Les systèmes d'élimination sont inefficaces lorsqu'ils réagissent avec le mercure en suspension tel que le HgS. Pour que le système fonctionne efficacement, le HgS présent dans le liquide doit être filtré ou traité d'une autre manière pour éliminer les solides en suspension.

La plupart des systèmes d'élimination du mercure pour les liquides sont chimiquement spécifiques à une forme de mercure, généralement élémentaire. Si le liquide à traiter contient des quantités substantielles de mercure ionique, dialkylrique ou complexé, le système d'élimination risque de ne pas atteindre les critères de conception en matière d'efficacité. Toutefois, le système d'élimination du mercure dans les liquides utilise des étapes de traitement conçues pour hydrogéner le dialkylmercure et le traiter ensuite pour éliminer le Hg⁰.

Cependant, les composés de dialkylmercure ne s'amalgament pas rapidement, de sorte que les adsorbants d'amalgame à tamis molaire ne fonctionnent pas avec une efficacité élevée si des formes organiques de mercure sont présentes en concentrations significatives. De même, les systèmes à base de sulfure métallique sont chimiquement spécifiques à la forme élémentaire et ne réagissent pas avec les composés de mercure liés de manière covalente. La chimie des systèmes

d'élimination est sensible aux contaminants mineurs de l'effluent liquide [17]. Le soufre contenu dans les charbons imprégnés de soufre est soluble dans les hydrocarbures liquides et ne peut pas être utilisé dans les procédés où une condensation liquide peut se produire ou lorsque des perturbations du procédé peuvent introduire des hydrocarbures liquides dans le lit d'élimination. Notant aussi que les charbons imprégnés d'iodure sont sensibles à l'eau en phase liquide et il convient d'éviter les lieux de traitement où la condensation de l'eau peut se produire. Les sulfures métalliques sont moins sensibles à l'eau et aux hydrocarbures liquides, mais leur réactivité inhérente au mercure peut être légèrement inférieure à celle de certains autres systèmes, ce qui nécessite des temps de séjour plus longs.

Il est important de noter que l'eau produite (associée aux hydrocarbures) contient des concentrations élevées de mercure total dissous (100 ppb) principalement des formes ioniques ou en suspension. Le mercure en suspension dans l'eau de production peut être séparé à l'aide de systèmes de filtration et de centrifugation [18]. Il n'est pas courant de traiter chimiquement l'eau de production avant d'éliminer le mercure.

Dans les raffineries et les usines de gaz, les flux d'eau acide ont tendance à attirer le mercure en raison de mécanismes réactifs avec les sulfures. Les eaux usées des usines qui traitent des hydrocarbures contenant du mercure accumulent du mercure ionique et d'autres formes dissoutes dans des concentrations proportionnelles à la concentration dans les hydrocarbures.

Le tableau II-7. Résume les systèmes d'élimination du mercure dans les eaux pétrolières résiduelles. La précipitation chimique par oxydation et addition de soufre est la méthode d'élimination du mercure des effluents aqueux la plus courante. Le sulfure réagit avec les formes ioniques du mercure pour former le HgS insoluble qui est séparé par coagulation et filtration.

Tableau II- 7: Systèmes d'élimination du mercure dans les eaux.

Méthode	Produits résiduels	Limité minimale de capacité de traitement (µg/l)
Précipitation sulfurique	Boue de HgS	10-20
Echange d'ion	Résine, solution Hg ⁺²	1-5
Cémentation de fer	Hg métallique, oxyde de fer	0,5-5
Charbon actif	Charbon + complexe de Hg	0,25
Résines thiols	Résine + complexe de Hg	<0,1

Des charbons actifs spécialement formulés sont utilisés pour adsorber le mercure élémentaire, ionique et complexé des flux d'eau qui ne contiennent pas de quantités significatives

d'hydrocarbures. Les charbons actifs sont spécifiques et sélectifs pour le mercure, mais ils n'ont généralement pas une grande capacité et sont surtout utilisés pour les flux de déchets dont la teneur en mercure est relativement faible. Les flux d'eaux usées peuvent également être traités avec des résines thiols qui permettent d'obtenir de très faibles concentrations de mercure.

II.6.2.1 Types d'adsorbant

Il existe deux types d'adsorbant pour l'élimination du mercure : adsorbant régénératif et adsorbant non régénératif. Pour les deux types, il est nécessaire d'alimenter l'adsorbant avec un effluent monophasique pour assurer une plus grande efficacité [19].

II.6.2.1.1 Elimination du mercure par des adsorbants non régénératifs (adsorption chimique).

Le gaz ou hydrocarbures liquides traversent un lit fixe qui va capter le mercure et laisser passer l'effluent avec une teneur en mercure minimale, cet adsorbant peut rester en service pendant plusieurs années sans se dégrader. Son changement intervient quand la teneur du mercure dans l'effluent dépasse les normes, ou quand le lit se sature à cause d'une haute ΔP .

Il existe plusieurs types d'adsorbants du mercure, chacun avec ses tolérances propres dépendant des conditions opératoires telles que la température, la pression et la présence d'hydrocarbures ou de l'eau dans le gaz. Et chaque adsorbant possède des avantages et des inconvénients, parmi les plus répondus on peut citer :

- Le lit de charbon activé imprégné par du soufre élémentaire.
- Le sulfure d'un métal dispersé sur un support solide fixe tel que charbon activé ou alumine.
- Le type particule de charbon activé imprégné d'un halogénure tel que l'iode.
- Et la résine ionique.

- a) **Lit de charbon activé et imprégné par du soufre élémentaire dans sa structure microporeuse** : (Elemental sulfur dispersed within a porous carrier such as carbon granules or pellets)

Ce type de produit est le premier à avoir été utilisé au début des années 70.

Le mercure métallique ou organique réagit avec le soufre déposé dans les structures microporeuses du charbon pour former le produit HgS qui reste fixé sur la microstructure (Chimiosorption). HgS est un produit très stable et ne présente aucun danger, son produit de solubilité étant égale à 10^{-52} à température ambiante.

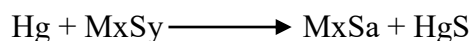
Le charbon activé est réputé par sa grande surface d'échange en raison des petites dimensions de ses pores, ce qui le rend très efficace mais très sensible aussi à la condensation capillaire due à la présence de liquide (eau ou hydrocarbures) qui empêche l'accès du mercure au soufre déposé dans les pores.

Le rendement de ce processus est en fonction, d'une part, de la surface d'échange et d'autre part de la dispersion du soufre dans les pores. En effet le soufre mal dispersé peut bloquer les pores et par la suite empêcher la diffusion du mercure dans ces pores, ce qui a pour effet de réduire l'efficacité de ce processus surtout à haute température. C'est pour ces raisons que ce type d'adsorbant est utilisé pour traitement du gaz sec et installé le plus souvent en aval des tamis moléculaires.

b) Sulfure de métal disposé sur un support comme le charbon activé ou l'alumine :

(metal sulfide disposed within a solid carrier such as activated carbon or alumina)

Le mercure possède une haute réactivité en présence sulfures métalliques (comme le cuivre et le zinc) avec qui il forme du sulfure de mercure selon la réaction.



C'est cette propriété qui est utilisée dans ce procédé. On procède de la façon suivante :

Le sulfure métallique est incorporé dans un support inorganique solide comme le charbon activé ou alumine, on fait passer l'effluent gazeux à traiter à travers ce lit, le sulfure métallique réagit alors avec le mercure élémentaire ou organique contenu dans cet effluent suivant la réaction donnée plus haut pour former du sulfure de mercure qui restera adsorbé sur le lit de charbon.

C'est ce type de procédé qui est utilisé pour la démercuration des effluents d'hydrocarbures gazeux et liquides, ils sont le plus souvent installés à l'entrée des installations pour éviter toute contamination des équipements.

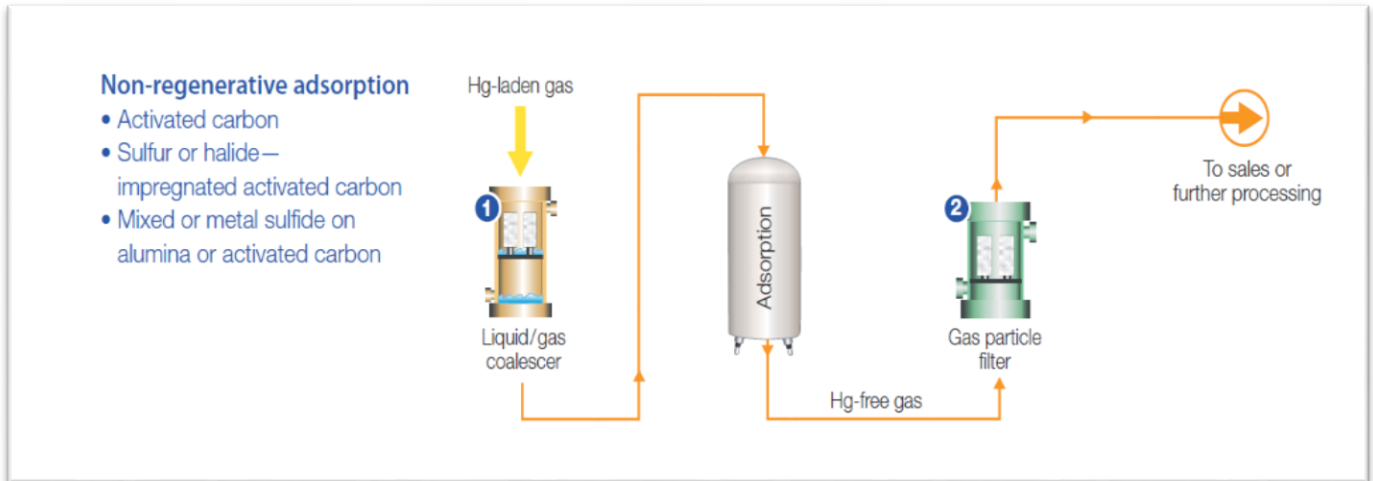
c) Charbon active imprégné par d'ions des halogénures tel qu'Iode (Halide Impregnated Activated Carbon Particles)

Utilisé pour éliminer le mercure des hydrocarbures liquides. Le mercure contenu dans l'effluent gazeux réagit avec l'halogénure tel que l'iode pour former HgI_2 . Ce produit reste adsorbé sur le charbon activé. La présence d'eau dans les hydrocarbures liquides provoque la dissolution de l'halogénure réduisant ainsi la capacité de l'adsorbant et plus grave, peut entraîner la corrosion du ballon contenant le lit adsorbant.

d) Résine d'échange d'ions (Ion-Exchanged Resins)

Ce type de résine est utilisé pour éliminer le mercure du naphta liquide alimentant les complexes pétrochimiques. L'efficacité de ce procédé reste mitigée et varie selon l'expérience des utilisateurs.

Figure II- 7: Elimination du mercure par des adsorbants non régénératifs.



II.6.2.1.2 Elimination du mercure par des adsorbants régénérés thermiquement (Adsorption Physique).

Ces procédés opèrent de la même façon que les adsorbants non régénérables utilisés dans le séchage du gaz.

Le mercure est éliminé de l'effluent par des unités d'adsorption (comme les HgSIV fourni par UOP). Ils sont formés de tamis moléculaire dont la surface est revêtue d'argent ou de l'Or. Les unités d'adsorption peuvent être utilisées seules ou combinées avec des unités de déshydratation tel que les tamis moléculaires pour obtenir du gaz avec une teneur en mercure inférieure à 10 nano grammes/ Nm³.

Le mercure en s'absorbant sur le tamis forme un amalgame avec l'argent. Une partie du gaz traité est recyclé dans le ballon à contre-courant et à haute température pour régénérer le tamis. Le gaz chaud vaporise le mercure qui va se condenser et se dissoudre dans l'eau. Cette solution liquide du mercure est récupérée dans un ballon tandis que le gaz de régénération saturé en mercure est recyclé en amont de l'adsorbeur.

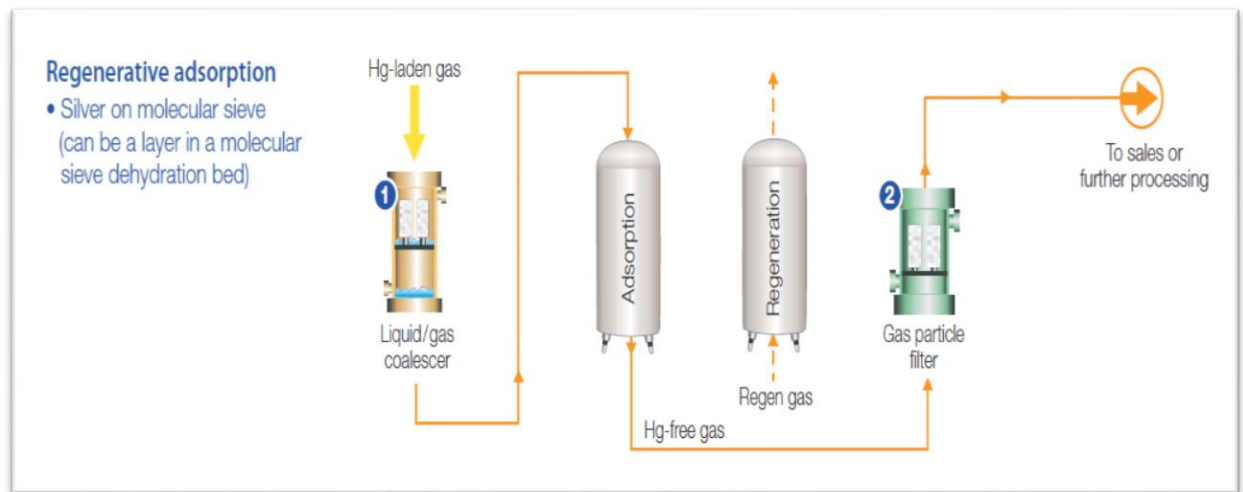


Figure II- 8: Elimination du mercure par des adsorbants régénératifs.

II.6.2.2 *Résumé sur les avantages et inconvénients des différents types d'adsorbants.*

Type de procédé	Domaine d'utilisation	Avantages	Inconvénients
Soufre élémentaire imprégné dans la structure microporeuse du charbon activé	Gaz sec	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Première technologie utilisée pour l'élimination du mercure. ✓ Plusieurs fournisseurs sur le marché 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Pas d'utilisation des matériaux usages (élimination par incinération et condensation du mercure). ✓ Centre d'enfouissement non toléré. ✓ Utilisation limitée au gaz sec. ✓ La condensation capillaire due à sa structure microporeuse. ✓ Perte de soufre par dissolution et sublimation réduisant l'efficacité et risque de contamination du gaz par le soufre. ✓ Peut être installé uniquement en aval des tamis moléculaire ✓ Risque de feu suite à l'exposition à l'oxygène (pyrophorique). ✓ Perte de charge supplémentaire. ✓ Cout élevé ✓ Quantité importante d'adsorbant
Soufre de métal disposé sur un support tel que	Gaz et hydrocarbure liquide	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Matériel utilisé peut être recycle. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Perte de charge moins importante.

le charbon activé ou l'alumine		<ul style="list-style-type: none"> ✓ Peut être utilisé pour les hydrocarbures liquides. ✓ Structure macroporeuse avec légère affinité a la présence des liquide, risque faible de condensation capillaire même à des pressions supérieures à 120 bar. ✓ Pas de risque de perte de soufre par sublimation ou dissolution. ✓ Quantité de produit utilisé moyenne. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Risque de feu suite à l'exposition à l'oxygène (pyrophorique)
Charbon activé imprégné par des ions halogénures tel que Iode.	Hydrocarbures liquide		Non utilisable en présence de l'eau liquide, qui va dissoudre l'halogénure pour former une solution très corrosive.
Résine d'échange d'ions	Hydrocarbures liquide		Limité au traitement de naphta
Elimination du mercure par des adsorbants régénératifs thermiquement.	Gaz	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Pas de perte de charge additionnelle ✓ Cout minimal ✓ Récupération du mercure liquide éliminé ✓ Petite quantité d'adsorbant 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Mercure dégagé avec le gaz de régénération entre dans l'eau de condensation ✓ N'est pas applicable à un gaz avec une concentration élevée du H₂S

Conclusion

Ce chapitre est consacré pour donner une idée globale sur le mercure et leur effet dans l'industrie du pétrole et du gaz, on a commencé d'abord par une introduction sur le mercure, sa définition et ses caractéristiques physicochimiques. On a parlé en suit du mercure dans les effluent pétroliers et les espèces du mercure existantes, comme on a évoqué les problèmes lie à la présence du mercure sur la santé humaine, sur l'environnement, sur l'équipement et sur les produits. A la fin de ce chapitre on a parlé sur les solutions existantes dans l'industrie pétrolière comme les adsorbants a lit fixe où on a cité les types des adsorbants et leurs avantages et inconvénients.

Chapitre III

Généralités sur l'adsorption

Chapitre III : Généralités sur l'adsorption.

Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

La technologie d'élimination du mercure par lit fixe est basée sur le phénomène d'adsorption, donc il est impérativement de comprendre le phénomène d'adsorption.

III.1 Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces. Mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solides à porosité élevée.

Aux interfaces les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surfaces : on dit qu'elles s'adsorbent.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [20].

III.2 Les différents types d'adsorption.

L'étude expérimentale de nombreux cas d'adsorption permet de distinguer deux types principaux d'adsorption : L'adsorption physique et l'adsorption chimique.

III.2.1 Adsorption physique.

Les liaisons mises en jeu et responsables de l'adsorption sont des forces de Van der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur dont les énergies associées à ces liaisons sont relativement faibles et ne dépassent pas 5 Kcal/mol et peuvent par conséquent être rompues facilement.

L'adsorption physique a généralement lieu à basse température où la réversibilité peut être facilement réalisée.

III.2.2 Adsorption chimique.

Les forces de **liaisons** impliquées dans l'adsorption chimique résultent par contre, d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons entre les deux partenaires de la réaction. En conséquence la particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse. Les énergies mises en jeu peuvent être importantes (10-150 Kcal/mole) [21].

La sorption de molécules gazeuses sur la surface du solide peut bien sûr ne pas se limiter à une seule couche mono moléculaire, mais plutôt à un ensemble de couches qui se déposent les unes sur les autres ; c'est l'hypothèse des multicouches. Bien évidemment, ce type d'isotherme n'est pas compatible avec la chimisorption. Figure II-1 montre la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression.

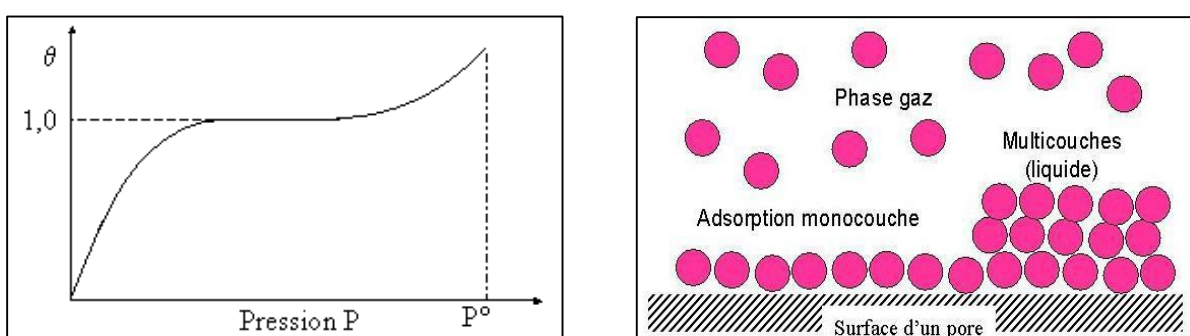


Figure III- 1: la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression.

Tableau III- 1: Les principaux critères qui permettent de différencier les types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique (physisorption)	Adsorption chimique (chimisorption)
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique forte (covalente et ionique)
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Energie de liaison	Inférieure à 40 kJ/mol	Supérieure à 40 kJ/mol
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 41,87 kJ/mol	Supérieure à 41,87 kJ/mol
Caractéristique du phénomène	Processus non spécifique	Processus spécifique
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Homogène
Type de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouche
Mobilité d'adsorbat	Très grande	Limitée
Désorption	Facile	Difficile

III.3 Les isothermes d'adsorption.

Le phénomène d'adsorption quand il correspond à un état d'équilibre (cas de la physisorption mais pas nécessairement de chimisorption) est généralement représentée par une courbe isotherme de la variation à une température constante T , de la quantité Q adsorbée par unité de masse de solide en fonction de la concentration d'impuretés en solution [22].

