

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

*Projet de fin d'études*

*Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie chimique*

Thème :

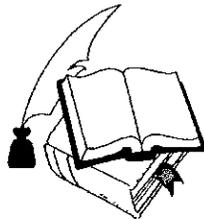
Contribution à l'élaboration  
et à la caractérisation d'une  
argile à piliers.

Proposé Par :  
Pr C.E.CHITOUR

Étudié par :  
M DAAS Foued

Dirigé par :  
Pr C.E.CHITOUR  
Mme S.HADDOUM

Promotion  
-Juin 2002-



E.N.P 10, Avenue Hassen Badi – El Harrach – Alger

# REMERCIEMENTS

La tradition mais aussi le devoir nous incitent à adresser nos vifs et sincères remerciements à tous ceux qui ont mis à notre disposition leurs connaissances et expérience, et contribuer à l'élaboration de cet humble *mémoire*.

Je tiens en premier lieu à remercier notre professeur C.E. CHITOUR qui nous a proposé le sujet et encouragé tout au long de ce travail par son entière disponibilité, son suivi, ses conseils et son apport pour l'aboutissement de ce *projet*.

Je remercie aussi ma promotrice M<sup>me</sup> S.HADDOUM pour son assistance, pour son aide précieuse, son suivi constant et son encouragement soutenu qu'elle n'a cessé de nous prodiguer jusqu'à l'achèvement de ce *travail*.

Un remerciement particulier est adressé aux demoiselles de post-graduation O.ALAOUCHICHE et N.MENSOURI ainsi que monsieur A.FETITA pour leur grand aide, leurs conseils et leur encouragement tout au long du *travail*.

Je remercie le président et les membres de jury pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail.

Je n'exclurai pas de ces remerciements toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.

0-2121-02121

# DEDICACES

*A ma très très chère mère.*

*A mon cher père.*

*A mon frère Abdelouahab.*

*A mes sœurs Houda et Djannette.*

*A ceux qui ont la volonté à changer.*

*A tous mes amis.*

## ملخص:

في هذا البحث قمنا بتحضير سلسلة من محفزات التكسير الحفزي على أساس بنتونيت جزائري.

الأول كان عبارة عن حامل منشط كيميائيا بواسطة حمض الكلور، حموضية السطح لهذا المحفز كانت الخاصة الأكثر اهتماما، و الثاني كان عبارة عن حامل مشرب بالألمونيوم والثالث عبارة عن غضار معد . هذا الأخير كان المحفز الأحسن حيث أن المسافة البينية كانت تقدر ب  $27\text{Å}$ .  
لقد انجزت بعض المميزات الفزيوكيميائية على هذه المحفزات المذكورة.

## Résumé :

Dans ce travail nous avons préparé une série de catalyseurs de craquage catalytique à base de bentonite algérienne.

Le premier était un support activé chimiquement par l'acide chlorhydrique, l'acidité de surface de ce catalyseur était la fonction la plus intéressante. Le deuxième était un support imprégné par l'aluminium. le troisième était une argile à piliers. Ce dernier était le catalyseur le plus performant dont l'espace basale est de l'ordre de  $27\text{Å}$ .

Des caractérisations physico-chimiques ont été effectuées sur les catalyseurs cités.

## Abstract :

In this work we prepared a series of catalysts of catalytic cracking containing Algerian bentonite.

\* The first was a support activated chemically by the hydrochloric acid, the acidity of surface of this catalyst was the most interesting function. The second was a support impregnated by aluminum. the third was a clay with pillars. This last was the most powerful catalyst whose space basal is about  $27\text{Å}$ .

Physicochemical characterizations were carried out on quoted catalysts.

Mots clés :

Catalyseur

Argile pontée

Bentonite

Montmorillonite

Aluminium

## LES ARGILES A PILIERS.

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

### Partie théorique :

#### Chapitre I : La catalyse.

I-1- Généralités sur la catalyse et les catalyseurs.....	02
I-2- les types de catalyse.....	03
I-2-1- Catalyse homogène.....	03
I-2-2- Catalyse hétérogène.....	03
I-3-Différents étapes du cycle catalytique en catalyse hétérogène.....	04
I-3-1- diffusion des réactifs et des produits.....	05
I-3-2- adsorption des réactifs sur le catalyseur.....	06
I-3-3- transformation des espèces adsorbés.....	06
I-3-4- la désorption des produits.....	06
I-4- La cinétique de la réaction catalytique.....	06

#### Chapitre II : Les catalyseurs.

II-1- Définition.....	09
II-2- Le solide catalytique et sa surface.....	09
II-3- Les différentes classes de catalyseurs.....	09
II-3-1- Les métaux.....	10
II-3-2- Les oxydes d'éléments à valence variable.....	10
II-3-3- Les oxydes d'éléments à valence fixe.....	11
II-4- Caractéristiques et propriétés des catalyseurs.....	11
II-4-1- L'activité.....	11

II-4-2- La sélectivité.....	12
II-4-3- La stabilité.....	12
II-4-4- La résistance mécanique.....	12
II-4-5- La morphologie.....	13
II-4-6- La régénéralité.....	13
II-4-7- Le coût.....	13
II-5- Critère de sélection d'un catalyseur.....	13
II-6- Propriétés physico-chimiques des catalyseurs et méthodes de mesures.....	14

### Chapitre III: Les argiles.

III-1- Introduction.....	15
III-2- Généralité sur les argiles.....	17
III-3- Classification des argiles.....	17
III-3-1- Acidité de Bronsted.....	18
III-3-2- Acidité de Lewis.....	18
III-4- Famille de la montmorillonite : la Bentonite.....	18
III-4-1- Structure de la montmorillonite.....	19
III-4-2- Propriétés physiques de la Bentonite.....	20
III-4-3- Propriétés chimiques de la Bentonite.....	23
III-5- Activation des bentonites.....	24
III-5-1- Activation chimique.....	25
III-5-2- Activation par échange cationique.....	25

### Chapitre IV : les argiles pontées.

IV-1- Introduction.....	27
IV-2- Traitement des bentonites.....	27
IV-3- Hydrolyse de l'aluminium.....	28
IV-4- Complexes hydroxy-aluminique.....	28
IV-4-1- Hydrolyse des métaux en général.....	28

IV-4-2- Hydrolyse de l'aluminium.....	29
IV-5- Procédés d'intercalation des bentonites.....	31

### Partie expérimentale :

Introduction.....	33
V-1. Composition du support utilisé.....	33
V-2. Préparation de différents catalyseurs.....	35
V-2-1. Activation des bentonites.....	35
V-2-2. Séchage, broyage et tamisage.....	35
V-2-3. Activation chimique.....	36
V-2-4- Activation par échange cationique.....	37
V-2-5- Pontage des argiles.....	40

### CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Introduction.....	48
V-3- Composition chimique des échantillons.....	48
V-4- Mesure de la masse volumique.....	49
V-5- Mesure de l'acidité.....	50
V-5-1-Introduction .....	50
V-5-2- Principe.....	51
V-6- La colloïdalité.....	53
V-7- Pouvoir d'absorption.....	53
V-8- La diffraction des rayons X.....	55

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# Introduction

## INTRODUCTION:

L'utilisation d'un catalyseur approprié dans les réactions de cracking catalytique permet non seulement d'augmenter le rendement en essence au détriment des sous produits mais aussi d'améliorer la qualité de l'essence obtenue (indice d'octane élevé).

En cracking catalytique, les catalyseurs utilisés sont généralement des silices d'alumines et plus fréquemment des produits synthétiques dont les propriétés physiques et chimiques peuvent être améliorées et contrôlées.

La recherche dans le domaine de catalyse a plusieurs tendances et objectifs :

- L'amélioration des propriétés du catalyseur pour obtenir des rendements et qualités accrus ainsi qu'une durée de vie plus longue.
- Amélioration des techniques de mise en œuvre qui ont conduits au procédés à lit mobile et à lit fluidisé.

Des études récentes ont montré qu'une nouvelle classe de catalyseurs, à savoir les argiles à piliers préparés à partir des alumines silicates naturelles, trouvent une application en tant que catalyseurs ou supports catalytiques. Les performances de ce type de matériau dépendent essentiellement des conditions de préparation et de l'agent pontant utilisé.

Les spectres IR et RX ont montré que la montmorillonite est l'élément prédominant des bentonites, à partir de ces derniers on pouvait obtenir des catalyseurs dont l'activité et la sélectivité sont équivalentes à celles des catalyseurs synthétiques.

Notre travail est une contribution à la préparation et à la caractérisation de catalyseurs de cracking catalytique à base de bentonite algérienne. Pour cela nous avons élaboré deux types de catalyseurs :

- Un catalyseur en utilisant un support sur lequel nous avons déposé de l'aluminium.
- Un catalyseur en utilisant comme support une argile à pilier.

Nous décrivons ainsi les protocoles de préparation de chaque échantillon de Catalyseur et ses caractérisations physico-chimiques.

# **PARTIE THEORIQUE**

## **CHAPITRE I LA CATALYSE**

## LA CATALYSE

### I-1- GENERALITES SUR LA CATALYSE ET LES CATALYSEURS :

**L**a catalyse est définie comme l'augmentation de la vitesse de réactions chimiques par l'action de certaines substances dites catalyseurs. Elle permet d'atteindre l'état d'équilibre plus rapidement sans pour autant modifier les possibilités réactionnelles qui sont fixées par la thermodynamique. Un catalyseur ne peut pas favoriser une réaction impossible du point de vue thermodynamique.

Si la transformation est exothermique, elle ne sera totale que dans un domaine de températures assez basses, dans lequel la vitesse de réaction homogène sera fréquemment très faible.

L'emploi d'un catalyseur s'avère alors indispensable notamment pour améliorer l'activité. Si la transformation est endothermique, elle sera totale dans un domaine de températures élevées où la vitesse de réaction homogène pourra être notable.

L'emploi d'un catalyseur reste néanmoins souhaitable dans de nombreux cas pour améliorer la sélectivité d'une transformation chimique.

La catalyse traduit une interaction chimique intermédiaire entre les réactifs et le catalyseur, elle fournit ainsi un nouveau chemin réactionnel par lequel les réactifs se transforment en produits de la réaction [1]. Le chemin réactionnel est souvent plus complexe que celui suivi par les réactifs en l'absence de catalyseur. Le nombre d'étapes intermédiaires est plus élevé en présence de catalyseur, mais les hauteurs d'énergie de ces étapes individuelles sont toutes inférieures à celles des étapes intermédiaires d'une même réaction globale non catalysée.