La quantité adsorbée est calculée à l'aide de l'équation suivante :

Où :

$$X = (C_o - C_e) * V$$

C_o : concentration initiale de l'adsorbant (mg/l).

C_e : concentration finale de l'adsorbant (mg/l).

V : volume de l'adsorbant adsorbées (mg).

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de masse d'adsorbant x adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration d'adsorbant à l'équilibre C_e .

III.3.1 Différents types d'isothermes d'adsorption

On peut classer les isothermes d'adsorption des gaz en cinq types d'après la classification de Brunauer. **Figure III-2.**

- Le type I ne s'observe qu'avec des adsorbants microporeux (charbons actifs, tamis moléculaires) où l'adsorption est limitée par effet d'encombrement stérique d'une ou deux couches de molécules.
- Les types II et III concernent l'adsorption où le nombre de couches de molécules adsorbées n'est, en principe, pas limité (adsorbants non poreux ou, tout au moins, à larges pores).
- Les types IV et V représentent une adsorption multicouche avec condensation capillaire dans les pores de l'adsorbant ;

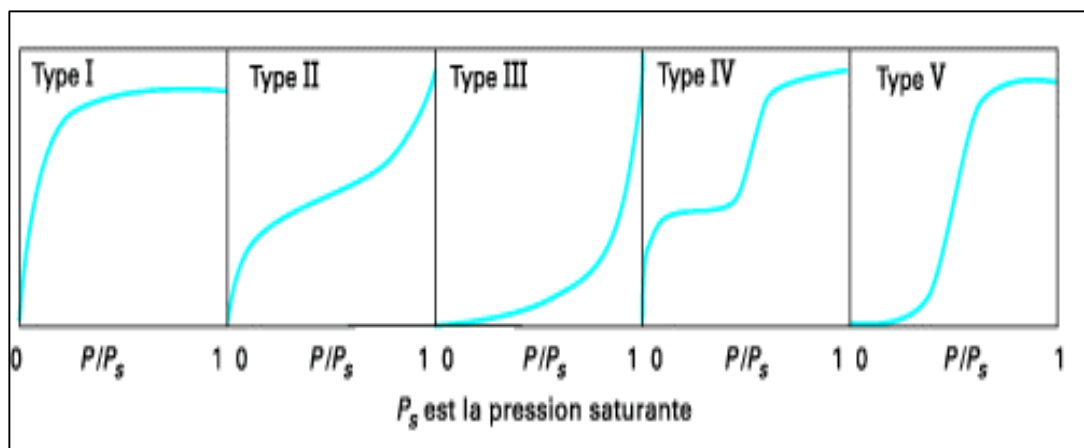


Figure III- 2: Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux [20].

III.4 Cinétique d'adsorption.

Le phénomène d'adsorption se produit principalement en quatre étapes :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques [23-26], nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides [27-29].

III.4.1 Les facteurs influençant sur l'adsorption.

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont d'écrits ci-après. Il faut cependant se souvenir qu'une réaction entre l'adsorbant et l'adsorbat (chimisorption) se superpose parfois à l'adsorption simple.

a) - la surface spécifique.

L'adsorption lui est proportionnelle.

b) - nature de l'adsorbat.

Règle de lundeur : " moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle adsorbe " par exemple, les acides gras inférieures de 1 à 4 sont de mieux en mieux adsorbés à partir de leur solution aqueuse, et de moins en moins bien à partir de leurs solutions toluéniques : pour adsorber, il faut d'abord rompre le lieu avec le solvant.

Règle troube : " l'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homogène ". Ceci est dû à la dimension des molécules, et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne est plus important que la forme de celle-ci.

c)- PH.

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum.

d)- Polarité.

Un soluté polaire a plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire par exemple : l'alumine est un adsorbant polaire et le graphite un non polaire.

e) – Température.

L'adsorption est exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. Les enthalpies AH sont du même ordre que pour la condensation ou la cristallisation (99 Kcal / mole).

La vitesse d'adsorption est du type d'Arrhenius, ce facteur à trente fois peu d'importance pratique.

La chimisorption par contre est endothermique.

f) - Nature de l'adsorbant.

" Tout solide est un adsorbant potentiel " un exemple de ceci est à la difficulté de doses des polluants à l'état de traces à cause de l'adsorption dont ils sont l'objet de la part du flacon qui les contient [30].

g) - La structure moléculaire.

- L'adsorption diminue lorsque la solubilité du soluté augmente.
- Les chaînes carbonées ramifiées sont généralement mieux adsorbées que les chaînes carbonées linéaires. La solubilité diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente.
- Lorsque l'action filtrante des pores n'intervient pas, les grosses molécules sont plus adsorbables que les molécules de petites dimensions de même nature chimique.

C'est attribué à l'existence d'une liaison plus forte entre le soluté et le charbon actif rendant ainsi la désorption plus difficile.

D'une façon générale, les formes ioniques sont plus difficilement adsorbées et les molécules non dissociées seront donc mieux adsorbées.

- Les molécules peu polaires sont facilement adsorbées.
- La nature des groupes fonctionnels influe sur l'adsorption.

Tableau III- 2: Influence de groupements fonctionnels sur l'adsorption [31].

Fonction	Effet
Hydroxyle	Réduit généralement l'adsorption, cette diminution est liée à la structure de la molécule de base.
Amine	Influence analogue (mais, plus prononcée) à celles des fonctions hydroxyles, la plupart des acides aminés ne sont pas adsorbés, du moins de façon appréciable.
Carboxyle	Effet variable selon la nature de la molécule. l'acide glyoxlique est plus adsorbé que l'acide acétique. cet effet particulier n'a pas été pour les acides à chaîne carbonée plus grande.
Double liaisons	Variable
Halogène	Variable
Sulfonique	Diminue généralement l'adsorption.
Nitro	Augmente généralement l'adsorption.

III.5 Les adsorbants.

III.5.1 Caractéristiques et Performances des adsorbants.

Un adsorbant doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Capacité importante d'adsorption à l'équilibre.
- Adsorption réversible permettant de régénérer l'adsorbant.
- Cinétique d'adsorption rapide.
- Perte de charge acceptable.
- Résection à l'attrition.
- Inertie chimique.
- Pas d'effets de dilatation de volume avec la température et la saturation.
- Les critères de performance d'un adsorbant sont :

La capacité d'adsorption pour les composants à retenir.

La sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer.

La désorbabilité (capacité à la désorption dans des conditions de température et de pressions acceptables) des composants retenus qu'il est nécessaire de récupérer lorsque l'adsorbant est saturé [32].

III.5.2 Les différents adsorbants utilisés.

Les adsorbants utilisés industriellement sont des solides microporeux, généralement de synthèse : charbon actif, tamis moléculaires carbonés, alumine activée, gel de silice, zéolithes, terres décolorantes. Ils sont le plus souvent agglomérés à l'aide de liants sous forme de billes, extrudés, pastilles, de tailles appropriées à l'application envisagée.

Les caractéristiques physiques les plus importantes des adsorbants sont le volume poreux, la distribution poreuse et la surface spécifique, pour la mise en œuvre, il est important également de connaître la densité de remplissage (DR), la résistance à l'écrasement et à l'érosion.

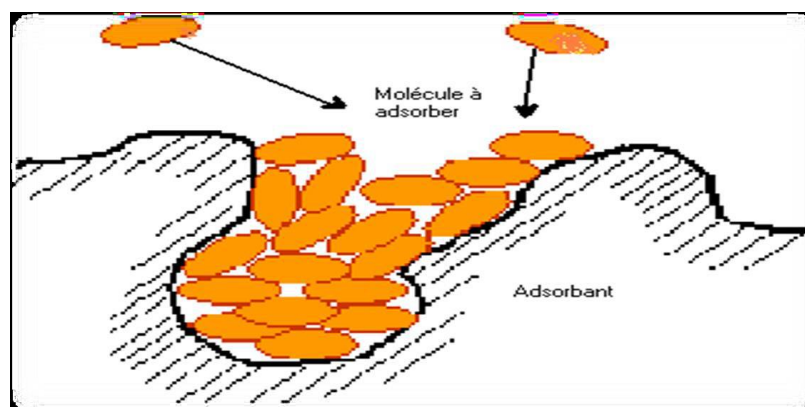


Figure III- 3: Image montrant des molécules gazeuses se fixent sur un adsorbant.

Tableau III- 3 : suivant présentes les caractéristiques types et applications des principaux adsorbants industriels.

Adsorbant	Surface BET m ² /g	Volumes de micropore cm ³ /100g	Diamètre des micropores	Principales applications
Charbon Actif	300-500	50-60	10-30	Organique/air Organique/eau CH ₄ ,CO/H ₂
Tamis carbo	1200-200	15-25	3,5-6,5	O ₂ /N ₂
Alumine activée	250-350	20-35	10-80	H ₂ O/gaz et liquide
Silica-gel	700-850	40-50	22-26	H ₂ O/gaz
Zéolithe 3A (K)	500-600	28	3	H ₂ O/oléfine alcool
Zéolithe 4A (Na)	500-600	28	4	H ₂ O ,CO ₂ /gaz naturel Air solvant
Zéolithe 5A Ca/Na	500-600	28	5	H ₂ O ,CO ₂ H ₂ O /gaz Naturel N ₂ /O ₂ ,CH ₄ ,CO/H ₂ n/isoparaffines
Zéolithe 13X (Na)	500-600	30	10	H ₂ O,H ₂ S,RSH/gaz naturel LPG, H ₂ O, CO ₂ ,/air

III.5.2.1 Le charbon actif.

Le charbon actif est obtenu après plusieurs opérations (pyrolyse et Oxydation ménagée) qui permettent de le rendre plus poreux. La structure poreuse permet d'augmenter notablement la surface d'échange avec l'eau. Il se présente alors comme sous forme de poudre ou de grains très légers. La très grande porosité du charbon actif, de l'ordre de 500 à 1500 m² par gramme charbon, lui confère un grand pouvoir d'absorption.

Ce processus est utilisé dans les filières d'eau potable pour fixer les substances impossibles à éliminer par un traitement classique. Les composés retenus sont les adsorbats et le charbon adsorbant.

La structure du charbon actif sous forme de grains ou de poudre après un traitement initial et mise en forme, interviennent une étape de carbonisation à 400-500°C pour éliminer les grosses matières volatiles, puis une étape d'activation partielle à 800-1000°C pour développer la porosité et la surface. Divers agents de gazéification tels que le CO₂, vapeur d'eau, gaz de combustion sont utilisés.

Le charbon actif fabriqué selon ce procédé est utilisé surtout pour les adsorptions de gaz et de vapeurs.

Les propriétés spécifiques du charbon actif sont liées à sa surface qui, contrairement à celle des principaux autres absorbent, est non polaire ou faiblement polaire, ce qui lui confère une faible infinité pour l'eau et sa grande surface spécifique (300 à 3000m²/g) permet d'adsorption de grande

quantités de produit non polaire, même en présence d'eau. Ceci explique son utilisation privilégiée pour adsorption de produits organiques dans des procédés de traitement d'eau et des gaz humides. La polarité de la surface peut cependant être augmentée par les traitements tels que : l'oxydation, l'échange d'ions ...etc.

La distribution poreuse est généralement de type polymodal, avec la plus grande partie du volume poreux comprise dans les micropores de 10 à 25 Å, pour les charbons utilisés en phase gazeuse. Pour applications en phase liquide, on vise des micropores un peu plus grands (environ 30 Å) à cause de la diffusion plus lente qu'en phase gazeuse. Ces micropores débouchent dans des micropores ouverts qui permettent l'accès de l'adsorbat à l'ensemble de la particule.

Les charbons actifs et, dans une moindre mesure les gels de silice macroporeux, adsorbent très bien les composés organiques tels que les alcanes, les alcènes, les acides et autres composés oxygénés. Ils peuvent donc être utilisés dans la purification de gaz et liquides, notamment dans les raffineries et la pétrochimie ou bien dans l'industrie alimentaire.

III.5.2.2 Tamis moléculaires carbonés.

Les tamis moléculaires carbonés (MSC) sont des charbons actifs dont la taille des micropores a été ajustée par des traitements spécifiques pour permettre des séparations sur la base du tamisage moléculaire (diamètre de pores de 3.5 à 6.5 Å) ils peuvent être préparés par de nombreuses méthodes telles que la carbonisation de polymères, de cellulose, d'anthracite ...etc.

Les produits commerciaux résultent de la modification de la procédure de fabrication du charbon actif à partir de charbon, notamment par dépôt de coke à l'entrée des micropores, de manière à en restreindre le diamètre d'accès. Ces dépôts carbonés sont obtenus par craquage d'hydrocarbures tels que le méthane, l'isobutane dans des conditions soigneusement contrôlées.

La principale application des MSC est aujourd'hui la production d'azote à partir de l'air : le diamètre des pores d'environ 5 Å du MSC utilisé permet une adsorption plus rapide de l'oxygène que de l'azote.

III.5.2.3 Alumine activée.

L'alumine activée est produite par déshydratation thermique du trihydrate d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, selon la température d'activation (400 à 800°C), des produits présents une surface de 250 à 350 m²/g, plus ou moins amorphes, peuvent être préparés. Une variété impure est également fabriquée par activation thermique de la bauxite.

L'alumine activée possède un réseau microporeux de 10 à 50 Å mais une partie très importante du volume poreux correspond à des pores plus grands.

Elle présente une grande infinité pour l'eau, d'où son utilisation principalement dans le séchage de gaz. La régénération se fait par voie thermique à 200-250C° pour les séchages très poussés, on lui préfère des zéolithes dont la régénération est cependant plus difficile. Les alumines microporeuses sont de bons agents déshydratants, en ce sens qu'ils retiennent l'eau assez fort pour qu'elle s'adsorbe complètement, et cependant peuvent être régénérés par chauffage modéré.

III.5.2.4 Gel de silice.

Le gel de silice préparé par addition d'un acide minéral dilué (HCl ou H₂SO₄) à une solution de silicate. Il se forme un gel qui en suite lavé puis séché et grillé. Le produit obtenu sous forme de grains translucide reforme environ 60% d'eau résiduelle, constituée en fait essentiellement d'une mono couche de groupes hydroxyles liés aux atomes de silicium de surface sous de groupes silanol Si-OH.

Il existe deux variétés commerciales : le silica-gel courant (surface 700-850m²/g, diamètre de pore moyen 21-26Å) et un produit dit de basse densité (surface 300-350m²/g et diamètre de pore moyen 100-150Å)

Comme l'alumine, le silica-gel est un bon adsorbant pour le séchage. Il caractérise par une grande capacité d'adsorption aux moyennes pressions partielles d'eau et une faible chaleur d'adsorption (46KJ/mole d'eau) qui permet une régénération facile par chauffage à 150-200C° au lieu de 250-300C° pour les zéolithes (chaleur d'adsorption de l'eau : 73.4kj/mole).

Les gels de silice microporeux comme les alumines sont de bons agents déshydratants, en ce sens qu'ils retiennent l'eau assez fort pour qu'elle s'adsorbe complètement, et cependant peuvent être régénérés par chauffage modéré [33].

III.5.2.5 Zéolithes « tamis moléculaire ».

Il faut ici introduire rapidement les tamis moléculaires. À l'instar des tamis dont on a parlé un peu plus haut, les tamis moléculaires sont des structures moléculaires cristallines, poreuses et complexes. Leur formule chimique est du type M_x[(AlO₂)_x(SiO)_y]_nH₂O. À cause de cette structure cristalline, les cavités qui communiquent entre elles, ont des dimensions extrêmement bien calibrées et toutes de même taille. Dépendant du diamètre des ouvertures de ces cavités, les molécules peuvent ou non pénétrer dans ces cavités. La propriété intéressante est que le diamètre des cavités est de l'ordre du dixième de nanomètre, donc de l'ordre de grandeur de petites molécules. Ils ont la particularité d'être relativement sélectifs.

N'entre pas dans les alvéoles n'importe quelle molécule. Le tableau (III-4) donne quelques tamis moléculaires avec certaines de leurs caractéristiques.

Tableau III- 4: Quelques exemples de tamis moléculaires.

Tamis	X	Y	N	Diamètre des alvéoles (nm)	Molécules adsorbées	Molécules exclues
3A				0,3	H ₂ O, NH ₃	C ₂ H ₆
4A	12	12	27	0,4	C ₂ H ₅ OH, H ₂ S, CO ₂ , SO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
5A				0,5	C ₃ H ₈ , C ₄ H ₉ OH, n-C ₄ H ₁₀ , ...C ₂₂ H ₄₆	iso-C ₄ H ₁₀
10X				0,8	iso-C ₄ H ₁₀ et iso-alcanes, C ₆ H ₆	di-n-butylamine
13X	86	106	276	1,0	...	(C ₄ F ₉) 3N

III.6 Les grandes séparations effectuées par adsorption.

Comme il est illustré dans le tableau, les procédés d'adsorption peuvent être classés en fonction de nombreux critères. L'arrangement mécanique de l'unité sont les caractéristiques les plus importants pour décrire les techniques de base de mise en œuvre de l'adsorption.

Tableau III- 5: principales séparations par adsorption.

Charge	Produit principal	Phase	Adsorbant	Produit le plus adsorbé (type de sélectivité)	Méthode de régénération	Type de procédé
Air	O ₂	Gaz	Zéolithe 4A, 5A	N ₂ (équilibre)	PSA	Cyclique
Air	N ₂	Gaz	Tamis carboné	O ₂ (cinétique)	PSA	Cyclique
H ₂ /CH ₄	H ₂	Gaz	Zéolithe 3A, 4A Tamis carboné	CH ₄ (équilibre)	PSA	Cyclique
n/isoparaffines C4-C6	Isoparaffines	Gaz	Zéolithe 5A	n-paraffines (formes)	PSA	Cyclique
	isoparaffines	Liquide	Zéolithe 5A	n-paraffines (formes)	Déplacement	CCS
n/isoparaffines C10-C14	n-paraffines	Gaz	Zéolithe 5A	n-paraffines (formes)	Déplacement	Cyclique
	n-paraffines	Liquide	Zéolithe 5A	n-paraffines (formes)	Déplacement	CCS
n- C4=/i- C4=	n- C4	Gaz	Zéolithe 5A	n- C4 (formes)	Déplacement	Cyclique
Oléfines/ Paraffines	Oléfines	Liquide	Zéolithe X	Oléfines (équilibre)	Déplacement	CCS
Aromatiques en C8	paraxylène	Liquide	Zéolithe X, Y	Paraxylène (équilibre)	Déplacement	CCS
Glucose/ Fructose	Fructose	Liquide	Zéolithe X	Fructose (équilibre)	Déplacement	CCS

Chapitre IV

Les Zéolithes dans l'industrie pétrolière et gazière

Chapitre IV : Les zéolithes dans l'industrie pétrolière et gazière

Introduction

La zéolithe est actuellement considérée comme l'une des classes les plus importantes de matériaux inorganiques en raison de ses nombreuses applications non seulement en tant qu'échangeurs d'ions et tamis moléculaires, mais également en tant que catalyseur. Leurs propriétés les rendent très intéressants d'un point de vue industriel et expliquent les recherches actives sur la synthèse et les propriétés de nouveaux matériaux zéolithiques. [35]

Zéolite non seulement absorbe et libère de l'eau, mais absorbe également autres particules. Ces processus se produisent sans modifier la structure cristalline de zéolithe.

Les zéolithes sont des matériaux microporeux cristallisés en général de type aluminosilicates qui présentent des propriétés physico-chimiques particulières qui leur permettent de trouver des applications, dans des secteurs d'activité très variés (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse), dues à leur porosité contrôlée et à la présence de cations de compensation échangeables ainsi qu'à leurs résistances hydrothermiques élevées [36,37].

IV.1 Historique.

L'histoire des zéolithes commence en 1756 quand le minéralogiste suédois Cronstedt recueille, à partir d'une mine de cuivre, des cristaux d'un type nouveau. Il constate que ces solides bouillonnent lorsqu'il les chauffe dans la flamme d'un chalumeau ; de ce fait, il les baptisa "Zéolithes" du nom grec "Zein et Lithos" qui signifie pierre qui bout. Pendant environ deux cents ans, les géologues et minéralogistes se sont intéressés à ces matériaux qu'ils trouvent essentiellement dans les régions volcaniques [38] Ainsi :

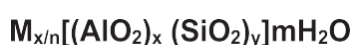
- Pour la découverte de la stilbite, Cronstedt créa, en 1758, un ordre pour les zéolithes dans son système de minéralogie.
- Dans son Traité de minéralogie de 1801, René-Just Haüy ajoute l'analcime et l'harmotome, puis les découvertes se succédèrent (la chabasite, la natrolite, la scolécite, etc.).
- En 1850 fut découverte la première utilisation industrielle des zéolithes : l'adoucissement de l'eau, grâce à des échanges de cations, a permis de diminuer les risques d'explosion des machines à vapeur dont les locomotives. Beaucoup plus tard, en 1932, Mac Bain introduit la notion de tamisage moléculaire par les zéolithes. Mais ce n'est qu'en 1942-1945, grâce aux travaux de Barrer, que fut démontré l'extraordinaire potentiel des zéolithes dans l'adsorption sélective et la séparation des gaz [39]. De nos jours, les zéolithes trouvent des applications dans de nombreux domaines et en particulier, dans la catalyse et l'adsorption en raffinage, pétrochimie et traitement du gaz naturel.

Malgré le nombre important de zéolithes naturelles découvertes, les propriétés remarquables de ces

solides ont incité les chercheurs à les synthétiser au Laboratoire. De nombreuses zéolithes ont été élaborées avec des compositions chimiques très variées : rapport Si/Al très différent et substitution de l'aluminium par des éléments métalliques et non métalliques (P, Ge, Ti, Ga, B, etc.) [40].

IV.2 Généralités sur les zéolithes

Les zéolithes sont des silico-aluminates parfaitement cristallisés, résultant d'un assemblage tridimensionnel de tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 liés par leurs sommets. La charpente aluminosilicate formée est chargée négativement et comporte des espaces libres délimités par des tétraèdres. Ces cavités appelées cages ou canaux sont responsables du phénomène d'adsorption [41]. Leurs dimensions sont de l'ordre de grandeur de la taille des molécules organiques usuelles. Les zéolithes sont représentées par la formule générale :



Où M représente un cation structural de valence n, $x+y$ le nombre total de tétraèdres dans la maille élémentaire et m le nombre de molécules d'eau d'hydratation. La charge négative de la charpente est compensée par celle des cations. Les molécules d'eau et les cations compensateurs occupent les cavités et les canaux. Les molécules d'eau sont faiblement liées et peuvent être facilement désorbées sans que la structure de la zéolithe ne soit modifiée. Les cations structuraux, généralement des alcalins, peuvent être échangés par d'autres cations (NH_4^+ , H_3O^+ ou cations multivalents) [42].

La caractéristique la plus importante des zéolithes est leur structure cristalline avec son réseau de cavités ou de pores organisé en un système de canaux aux dimensions bien déterminées. Cette caractéristique a pu être exploitée dans différents domaines de la chimie : purification et séchage des gaz, déminéralisation des eaux, séparation d'hydrocarbures, séchage des solvants organiques, etc. En raison de leur porosité particulière et calibrée, leur capacité d'échanger leurs cations, leur capacité d'adsorption et leur acidité de surface, les zéolithes connaissent actuellement un grand essor dans le domaine de la catalyse [43].

Les matériaux zéolithiques possèdent de grandes surfaces spécifiques dues à leur structure poreuse. Ils sont définis par leur porosité et les dimensions de leurs pores. Cette particularité permet donc de les classer en fonction de la taille de leurs pores :

- les zéolithes à petits pores (4 à 5 Å de diamètre) sont celles dont les ouvertures des pores sont délimitées par des chaînes de huit atomes d'oxygène.

Les zéolithes de taille de pores intermédiaires (5 à 7 Å de diamètre) sont celles dont les ouvertures des pores sont délimitées par des chaînes de dix atomes d'oxygène.

- les zéolithes à larges pores (7 à 10 Å de diamètre) sont celles dont les ouvertures des pores sont délimitées par des chaînes de douze atomes d'oxygène.

Le tableau IV-1 résume les principales caractéristiques des zéolithes.

Figure IV-1: Caractéristiques globales des zéolithes [44].

Diamètre des pores	3-13 Å
Diamètre des cavités	6-13 Å
Surface interne	Quelques centaines de m ² /g
Capacité d'échange ionique	650 - 0m ^é q / 100g
Capacité d'adsorption	< 0.35cm ³ /g
Stabilité thermique	> °1000C

IV.3 Propriétés des zéolithes.

IV.3.1 Propriétés physico-chimique des zéolithes.

Grâce à la forme régulière du réseau cristallographique des zéolithes : ces dernières présentent des propriétés appréciables et remarquables :

- Haut degré d'hydratation et de réversible ;
- Une porosité importante et parfaitement calibrée associée à la structure cristalline de la zéolithe permettant une sélection des particules étrangères en fonction de leur taille ;
- Un taux d'échange ionique plus élevé par rapport aux autres métaux qui entrent en contact avec des solutions électrolytiques.
- Une grande stabilité thermique (allant jusqu'à 800°C) à cause de la structure cristalline tridimensionnelle des zéolithes.
- Une propriété d'adsorption liée directement au volume des cages, des supercages et le nombre d'atome structural.

Le volume libre offert par les zéolithes permet aux molécules de gaz de pénétrer dans les cavités, de s'y fixer et de s'y accumuler sous l'effet des forces électrostatiques qui règnent à l'intérieur.

Les forces d'interaction entre le solide zéolithique et les molécules de gaz sont la résultante de plusieurs forces :

- ❖ Forces de répulsion et de dispersion.
- ❖ Forces entre les ions et le dipôle permanent de la molécule gazeuse.
- ❖ Forces entre ces ions et le moment quadripolaire s'il existe dans la molécule.

Ces forces ont des intensités voisines de celles de Van der Wall [45].

IV.3.2 Propriétés catalytiques.

L'activité catalytique est l'une des plus importantes propriétés des zéolithes. Elles forment la classe de catalyseurs acides la plus employée industriellement. Ce sont des matériaux dont on peut modifier les fonctions et les adapter à une réaction donnée ; par exemple, il est possible d'incorporer dans leur réseau des cations métalliques capables d'assurer diverses fonctions catalytiques. Cette incorporation a également pour but de modifier et d'ajuster la fonction acide du matériau [46].

Les zéolithes offrent de grandes surfaces spécifiques internes. Leurs cavités peuvent loger jusqu'à 100 fois plus de molécules qu'un catalyseur classique.

Grâce au développement de méthodes de synthèse économiques, les premières applications importantes des zéolithes comme catalyseurs sont apparues dans les années 60 [47]. Les zéolithes acides se sont imposées dans de très nombreux procédés de raffinage du pétrole (craquage, hydrocraquage, isomérisation, etc), de la pétrochimie (isomérisation, dismutation et alkylation des aromatiques), et connaissent un intérêt croissant dans le domaine de la chimie fine. Dans ces différents domaines, les zéolithes ont l'avantage d'être à la fois moins corrosives, thermiquement plus stables et mieux adaptées aux réactions effectuées en réacteur continu que les catalyseurs en solution.

A cause de leur porosité régulière et des dimensions bien définies de leur pores et canaux, les zéolithes sont utilisées comme tamis moléculaires. Le rôle des tamis moléculaires est exploité, en catalyse, pour contrôler l'accès des réactifs aux sites actifs.

Par ailleurs, les zéolithes sont des matériaux cristallisés et de ce fait elles peuvent être préparées avec une grande reproductibilité [48]. A ce facteur s'ajoute une bonne stabilité thermique et mécanique. En catalyse, les trois propriétés importantes des zéolithes sont :

- leur acidité.
- leur porosité (sélectivité de forme).
- leur caractère bifonctionnel (zéolithe échangée).

IV.3.2.1 Acidité des zéolithes.

L'acidité des zéolithes « décationisées » est attribuée à la présence de sites acides sur les unités tétraédriques $[AlO_4]$ du squelette. Ces sites acides sont de type de Brönsted ou de Lewis. Les cations Na^+ qui compensent les charges du squelette dans la zéolithe synthétisée, peuvent être facilement échangés par des protons. Un tel échange ionique augmente l'acidité de Brönsted (formation des groupes hydroxydes).

Un traitement thermique de la forme protonée de la zéolithe entraîne une déshydroxylation de la zéolithe avec élimination de l'eau structurale et la formation d'un centre acide de Lewis situé sur un atome d'aluminium (**figure IV-1**).

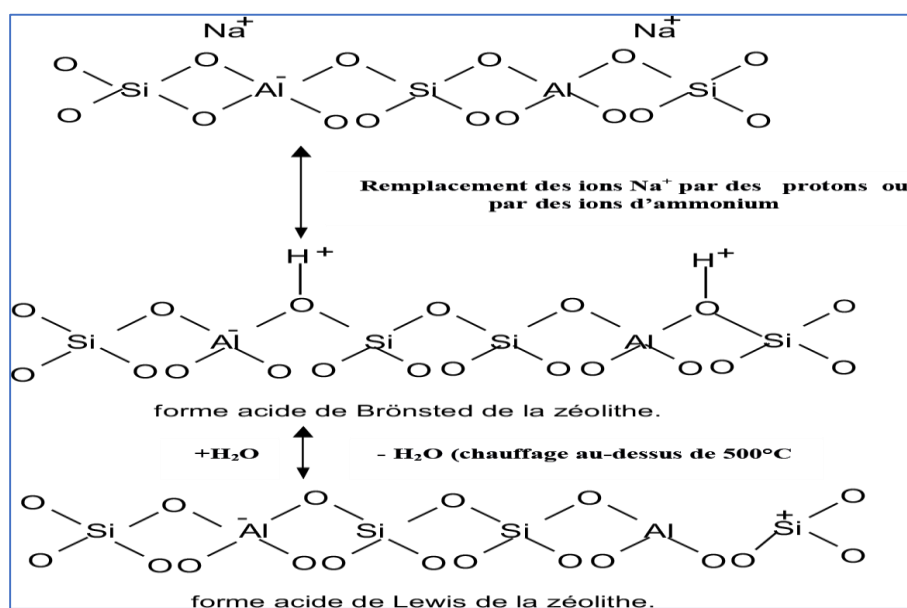


Figure IV- 1: Schéma de génération de sites acides de Brønsted et de Lewis dans une zéolithe.

En solution, la force des sites de Brønsted peut être augmentée par action combinée d'un acide de Brønsted avec un acide de Lewis ce qu'on appelle « acidité exaltée ».

IV.3.2.2 Sélectivité de forme.

La sélectivité en adsorption et en catalyse est le paramètre qui a le plus contribué au succès des zéolites de synthèse. La sélectivité géométrique, régulée par la dimension respective des pores et des molécules, est exploitée dans le tamisage moléculaire qui implique le rejet des molécules ayant une taille supérieure à celle des pores. Elle contrôle la diffusion des produits à travers la zéolithe en ralentissant le cheminement des molécules les plus encombrées [49].

La diffusion des molécules dans le système poreux des zéolites peut être, selon leur taille et celle des pores, mono, bi, ou tridimensionnelle. Lorsqu'une réaction a lieu dans les pores d'une zéolithe, les seuls produits susceptibles de se former et désorber sont ceux dont la forme s'adapte aisément à celle des canaux [50].

IV.3.3 Catalyse avec sélection de réactifs.

Seules les molécules de diamètre cinétique inférieure ou voisine de celle des de diamètre des fenêtres de la zéolithe peuvent atteindre les sites actifs et réagir.

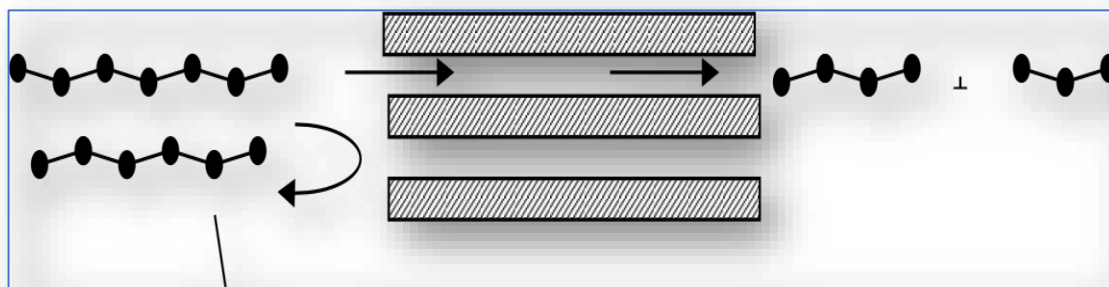


Figure IV- 2: Schématisation de la sélectivité géométrique des réactifs.

IV.3.4 Catalyse avec sélection des produits.

Seuls les produits dont la taille est inférieure à une certaine dimension peuvent quitter les sites actifs et diffuser à l'extérieur des canaux ou désorber et sortir des cavités.

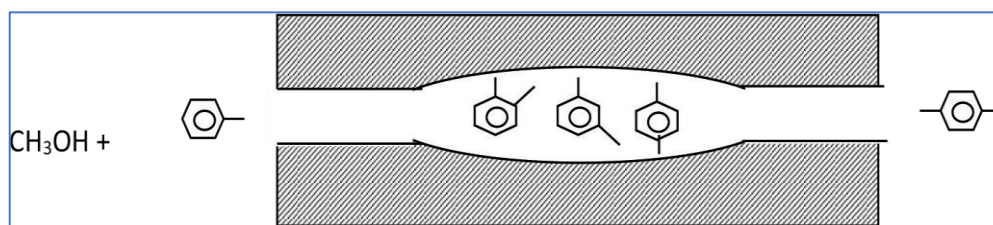


Figure IV- 3: Schématisation de la sélectivité géométrique des produits et formation préférentielle du para-xylène sur une zéolithe de type MFI.

IV.3.5 Catalyse avec sélection de l'état de transition.

Certaines réactions sont défavorisées car l'état de transition nécessite davantage d'espace que celui offert par les cavités. L'état de transition trop encombré ne se forme pas à l'intérieur de la zéolithe.

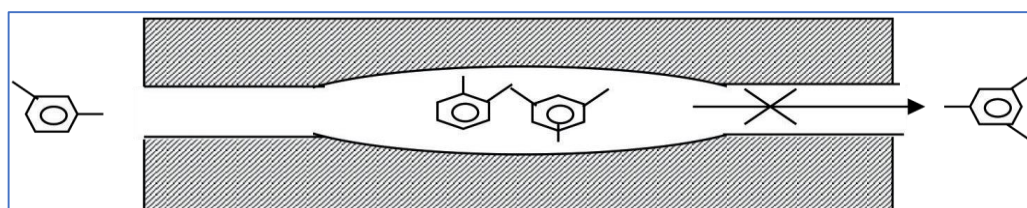


Figure IV- 4: Schématisation de la sélectivité géométrique des états de transition d'une réaction nécessitant un intermédiaire bimoléculaire sur une zéolithe de type MFI.

IV.3.6 Catalyseurs zéolithiques bifonctionnels et leurs applications.

La catalyse bifonctionnelle associe deux fonctions distinctes : une fonction acido-basique et une fonction rédox. Elle permet de réaliser, en un seul acte catalytique, une transformation nécessitant plusieurs étapes successives catalysées par des sites acides ou des sites rédox [51].

Un catalyseur zéolithique bifonctionnel possède une fonction acide et/ou basique apportée par la zéolithe et une fonction déshydrogénante due à la présence des éléments métalliques introduits par échange ionique. L'activité de ces catalyseurs est liée au degré d'intimité réalisé entre les deux fonctions [52].

IV.3.7 Classification des zéolithes.

On peut classer les zéolithes selon deux critères, par la taille des pores ou par leur origine :

IV.3.7.1 Par la taille des pores.

- **Zéolithes à petits pores**

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à huit tétraèdres (8MR) il a 8 atomes d'oxygènes et 8 atomes T, aluminium ou silicium avec des diamètres de pores d'environ 4 Å.

- **Zéolithes à moyens pores**

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à dix tétraèdres (10MR) sont constituées par des anneaux 10 atomes T, avec des diamètres de pores de l'ordre de 5 à 6 Å.

- **Zéolithes à larges pores**

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à douze tétraèdres (12MR) a 12 atomes d'oxygènes et 12 atomes T, avec des diamètres de pores d'environ 7 Å.

- **Zéolithes à extra larges pores**

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles de plus douze tétraèdres (12 MR) avec des ouvertures de pores de diamètre supérieur à 7 Å.

Le tableau IV.4 nous donne la classification de quelques zéolithes selon leurs dimensions des pores [30].

Tableau IV- 1: Classification de quelques zéolithes leurs dimensions des pores [31].

Zéolithe et structure des pores	La taille relative des pores	Cycles Tétraédriques	Diamètre des Pores (Å)
Chabazite	petits pores	8	3,8 x 3,8
Linde A	petits pores	8	4,0 x 4,0
Erionite	petits pores	8	3,6 x 5,2
ZSM-5	moyens pores	10	5,4 x 5,6
ZSM-22	Moyens pores	10	4,6 x 5,7
ZSM-48	Moyens pores	10	5,6 x 5,3
ZSM-23	Moyens pores	10	4,5 x 5,2

Zéolithe et structure des pores	La taille relative des pores	Cycles Tétrahédriques	Diamètre des Pores (Å)
ZSM-12,1-D	Larges pores	12	5,6 x 6,0
Linde L	Larges pores	12	7,1 x 7,1
Mordenite, 2-D	Larges pores	12 et 8	6,5 x 7,0 ; 2,6 x 5,7
Bêta,3-D	Larges pores	12	5,6 x 5,6 ; 6,6 x 6,7
Faujasite (X et Y)	Larges pores	12	7,4 x 7,4

IV.3.7.2 Par leur origine.

Les zéolithes peuvent être naturelles ou synthétiques. Plus de 150 types de zéolithes ont été synthétisées et 48 zéolithes naturelles sont connues.

- **Zéolithes naturelles.**

Les zéolithes naturelles (**Figure IV-7**) sont formées en plusieurs centaines ou milliers d'années, là où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec des eaux souterraines alcalines, ou dans les couches de dépôts organiques de bassins superficiels. Elles sont très rarement pures (plus ou moins contaminées par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes). Elles sont impropres à beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles.



Figure IV- 5: Zéolithe naturelle.

- **Zéolithes synthétiques.**

D'une manière générale les zéolithes sont préparées à partir de solutions de silicates de sodium et d'aluminates $[Al(OH)_4]$ - en présence d'un hydroxyde d'un métal alcalin ou d'une base organique (à pH élevé) [53].

Les zéolithes synthétiques (**Figure IV-8**) présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme. Ces paramètres sont extrêmement importants pour certaines applications telles

que les utilisations à des fins d'adsorption particulièrement en industrie gazière. Il est possible de créer des structures zéolithiques de nature inconnue et de maximiser l'efficacité opérationnelle attendue. L'activité de recherche dans la synthèse des zéolithes est importante et encouragée par la croissance du marché. Étant donné que les principales matières premières utilisées pour fabriquer les zéolithes sont la silice et l'alumine, qui comptent parmi les composants minéraux les plus abondants sur terre, le potentiel de production de zéolithes synthétiques est pratiquement illimité [54].



Figure IV- 6: Zéolithes synthétiques de type 3A (a), 4A (b), 5A (c) et Y (d).

IV.3.8 Nomenclature des zéolithes.

Lors de la synthèse des zéolithes pour la première fois, les chercheurs ont désigné les zéolithes avec les lettres A, X et Y afin de les distinguer. Ainsi, pour bien différencier entre les types d'une même zéolithe selon la dimension des pores, la société « Union Carbide Division Linde » a fait précéder la lettre par des chiffres (3A, 4A et 13X). Le chiffre correspond à la dimension moyenne des ouvertures de pores comme le cas (4\AA pour la 4A) où à la dimension de la cavité (13\AA pour la 13X).

Pour indiquer les structures des zéolithes, le comité de l'International Zeolithe Association (IZA) a défini un code composé de trois lettres majuscules. Le **Tableau IV-2** représente quelques codes structuraux de zéolithes [55].

Tableau IV-2: Origine de quelques codes structuraux de zéolithes [55].

Code structural	Abréviation	Nom complet	Type
BEA	BEA	Bêta	Synthétique
EMT	EMC-2 (Two)	Elf Mulhouse Chimie	Synthétique
EUO	EU- (One)	Edinburgh University	Synthétique
FAU	FAU	Faujasite	Naturel
IFR	ITQ-4 (Four)	Instituto of Technologia Quimica	Synthétique
LTA	Linde Type A	Zeolite A (Linde Division, Union Carbide)	Synthétique
MEL	ZSM-11 (Eleven)	Zeolite Socony Mobil	Synthétique
MFI	ZSM-5 (Five)	Zeolite Socony Mobil	Synthétique
MOR	MOR	Mordénite	Naturel
STF	SSZ-35 (Thirty-five)	Standard Oil Synthetic Zeolite - Thirty- Five	Synthétique
SOD	SOD	Sodalite	Synthétique

IV.9 Les applications industrielles des zéolithes.