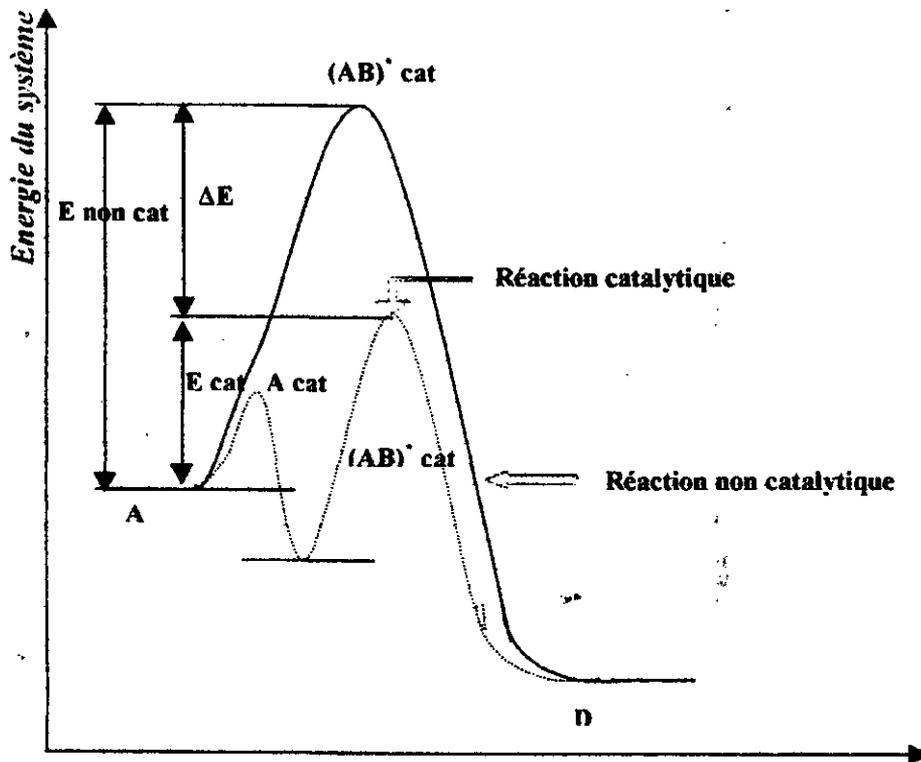


Figure I-1 : Diminution de l'énergie d'activation dans une réaction catalytique.

## I-2- LES TYPES DE CATALYSE :

Il existe deux types de catalyse ;

### I-2-1-La catalyse homogène :

Dans la catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs constituent la même phase fluide ( généralement en phase liquide : catalyse acide).

Le mécanisme de la réaction consiste en la formation d'intermédiaires résultant de l'interaction entre les réactifs et le catalyseur.

### I-2-2-La catalyse hétérogène :

Contrairement à la catalyse homogène, la catalyse est dite hétérogène quand le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle ; un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer une transformation chimique thermodynamiquement possible.

Les composés initiaux et les produits de la réaction constituent une phase gazeuse ou liquide, et le catalyseur se trouve en principe inaltéré à la fin de la réaction.

Si le système réactionnel peut évoluer suivant plusieurs voies thermodynamiquement permises, le catalyseur accélère sélectivement l'une de ces voies. Il a donc un effet d'orientation sur l'évolution du système. Comme il ne figure pas dans l'équation stoechiométrique de la réaction qu'il accélère, il ne peut modifier ses caractéristiques thermodynamiques notamment son  $\Delta G$  ; variation d'enthalpie libre standard. Il ne modifie donc pas la position des équilibres qu'il aide à réaliser.

### **I-3- DIFFERENTES ETAPES DU CYCLE CATALYTIQUE EN CATALYSE HETEROGENE :**

La réaction catalytique a lieu non pas dans tout le volume de la phase fluide, mais à l'interface solide-fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transfert de molécules vers la surface, suivie d'une adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide puis migrer dans la phase fluide.

Un cycle catalytique se déroule généralement en cinq étapes :

- Transfert des réactifs vers la surface du solide.
- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- Interaction entre réactifs adsorbés à la surfaces.
- Désorption des produits de la surface catalytique.
- Transfert des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 2 , 3 et 4 sont de nature chimique, alors que les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière.

La loi de vitesse expérimentale permet en principe de cerner l'étape limitante qui est souvent l'étape chimique n°3. L'énergie d'activation correspond alors à celle de l'étape 3. [2][3].

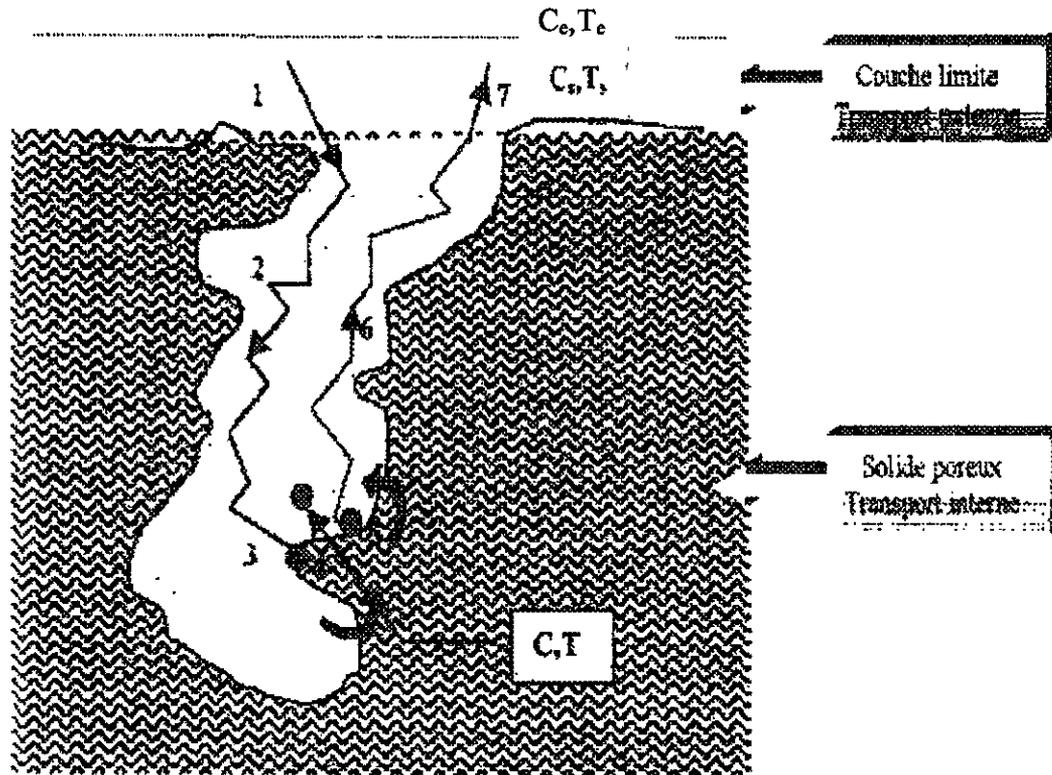


Figure I-2 : les étapes d'une réaction catalytique hétérogène.

### I-3-1- Diffusion des réactifs et des produits:

La diffusion, processus physique tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide-fluide lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration.

Deux cas sont à considérer:

#### ❖ *La diffusion externe:*

Dans une couche fluide entourant le grain de catalyseur, il s'établit un flux permanent de réactifs qui a pour effet d'abaisser sa concentration de la valeur  $C_h$  au sein de l'espace intergranulaire à la valeur  $C_{ext}$  sur la surface externe du grain. Un gradient de signe opposé s'établit pour les moléculaires des produits formés. C'est la diffusion externe.

❖ *La diffusion interne:*

L'extérieur du grain ne présente qu'une faible fraction de la surface de catalyseur si celui-ci est poreux. La surface interne du catalyseur est formée de canaux dont l'accès est toujours réglé par la diffusion. Celle-ci tend à abaisser la concentration en réactif de la valeur  $C_{ext}$  à la valeur  $C_{int}$  au fur et à mesure que celui-ci pénètre dans le grain. Plusieurs mécanismes de diffusion interne sont à considérer selon que le diamètre moyen des pores est supérieur ou inférieur au libre parcours moyen des molécules. [2]

L'abaissement de la concentration  $C_{int}$  du réactif le long du pore résulte non seulement de la diffusion, mais aussi de sa disparition par la réaction.

### **I-3-2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur:**

Parvenus au voisinage immédiat de la surface catalytique, les réactifs vont s'y adsorber, c'est à dire réagir avec celle-ci pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives. L'adsorption se traduit donc souvent par des ruptures de liaisons intramoléculaires et il y a toujours formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des *intermédiaires actifs* qui réagissent entre eux, permettant à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de celui de l'activation thermique.

### **I-3-3- Transformation des espèces adsorbées :**

Les atomes adsorbés à la surface du catalyseur ne restent pas figés à la surface. Si la température devient suffisante, ils s'activent en acquérant une certaine mobilité à la surface et la réaction chimique se déroule.

### **I-3-4- La désorption des produits :**

Les produits de la réaction ainsi formés doivent quitter la surface catalytique pour laisser place aux réactifs pour s'adsorber. La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption.

## **I-4- LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION CATALYTIQUE :**

En catalyse hétérogène, les cinq étapes se succèdent et forment un processus bien ordonné. Prises séparément, chaque étape est caractérisée par sa propre vitesse qui peut être différente des autres, mais mises ensemble, ces étapes forment un mécanisme réactionnel ayant une seule vitesse, celle de l'étape la plus lente [5].

On parle de phénomène de limitation lorsque, par exemple, la vitesse de la réaction observée est inférieure à celle qui serait atteinte si le flux de réactif vers la surface active était suffisant. On dit qu'il y a **limitation diffusionnelle** [3].

On définit alors un facteur d'efficacité  $\eta$  qui représente le rapport de la vitesse réelle de la réaction à celle en absence de limitation diffusionnelle.

$$\eta = r / r^* \quad (1)$$

Où  $r$ : vitesse réelle de la réaction.

$r^*$  : vitesse sans limitation diffusionnelle.

Le module de THIELE, qui est un nombre adimensionnel, est une mesure de grandeur relative entre la vitesse de la réaction et la vitesse de la diffusion. Les faibles valeurs de ce module de THIELE définissent le domaine chimique alors que les valeurs élevées définissent le domaine diffusionnel ou physique[6].

$$\Theta = d_p/2 \sqrt{\frac{v_i \cdot l_g \cdot s}{De}} \quad (2)$$

Où :

$d_p$  : diamètre de la particule solide (m).

$V_i$  : constante de vitesse intrinsèque.

$L_g$ : masse spécifique de solide. ( $g/m^3$ ).

$S$  : surface spécifique du solide. ( $m^2/g$ ).

$De$ : coefficient de diffusion effectif dans les pores.

Par exemple pour une réaction irréversible, isotherme d'ordre 1, se déroulant en phase gazeuse sur un grain de catalyseur sphérique, l'évolution du facteur d'efficacité en fonction du module de THIELE est donnée par la figure ci dessous.