Les propriétés des zéolithes sont étroitement liées à leur composition chimique de volume et de surface et à la géométrie de leur système poreux. Ces matériaux présentent des surfaces spécifiques importantes (certaines peuvent aller jusqu'à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), une géométrie de pores et une structuration bien définie ainsi que des propriétés de surface spécifiques (notamment l'acidité).

Ces caractéristiques conduisent les zéolithes à être efficaces dans de nombreuses applications. Elles sont ainsi largement employées comme échangeurs de cations, adsorbants et tamis moléculaires pour la séparation ou encore comme catalyseurs et supports de catalyseurs

IV.9.1 Adsorption

Les zéolithes naturelles et synthétiques sont couramment utilisées dans des traitements par adsorption en raison des propriétés tridimensionnelles de leurs pores [56,57].

La diversité de structure et de composition chimique permet la construction de matériaux avec des propriétés d'adsorption très sélectives vis-à-vis d'un composé précis, ce qui fait que le matériau pourra, utiliser par exemple pour l'extraction et le stockage ce composé. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » est souvent utilisée pour désigner les zéolithes.

Elles permettent de séparer des particules de taille et de nature différentes. Les faujasites sont utilisées dans la séparation d'hydrocarbures provenant du traitement du Pétrole, aussi Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans la déshydratation et la purification de gaz et de liquides. Enfin, les zéolithes sont également utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie du dioxyde de carbone (CO_2) libéré lors de la production du ciment [58].

IV.9.2 Séparation.

Les zéolithes sont également largement utilisées en pétrochimie pour séparer les fractions pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant des n- et iso-paraffines par la zéolithe A (LTA).

Ils sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles :

- La séparation d'hydrocarbures paraffiniques, dans un mélange.
- Déshydrations des gaz et des liquides.
- Purification des gaz et élimination du sulfure d'hydrogéné (H_2S) et du dioxyde de carbone (CO_2) ...etc. par la Na-X.
- La séparation d'un mélange de para et méta- xylène sur une zéolithe H-ZSM-5.
- La séparation de l'azote(N) et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX

Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes de zéolithe fait l'objet d'une attention croissant, une membrane est une couche mince qui permet le passage sélectif d'un ou plusieurs composants d'un mélange gazeux ou liquide [59,60].

IV.9.3 Catalyse.

Les propriétés qui ont fait le succès des zéolithes dans le raffinage et la pétrochimie, son acidité et la porosité adaptables à la réaction sélective désirée, en font aussi des catalyseurs de choix en chimie fine,

La plupart des réactions d'hydrocarbures et nombreuses transformations de composés fonctionnels ne sont catalysées que par des sites protoniques. En catalyse acide, l'activité des sites

protons dépend de leur emplacement (accessibilité) et de leur force, plus le site est fort plus il est actif.

Depuis les années 1960, le domaine de la synthèse de produits organiques catalysés par de zéolithes ne cesse de croître, Ainsi l'industrie pétrolière utilise largement ces propriétés pour la valorisation des fractions pétrolière lors de son raffinage. La fraction d'essence peut être augmentée par craquage d'hydrocarbures et l'indice d'octane peut croître par formation de produits branchés (alkylation, craquage, hydrocraquage, isomérisation,), il est également possible de convertir le méthanol en essence et en oléfines (alcènes) par des réactions catalysées par les zéolithes, En catalyse redox, nous citons : l'oxydation du phénol en hydroquinone, l'oxydation catalytique des COV et de décontamination des gaz d'échappement diesel par élimination des NOx [61,62].

IV.9.3 Échange ionique.

Le principe application industrielle des zéolithes est l'échange ionique. Les quantités utilisées sont bien supérieurs à celles utilisées dans les applications d'adsorption et catalyse.

La capacité d'échange d'ions des zéolithes est due à la présence d'espèces divalentes ou trivalentes dans la charpente métallique qui remplacent partiellement les atomes de silicium

L'aluminium est l'élément le plus utilisé. Leur présence induit des charges négatives au sein de la charpente minérale, neutralisées par des cations de compensation labiles occlus au sein de la zéolithe.

La grande capacité d'échange d'ions des zéolithes un matériau privilégié pour remplacer les phosphates dans les formulations de détergents, ces derniers étant associés à des problèmes d'eutrophisation. Ainsi, la zéolithe NaA (LTA) représente jusqu'à 35% massique des lessives en poudre, Cette zéolithe capte principalement les cations Ca^{2+} en solution ; empêchant la formation de calcaire dans les appareils ménagers.

L'échange ionique représente également une est l'utilisation des matériaux zéolithiques en tant qu'adouçissant des eaux. Par exemple, la zéolithe A (ou LTA) est utilisée pour extraire des eaux usées de lessives, les ions calcium et magnésium. Les propriétés d'échangeurs ioniques sont aussi utilisées dans les centrales nucléaires pour éliminer certains déchets comme le césium et le strontium, ou dans le traitement des eaux usées (NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+}), En effet, plus la zéolithe est riche en aluminium et plus sa capacité d'échange ionique est élevée. Le nombre et la taille des ions échangés ont une grande influence sur la forme et le diamètre des pores de la zéolithe. Ceci a pour conséquences la modification d'autres propriétés telles que celles relatives à l'adsorption et à la catalyse, Dans le domaine de l'agriculture, les Zéolithes peuvent être utilisées

afin de libérer au cours du temps des agents fertilisants dans le sol. Un optimum est observé lorsqu'une combinaison de fertilisants naturels et de zéolithes est utilisée [63].

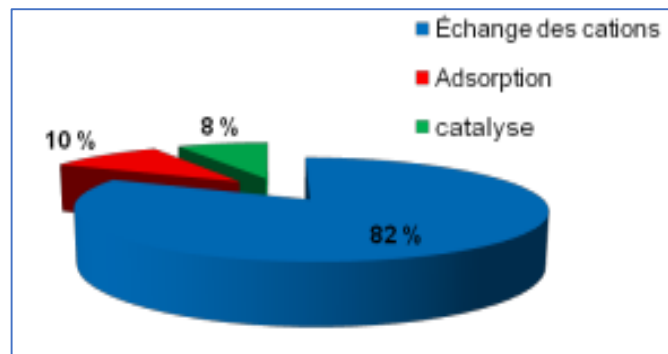


Figure IV- 7: Estimation de la consommation annuelle des zéolithes dans leurs principales applications.

IV.9.4 Usage des zéolithes dans l'industrie pétrolière.

Grace à ces propriétés l'utilisation de zéolithes couvèrent plusieurs domaines dans le traitement de gaz et de pétrole on sites quelque applications :

IV.9.4.1 Dans les procédés des usines de liquéfaction du gaz naturel et de séparation de GPL

Avant sa livraison, le gaz naturel est impérativement traité pour éliminer ces produits indésirables. A présent, deux modes de déshydratation ont été efficacement retenus à l'échelle industrielle : la déshydratation par les glycols (absorption) et la déshydratation sur tamis moléculaires solides (adsorption).

Généralement, les glycols ne permettent pas de réduire la teneur en eau du gaz aussi bas que les sècheurs solides, mais lorsque l'on peut mettre en œuvre cette méthode de déshydratation, les coûts d'installation et de fonctionnement sont généralement sensiblement inférieurs à ceux des tamis pour le même volume de gaz traité.

IV.9.4.2 Au niveau des raffineries.

L'utilisation des zéolithes au niveau de nos raffineries occupe un rôle très important vu la diversité de leurs domaines d'application.

Les utilisations des zéolithes au niveau des raffineries sont les suivants [64] :

- **Hydrotraitement de Naphta –NHT.**

- Élimination du soufre des flux d'hydrocarbures liquides.
- Élimination du mercure des flux gazeux et liquides d'hydrocarbures

- **Reforming Catalytique–CCR.**

- Adsorption de chlore dans le gaz riche en H₂.
- Adsorption de chlore dans le Naphta.

- **Reforming Catalytique – SR.**

- Séchage du système d'hydrogène pour déshydrater le système lors de l'opération de démarrage.
- Enlever le chlorure d'hydrogène au corps comportant de H₂.

- **Isomérisation – ISOM.**

- Séchage et élimination de H₂S, CO₂ et mercaptans légers de divers flux d'hydrocarbures, H₂ & Naphta.
- Élimination de HCl ; tel que celui provenant du naphta catalytique de moyenne à haute pression utilisé dans la production d'essence ou d'aromatiques.
- Séchage de naphta : Adsorption H₂O, CO₂, traces de soude caustique, les traces d'amine, les inhibiteurs de corrosion, les métaux lourds et les acides.

- **Craquage Catalytique-RFCC**

- L'hydrocraquage dont l'objectif est d'obtenir des distillats moyens (kérosène + gasoil) fonctionne sous pression élevée d'hydrogène avec un catalyseur bifonctionnel. Ceci permet d'obtenir des molécules de rapport H/C élevé satisfaisant les caractéristiques de combustion demandées [65].
- Le craquage catalytique encore appelé FCC (Fluid Catalytic Cracking), qui vise à obtenir des produits légers (C₃-C₄ et essence) de rapport H/C faible, utilise comme catalyseur une zéolithe acide du type FAU.

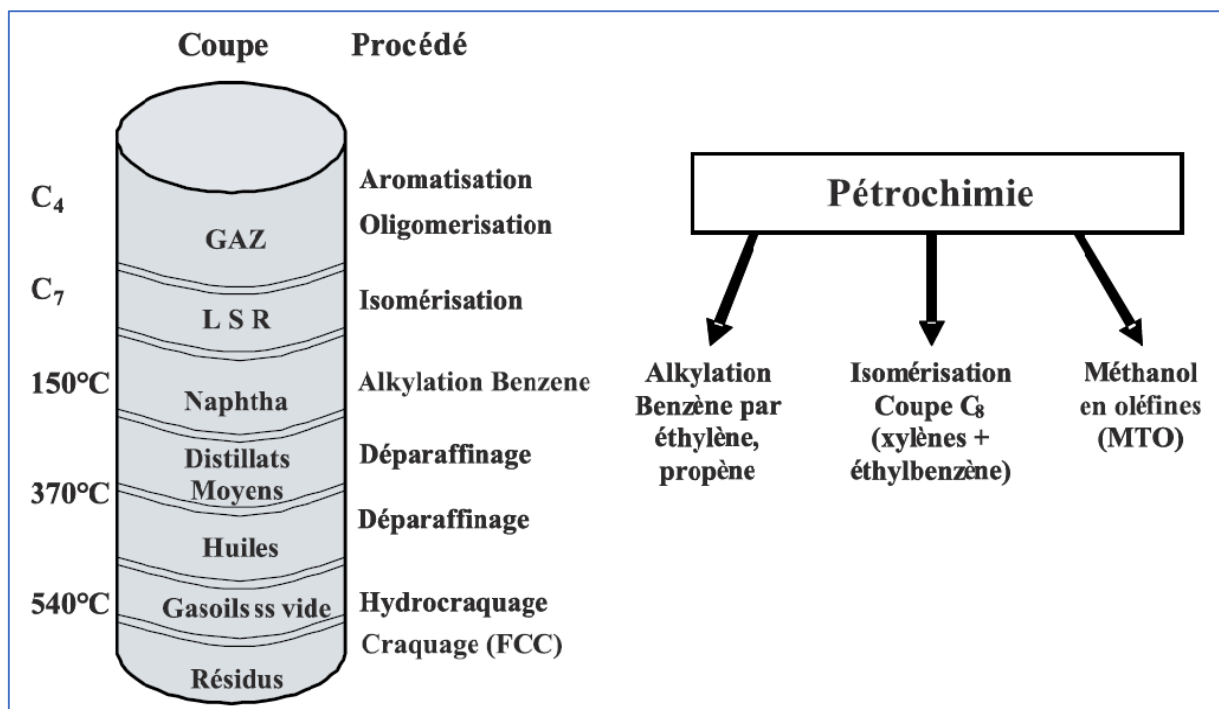


Figure IV- 8: procédé de raffinage et de la pétrochimie utilisant des catalyseurs zéolithiques [66].

Conclusion

Les zéolithes sont les catalyseurs les plus utilisés dans les transformations d'hydrocarbures du raffinage du pétrole et de la pétrochimie. Dans ces domaines, elles jouent un rôle essentiel pour la protection de l'environnement permettant la production propre, économe en atomes et en énergie de carburants et combustibles de qualité et des principaux produits de base pour la chimie.

Les principales raisons de ce développement exceptionnel des catalyseurs zéolithiques ont été soulignées. Sans être exhaustifs, rappelons :

- la sélectivité supplémentaire que leur donnent la taille et la forme de leurs cages, canaux et ouvertures de pores (sélectivité de forme) ;
- la grande diversité des zéolithes déjà synthétisées et la possibilité de modifier aisément leur morphologie, leur composition, leur porosité, etc. et de leur associer dans la localisation souhaitée et sous la forme voulue des espèces actives ;
- leur grande adaptabilité à la réaction sélective désirée par une approche scientifique s'appuyant sur des concepts simples.

N'oublions pas pour terminer les avantages évidents que présente le remplacement des solutions acides encore très utilisées industriellement par des solides acides tels que les zéolithes : mise en œuvre en continu très facile, régénération possible du catalyseur, diminution des rejets polluants, suppression des problèmes de corrosion, etc. Toutefois, la taille des pores des zéolithes limite leur utilisation à la transformation et/ou la production catalytique de molécules peu encombrées, les rendant peu performantes pour la synthèse de molécules très encombrées (chimie fine) ou pour leur élimination des effluents aqueux ou gazeux. Mais cette limitation devrait peu à peu se lever avec le développement que connaissent actuellement les zéolithes nanocristallines et les tamis moléculaires mésoporeux.

Chapitre V

Partie pratique

Chapitre V : Partie pratique

Introduction

Notre travail consiste à traité des charges du gaz, du condensat et de pétrole brut par différents types de zéolithes (3A, 4A et 5A) et voir leurs efficacités d'adsorption des espèces mercuriques, ensuite les comparés avec un adsorbant connu dans le marché appelé PURASPEC de la compagnie Johnson Matthey, il est nécessaire de procéder à une caractérisation complète et précise. L'objectif principal est de voir la performance des zéolithes comme adsorbant du mercure à l'échelle du laboratoire.

Les analyses de la caractérisation des différents types de zéolithes, et l'analyse de la teneur du mercure dans les échantillons du gaz et de condensat sont effectués au niveau de la Division Laboratoires (D-LAB ex CRD).

V.1 Techniques utilisées pour la caractérisation.

Les techniques d'analyses utilisées dans le présent travail pour la caractérisation de nos matériaux zéolithiques et l'échantillon référence PURASPEC sont : la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence X (FX), la microscopie électronique à balayage (MEB-EDS), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et enfin l'analyse thermogravimétrie et calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC).

V.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).

La technique de diffraction des rayons X a pour but de déterminer l'état de cristallisation des matériaux ainsi que leur composition minéralogique.

- **Préparation de l'échantillon**

Tout d'abord, on commence par nettoyer le broyeur ainsi que le porte échantillon avec de l'alcool pour éviter toute contamination. On met une petite quantité de zéolithe dans le broyeur afin d'obtenir une poudre fine.

Ensuite, sous l'effet de la pression on obtient une pastille homogène et translucide que l'on pourra analyser. À l'aide d'un moule à pastiller et d'une presse.



Figure V-1 : Etapes de préparation des échantillons.

- **Principe d'analyse**

On a utilisé le diffractomètre PANalytical : EMPYREAN (Figure V-1).

Son tube à rayons X est muni d'une cathode en cuivre. L'échantillon solide finement broyé est monté sur un porte échantillon adéquat, puis soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes. En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin, celle-ci est gérée par : La loi de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ [67].



Figure V-2 : Diffractomètre de rayon X.

V.1.2 Fluorescence X (FX).

L'analyse de fluorescence X a pour but de déterminer la composition chimique de l'échantillon.

Après la DRX nos échantillons sont successivement passé à la spectrométrie de fluorescence X.

- **Principe d'analyse**

Afin de quantifier la concentration de chaque élément présent dans notre zéolithe une analyse par spectrométrie à fluorescence X a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Bruker-Axs, de type S8 TIGER (**Figure V-2**) piloté par un micro-ordinateur qui dispose d'un logiciel Spectra plus pour l'exploitation des résultats.

L'irradiation de notre échantillon par des rayons X primaires rend cet échantillon excité. Cependant, l'analyse de l'énergie et l'intensité des rayonnements secondaires émis par l'échantillon renseignent sur la nature et la concentration massique des éléments contenus dans cet échantillon [68].



Figure V-3 : Spectrophotomètre FX.

V.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS).

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a pour but de déterminer la morphologie et l'état de surface.

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) permet une analyse élémentaire et chimique de l'échantillon à l'intérieur d'un microscope électronique à balayage.

- **Préparation de l'échantillon**

A l'aide d'une pince on fixe l'échantillon de zéolithe sur un adhésif posé sur un porte échantillon. Par la suite, nous avons introduit nos échantillons dans la chambre du MEB. Tel que le montre la **Figure V-4**.

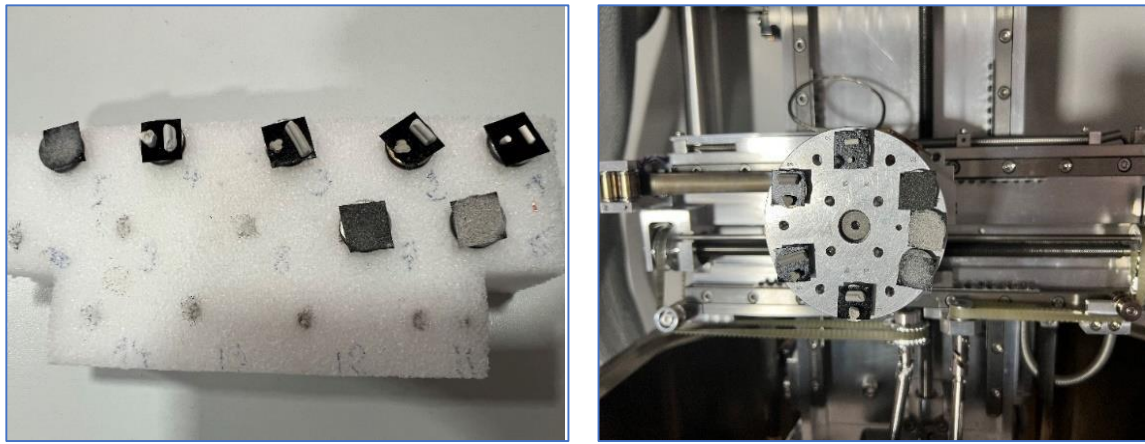


Figure V-4 : Préparation des échantillons.

- **Principe d'analyse**

Pour la microscopie électronique à balayage, nous avons utilisé un MEB de la marque FEI Quanta 650 FEG (**Figure V-5**). C'est un instrument entièrement numérique capable de produire des images à haute résolution de la surface de l'échantillon en utilisant un faisceau d'électrons. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Il peut également servir pour identifier des éléments présents dans l'échantillon grâce à leur propriété d'émission de RX au contact des électrons. On parle alors de microanalyse dispersive d'énergie (EDS), dans laquelle l'émission X est traitée électroniquement [69].



Figure V-5 : Microscope électronique à balayage.

V.1.4 Spectroscopie infrarouge (FTIR).

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus simples et les plus rapides pour obtenir des informations sur la structure moléculaire.

- **Préparation de l'échantillon**

L'échantillon de zéolithe est additionné et broyé avec du bromure de potassium (KBr) jusqu'à obtention d'une poudre fine et homogène. Il est ensuite pressé sous forme d'une pastille à l'aide d'une presse.

- **Principe d'analyse**

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre de la marque PerkinElmer de type Spectrum Two (**Figure V-6**). Lors de l'irradiation de l'échantillon avec un faisceau infrarouge, on constate qu'il transmet un faisceau dont l'intensité est généralement plus faible que l'intensité du faisceau incident. Cette diminution d'intensité traduit le fait que l'échantillon absorbe certaines fréquences infrarouges caractéristiques de sa composition moléculaire [70].

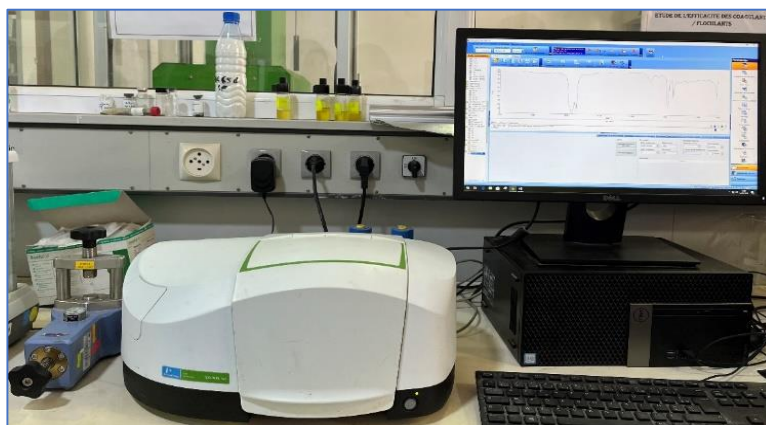


Figure V-6 : Spectrophotomètre infrarouge.

V.1.5 Analyse thermogravimétrie et calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC)

La thermogravimétrie permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température. Mais aussi la calorimétrie différentielle à balayage DSC, permet l'étude de la différence de flux d'énergie entre l'échantillon et la référence.

- **Préparation de l'échantillon**

On pèse 14 mg de poudre d'échantillon de zéolithe, en suite on le met dans l'appareil ('ATG-DSC) (Figure IV.7). On programme l'appareil à la température de 650°C avec un palier de 5°C/min et un débit du gaz d'azote de 20ml/min pour une durée d'expérience de 2h.

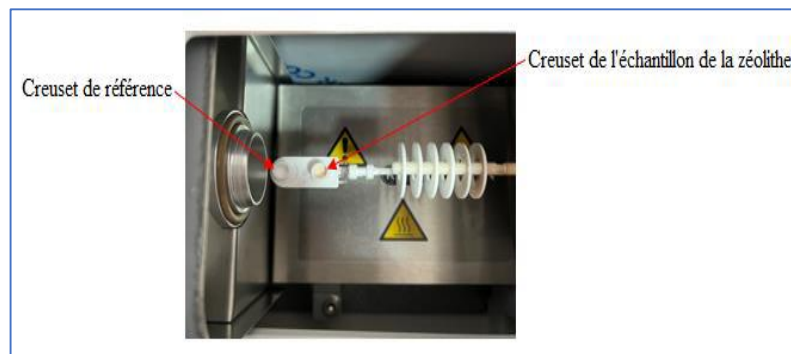


Figure V-7 : Présentation de la microbalance et de la zone port échantillon.

- **Principe d'analyse**

Dans un milieu inerte (en utilise l'azote), l'appareil va contrôler les pertes de poids de l'échantillon en fonction de la température et le temps grâce à une microbalance.



Figure V- 8 : Appareil ATG-DSC.

V.1.6 Mesure de la teneur en mercure.

Pour réaliser le dosage du mercure dans les échantillons du Gaz, de condensat et de pétrole. On utilise un analyseur de la marque PE 1000 de fabricant Japonais **Nippon Instruments Corporation (NIC)**.

- **Principe de fonctionnement de l'équipement :**

Le PE 1000 est un système d'analyse automatique du mercure qui mesure facilement et rapidement la quantité de mercure contenue dans l'huile de pétrole et le gaz naturel requis avec des degrés élevés de sensibilité et de précision. Le système est composé d'une unité de mesure du mercure, d'un passeur d'échantillons automatique et d'un ordinateur.

Une fois qu'un échantillon a été placé dans le passeur d'échantillons va être injecté dans une cellule chauffante avec une seringue où les composants à bas point d'ébullition sont volatilisés et éliminés, et les composés de mercure restants sont chauffés jusqu'à gazéification. Les composés

du mercure sont ensuite décomposés dans la cellule catalytique pour éliminer toute matière organique et atomiser le mercure. Le mercure atomisé est collecté sous forme d'amalgame d'or et toutes les substances interférentes sont éliminées grâce au contrôle de la température dans la cellule de collecte de mercure. Le gaz vecteur (Argon) va transporter la quantité du mercure récolté vers l'unité de mesure par spectrométrie de fluorescence atomique ou va être mesuré à une longueur d'onde de 253,7 nm.

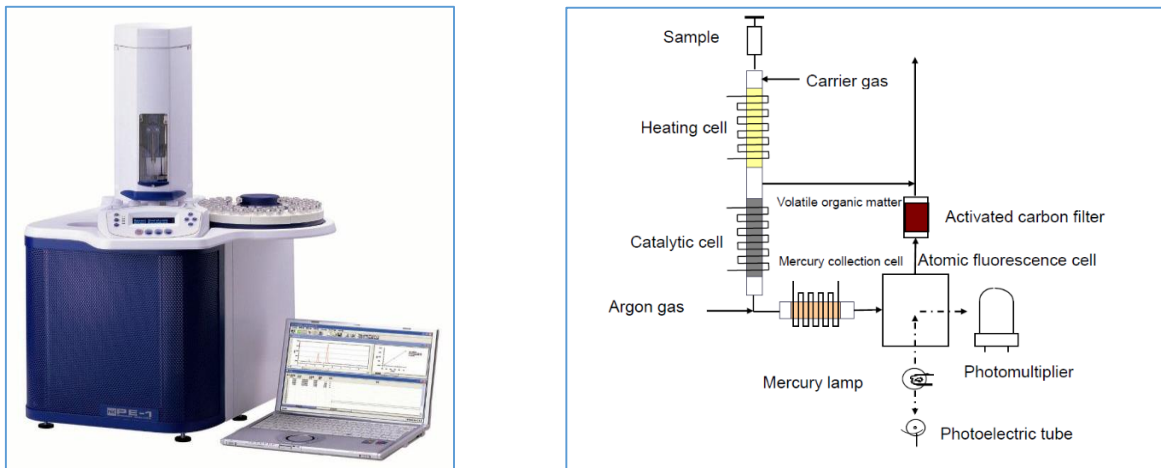


Figure V-9 : appaillage de mesure du mercure PE 1000.

Concernant la mesure du mercure dans le Gaz, on procède à une captation du mercure par un tube de collecte en Or. Et puis, à l'aide d'un le four de chauffage du tube de collecte, le mercure va être introduit dans l'unité de mesure par le Gaz vecteur.

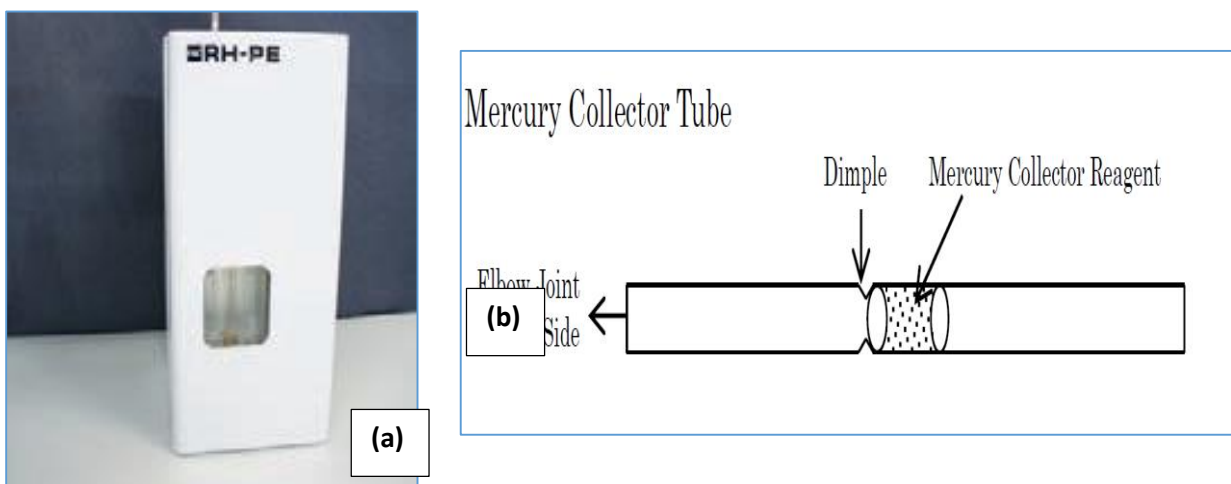


Figure V-10 : (a) four de chauffage du tube de collecte, (b) tube de collecte en Or.

V.1.7 Mesure de la teneur dans le Gaz naturel.

Pour voir la performance des adsorbants zéolithiques, on pèse 10 g d'échantillon pour préparer des cartouches d'adsorbant comme le montre la figure suivante.



Figure V-11 : les cartouches d'adsorbant.

Après, on prépare un dispositif constitué de :

- Un sac de Gaz naturel
- Cartouche d'adsorbant
- Collecteur du mercure
- Pompe équipée par un débitmètre
- Compteur à gaz

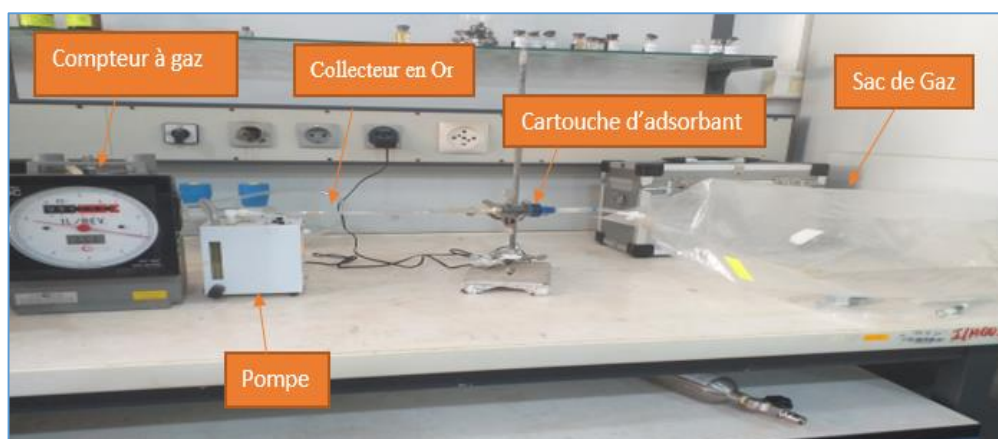


Figure V-12 : dispositif pour d'échantillonnage du mercure.

A l'aide d'une pompe, le gaz chargé du mercure passe par la cartouche d'adsorbant, et puis par le collecteur du mercure qui sera analysé par l'analyseur du mercure PE 1000.

La quantité du gaz traité est quantifiée par un compteur du gaz situé à la fin de dispositif.

V.1.8 Mesure de la teneur dans le condensat et le pétrole brut.

Pour voir l'efficacité des adsorbants dans les liquides (condensat et pétrole brut), on a pesé 1 gr d'adsorbant dans un flacon et on ajoute 100 ml de liquide (condensat ou pétrole brut). On le fait agité sur une plaque d'agitation.

On prélève des échantillons chaque période de 30 min, de 1h, de 4h et 24h.



Figure V-13 : Agitation des liquides de condensat et de pétrole en présence des adsorbants.

Chapitre VI

Résultats et discussions

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1 Caractérisation des espèces adsorbantes.

VI.1.1 Caractérisation minéralogique.

VI.1.1.1 Analyse par Diffraction des rayons X.

Les Figures suivantes représentent les diffractogrammes de la zéolithe 3A, 4A et 5A révélant la présence de la structure de zéolithe de type LTA.

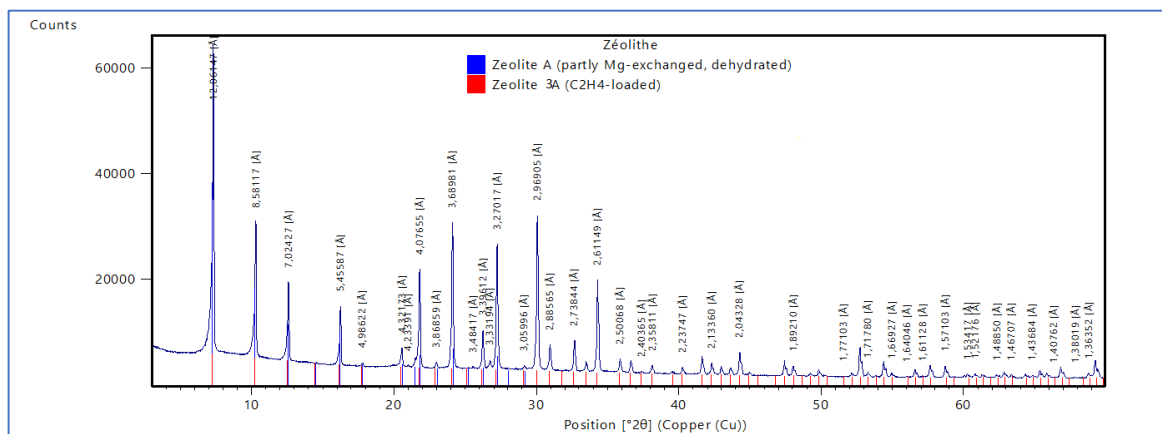


Figure VI- 1: Diffractogramme de la zéolithe 3A.

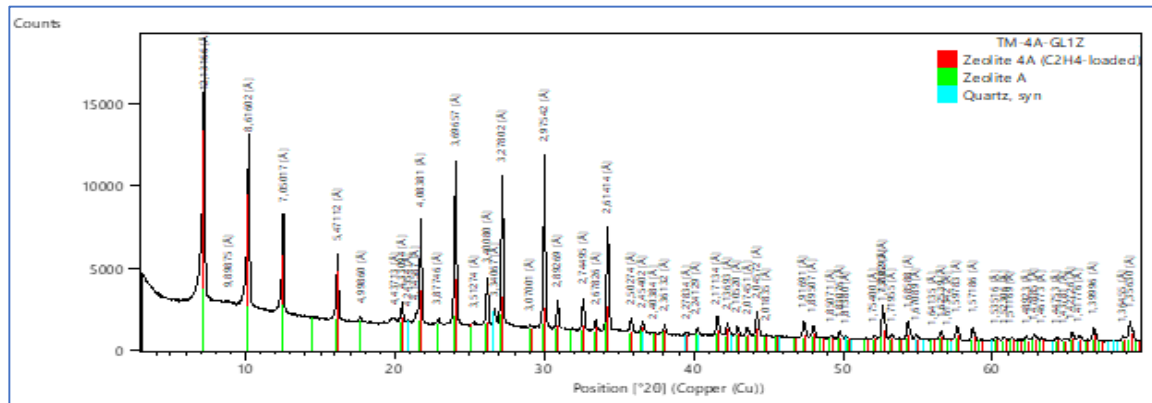


Figure VI- 2: Diffractogramme de la zéolithe (4A) [71].

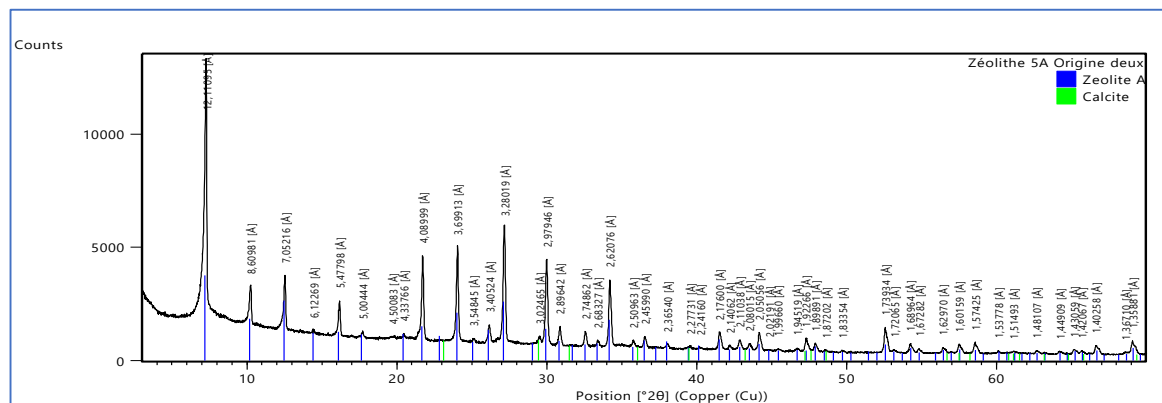


Figure VI- 3: Diffractogramme de l'échantillon Zéolithe (5A) [71].

L'analyse minéralogique par diffractométrie des rayons-X de la zéolithes 3A, 4A et 5A a révélé la présence la Zéolithe A ($\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$) dans les trois échantillons avec la présence de la Calcite (CaCO_3) dans la zéolithe 5A et la présence de quartz dans la zéolithe 4A.

La figure VI- 4 représente le diffractogramme de l'échantillon PURASPEC qui a révélé la présence de :

- Covellite CuS
- Gibbsite $\text{H}_3\text{Al}_1\text{O}_3$
- Bassanite $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})$
- Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- Palygorskite $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

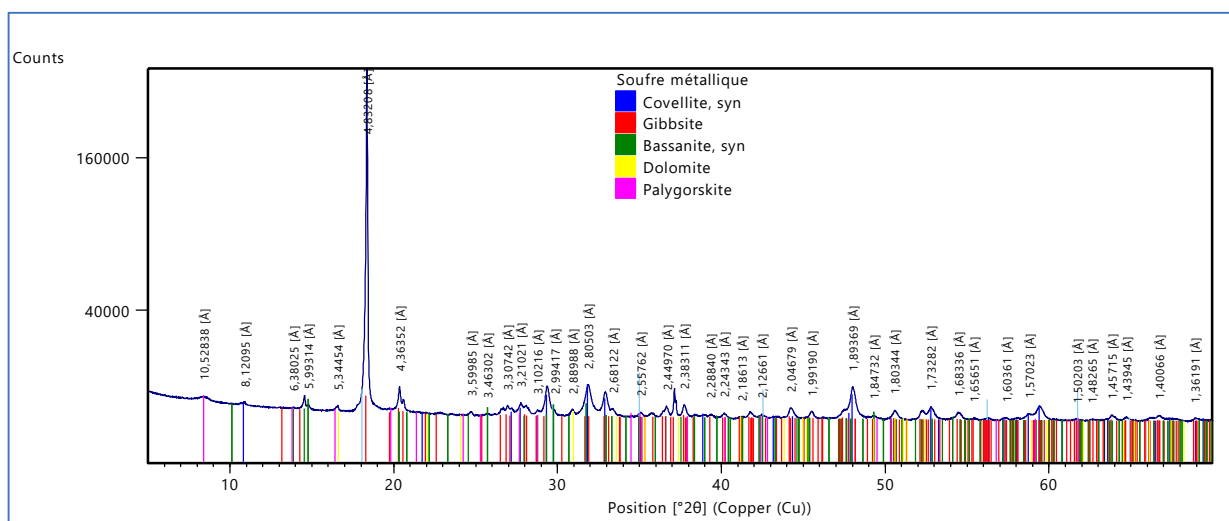


Figure VI- 4 : Diffractogramme de l'échantillon PURASPEC.

- Le diffractogramme de l'échantillon PURASPEC a révélé la présence des composés soufrés dans la Covellite (CuS) et la Bassanite ($\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})$) avec le magnésium dans la Palygorskite $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et la Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

VI.1.1.2 Détermination de la composition chimique par fluorescence X.

Les résultats obtenus par FX de nos échantillons de zéolithes 3A, 4A et 5A avec l'échantillon de PURASPEC sont illustrés dans le **Tableau** suivant :

Tableau VI- 1:La composition chimique de la zéolithe 3A, 4A, 5A et PURASPEC.

Oxydes	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	Cl	PAF
Zéolithe 3A	13.44	1.71	23.56	41.98	0.07	0.19	0.12	0.46	0.08	0.91	0.04	0.05	19.30
Zéolithe 4A	17	0,26	30,51	38,86	0,08	0,04	0,03	0,03	0,33	0,52	0,02	0,01	11,56
Zéolithe 5A	3.67	4.66	22.48	43.52	<0.001	<0.001	<0.001	11.68	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	14.07
PURASPEC	<0.001	0.78	44.38	3.76	0.08	15.49	0.05	2.01	0.10	0.88	17.93	0.02	28.59

L’analyse FX des échantillons zéolithes 3A, 4A et 5A en montrés la domination des éléments essentiels de la zéolithe (Si, Al et Na) avec un rapport de Si/Al égale 1.78, 1.27 et 1.93 consécutifs. Et la présence d’autres éléments chimiques tel que (Mg, P, K, Ca, Ti et Fe) a des pourcentages massiques négligeables qui confirment de la symétrie avec la zéolithe de type A.