Il apparaît que  $\eta$  sera d'autant plus proche de l'unité que  $\Theta$  sera petit, c'est à dire, que les particules seront petites, que la réaction sera lente et que la diffusion sera aisée [1]

La conclusion pratique évidente est que les catalyseurs actifs ( $k_M$  élevé) seront toujours utilisés en dimensions aussi petites que possible, compte tenu des autres contraintes à respecter (en particulier, perte de charge à travers le lit). Une autre conclusion pratique intéressante est que dans la couronne extérieure des grains poreux, renonçant ainsi à utiliser tout le volume de pores disponible.

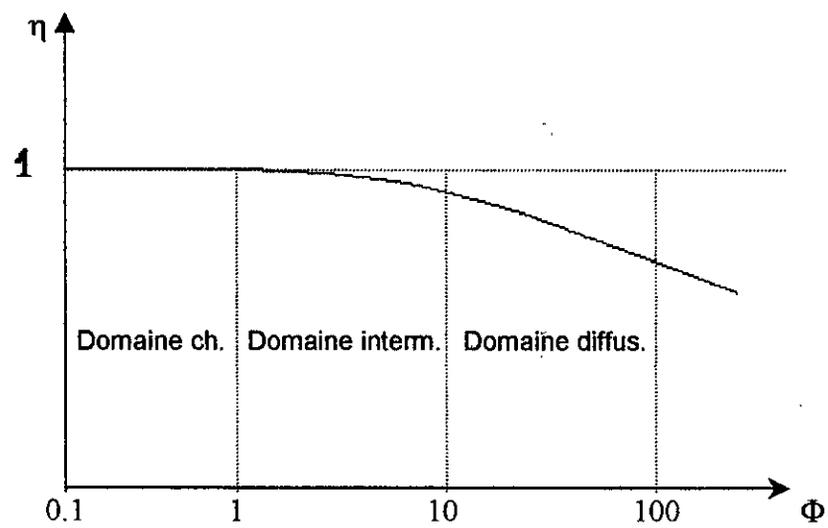


Figure I-3 : Evolution du facteur d'efficacité en fonction du module de THIELE.

# **CHAPITRE II**

# **LES CATALYSEURS**

## LES CATALYSEURS.

### II-1- DEFINITION :

**O**n appelle catalyseur toute substance ou composé chimique capable d'accélérer et d'orienter une réaction chimique sans paraître participer à cette réaction, cela veut dire qu'il n'est pas consommé pendant la réaction, et doit donc en principe se retrouver intact en fin de réaction.

### II-2- LE SOLIDE CATALYTIQUE ET SA SURFACE :

Une description complète de la surface comprend sa géométrie et sa nature chimique en chaque point c'est à dire sa texture et sa structure.

**Texture** : la texture d'un solide précise la morphologie interne des particules qui le composent, c'est à dire l'existence de pores ou de cavités, la texture est caractérisée par :

**La Surface spécifique** : c'est la surface accessible par unité de masse du catalyseur (unité:  $m^2/g$ ).

**Le volume poreux** : c'est le volume des pores accessible par unité de masse du catalyseur (unité:  $cm^3/g$ ).

**Structure**: on sait depuis 1910 environ comment déterminer avec précision la structure interne des solides cristallisés par diffraction des rayons X. On sait que de nombreux catalyseurs métalliques tels que le nickel et le platine (Ni, Pt) cristallisent dans le système cubique à faces centrées. D'autres composés binaires comme les oxydes de zinc et de nickel (ZnO et NiO) sont représentés par des systèmes hexagonal et cubique respectivement [2].

### II-3- LES DIFFERENTES CLASSES DE CATALYSEURS :

Les catalyseurs sont généralement divisés en trois classes présentant chacune des caractères typiques. Ces trois classes sont :

- ❖ Les métaux (conducteurs).
- ❖ Les oxydes d'éléments à valences variables (semi-conducteurs).
- ❖ Les oxydes d'éléments à valences fixes (isolants).

Les solides qui se rattachent par leurs porosités à plusieurs de ces classes sont des

catalyseurs bi ou polyfonctionnels.

### II-3-1- Les métaux :

Les métaux purs sont ceux des 4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> période de transition et quelques métaux IB limitrophes (tableau II-1), les plus utilisés sont les triades du groupe VIII, ils sont actifs dans les réactions d'hydrogénation, déshydrogénation, oxydation, et ils chimisorbent des gaz simples (H<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>...)[3].

Période	IIIA	IVB	VA	VIA	VIIA	VIII A			IB
4 <sup>ème</sup> période	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5 <sup>ème</sup> période	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6 <sup>ème</sup> période	La	Hf	Ta	W	Ra	Os	Ir	Pt	Au

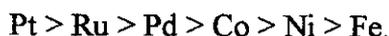
Tableau II-1 : Principaux métaux catalyseurs dans la classification périodique des éléments.

#### Exemples :

➤ Pour l'hydrogénation de l'éthylène (et oléines) à 300K, l'ordre d'activité est le suivant :



➤ Pour l'hydrogénation du benzène vers 373K :



➤ Pour la décomposition de l'ammoniac à 673K :



• Du point de vue électronique, la caractéristique est liée aux possibilités de chimisorption donc à la possibilité de comportement de l'élément correspondant comme catalyseur.

### II-3-2- Les oxydes d'élément à valence variable:

Ce sont des oxydes de métaux de transition ou de certains éléments B lourds qui, présentent plusieurs degrés d'oxydation stable. Leur caractère le plus remarquable est de pouvoir sans changer de structure cristalline, s'écarter entre certaines limites de leur composition théorique (non stoechiométrique), par perte ou gain d'oxygène avec réduction ou oxydation concomitante du cation. Ils deviennent ainsi des semi-

conducteurs d'électricité, mais avec des conductibilités beaucoup plus faibles que celles des métaux ( $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  contre  $10^4$  à  $10^6$ ), on les appelle aussi des **semi-conducteurs**.

Les oxydes sont de bons catalyseurs *d'oxydation* et le spectre d'activation suivant, valable pour beaucoup de gaz réducteurs ( $H_2$ , CO,  $NH_3$ ) est [2] :



### II-3-3- Les oxydes d'élément à valence fixe:

Ce sont des oxydes solides des métaux IA, IIA et des métaux et métalloïdes IIB, IIIB, VB légers. Les oxydes des premiers sont basiques, ceux des seconds sont acides. Ils catalysent les mêmes réactions généralement attribuables aux acides et aux bases en catalyse homogène: isomérisation, déshydratation, hydratation, alkylation, cracking...

Cette famille ne compte en toute certitude qu'un petit nombre de membres: terres activées et gels mixtes de silices et d'alumines ou magnésie. On citera également les bentonites qui feront l'objet de notre étude.

Les centres actifs sont des centres de **LEWIS** et **BRONSTED** (cation ou proton lié à l'anion) ou des centres basiques (anion). Les oxydes acides sont du type alumine, mais on obtient des catalyseurs acides beaucoup plus actifs en associant l'alumine à la silice dans des oxydes mixtes amorphes, les aluminosilicates constituent donc un véritable acide solide [10].

Notons que les argiles naturelles sont des silicates d'alumines complexes, comme la **montmorillonite**.

## II-4 CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES DES CATALYSEURS:

L'activité, la sélectivité et la stabilité sont des propriétés fondamentales que doit posséder un catalyseur pour le bon fonctionnement du procédé, mais d'autres propriétés telles que la reproductibilité, les caractéristiques morphologiques, mécaniques (résistance à l'écrasement, à l'attrition, à l'érosion, à l'abrasion), thermiques (chaleur spécifiques, conductibilité thermiques) et également le prix jouent également un rôle important

On peut définir les propriétés fondamentales comme suit :

### II-4-1- L'activité :

L'activité d'un catalyseur mesure son efficacité à accélérer les réactions souhaitées. Une activité élevée permet de réduire le temps de contact entre la charge et le catalyseur, ce que se traduira soit par une productivité élevée, un réacteur de faible volume et par la

mise en œuvre d'une faible quantité de catalyseur, soit par un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères et en particulier à une température relativement basse permettant d'opérer avec une bonne stabilité dans un domaine thermodynamique éventuellement plus favorable.

#### **II-4-2- La sélectivité :**

\* La sélectivité d'un catalyseur caractérise son aptitude à favoriser les réactions qui conduisent aux produits recherchés au détriment de celles qui génèrent des sous-produits moins valorisables ou gênants pour les procédés. Ainsi dans le cas du craquage catalytique on recherche des catalyseurs produisant le maximum d'essence et le minimum de gaz légers et de coke.

#### **II-4-3- La stabilité :**

Une bonne stabilité se caractérise par le fait que le catalyseur n'évolue que lentement au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération. En pratique, il est loin d'en être ainsi, une perte d'activité et de sélectivité résultent d'une désactivation pour les réactifs ou les produits. En effet, en cas d'empoisonnement, la disparition progressive des centres actifs est due à l'adsorption d'une impureté présente dans la charge (les composés sulfurés et les composés azotés). En cas d'encrassement, les réactions secondaires peuvent former des corps adsorbables qui bloquent les centres actifs (dépôt du coke).

Une perte d'activité peut être aussi provoquée par une désactivation physique qui est due à une augmentation de température qui entraînerait la diminution de la surface de catalyseur par soudures des grains élémentaires en particules plus grosses ou de pression qui peut entraîner le bouchage du réacteur ou la perte de matière première par attrition ou éclatement.

#### **II-4-4- La résistance mécanique :**

Une bonne résistance mécanique évite au catalyseur l'écrasement dû à son poids et aux différentes contraintes mécaniques résultant du déplacement entre le réacteur et le régénérateur, elle évite aussi l'abrasion des grains, qui par frottement les uns contre les autres, produit de fines particules pouvant créer une augmentation de pertes de charges dans le lit catalytique.

**II-4-5- La morphologie :**

Les caractéristiques morphologiques externes du catalyseur, c'est à dire sa forme et sa granulométrie devront être adaptées au procédé catalytique correspondant. Pour un lit fluide, on utilise une poudre de forme sphéroïde si possible pour limiter l'attrition et une répartition granulométrique bien déterminée pour obtenir une bonne fluidisation. Dans le cas d'un lit fixe, on utilise des billes, des anneaux, des pastilles, des extrudés ou des écailles.[3]

**II-4-6- La régénérabilité :**

Cette propriété est essentielle aux catalyseurs, en effet le coke qui se forme lors de la réaction de cracking n'est qu'un poison temporaire et peut être éliminé par combustion dans des conditions très sévères de température. La régénération lui permet de retrouver ses qualités initiales en quasi-totalité.

**II-4-7- Le prix :**

Même si le catalyseur possède toutes les propriétés et caractéristiques qui viennent d'être citées, il doit supporter à performances égales, la comparaison avec les catalyseurs ou procédés concurrents en ce qui concerne le prix.