L’analyse de la PURACPEC a montré la dominance des oxydes de (Al, S et de Cu) avec une présence modérée des oxydes de (Mg, Si, Ca, Ti et de Fe) ce qui correspondent à la sulfure de cuivre sur l’alumine.

VI.1.1.3 Microscope électronique à balayage (MEB-EDS).

VI.1.1.3.1 Microscope électronique à balayage (MEB-EDS) pour la zéolithe 3A.

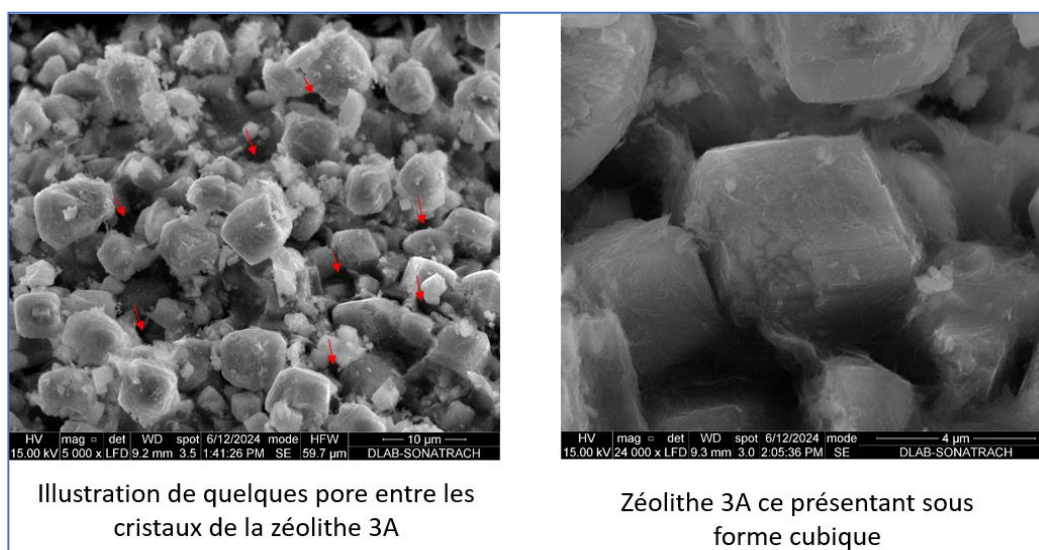


Figure VI- 5 : Micrographie MEB de la zéolithe 3A.

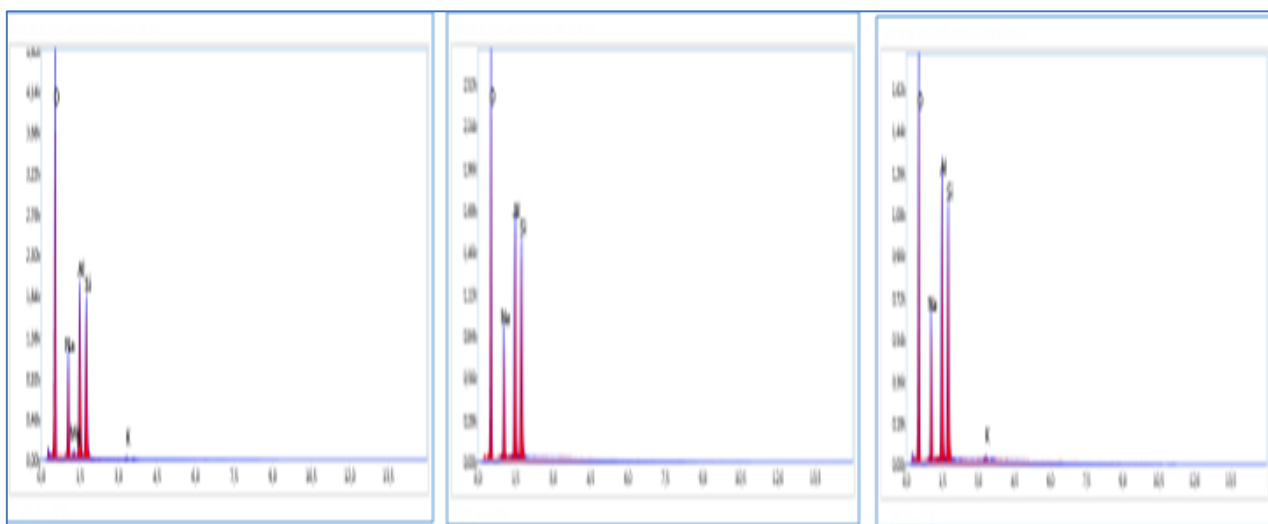


Figure VI- 6 : graphes d’analyse EDS de la zéolithe 3A

Tableau VI-2: composition élémentaire de la zéolithe 3A

Eléments	% massique			
	Point 1	Point 2	Point 3	Moyenne
C	7.55	9,17	8.15	8.29
O	40.10	45.22	46.7	44.00
Na	12.63	13.66	9.58	11.95
Mg	1.02	0.88	0.95	0.95
Al	18.52	17,67	17.11	17.76
Si	13.42	15.45	16.33	15.06

VI.1.1.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB-EDS) pour la zéolithe 4A.

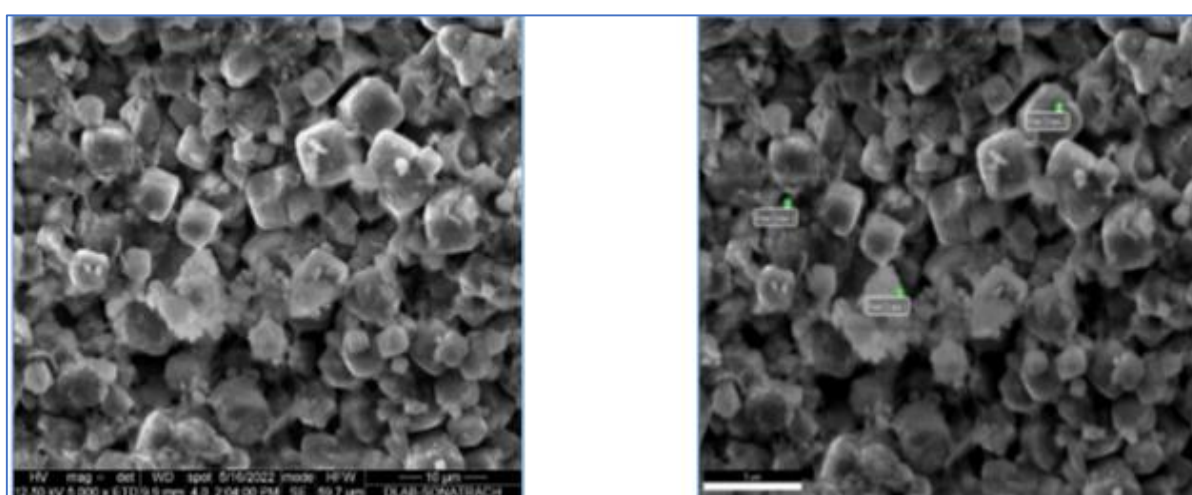


Figure VI- 7: Micrographie MEB de la zéolithe 4A [71].

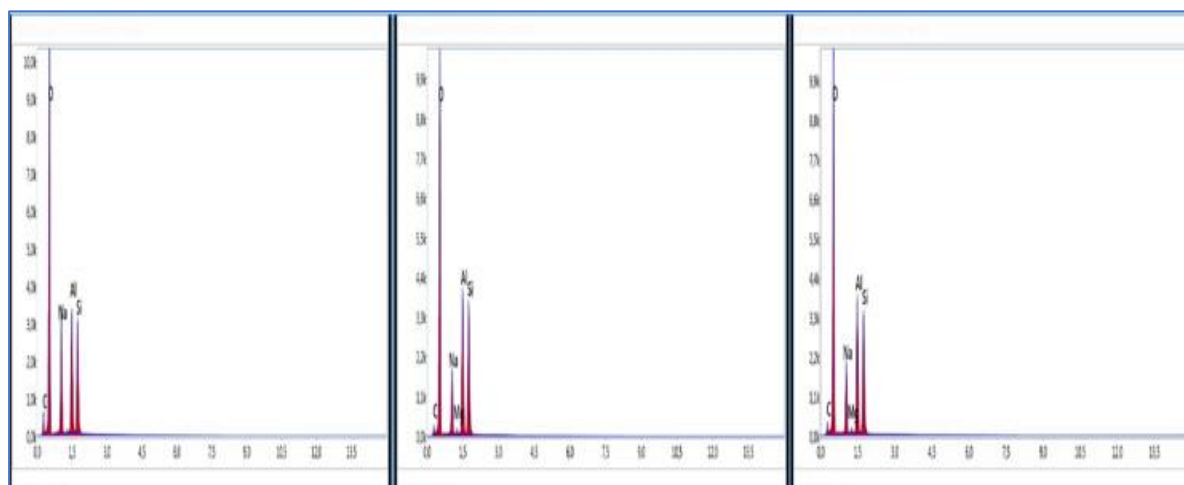


figure VI- 8 : graphes d’analyse EDS de la zéolithe 4A [71].

Tableau : composition élémentaire de la zéolithe 4A

Eléments	% massique			
	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Moyenne
C	5,08	9,17	5,93	6.72
O	50,08	47,53	50,48	49.36
Na	9,51	14,76	10,52	11.6
Mg	0,65	-	0,68	0.665
Al	17,08	17,67	16,18	16.97
Si	17,59	13,21	16,22	15.67

VI.1.1.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS) pour la zéolithe 5A.

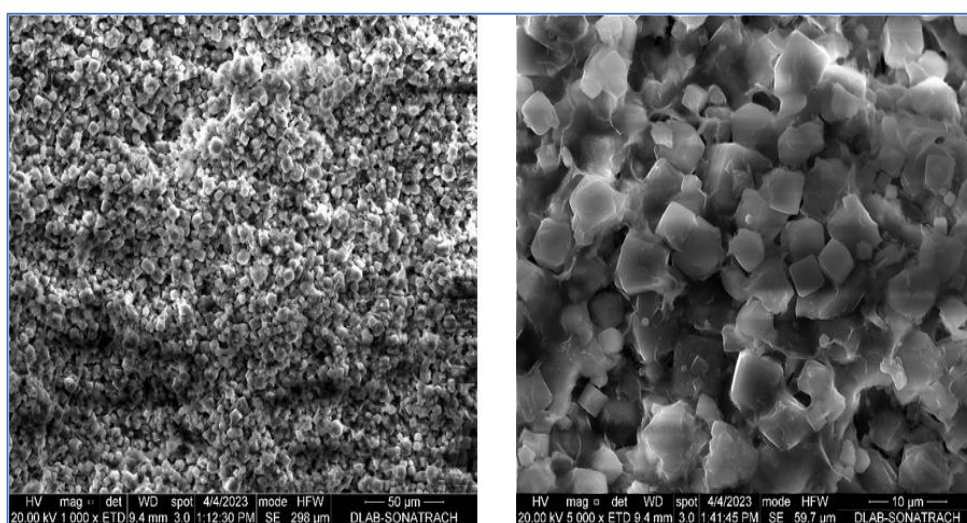


Figure VI- 9 : Micrographie MEB de la zéolithe 5A [71].

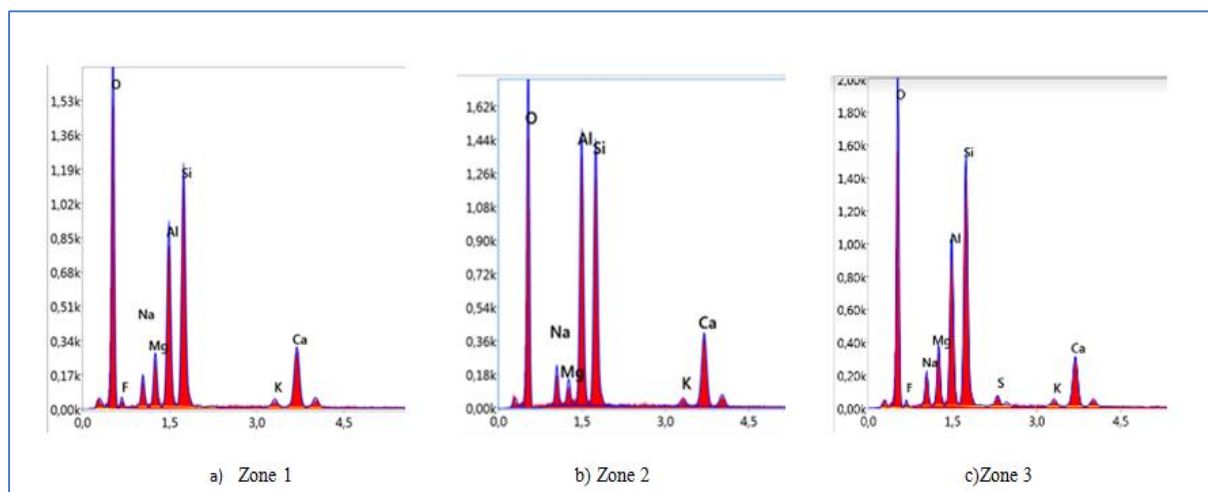


Figure VI- 10: graphes d’analyse EDS de la zéolithe 5A

Tableau : composition élémentaire de la zéolithe 5A

Elément	Pourcentage massique (%)			
	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Moyenne
O	52,4	50,3	50,29	50,997
Si	16,16	17,21	18,04	17,137
Al	12,12	16,39	11,98	13,497
Ca	7,88	9,21	7,04	8,043
Na	3,68	4,25	4,11	4,013
Mg	4,02	1,81	4,72	3,517

VI.1.1.3.4 Microscope électronique à balayage (MEB) pour le PURASPEC

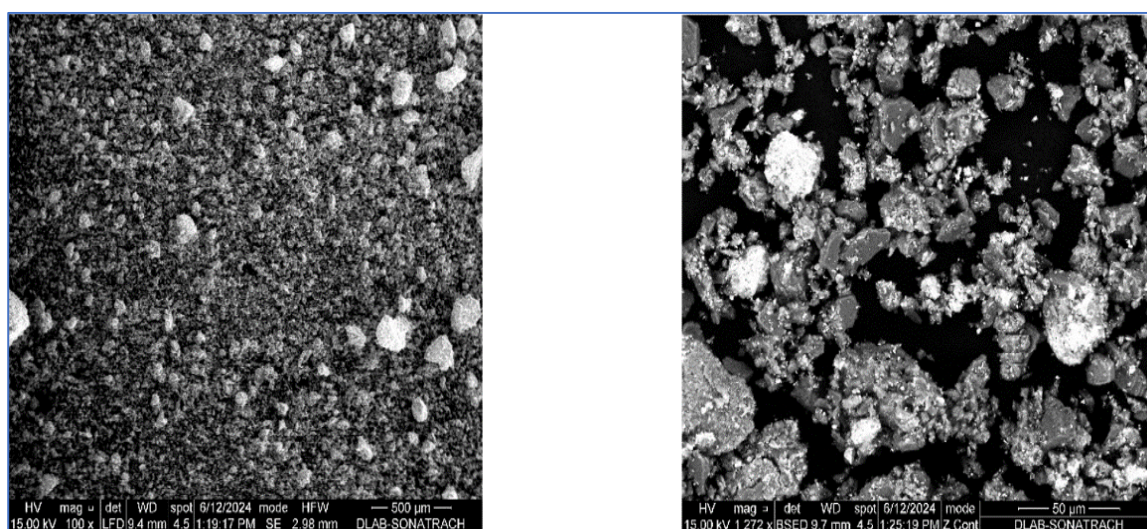


Figure VI- 11: Micrographie MEB de PURASPEC.

Les éléments chimiques principaux composant de la charpente des zéolithes (Al, Si, Na et Mg) sont confirmés par l'analyse EDS.

Les photos prises par le MEB montrent les pores caractéristiques des zéolithes, comme elles montrent aussi la présence de cuivre dans la PURASPEC qui est caractérisé par la brillance des grains.

VI.1.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR).

Les **Figures** suivantes montrent les spectres d'absorption infrarouge de la zéolite 3A, 4A, 5A et PURASPEC. L'analyse par spectroscopie IRTF nous a permis de détecter les différentes fonctions existantes sur la surface de l'échantillon.

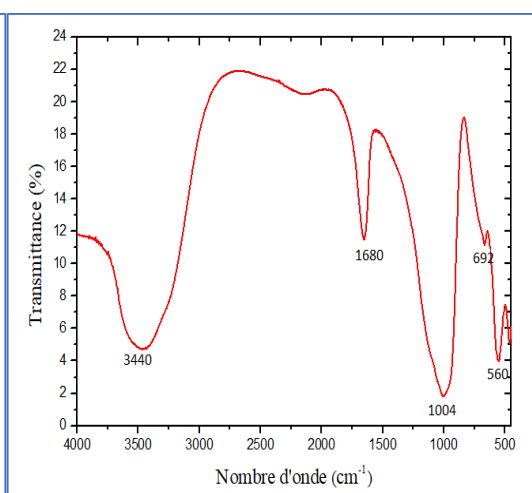
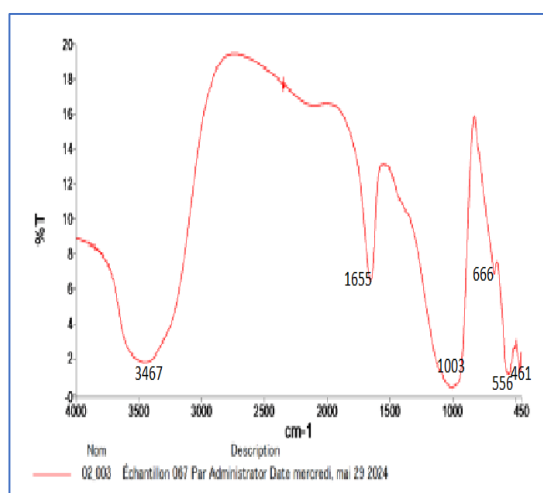


Figure VI- 12 : Spectre infrarouge de la zéolithe 3A.

Figure VI- 13: Spectre infrarouge de la zéolithe 4A[71]

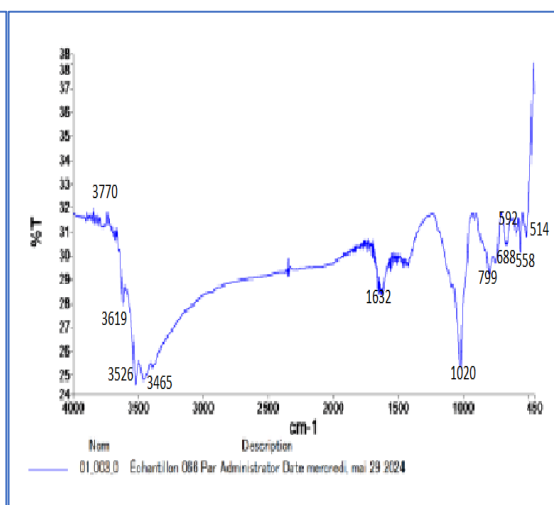
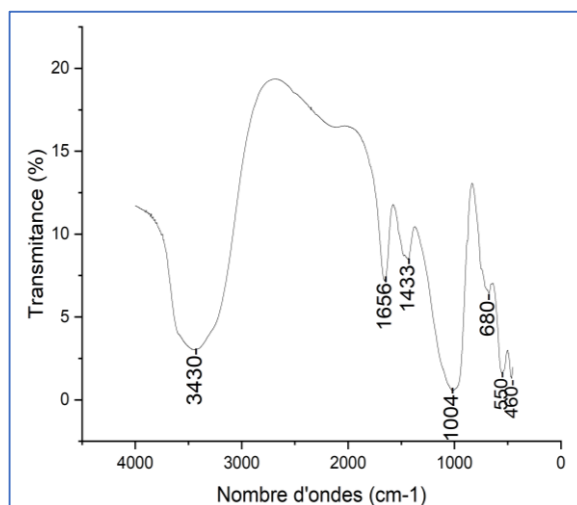


Figure VI- 14: Spectre infrarouge de la zéolithe 5A[71]

Figure VI- 15: Spectre infrarouge de PURASPEC.