**III-5- CRITERE DE SELECTION D'UN CATALYSEUR :**

Les principaux critères déterminant le choix d'un catalyseur sont les suivants:

- ◆ Une bonne activité catalytique.
- ◆ Une bonne sélectivité pour le produit désiré.
- ◆ Une bonne stabilité chimique vis-à-vis du milieu réactionnel.
- ◆ Une bonne stabilité thermique.
- ◆ Une bonne résistance mécanique (pour les solides( résistance à l'effritement ou à l'écrasement).
- ◆ Possibilité de régénération (régénérabilité).
- ◆ Longue durée de vie.
- ◆ Longue durée de cycle (longue utilisation entre deux régénérations).

### III-6- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS ET METHODES DE MESURES :

Propriétés	Méthodes de mesure
Composition chimique élémentaire	Méthodes chimiques classiques. Fluorescence X.
La nature et la structure des composés Chimiques du catalyseur.	Activation neutronique. Spectrométrie d'émission. Adsorption atomique. Spectrométrie de flamme. Diffraction X.
La texture du catalyseur. texture du support (porosité, aire spécifique, répartition poreuse). état de dispersion des agents actifs.	Diffraction des électrons. R.P.E R.M.N. Spectrométrie infrarouge. Spectrométrie visible U.V. Méthodes magnétiques. Analyse thermogravimétrique. Analyse thermique différentielle. Méthode BET.
La qualité de la surface active.	Porosimétrie. Chimisorption. Diffraction X. Microscopie électronique. Microscopie électronique à balayage. Méthodes magnétiques. Méthodes chimiques. Cinétique de chimisorption. Désorption flash. Calorimétrie (chaleur d'adsorption). Dosage calorimétrique.
Les propriétés électroniques.	R.P.E, I.R. R.P.E. Conductivité, semi-conductivité. Travail d'extraction des électrons.

# **CHAPITRE III**

# **LES ARGILES**

---

---

## LES ARGILES.

### III-1- INTRODUCTION :

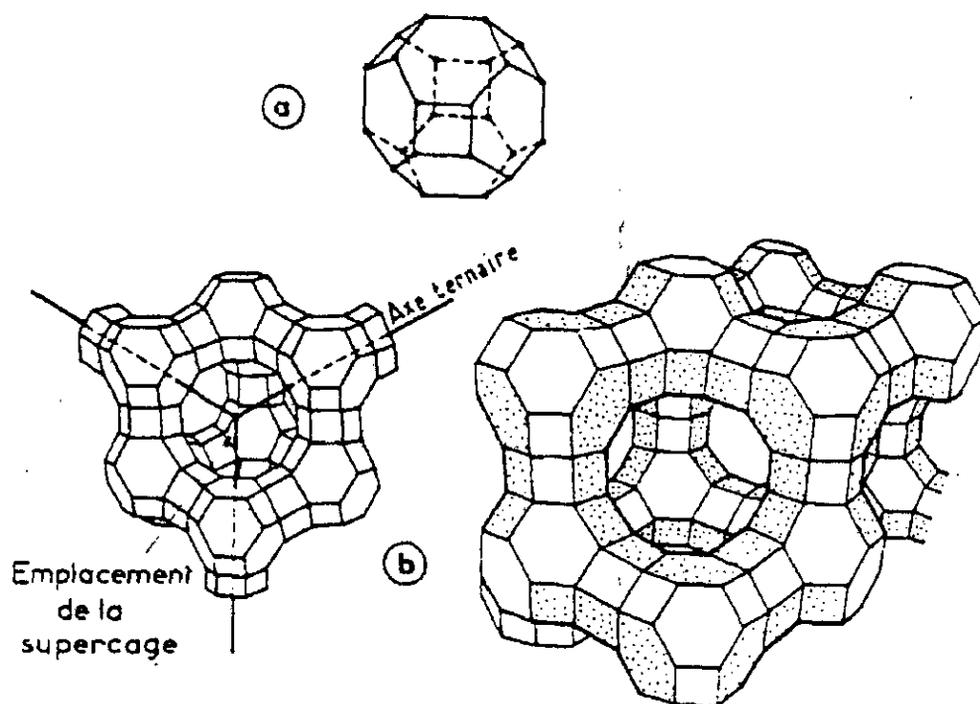
**L**a majorité des catalyseurs solides sont des composés minéraux qui, exposés à certaines modifications ou activations, révèlent des propriétés catalytiques intéressantes.

Les premiers catalyseurs utilisés industriellement, ont été les argiles naturelles, en raison de leur porosité importante, de leur résistance mécanique convenable et de la modicité relative de leur coût. Mais leur sensibilité à l'empoisonnement "vue la présence diverse d'impuretés" a incité les recherches à s'orienter vers des catalyseurs synthétiques, tels que les zéolithes synthétiques, qui sont des aluminosilicates cristallisés; car possédant des propriétés craquantes beaucoup plus importantes que les aluminosilicates amorphes, du fait de la nature de la répartition de leurs sites acides.

Les zéolithes sont constituées d'une charpente de tétraèdres unis par leurs sommets, et centrés sur un atome silicium ou sur un ion aluminium tétravalent (fig. III-1). Par répétition selon des axes privilégiés, les zéolithes obtiennent leur organisation traditionnelle. Ces caractéristiques géométriques confèrent à ces derniers des propriétés très particulières. Par contre, ils sont susceptibles de trier par adsorption préférentielle les constituants d'un mélange selon la géométrie de leurs molécules, d'où le terme de "tamis moléculaire" pour qualifier ces substances.

C'est ainsi que les zéolithes ne laissent pénétrer que les molécules de petite taille ( $H_2O$ ,  $H_2S$ , paraffines linéaires légères)[4].

Par ailleurs, la nature des cations compensateurs qui trouvent place au niveau des structures sodaliques et des supucages, influe considérablement sur les propriétés cinétiques et la stabilité des zéolithes. De plus, le remplacement par échange ionique de la totalité des atomes de sodium par des protons conduit les zéolithes à se décomposer et à perdre ainsi leur cristallinité lors des traitements d'activation ultérieurs.



- a. Sodalite;
- b. Faujasite;
- c. Tamis moléculaire A.

Figure III-1 : Structure chimique des zéolites.

Dans la recherche des catalyseurs zéolithes à haute activation, on a tendance à s'orienter vers le remplacement des ions sodium par des actions bivalentes (Ca, Mg, Mn) et surtout trivalentes, comme les terres rares, pour contribuer à stabiliser le réseau cristallin; mais d'autre part, il suscite l'apparition ou le renforcement des sites qui sont responsables de l'activité craquante. Mais, si les catalyseurs à base des zéolithes tirent avantage de leurs meilleures propriétés cinétiques (stabilité, activité, sélectivité) leur emploi offre toutefois quelques difficultés de mise en œuvre. C'est en raison de leur constitution particulière et des faibles dimensions des ouvertures commandant aux pores des tamis moléculaires, que les industries chimiques et pétrochimiques ont recours aux catalyseurs Aluminosilicates amorphes afin de favoriser le transfert de matière et d'assurer une alimentation correcte en réactifs des sites actifs.

La structure élémentaire de ces catalyseurs est tétraédrique et porte à chacun de ses sommets un atome d'oxygène, alors que la position centrale du tétraèdre est occupée par un atome tétravalent qui peut être soit le silicium, soit l'aluminium.

Il est important de noter que de récentes recherches travaillent sur une troisième génération de catalyseurs, dont les modifications visent à combiner les avantages que présentent la texture de la matrice amorphe et celles que présentent la géométrie des zéolithes.

## II-2- GENERALITES SUR LES ARGILES :

Les argiles sont composées d'une juxtaposition de minéraux (quartz, feldspath, mica...) extrêmement petits, dont la taille est le plus souvent inférieure à deux microns.

Les argiles sont constituées de minéraux argileux qui sont des silicates possédant un réseau cristallin ou une structure cristalline parfaitement organisée suivant l'arrangement de certains ions (oxygène, aluminium, fer, magnésium, potassium), les argiles sont classées en groupes de minéraux qui eux sont partagés en espèces minérales.

Dans les minéraux argileux, il y a sept grands groupes et environ cinq espèces. Les six premiers groupes sont constitués de minéraux à feuillets (phyllosilicates), le septième groupe est formé de minéraux en lattes ce sont:

- Groupe de la kaolinite;
- Groupe des micas;
- Groupe des illites;
- Groupe des montmorillonites;
- Groupe des chlorites;
- Groupe des vermiculites;
- Groupe des sepiollites ou des attapulgites.

## III-3- CLASSIFICATION DES ARGILES :

L'organisation cristalline est soigneusement combinée à l'échelle du milliardième de mètre. Les différentes espèces de minéraux argileux proviennent des variations de cette organisation.

De part la disposition du nombre de couches tétraédriques et octaédriques et de la distance interfoliaire, on peut les classer en trois familles d'argiles phylliteuses:

- ✓ Les kaolins dont le feuillet élémentaire comprend une couche octaédrique et une couche tétraédrique et dont la distance interfoliaire est de  $7\text{Å}$ .

- ✓ Les smectites et les micas dont le feuillet élémentaire comprend une couche octaédrique entourée par deux couches tétraédriques et dont la distance interfoliaire est de  $10 \text{ \AA}$ .
- ✓ Les chlorites qui comprennent entre leurs feuillets élémentaires une couche de type Brucite en plus de la composition du feuillet de la famille des smectites; la distance interfoliaire est de l'ordre de  $14 \text{ \AA}$ .

Cette classification est donc basée sur des notions strictement structurales.

Les argiles présentent généralement un caractère acide qui lui confère un pouvoir catalytique important. Cette acidité peut être de type Lewis ou Bronsted.

### III-3-1- Acidité de Bronsted :

Un acide de Bronsted est une substance qui cède des protons en solution aqueuse. Dans les argiles, les protons sont donnés par deux sources qui sont :

Les hydroxyles de constitution et l'eau adsorbée.

Les sites de Bronsted sont représentés par les hydroxyles structuraux situés sur les arêtes ou dans les faces des particules.

### III-3-2- Acidité de Lewis :

Un acide de Lewis est une substance qui peut échanger avec un substrat basique des électrons.

Pour les argiles qui n'ont pas atteint le point de déshydroxylation et dont les sites d'échanges sont occupés par les cations communs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{++}$ ), les principaux sites de Lewis proviennent des ions ferriques situés dans la structure, et des ions aluminium octaédriques situés aux arêtes des particules.

L'adsorption de pyridine, mesurée par spectroscopie infrarouge est la méthode la plus utilisée pour identifier et quantifier les sites de Lewis.

## III-4- FAMILLE DE LA MONTMORILLONITE:

### LA BENTONITE:

La Montmorillonite est un minéral originaire de Montmorillon dans la Vienne (France) où elle fût découverte pour la première fois.

La montmorillonte est plus connue sous le nom bentonite, son appellation technique et commerciale. Cette dénomination dérive du nom de Fort BENTON dans le Wyoming

(USA) où en 1988 fut découverte une nouvelle variété d'argile dont la Montmorillonite constitue la principale partie appelée Bentonite.

La Bentonite est utilisée comme boue de fourrage, comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, et en tant que catalyseur et échangeur d'ions en industrie chimique et pétrolière. Elle est également utilisée dans diverses industries: céramique, produits pharmaceutiques, fabrication du papier et traitement des eau...

#### III-4-1- Structure de la Montmorillonite :

Constituant principal de la Bentonite, la Montmorillonite est un minéral argileux caractérisé par des feuillets complexes à trois couches séparées par des molécules d'eau.

A vrai dire, la structure exacte des montmorillonites reste inconnue du fait que les cristaux de celle ci sont des particules extrêmement petites.

Plusieurs chercheurs ont fait des suppositions pour expliquer cette structure ; selon l'hypothèse de HOFFMAN, ENDELL et WILM, une unité structurale de montmorillonite correspond à la formule suivante:



Une maille de montmorillonite est constituée par une couche centrale d'octaèdres située entre deux couches externes de tétraèdres, les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordinence.

Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène, reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence. Par cette disposition très particulière, la structure de la montmorillonite offre la possibilité pour certaines molécules (eau, molécules organiques polaires...) de pénétrer entre les couches et de les écarter.

De plus, un petit nombre d'atomes d'aluminium, ou plus précisément de cations d'aluminium ( $\text{Al}^{+3}$ ) peut parfois être remplacé par des cations de valence inférieure ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ) provoquant ainsi un déficit de charges positives, d'ou la capacité d'échange au sein du cristal. [8].

### III-4-2- Propriétés physiques de la bentonite :

La bentonite est une roche tendre de teinte blanche ou même légèrement teintée de bleu, elle présente un aspect gras qui la rend très onctueuse au toucher.

Elle est dotée d'un pouvoir gonflant considérable, de 5 à 30 fois son volume initial, ce qui la distingue des autres types d'argiles.

Ses propriétés colloïdales (gels et suspensions) expliquent son application dans l'industrie du pétrole pour préparer des émulsions d'asphaltes et en tant que catalyseur. Ces gels manifestent le phénomène de thixotropie, un phénomène qui permet à ces gels de s'épaissir durant un repos prolongé et de rendre leur viscosité par une simple agitation.

Ce phénomène est attribué aux propriétés électriques des particules colloïdales et correspond à un équilibre de force d'attraction et de répulsion entre les ions du cristal d'argile et les ions du milieu dispersant. Les fractions colloïdales sont constituées de particules très fines de diamètre compris entre 0.2 et 0.1  $\mu\text{m}$  [11].

Concernant la plasticité, des analyses granulométriques montrent que l'état argileux est en rapport étroit avec l'extrême finesse des constituants. La propriété essentielle des argiles est la possibilité d'adsorption de certains cations et anions et de les retenir dans certaines conditions d'échange. Cette propriété de capacité d'échange est mesurée en milliéquivalents retenus par 100g d'argile et est déterminé à un  $\text{pH} = 7$ . Cette capacité varie de 60 à 150 milliéquivalents retenus par 100g de montmorillonte.

Donc, le détail des propriétés physiques concernera la capacité d'échange cationique, l'indice d'acidité, la surface spécifique, les propriétés colloïdales,...

#### III-4-2-1- Capacité d'échange cationique :(CEC)

Les feuillets de la montmorillonite ont une charge électrique superficielle négative. Cette charge électrique est due à la substitution dans le réseau cristallin d'atomes bivalents (du magnésium, en général) par des atomes d'aluminium trivalent. La neutralité électrique du système est rétablie par l'apport de charges positives des ions de l'atmosphère. Ces ions sont appelés ions compensateurs. Il faut signaler que ces cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations, cette propriété d'échange est appelée capacité d'échange. Elle est donc caractéristique pour chaque type d'argile, traitée ou non. elle s'exprime en milliéquivalents de cations échangeables rapportés à 100g d'argile.

Une argile utilisée en tant que résine minérale échangeuse de cations, doit être dotée d'une grande CEC (cas de l'adsorption des éléments toxiques par les argiles). Par contre,

lorsque celle-ci est utilisée comme catalyseur, elle doit avoir une valeur de CEC minimale; cela permettrait d'éviter le relargage du cation supporté par l'argile et sa récupération (cas de la purification des eaux usées.), de maintenir l'élément actif du catalyseur, d'effectuer seulement en milieu hétérogène la réaction catalytique et d'éviter la récupération de cation relargué.

#### **III-4-2-2- Acidité de surface :**

L'acidité de surface des argiles est un indice révélateur quant à la promotion des réactions catalytiques. L'origine de cette acidité serait du même type que celle présentée par les silices-alumines et les alumines. En effet, la spectroscopie infrarouge a montré l'existence de sites acides de Bronsted et de Lewis. Il faut préciser que les sites de Bronsted sont particulièrement dûs aux liaisons de l'eau avec les cations (protons de l'espace interlamellaire). Quant aux sites de Lewis, ils sont dus aux lacunes de coordinence de Al qui est susceptible d'accepter une paire d'électrons.

#### **III-4-2-3- Gonflement :**

Le gonflement des argiles est directement lié aux teneurs en eau et aux énergies de l'eau d'hydratation des feuillets. Les particules d'argile sont constituées d'empilement de feuillets élémentaires. Ces feuillets possèdent un espace interfoliaire rempli par deux ou plusieurs couches moléculaires d'eau. La plus grande partie des ions compensateurs se situe dans cet espace. En outre la diminution de la concentration en ions dans le milieu extérieur entraîne le développement de la double couche électrique qui a pour effet d'écarter les feuillets les uns des autres. Ce processus est appelé donc gonflement des argiles. Enfin, l'écartement des feuillets peut être encore provoqué par l'insertion de molécules organiques ou de cations.

#### **III-4-2-4- Propriétés colloïdales :**

##### **➤ Origine des particules argileuses chargées :**

L'état colloïdal des argiles est une propriété très importante dans les processus d'adsorption des polycations. Cette propriété est liée aux charges électriques négatives développées à leur surface dans le cas d'une suspension aqueuse. En outre, les argiles sont réputées pour la finesse de leur granulométrie, elles présentent des propriétés colloïdales intéressantes, dans le cas où leur état demeure favorable pour subir certaines transformations au niveau structural. En effet, les particules argileuses hydratées et chargées (micelles) sont assimilées à des macro-anions solvatés. Elles sont soumises à deux forces antagonistes: des forces d'attraction (Van Der Waals) et des forces de

répulsion. De plus, la constante diélectrique du milieu et la charge des particules conditionnent la stabilité de la suspension.

Par ailleurs, les particules argileuses électrodialysées retiennent à la fois des ions  $H^+$  et  $OH^-$ . Ces ions confèrent leur signe à la micelle. En pratique, la solvataion de la montmorillonite peut être décrite par la réaction suivante :



Il est généralement admis que la substance argileuse est constituée d'un réseau moléculaire ionisable grâce aux molécules d'eau des couches intercalées entre les feuillets de la montmorillonite. La micelle d'argile est constituée d'un granule négatif, sorte de macro-anion argileux entouré d'ions  $OH^-$  fortement liés et autour duquel gravite un nuage d'ions  $H^+$  positif.

#### ➤ Nature colloïdale de la matière argileuse :

La dissociation de la micelle argileuse en macro-anion (argile- $OH^-$ ) et un ion  $H^+$  abouti à la constitution de micelles tapissées d'ions  $OH^-$  autour desquels gravitent les ions  $H^+$ . L'existence de ces charges électriques entraîne une orientation des molécules d'eau polaire au voisinage de la micelle. Il en résulte que le liquide intermicellaire est de moins en moins mobile au fur et à mesure qu'on se rapproche de la particule.

Ainsi, il existe une couche d'eau liée rigidement à la surface des micelles, qui s'ajoute à l'eau fixée par épitaxie, et ce n'est qu'au-delà qu'on retrouve l'eau libre de toute attraction avec son coefficient de viscosité normal. Les ions  $OH^-$  et  $H^+$  ainsi répartis autour de la micelle constituent la double couche diffuse caractéristique de l'état colloïdale.

C'est de ce mode de répartition et d'équilibre que dépend la stabilité ou l'instabilité du système. Les charges négatives sont réparties à la surface des cristaux et de celles positives des cations répondus dans la lysosphère constituée par l'eau liée dans laquelle est dispersé le nuage des cations qui constituent l'atmosphère ionique. La différence de potentiel entre la surface négative de la micelle et l'espace qui l'entoure peut être calculée selon la théorie électrostatique. Ce système est assimilé à un condensateur électrique régi par la loi de Helmholtz.

$$\zeta = 4\pi e d / D \quad (3)$$

Où :

- \*  $\zeta$  : Potentiel électrique pris à une distance  $d$  de la particule.
- $e$  : Charge électrique de la particule.

**D : Constante diélectrique du liquide.**

Au voisinage immédiat de la surface de la particule, la charge est fortement négative. En raison de la présence des ions  $H^+$ , cette charge s'atténue au fur et à mesure qu'on s'éloigne. Elle devient sensiblement constante à une distance "d" pour un volume qu'on peut considérer comme définissant l'atmosphère ionique de la particule. Le gradient de potentiel autour de chaque particule argileuse dépend de la répartition des charges de l'atmosphère ionique.

**➤ Stabilité des suspensions argileuses dans l'eau :**

Une suspension argileuse est constituée de particules entourées par leur lyosphère. (environnement) . Ces particules se déplacent dans le volume libre du milieu aqueux. Chacune de ces particules est alors sollicitée par deux forces antagonistes : les forces de répulsion dues à leurs charges négatives et celles d'attraction de Van Der Waals qui se développent lorsqu'elles sont à proximité immédiate sous l'effet du mouvement brownien.

Si lors du rapprochement des particules, les gradients de potentiel sont tels que les forces de répulsion l'emportent sur les forces d'attraction, les particules se repoussent et la suspension est stable. L'argile est défloculée ou peptisée. Dans le cas contraire, les particules s'attirent en formant des agrégats et il y a floculation. Enfin, toute modification de l'atmosphère ionique de la charge des particules ou de la constante diélectrique est susceptible de modifier les conditions de stabilité de la suspension.

• Dans le cas d'une argile H-argile-OH, parfaitement purifiée et ne contenant donc que des ions  $H^+$  et  $OH^-$ , l'ajout d'un acide (ou diminution du pH), établit un nouvel équilibre entre la micelle et le liquide. Si on admet la théorie électrochimique pour la charge des particules, l'augmentation des ions  $H^+$  a pour effet de retarder la dissociation.

**III-4-3- Propriétés chimiques :**

• Les bentonites diffèrent fortement les unes des autres par leurs teneurs dissemblables en impuretés de fer, calcium, magnésium, titane, potassium, manganèse et silice sous forme de feldspath, gypse, quartz, carbonate de calcium [9]. Ces impuretés influent quelquefois négativement sur la qualité de l'adsorbant.