Dans les spectres IRTF des zéolithes 3A, 4A et 5A on observe des bandes communes comme une large bande entre 3467 à 3430 cm^{-1} . Elle est caractéristique de la liaison hydrogène O-H lié aux ions oxygène de la structure de la zéolithe de type A. Une bande intense à 1655 cm^{-1} , qui est caractéristique du mode de flexion dans la molécule d'eau zéolitique, est également observée. L'intensité de cette bande indique le niveau d'hydratation de la zéolithe. La présence de matériau zéolithique a été confirmée par la bande de forte intensité à 1004 cm^{-1} caractéristique de l'étirement asymétrique le Si-O-Al. Les bandes autour de 680 et 460 cm^{-1} indiquent la cristallisation de la zéolithe A. En effet, la bande à 680 cm^{-1} représente des étirements symétriques typiques des vibrations internes primaires T-O, où T peut être du silicium (Si) ou de l'aluminium (Al).

Le spectre de PURASPEC est caractérisé par des bande intense au tour 558 et 514 cm^{-1} de l'oxyde de cuivre.

VI.1.3 Analyse thermogravimétrie et calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC).

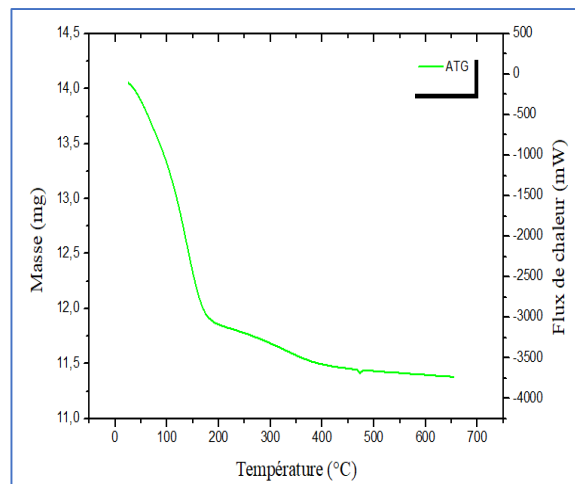
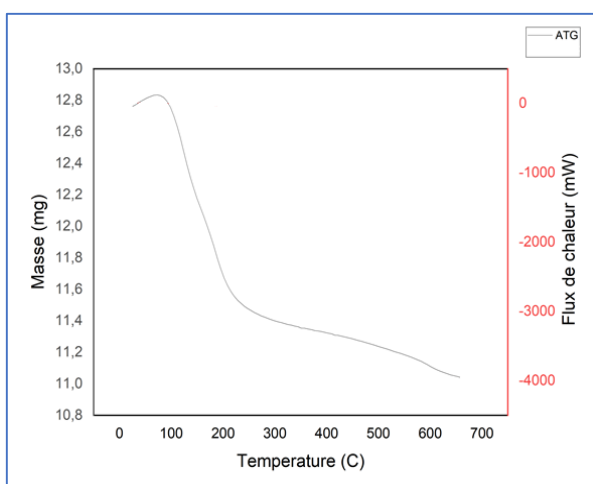


Figure VI- 16: Diagramme ATG-DSC de la zéolithe 3A. Figure VI- 17 : Diagramme ATG-DSC de la zéolithe 4A.

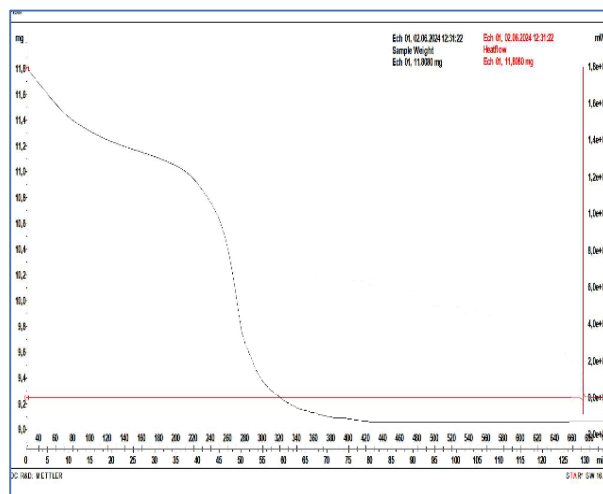
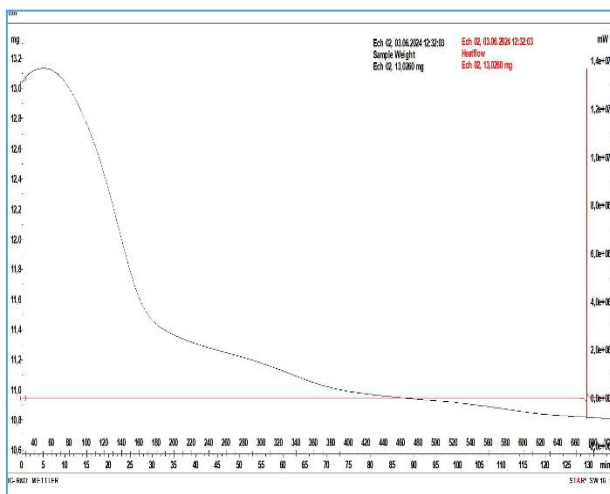


Figure VI- 18: Diagramme ATG-DSC de la zéolithe 5A. Figure VI- 19: Diagramme ATG-DSC de PURASPEC.

Les courbes ATG de la zéolithe 3A, 4A et 5A représentent presque la même évolution de la masse en fonction de la température telle que le montre les **Figures VI 16-19**. L'apparition des deux régions de perte de masse sont comme suit :

- De 50 jusqu'à 200°C, la perte de masse rapide peut s'interpréter par la déshydratation de la charpente zéolithique ;
- Puis, entre environ 200 et 600°C, la perte de masse peut être attribuée à la désorption des molécules d'eau occluses dans les pores ;

D'après les diagrammes de ATG on peut conclure que le matériau zéolithique conserve parfaitement sa stabilité thermique.

La courbe ATG de PURASPEC montre une perte de poids endothermique lente de 60 C jusqu'à 200 C due probablement à la déshydratation de l'échantillon. Et puis, entre 200 C et 300 C une perte de masse rapide due probablement à la décomposition de composés soufrés. Qui montre la fragilité thermique de PURASPEC à haute température.

VI.1.4 Résultats de dosage du mercure.

VI.1.4.1 Résultats d'adsorption de 3A,4A, 5A et du PURASPEC sur le Gaz naturel.

Tableau VI- 2: Résultats de dosage du mercure en (ng/Nm³) dans effluent gazeuse après adsorption.

	3A	4A	5A	PURASPEC
Teneur initiale de Hg	10015.28	8739.87	9443.32	8538.12
1 l	3634.929	229.66	13.06	9.356
5 l	3755.40	233.61	17.43	13.05
10 l	3960.27	230.70	16.32	10.58
20 l	4230.55	236.80	17.66	12.74

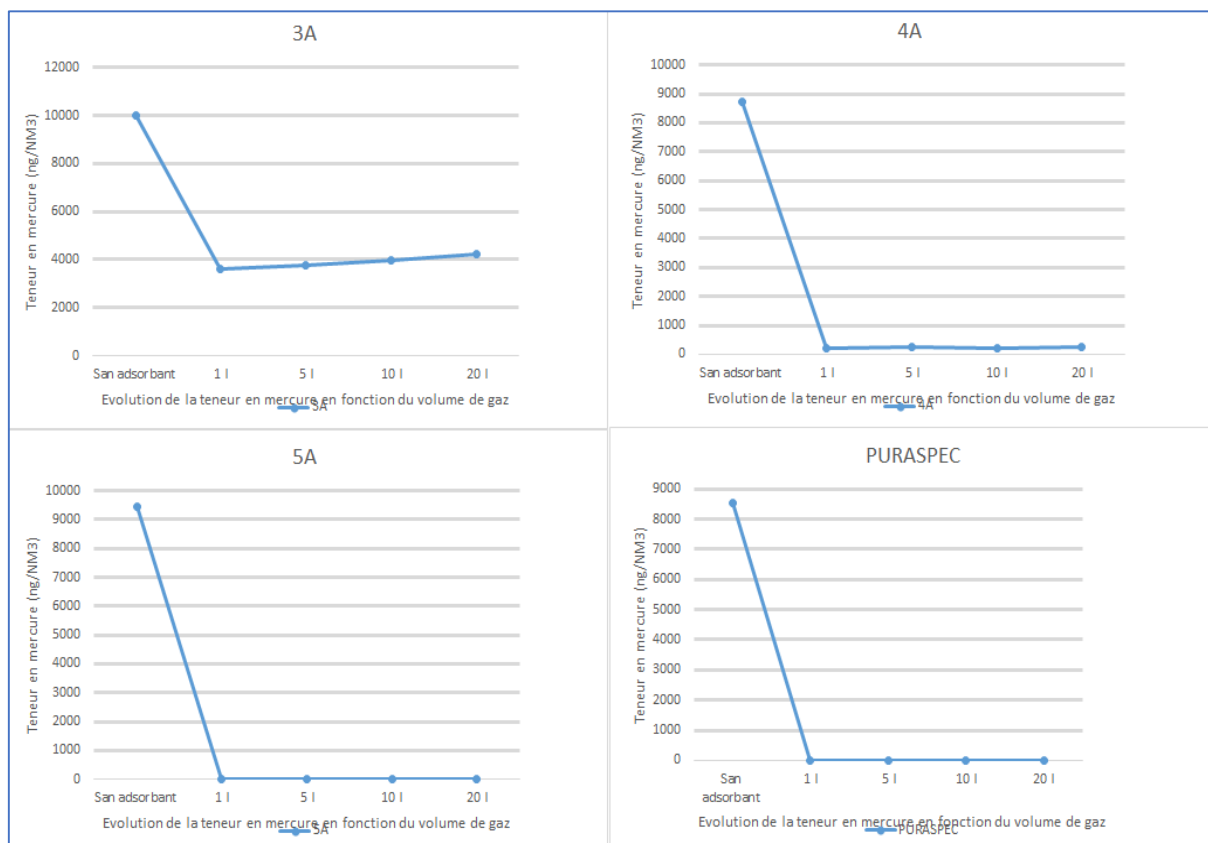


Figure VI- 20 : évaluation de la teneur du mercure en fonction du volume du gaz

Tableau VI- 3: efficacité d’adsorption du mercure dans le gaz.

	3A	4A	5A	PURASPEC
1 l	63,71	97,37	99,86	99,89
5 l	62,50	97,33	99,82	99,85
10 l	60,46	97,36	99,83	99,88
20 l	57,76	97,29	99,81	99,85

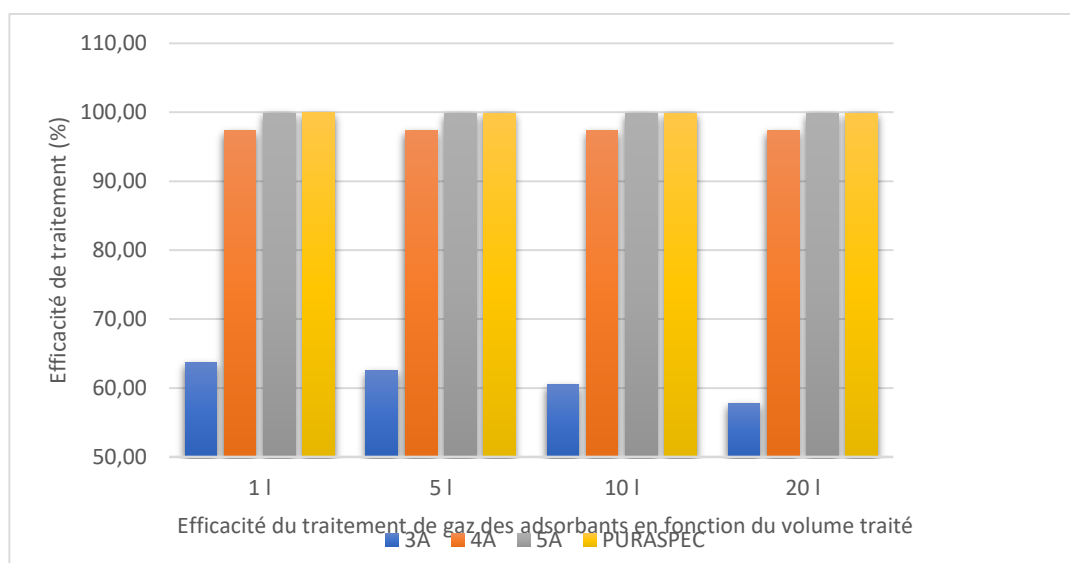


Figure VI- 21: efficacité du traitement de gaz

D’après les résultats obtenus par analyses du mercure dans le gaz naturel on a constaté ce qui suit :

L’adsorption du mercure contenu dans le gaz par la PURASPEC donne un excellent résultat, exprimé par une efficacité d’adsorption dépasse de **99,85 %** pour un volume de 20 l.

La zéolithe 4A et la zéolithe 5A donne une efficacité d’adsorption du mercure au voisinage de celle de la PURASPEC, par une efficacité de **97,29 %** et **99,81 %**.

Cependant, la zéolithe 3A donne une efficacité d’adsorption du mercure modéré, par une efficacité de **57,76 %**.

VI.1.4.2 Résultats d’adsorption de 3A,4A, 5A et du PURASPEC dans le condensat.

Tableau VI- 4: Résultats de dosage du mercure en (µg/l) dans le condensat après adsorption.

	3A	4A	5A	PURASPEC
Teneur initiale De Hg	37,27	37,27	37,27	37,27
30 min	37,11	37,2	36,02	29,55
1 H	36,98	37,13	34,54	25,71
4 H	36,88	36,9	32,02	15,79
24 H	36,72	36,85	30,08	15,78

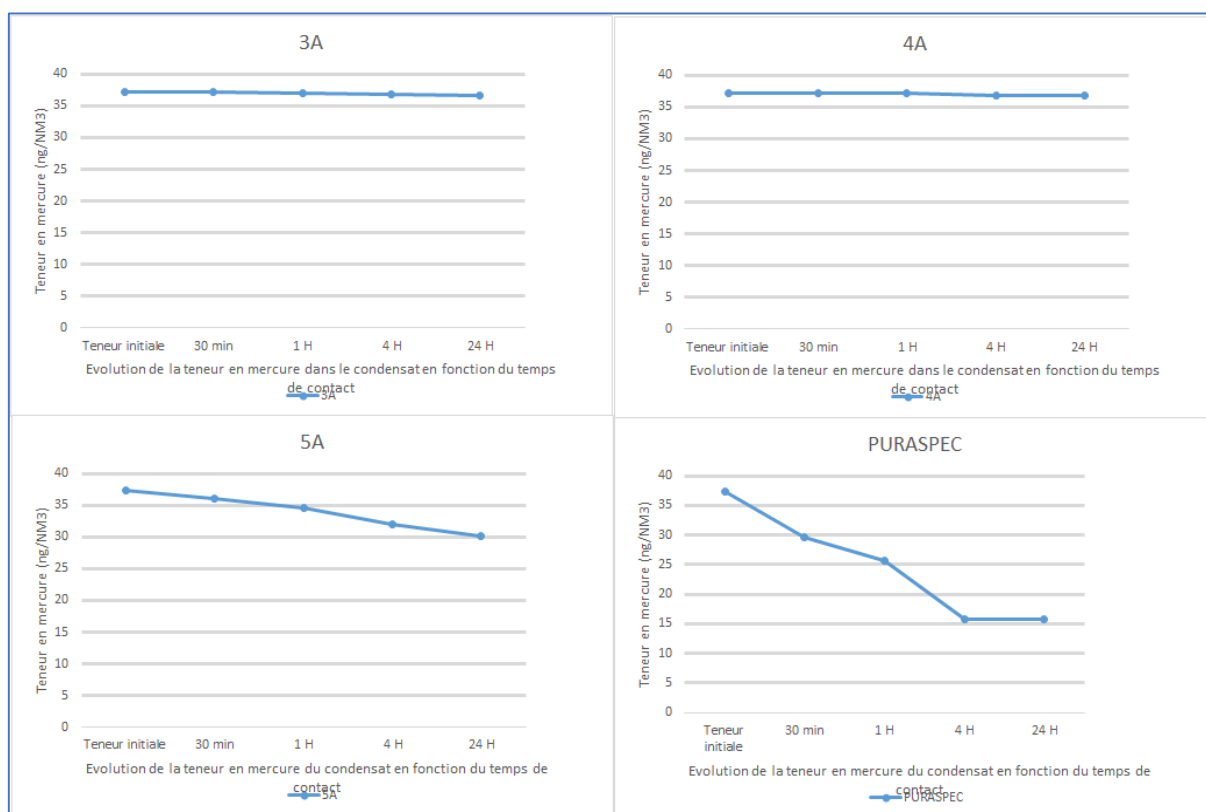


Figure VI- 22 : évaluation de la teneur du mercure en fonction du volume du temps de contact

Tableau VI- 5: efficacité d’adsorption du mercure dans le condensat.

	3A	4A	5A	PURASPEC
30 min	0,43	0,19	3,35	20,71
1 H	0,78	0,38	7,32	31,02
4 H	1,05	0,99	14,09	57,63
24 H	1,48	1,13	19,29	57,66

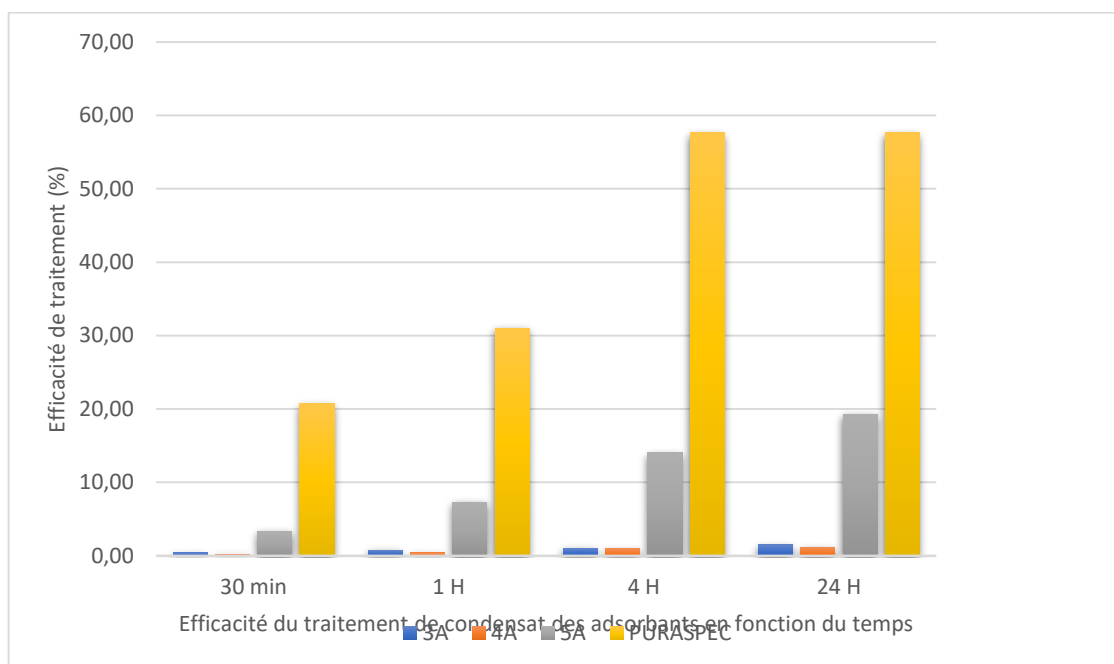


Figure VI- 23: efficacité du traitement de condensat

A la lumière des résultats obtenus de dosage du mercure dans le condensat, on peut considérer que les résultats obtenus sont faibles, d’où la zéolithe 3A et 4A ont aucun effet sur la teneur en mercure initiale, et d’une efficacité très faible de **1,48 %** et de **1,13 %**.

Pour la zéolithe 5A on observe un léger changement de la teneur initiale du mercure de **37,27 µg/l** a **30,08 µg/l** a une durée de 24 h. avec une efficacité de **19,29 %**.

Le PURASPEC à donner un résultat plus mieux que les zéolithes par une baisse de teneur du mercure du **37,27 µg/l** jusqu’à **15,78 µg/l** et une efficacité de **57,66 %**.

VI.1.4.3 Résultats d'adsorption de 3A, 4A, 5A et du PURASPEC dans le pétrole brut.

Tableau VI- 6: Résultats de dosage du mercure en ($\mu\text{g/l}$) dans le pétrole brut après adsorption.