En général, les oxydes de silicium et d'aluminium et leur rapport moléculaire, représentent un indice caractéristique de la Montmorillonite[11].

Ce rapport ( $SiO_2/Al_2O_3$ ), généralement égale à trois ou quatre, peut atteindre exceptionnellement sept, ce qui s'explique par un excès de  $SiO_2$  dû à la pression de quartz libre[11].

Parmi les propriétés chimiques les plus importantes des argiles et de la Bentonite en particulier, on peut citer:

1) L'affinité adsorptionnelle aux liquides polaires. Cette propriété dépend dans une large mesure de la forme de liaison de l'eau avec l'argile.

Les différentes affinités ont donné lieu à des théories diverses. On distingue celle de MACKENZI [8] qui sépare :

- L'eau liée chimiquement sous formes d'ions hydroxyles.
- L'eau d'adsorption sur la couche monomoléculaire.
- L'eau de capillarité absorbée par suite d'une condensation capillaire.
- L'eau libre.

Selon le mode de liaisons des molécules d'eau, on trouve:

- L'eau retenue par simple entraînement mécanique qu'on peut extraire par chauffage à 100°C,
  - L'eau d'absorption retenue par action de surface où par des ions du réseau cristallin, elle peut aussi être enlevée par chauffage autour de 120 à 140°C.
  - L'eau de constitution composée non pas de molécules d'eau mais de groupements OH intégrés dans la structure cristalline et liée à la composition chimique du composé.
- 2) Sa capacité d'échange des cations: il arrive souvent que du calcium, sodium ou potassium donnent lieu à des échanges avec certains protons ( $H^+$ ).
- 3) Son pouvoir gonflant exceptionnel et sa colloïdabilité.

A l'état brut, les bentonites présentent une faible capacité d'adsorption. En effet, pour améliorer cette dernière, il est recommandé de procéder à certaines activations (activation thermique, activation chimique ou bien par échange cationique) . Nous traiterons de ces techniques dans le prochain chapitre .

### **III-5- ACTIVATION DE LA BENTONITE :**

A l'état brut, la plupart des argiles ont de faibles capacités sorptionnelles. Les études ont montré que diverses méthodes d'activation influent sur cette propriété. Ainsi, des bentonites activées de diverses façons ont pu servir dans différents domaines et particulièrement comme support catalytique.

Les différents modes d'activation sont :

#### **III-5-1- Activation thermique :**

C'est l'activation la plus simple. L'activation thermique, d'après certains ouvrages, fait augmenter le pouvoir adsorbant grâce à la libération de sites actifs occupés par l'eau, ainsi

le chauffage à une température de 105°C d'une Bentonite entraîne l'élimination de l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure; une augmentation de celle-ci à 500°C provoque le départ de l'eau de constitution et l'élimination de carbonate de calcium qui se décompose en chaux et gaz carbonique, ce qui provoque la transformation des pores (surface spécifique) et par conséquent sa capacité sorptionnelle.

### III-5-2- Activation chimique :

Concernant cette activation, aucune théorie existante n'explique son mécanisme physico-chimique car plusieurs facteurs varient en même temps (nature et qualité d'impuretés, granulométrie du support, température et durée d'activation).

En se basant sur la formule structurale proposée par HOFFMAN, ENDELL et WILL, l'amélioration de la capacité sorptionnelle des Bentonites traitées par les acides, est due essentiellement à la formation de "la bentonite H<sup>+</sup>", qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium. Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative, qui serait immédiatement compensée par un ion H<sup>+</sup> de l'acide de traitement, conférant ainsi le caractère acide aux argiles activées et duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption [8].

D'après d'autres chercheurs, l'activation chimique des argiles par traitement acide est due au développement des pores après une dissolution uniforme du réseau, de façon à ce qu'il y ait exactement un atome de silicium pour un atome d'aluminium; lorsque la solution est saturée en silicium, l'aluminium continue à se dissoudre et disparaît du réseau, ce qui entraîne l'effondrement de ce dernier[7].

### III-5-3- Activation par échange de cations :

Les argiles en général, et la bentonite en particulier ; présentent une capacité d'adsorber certains cations et de les retenir dans les conditions d'échange[11].

Ils existent quatre facteurs principaux qui favorisent l'échange de cations :

- Les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'aluminosilicates, sont rompues, ce qui fait augmenter la proportion des charges libres.
- Le broyage fin diminue la dimension des particules d'argile et augmente le nombre de liaisons cassées. Ainsi 30% de la capacité d'échange des bentonites dépend du broyage.

- Le remplacement des cations de haute valence par des cations de plus faible valence, que l'on laissant ainsi des charges libres ( $\text{Al}^{3+}$  peut être remplacé par  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ). Malgré qu'on obtient à la fin une structure non équilibrée, ce que conduit à des échanges cationiques très intéressants (80% des échanges sont dues à cette raison) dans le cas de la bentonite.
- L'existence de groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets pouvant être parfaitement remplacés par des cations  $\text{H}^+$ . Généralement, l'échange sur la surface est plus important qu'entre les feuillets, puisque la pénétration des cations est gouvernée par la taille de celle-ci et la distance entre ces feuillets.

Il existe d'autres modes d'activation tels que :

- ❖ L'activation hydrothermale;
- ❖ L'activation par les acides organiques;
- ❖ L'activation par radioactivité.

# **Chapitre IV**

## **les argilles pontées**

## LES ARGILES PONTEES.

### IV-1- INTRODUCTION :

**L**e pontage des argiles est un processus d'échange cationique provoquant un accroissement de la distance entre les feuillets. La faible stabilité thermique de ces matériaux conditionne leur exploitation en catalyse de contact. Le rôle des piliers permet le maintien de la porosité après activation thermique.

Le but de l'intercalation des argiles par des polymères inorganiques est l'obtention de structures microporeuses. Cette texture poreuse doit être caractérisée par une stabilité thermique, une surface spécifique développée, une acidité de surface élevée et une CEC minimale. Ces caractéristiques confèrent à l'argile ainsi pontée des propriétés catalytiques intéressantes.

### IV-2- TRAITEMENT DES BENTONITES

La bentonite possède en général une capacité d'échange cationique provoquée par le déficit de charges dû essentiellement aux substitutions des ions  $Al^{3+}$  par des ions  $Mg^{2+}$  dans la couche octaédrique du feuillet. Le traitement chimique répété de la bentonite par les cations compensateurs permet d'obtenir une bentonite homoionique sodique.

#### ❖ Traitement préliminaire:

Le but de ce traitement est d'éliminer au maximum les impuretés contenues dans la bentonite sous forme de quartz; de calcite ...etc. et de remplacer tous les cations interfoliaires de nature diverse par d'autres cations tous identiques.

Afin de rendre la bentonite homoionique sodique, on procède à la substitution des divers cations par le sodium ( $Na^+$ ), pour cela le minerais est mis en contact avec une solution de chlorure de sodium  $NaCl$  sous agitation pendant au moins 12 heures. Une fois cette opération réalisée, on laisse la suspension se décanter, on élimine alors le surnageant que l'on remplace par un même volume de  $NaCl$  "frais" (1M) et on reprend l'agitation.

Cette opération est répétée plusieurs fois avec agitation afin d'assurer un échange complet des cations échangeables dans la structure de la bentonite brute. L'élimination des sels résiduels se fait par lavages répétés à l'eau distillée, en assurant une bonne agitation afin de permettre la diffusion de tous les chlorures vers l'eau.

### IV-3- HYDROLYSE DE L'ALUMINIUM:

- **propriétés du métal d'aluminium:**

L'aluminium constitue un fort pourcentage de la croûte terrestre (8.1%) en tant que composé ordinaire d'une large variété de métaux et d'argiles.

Le nombre atomique de l'élément Al(Z=13) est treize. Sa structure électronique à l'état fondamental est la suivante:



Il y a trois électrons sur la couche périphérique qui peuvent devenir facilement  $3S^1 3P^2$  à l'état excité. L'aluminium aura tendance à perdre ces trois électrons pour devenir  $Al^{3+}$  (valence ionique égale à trois).

L'atome a un rayon métallique de  $1.43\text{Å}$ . Un rayon covalent de  $1.18\text{Å}$  et un rayon ionique de  $0.51\text{Å}$ . ce qui montre que l'ion  $Al^{3+}$  a un fort pouvoir polarisant, compte tenu de sa charge élevée.

En absence d'eau, cet élément peut former des liaisons de covalence grâce aux trois électrons passant à l'état hybride  $SP^2$  et accepter un doublet dans  $Al_2Cl_6$  par exemple  $SP^3$ .

Le nombre d'hydratation de cet élément est égal à six. Son ion est hexahydraté  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  car il peut accepter, en solution aqueuse, six doublets. Les solutions aqueuses des sels d'aluminium sont acides par suite de l'hydrolyse de  $Al^{3+}$ . L'intense champ électrique de cet ion relativement petit et fortement chargé semble attirer les électrons des molécules d'eau avoisinantes et les rend donneurs de protons.

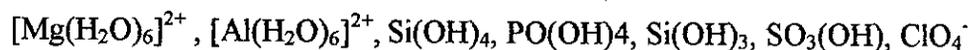


### IV-4- COMPLEXES HYDROXY-ALUMINIQUE :

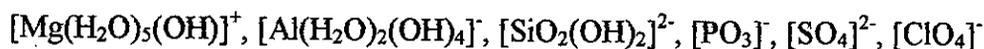
- **Hydrolyse des métaux en général :**

Les premières recherches sur l'étude de l'hydrolyse des cations ont démarré dès le début du XX<sup>ème</sup> siècle. En effet, on a pu constater, particulièrement sur l'atome du chrome, que les espèces polynucléiques se formaient à partir de monomères simples.

A partir de 1950, certains auteurs, particulièrement SILLEN et son équipe à STOCKHOLM, se sont intéressés de nouveau à l'hydrolyse des cations, déjà en 1959, il orientait toutes ses recherches aux différentes espèces issues des éléments de la troisième période du tableaux périodique. Ses résultats lui ont permis de proposer des espèces en milieu acide telles que:



et d'autres en milieu alcalin telles que:



Selon lui, cette variation au niveau des espèces est due principalement à la densité de charge du cation central qui, dans le même temps, préserve son nombre d'hydratation. Il faut noter que malgré toute l'importance marquée par les travaux de BJERRUM; la formation des espèces polycationiques a été toujours ignorée parce que le concept de "aquo-acidity" fût facilement accepté et considéré, toujours, comme étant le seul processus impliqué dans l'hydrolyse des cations.

- **Hydrolyse de l'aluminium:**

- 1- Introduction:**

Plusieurs modèles ont été proposés pour la structure et la composition des polymères. Les plus approfondis ont essayé de relier la structure des polymères à celle des hydroxydes d'aluminium cristallisés. Ces hydroxydes, qui sont principalement la BAYERITE; et la GIBBSITE; sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires d'atomes d'aluminium et d'ions hydroxyles. La polymérisation serait tel un anneau hexagonal de composition  $(\text{Al}_6 \text{OH}_{12})^{6+}$  et les polymères seraient constitués par une juxtaposition et(ou) une amorce d'empilement de ces anneaux.

De nombreuses études ont été élaborées sur l'hydrolyse de la solution aqueuse d'aluminium et sur la nature du complexe cationique à cause de leur rôle très important. Son importance en chimie minérale et analytiques réside surtout dans l'élimination des matières organiques et colloïdales, à travers la coagulation et la floculation, dans le traitement des eaux.

Il est évident que dans le cas de son utilisation pour la clarification des eaux naturelles, l'ion aluminium  $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$  n'existe qu'en faibles concentrations.

Pour des valeurs de pH supérieures à trois, l'ion s'hydrolyse pour donner des formes plus ou moins polycycliques appelées (hydrocomplexes, polycations, hydroxopolymères, hydroxy-aluminiques, ..., etc.).

## 2- Méthodes d'études de l'hydrolyse de l'aluminium:

Malgré les nombreuses recherches sur l'hydrolyse de l'aluminium. La composition des espèces d'aluminium hydrolysées est restée toujours inconnue, pour cela un certain nombre de méthodes ont été développées, en utilisant:

- ✓ Mesures de pH.
- ✓ Titrations potentiométriques.
- ✓ Mesures de la f.e.m.
- ✓ Cryoscopie .
- ✓ Cinétique de la réaction.
- ✓ Conductivité.
- ✓ Diffusion de la lumière.
- ✓ Echange d'ions.
- ✓ Coagulation.
- ✓ Extraction.
- ✓ Résonance magnétique nucléaire (R.M.N.)

En se basant sur ces différentes méthodes, une variété d'espèces de complexes d'aluminium, ioniques ou neutres, mono- ou polynucléaires, a été suggérée, dans tous les cas, la procédure consiste à déterminer le rapport molaire OH/Al et d'en déduire la composition et la charge de ces espèces

## 3- Théorie de développement de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ :

Pour expliquer pourquoi quelques hydroxydes d'aluminium sont amorphes et d'autres sont cristallins, deux concepts ont été considérés selon PA HO HSU.

### ➤ Premier concept :

Chaque ion  $Al^{3+}$  en solution est coordonné avec six molécules de  $H_2O$ . Quand l'ion hydroxyle est attaché à un ion  $Al^{3+}$ , la moitié de sa charge négative peut être utilisée pour neutraliser la moitié de la charge positive contribué par l'ion  $Al^{3+}$ . L'autre moitié de la charge négative reste sur l'ion  $OH^-$  disponible et contribue pour neutraliser la moitié de la charge positive d'un autre ion  $Al^{3+}$ . L'ion  $OH^-$  est ainsi partagé équitablement par deux ions  $Al^{3+}$  et fonctionne comme un pont entre les deux.

➤ **Deuxième concept :**

Il est à croire que l'ion hydroxy-aluminique tend à se polymériser en unité hexagonale avec de multiples unités similaires à ceux trouvées dans la gibbsite  $Al_2(OH)_6$ . Cette unité de structure a été proposée par BROSSET et al en 1954 avec une composition  $[Al_6(OH)_{12}]^{6+}$ . Cette dernière semble être un modèle logique pour le polymère cationique hydroxy-aluminique en solution.

#### **IV-5- PROCÉDES D'INTERCALATION DES BENTONITES :**

Beaucoup de méthodes et de tentatives ont été testées pour la préparation d'argiles pontées par des espèces inorganiques et organiques. La procédure généralement suivie dans la préparation de complexes argileux-hydroxy aluminique est basée sur trois techniques

1. L'addition d'une base **NaOH** sur une solution de sel métallique **chlorure d'aluminium**, selon un rapport molaire OH/Al bien déterminé, suivie d'une titration de la solution polymérique d'aluminium sur une suspension argileuse, à l'aide d'une pompe péristaltique.

2. Par addition de la solution de soude et de sel en même temps avec agitation sur une suspension d'argile dispersée.

3. La solution de sel métallique peut être additionnée initialement sur la suspension argileuse, le système est ensuite titré par la solution de soude.

Seulement il faut noter que les méthodes 2 et 3 ne permettent pas d'obtenir le polymère hydroxy aluminique, ce qui se répercute par un mauvais pontage.

La méthode 1 est la seule à avoir donné des résultats prometteurs, pour cela de nombreuses études ont été entamées, surtout dans les domaines de la catalyse et de l'adsorption, utilisant ces complexes argileux-inorganiques comme matériaux de base.

De ce fait, certains chercheurs ont consacré une attention particulière à l'intercalation des argiles par les polymères hydroxy aluminiques ;

- Rich et M. J. Sheng, Slughter et al selon [12], ont remarqué après l'intercalation d'une montmorillonite à l'aide d'hydroxyde d'aluminium avec des rapports OH/Al compris entre 0 et 1.35, une diminution de la CEC avec la quantité d'aluminium fixée, cette dernière a été attribuée à la présence des polymères à base d'aluminium.

- Brendley et al, ainsi que d'autres équipes de chercheurs, sont les premiers à avoir introduit des *piliers en* formes de polymères hydroxy aluminiques sur les argiles montmorillonitiques et à avoir de cette façon garder des equidistances basales d'environ  $18\text{\AA}$  même après activation thermique.
- Plus récemment, une équipe de l'université de Blida s'est intéressée plus particulièrement au pontage des bentonites Algérienne (Maghnia et Mostaganem) par les polymères hydroxy aluminiques synthétisés préalablement. C'est ainsi que O. BOURAS en 1992 [12], réussit à réaliser des distances basales de  $19\text{\AA}$  et à montrer que les matériaux synthétisés présentent de grandes surfaces spécifiques et de bonne stabilité thermique; la procédure de préparation de ces complexes montmorillonite-hydroxy aluminique se résume en la titration d'une suspension dispersée de montmorillonite-Na par la solution d'aluminium âgée de 48 heures par une pompe péristaltique.

# PARTIE EXPERIMENTALE

## PARTIE EXPERIMENTALE

### INTRODUCTION :

**N**ous allons dans une première étape de notre travail et qui consiste en la préparation des argiles à pilier, traiter d'abord, de l'étude des bentonites utilisées. Nous présentons dans cette partie la composition chimique du support, les différents protocoles opératoires pour l'élaboration des catalyseurs ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques.

### V-1. COMPOSITION DU SUPPORT UTILISE:

La bentonite que nous avons utilisée provient de la mine de Maghnia, sa composition est donnée par le laboratoire d'AA du CRD/SH.

#### **Rappel sur la méthode d'absorption atomique utilisée:**

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise la propriété des atomes d'être excités par apport d'une énergie extérieure sous forme de photons de fréquence bien définie.

Lors de l'excitation d'un élément X, un ou plusieurs électrons passent à des niveaux d'énergies supérieures ou ils sont instable, ils reviennent alors sur leurs orbite stable d'énergie minimale, libérant leur énergie excédentaire sous forme d'un rayonnement caractéristique de cet élément X.

La spectrométrie d'absorption atomique, est aujourd'hui probablement la méthode d'analyse instrumentale la plus courante pour le dosage quantitatif des métaux. Les limites de détection sont nettement différentes d'un élément à un autre, et d'une matrice à l'autre. de nombreux éléments peuvent être décelé à des teneurs inférieures au micro-gramme par litre. Cette méthode s'applique à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses et organiques.

Ses principaux avantages, sont la spécifié, sa sélectivité élevée, ainsi que sa simplicité qui convient surtout pour des analyses de série.

Un inconvénient majeur de la technique réside en la nécessité de changer de source pour chaque élément à doser, ce qui augmente à la fois , le coût d'analyse et le temps qu'elle nécessite.

**Appareillage :**

De façon très classique, un spectromètre d'absorption comprend :

- ❖ Un générateur de radiation plus souvent une lampe à cathode creuse.
- ❖ Une source d'atomisation: four, flamme, etc.
- ❖ Un sélecteur de radiation: monochromateur à prisme.
- ❖ Un dispositif de mesure.

Et pour les appareils modernes, le contrôle des différents paramètres est assuré par un microprocesseur.

**Protocole de la méthode d'analyse par absorption atomique :**

L'appareil utilisé est de type Perkin Elmer de type 1100B, ce modèle est un spectromètre d'absorption atomique contrôlé par microprocesseur, équipé d'un affichage sur écran cathodique.

Le gain de photomultiplicateur, le courant de lampe à cathode creuse, l'énergie de correcteur de fond, le traitement des signaux, les résultats, la longueur d'onde, la fente, les débits des gaz sont automatiquement contrôlés.

Le modèle 1100 comprend 5 modes de fonctionnement majeurs, qui sont:

ELEMENT SELECT-PROGRAM-SETUP-CONTINU ET RUN.

Dans le mode programme, le choix de la technique utilisée: AA, avec correction, fond seulement ou émission, courant de la lampe, traitement du signal, méthode de calibration.

Chaque mode a une page d'écran séparée qui est optimisée pour la tâche à accomplir.

Par exemple; l'intervalle de temps de mesure des signaux, statistiques demandées, délais de lecture, présentation des résultats sur l'écran, sortie commandée sur imprimante, type de signal enregistré, expansion d'échelle et valeurs de concentration des étalons.

Les résultats sont donnés par le tableau V-1 suivant :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PAF
59.81	18.61	2.50	4.77	2.00	0.72	0.83	-

Tableau V-1 : Composition chimique du support.

L'analyse montre une teneur élevée en silicium et aluminium et moyenne en oxyde de fer et alcalin et alcalino-terreux, c'est si dernier éléments chimiques qui permettent les échanges cationique. Ce pourcentage ne fait pas cent. On pense à un mauvais calibrage et éventuellement à une perte au feu qui ne dépense pas cependant les 10 %.

A titre de comparaison la composition chimique donnée par l'entreprise nationale des matériaux non ferreux donnent les valeurs suivantes.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PAF
65.2	17.25	2.10	3.10	1.20	2.15	0.60	8.20

Tableau V-2 : Composition chimique du support donnée par l'ENOF.

Le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 3.21. La valeur élevée du rapport s'explique par la forte teneur en silice libre.

## V-2. PREPARATION DE DIFFERENTS CATALYSEURS :

### V-2-1. Activation des bentonites :

L'activation chimique et l'activation par échange cationique sont réalisées dans le but de doter le support de certaines fonctions désirées et d'augmenter sa surface spécifique.

### V-2-2. Séchage, broyage et tamisage:

La bentonite est d'abord séchée à 120C° pendant 12 heures avec différentes pesées intermédiaires jusqu'à la stabilisation de la masse de l'échantillon pour éliminer l'eau d'adsorption, le départ de l'eau va entraîner, grâce à la libération de surface active un changement du pouvoir adsorbant.