	3A	4A	5A	PURASPEC
Teneur initiale de Hg	74,07	74,07	74,07	74,07
30 min	73,45	72,95	73,11	73
1 H	73,32	72,9	72,8	72,58
4 H	73,33	73,02	72,85	71,9
24 H	73,1	72,98	72,87	71,95

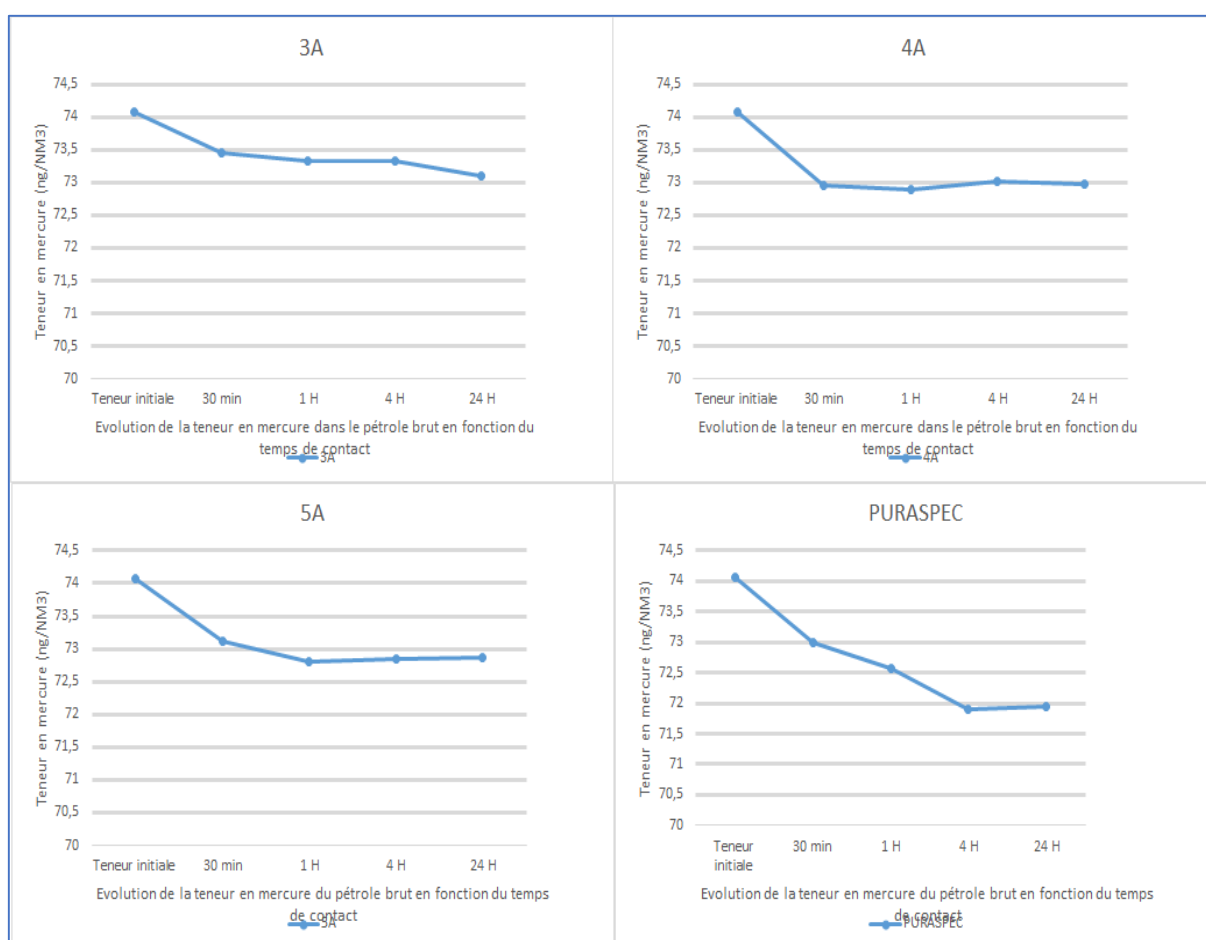


Figure VI- 24: évaluation de la teneur du mercure en fonction du volume du temps de contact

Tableau VI- 7: Efficacité d'adsorption du mercure dans le pétrole brut.

	3A	4A	5A	PURASPEC
30 min	0,84	1,51	1,30	1,44
1 H	1,01	1,58	1,71	2,01
4 H	1,00	1,42	1,65	2,93
24 H	1,31	1,47	1,62	2,86

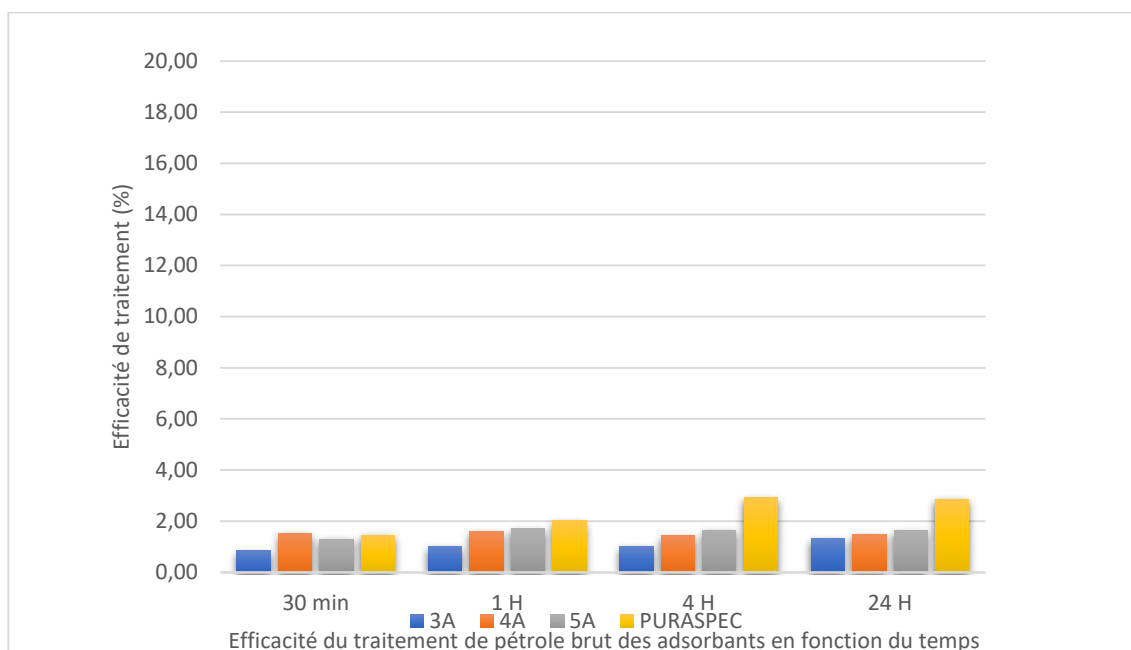


Figure VI- 25 : efficacité du traitement de pétrole

Concernant le pétrole brut, les résultats d'efficacité des adsorbants sont très faibles, avec une efficacité de **1,31 %** pour la 3A, de **1,47 %** pour la 4A, **1,62 %** pour la 5A et de **2,86 %** pour la PURASPEC.

Conclusion

A l'issue des résultats obtenus par les analyses de caractérisation, on peut conclure que les zéolithes étudiées se composent principalement de la Zéolithe A ($\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$) avec un rapport de Si/Al varie de 1.5 % à 2 %. Les analyses de MEB montrent aussi la forme poreuse des Zéolithes, tandis que les analyses de la caractérisation de la PURASPEC montrent une structure de mélange des métaux constituer principalement du soufre, du cuivre et d'aluminium qui correspond au sulfure métallique sur l'alumine.

Cependant, l'analyse thermogravimétrie montre une stabilité thermique des zéolithes plus importante par rapport au PURASPEC.

En ce qui concerne les tests d'efficacité des zéolithes pour adsorber le mercure présent dans les effluents pétroliers, des résultats divergents ont été obtenus.

Dans le cas de gaz naturel, les résultats montrent que l'efficacité d'adsorption du mercure par les zéolithes 4A et 5A est aussi performantes que l'adsorbant commercial PURASPEC avec un rendement dépassant **97 %**.

Pour les effluents liquides (condensat et pétrole brut), les résultats obtenus indiquent que les zéolithes étudiées ont un effet négligeable sur l'adsorption du mercure, alors que le PURASPEC montre une efficacité modérée de l'ordre de **57 %**.

Conclusion générale

Conclusion générale

A cause des effets nocifs du mercure, le traitement des effluents pétroliers en amont est primordial pour protéger toute la chaîne de production. Pour cela plusieurs techniques sont utilisées afin d'éliminer le mercure.

L'utilisation d'un moyen de traitement efficace et économique, est l'objectif principal de la présente étude.

La recherche d'un adsorbant du mercure performant constitue un élément crucial pour les systèmes d'élimination du mercure, autrement dit les démercureurs.

Dans ce travail nous avons testé l'efficacité de trois types de zéolithes en comparaison avec un adsorbant commercial (PURASPEC) pour l'élimination du mercure.

La caractérisation des adsorbants utilisés dans ce travail : zéolithes 3A, 4A, 5A et le PURASPEC par différentes techniques d'analyses de DRX, FX, IR, ATG et le MEB, ont montrés les caractéristiques suivantes :

- L'analyse compositionnelle par DRX, FX a confirmé la nature zéolitique des adsorbants 3A, 4A et 5A. comme elle a confirmé la composition du PURASPEC tant un sulfure de cuivre imprégné sur l'alumine et qui correspond à la fiche technique de produit.
- Les photos prises par le MEB ont montré la porosité des zéolithes, et la mixture du PURASPEC.
- L'analyse thermique ATG a montré une stabilité thermique des zéolithes plus importantes que le PURASPEC pour cette raison le fabricant recommande un intervalle de température entre 0 et 95 C pour la mise en marche de l'adsorbant.

Les tests d'efficacité des zéolithes pour adsorber le mercure présent dans les effluents pétroliers, à démontrer des résultats divergents.

Dans le cas de gaz naturel, les résultats montrent que l'efficacité d'adsorption du mercure par les zéolithes 4A et 5A est aussi performantes que l'adsorbant commercial PURASPEC avec un rendement dépassant **97 %**.

Pour les effluents liquides (condensat et pétrole brut), les résultats obtenus indiquent que les zéolithes étudiées ont un effet négligeable sur l'adsorption du mercure, alors que le PURASPEC montre une efficacité modérée de l'ordre de **57 %**.

En perspectives et vu les résultats obtenus pour le traitement du gaz à l'échelle laboratoire, nous proposons une suite des travaux, de réaliser des tests approfondis en variant les conditions de

Conclusion générale

travail telle que la pression et la température, et en évaluant la capacité d'adsorption des zéolithes étudiées.

Vu que les zéolithes étudiées ont montré une capacité modérée d'adsorption du mercure dans les effluents liquides, il est intéressant de développer d'autres types d'adsorbants de structure zéolitique adéquate.

Un test des zéolithes à l'échelle industrielle sera plus déterminant quant à l'efficacité d'adsorption aux conditions réelles d'exploitation.

Bibliographie

- [1] : The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale A. Chojnacki^a, K. Chojnacka^{b,*}, J. Hoffmann^a, H. Gorecki^a (2004)
- [2] : www.wikipedia
- [3] : J.F.Thomassin S.Touzé et P.Branger, « le mercure et ses composés. Comportement de sols, les eaux et les boues des sédiments, BRGM/RPS 1850-fr, Orleans
- [4] IFA “Mercury” GESTIS Substance Databases, German p.24.2010
- [5] Gray J.E, Gent C A, Snee LW Polarforsch,68,1998,87-196
- [6] D. Lang et Al « Mercury arising from oil and gas production in the United Kingdom CONTINENTAL SHALF » IKIMP (2012)
- [7] Mercury in Natural Gas – Problems and Technical Solutions for its Removal S.Mussig, SPE, B.Rothmann, SPE,BEB Erdgas und Erdoel GmbH
- [8] Mercury Removal From Natural Gas & Liquid streams by John Markovs and Jack Corvini
- [9] S. Wilhelm, Avoiding Exposure to Mercury during Inspection and Maintenance, Plant Safety Progress, AIChE, in press (1999).
- [10] Journal officiel (Décrets 06-138 et Décrets 06-141).
- [11] S. Wilhelm, Generation and disposal of petroleum processing waste that contains mercury, Env. Progress,AIChE _ June (1999).
- [12] D. Nelson, Mercury Attack of Brazed Aluminum Heat Exchangers in Cryogenic Gas Service, Proceedings 73rd GPA Convention, New Orleans (1994).
- [13] Mercury, the volatile surprise in gas processing By Cornelis J.Smit and Henk Meijer.
- [14] P. Sarrazin, C. Cameron, Y. Barthel, Processes prevent detrimental effects from As and Hg in feedstocks, Oil Gas J., Jan. 25, (1993).
- [15] J. Markovs, Purification of Fluid Streams Containing Mercury, U.S. Patent 4,874,525 (1988).
- [16] J. McNamara, Process for Removal of Mercury From Liquid Hydrocarbon, US Patent 5,336,835 _ Aug. (1994).
- [17] J. Markovs, Removal of Mercury from Process Streams, U.S. Patent 5,223,145 (1993).
- [18] S. Wilhelm, Conceptual design of mercury removal systems for hydrocarbon liquids, Hydrocarbon Processing (April 1999).
- [19] N. Pongsiri, 1997 SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference, SPE Paper 38087 (1997).

- [20] Optimized Mercury Removal in Gas plants Ohanet by John Markovs and Keith Clark.
- [21] Technique d'ingénieur, Génie des procédés, J.2.I.8(1993)
- [22] J.ouadar(1973), la chimie de surface, dépôt –l'egal, 1ere édition
- [23] G.Scacki, M.Bouchy, J.F.Foucant, D.Zahra(1996), cinétique et catalyse, technique et documentation.
- [24] Lagergren S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Band 24 (4), 1–39.
- [25] Ho Y.S. and McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Water Research, 34, 735–742.
- [26] Malkoc E. (2006). Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thujaorientalis*. Journal of Hazardous Materials, 137, 899–908.
- [27] Oliveira W.E., Franca A.S., Oliveira L.S. and Rocha, S.D. (2008). Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 152, 1073–1081
- [28] Subbaiah M. V., Vijaya Y., Kumar N. S., Reddy A. S. and Krishnaiah A. (2009). Biosorption of nickel from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark: Kinetics and equilibrium studies. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 74, 260–265.
- [29] Al-Anber Z.A. and Abu Dayeh Matouq M. (2008). Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. Journal of Hazardous Materials, 151, 194–201.
- [30] Norhafizah binti A. H, Nurul Aimi binti .R and Wong Chee S. Removal of Cu (II) from Water by Adsorption on Papaya Seed. Asian Transactions on Engineering (Volume 01 Issue 05, 49-55).
- [31] W.W.Eckerifelder, gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation. Lavoisier(1982)
- [32] Langmuir(I), Modelisation of adsorption. Phys.Rev.6,79(1915)
- [33] La fiche technique de l'unité de Sonatrach
- [34] J. Pierre WAUQRUIR(1998), Le Raffinage du pétrole « *procédés de séparation* ».,.
- [35] P. WUITHIER(1972), Raffinage et génie chimique Tome I etII ,Paris,p585
- [36] Colin S. Cundy, Paul A. Cox, Chemical Review Volume 103, Issue 3 (2003) 663.
- [37] Halliche, D. Cherifi, O ; Auroux, A, Etude de l'acidité des zéolithes Y modifiées par différents cations : Application à la réaction de reformage sec du méthane, Journal Thermochemica Analytical Calorimetric68 (2002), 997–1002oc.104 (1982) 1146.
- [38] Daimei,C, Characterization of Anion-cationic surfactants removal of Methyl modified

- montmorillonit eAndit's Application for the orange, Chemical Engineering journal, 17 (2011), 1150- 1158
- [39] A.F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm, 18 (1756) 120.
- [40] R. M. Barrer, J. Soc. Chem. Ind., 64 (1945).
- [41] J.H.Bitter, K.S.vanDonk, A.H.Janssen.deJong, Catal.Reviews, 45 (2003).
- [42] A. Dyer, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. Wiley-Interscience, New York (1988).
- [43] J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, Synthesis, characterisation and use of zeolitic microporous materials, DecaGen Ltd., Szeged, (1998).
- [44] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves. Wiley-Interscience, New York (1974).
- [45] E.J.P. Feijen, J.A. Martens, P.A. Jacobs, Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Wiley, 1997, 311.
- [46] M. Bernard, « Influence des traitements thermiques préalables sur la capacité, L'énergie d'adsorption et la cristallinité de tamis moléculaires », Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1976
- [47] Daimei, C, Characterization of Anion-cationic surfactants removal of Methyl modified montmorillonit eAndit's Application for the orange, Chemical Engineering journal, 17 (2011), 1150- 1158.
- [48] G. Busca, « Heterogeneous catalytic materials », Solid State Chem, Surf. Chem. Catal. Behav. Chapter 7, 1st eds.; Elsevier, (2014) 200. ng. J. 155 (2011) 553.
- [49] A. FARSHI, H.R. ABRI The Addition of ZSM-5 to a Fluid Catalytic Cracking Catalyst for Increasing Olefins in Fluid Catalytic Cracking Light Gas, Petroleum Science and Technology 30:1285–1295.
- [50] Michel GUISET, Ludovic PINARD, Zéolithes - De la synthèse aux applications, Techniques de l'Ingénieur, 2018.
- [51] E. M. Flanigen: Zeolites and Molecular Sieves – A Historical Perspective. In 'Introduction to Zeolite Science and Practice' by H. van Bekkum, E. M. Flanigen and J. C. Jansen, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [52] KUHN Philippe Zéolithes et chimie organique, thèse de l'université de Strasbourg, 2011.
- [53] M. Guisnet, Supported Catalysts and their Applications, D.C. Sherrington, A.P. Kybett, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- [54] Hydrothermal Chemistry of Zeolites, R.M. Barrer, Academic Press, London, 1982.
- [55] B. Lebeau. (2008). Généralités sur les matériaux poreux, Intéret, Mise en Œuvre et Applications, Laboratoire de Matériaux à Porosité contrôlée (LMPC).

- [56] C. Baerlocher, Meier. L.B. McCusker, D.H. Olson, (2007). Atlas of Zeolite Framework Types. 6th edition, Elsevier, Amsterdam
- [57] I. Chaari, M. Feki, M. Medhioub, J. bouzid, E. Fakhfakh, F. Jamoussi, Adsorption of a textile dye « Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4) » from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172, 1623–1628
- [58] C.R. Melo, H. G. Riella, N. C. Kuhnena, E. Angioletto, A. R. Meloc, A. M. Bernardin, M. R. d. Rochab, L. d. Silva, Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic, *Materials Science and Engineering B*, 2012, 177, 345–349.
- [59] V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos, "Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications", 1st eds.; Elsevier, (2006).
- [60] N.F. Chelishchev, Natural zeolites '93: « occurrence, properties, use, international committee on natural zeolites », D. W. Ming, A. Mumpton, Brockport, New York, (1995) 525.
- [61] O. Talu, J. Li, R. Kumar, P. M. Matthias, *Gas purification and separation*, 10 (1996) 149.
- [62] Blauwhoff, P. M. M., Gosselink, J.W., Kieffer, S.T. Sie, Stork, W. J. H., *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, J. Weitkamp, L. Puppe (Eds.), Springer, Berlin, P. 437 (1999) 81-196
- [63] Marcilly, C, *Oil and Gas Science and Technology*, Rev. I.F.P, 56 (5) 499 (2001).
J. Tuleja, *Agrochimie*, 20 (1986) 134.
- [64] A. FARSHI, H.R. ABRI The Addition of ZSM-5 to a Fluid Catalytic Cracking Catalyst for Increasing Olefins in Fluid Catalytic Cracking Light Gas, *Petroleum Science and Technology* 30:1285–1295.
- [65] R.Y. Perry Burhan, Sylvia Yusnica, Oksil Venriza, Catalytic Conversion of Oil and Gas Residue to Liquid Fuel Using Heterogeneous Catalysts.
- [66] LES ZÉOLITHES UN NANOMONDE AU SERVICE DE LA CATALYSE Michel Guisnet et Fernando Ramôa Ribeiro
- [67] E. Errais, (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Doctoral dissertation. Strasbourg.
- [68] F. Rouessac, A. Pouessac, D. Cruche. (2004). Livre d'analyse chimique, Méthodes et technique instrumentales modernes. Edition DUNOD.
- [69] J. Faerber. (2004). Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique, IPCMS, Strasbourg.

- [70] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. (1997). Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. Edition Masson.
- [71] Direction centrale de recherche et développement (D-CRD)