Enfin, la bentonite est broyée puis tamisée de manière à retenir les fractions dont les diamètres des particules sont inférieurs à 140µm. Cette opération est répétée plusieurs fois.

### V-2-3. Activation chimique :

#### ❖ Conditions opératoires:

Selon le protocole établi dans les travaux précédents, la bentonite est activée à l'acide. L'agent d'activation est l'acide chlorhydrique. La concentration de l'acide : 20% en masse. La durée d'activation est de 12 heures à température ambiante. *testés d'AgNO<sub>3</sub> = 40 mg*

Ces conditions ont été optimisées dans les travaux précédents. *(T = 7)*

#### ❖ Mode opératoire:

Dans un bêcher, on met en contact 100g du support catalytique, avec l'acide chlorhydrique à 20% en masse (rapport massique de support et d'acide pur égale à 1). Le mélange est soumis à une agitation pendant 12 heures, la suspension est centrifugée puis la boue obtenue est lavée à l'eau distillée jusqu'à l'élimination complète des chlorures (testés par le nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub>).

#### ❖ Centrifugation, Lavage, Extrusion :

La centrifugation est une opération qui consiste à séparer d'un mélange hétérogène et sous l'action de la force centrifuge, des particules inégalement denses en suspension dans un liquide. Nous avons centrifugé l'échantillon pendant 20 minutes.

La pâte ainsi obtenue subira un lavage, cette dernière opération doit atteindre plusieurs objectifs:

- Remplacer dans les pores et espaces interparticulaires la solution mère par de l'eau pure de façon à éliminer les solutés ioniques ou moléculaires inutiles ou indésirables.
- Désorber par dilution certains ions ou molécules adsorbés sur la surface du solide ou mélangés au solide à l'issue de la précipitation et du mûrissement.
- Echanger certains ions indésirables ou inutiles par d'autres ions facilement décomposables à la calcination. Parmi ces ions indésirables Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> qui constituent des poisons pour le catalyseurs.

Les catalyseurs ainsi préparés sont mis sous formes extrudés, grâce à l'utilisation d'une seringue.

❖ **Séchage et calcination :**

Le séchage des extrudés se fait à **120°C** pendant 12 heures (temps optimisé), il consiste en l'élimination de l'eau contenue dans les pores du solide et éventuellement l'eau physisorbée.

La calcination s'opère à **500°C**, pendant 8 heures (optimisation); l'objectif est l'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support, l'ajustement en parallèle de la texture, c'est à dire de la surface et du volume poreux, et enfin l'obtention d'une bonne résistance mécanique.

**V-2-4- Activation par échange cationique :**

❖ **Conditions opératoires adoptées conformément aux travaux précédents :**

- Température ambiante;
- 100g de la bentonite;
- Le Nitrate d'aluminium( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) est utilisé comme l'agent échangeant

❖ **Mode opératoire :**

Cette activation consiste à disperser un agent actif sur le support qui possède lui-même une activité, afin d'obtenir un catalyseur encore plus performant.

On pèse 100g de support auquel on ajoute une solution métallique contenant 10g de métal à imprégner, il s'agit de solution de nitrates d'aluminium. Nous ajoutons au mélange 250cc d'eau distillée, le tout est soumis à une agitation mécanique pendant 48 heures, la pâte finale obtenue subit une centrifugation et un lavage pour l'élimination des nitrates.

Toutes ces manipulations sont résumées dans des organigrammes à la figure V-1 et V-2.

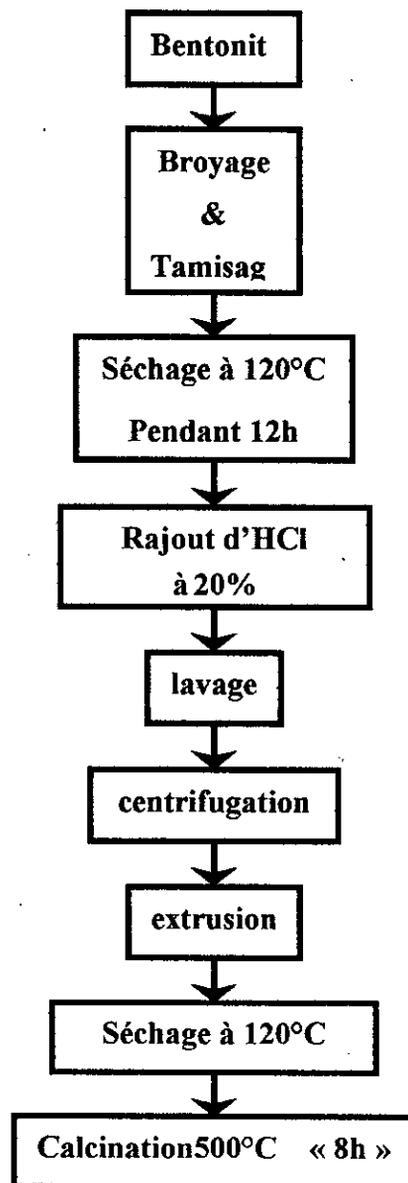
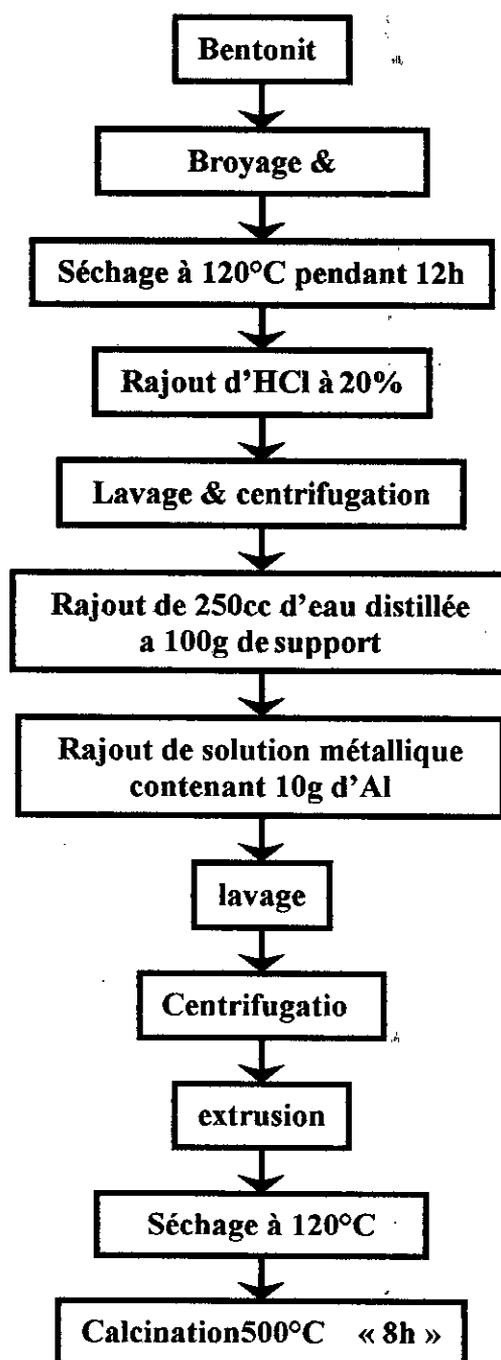


Figure V-1 :Protocole d'activation chimique du support.



FigureV-2:Protocole de préparation des catalyseurs imprégnés.

## V-2-5- Pontage des argiles

### ❖ Purification des bentonites :

#### 1- Traitement préliminaire :

Comme il s'agit de roches argileuses friables proprement dites, nous tenons à limiter les actions mécaniques au minimum, de façon à ne pas briser les fragments grossiers inclus dans les échantillons.

Le premier travail que nous avons à réaliser est le traitement de ces bentonites dont le but est de les débarrasser des impuretés cristallines (autres minéraux qui les accompagnent tels que quartz, feldspath, calcite,...), de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations tous identiques (bentonite homoionique) et surtout d'avoir des fractions granulométriques bien définies ( $\Phi < 2\mu\text{m}$ ).

Nous commençons par disperser 400g de bentonite dans un volume de 3 litres d'eau distillée et nous agitons pendant 3 à 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète des suspensions.

Ces échantillons sont rendus homoioniques sodiques (bentonite-Na) par cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1N). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée. Au troisième lavage les particules sont déjà dispersées et leurs séparations deviennent extrêmement difficiles.

#### 2- Récupération de la fraction colloïdale ( $\Phi < 2\mu\text{m}$ ) :

L'analyse granulométrique a pour objet de déterminer la répartition des diamètres de grains d'une poudre.

Les méthodes par sédimentation sont basées sur la loi de **STOCKS** qui donne la vitesse de chute d'une particule sphérique dans un liquide en fonction :

- Du diamètre de la particule.
- De la différence entre les masses volumiques de la poudre et du liquide.
- De la viscosité du liquide.

Le mouvement des particules est uniforme si la résistance subie par celles-ci est

équilibrée par leurs poids apparents.

$$4/3 \cdot \pi \cdot r^3 (\rho_m - \rho_l) g = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (1)$$

$$v = 2 r^2 \cdot (\rho_m - \rho_l) \cdot g / 9 \eta \quad (2)$$

$$v = d^2 (\rho_m - \rho_l) \cdot g / 18 \eta \quad (3)$$

Où  $g$  représente l'accélération de la pesanteur.

$d$  représente le diamètre de la particule.

$\rho_m$  et  $\rho_l$  représentent les masses volumiques de la poudre et du liquide.

$\eta$  représente la viscosité dynamique du liquide.

### Conditions opératoires :

Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de deux litres) et graduées à température ambiante. Le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètres supérieur à  $2 \mu\text{m}$  se trouvent en dessous de  $10 \text{cm}$  de profondeur. La fraction bentonitique dont la taille des particules est inférieure à  $2 \mu\text{m}$  est siphonnée par aspiration à l'aide d'une pipette.

Nous réagissons, après chaque prélèvement, la fraction restante et nous recommençons l'opération complète autant de fois que nécessaire.

### ❖ Synthèse des polymères hydroxy-aluminiques cationiques :

#### 1- Conditions d'expérimentation :

L'objectif de ces essais est de préparer des solutions d'aluminium de différents rapports molaires  $\text{NaOH}/\text{Al}$ , de concentration finale en aluminium égale à  $0.1 \text{M}$  et contenant des polymères hydroxy-aluminiques cationiques.

Dans notre travail, nous utilisons un procédé de titration des solutions de chlorure d'aluminium  $[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  de concentration définie ( $0.5 \text{M}$ ) par des solutions d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) à une température de  $50^\circ\text{C}$ .

La titration est réalisée de la manière suivante :

- Les solutions de chlorure de d'aluminium sont placées dans des béchers ou des flacons cylindriques.
- Le dosage par la soude (NaOH) est effectué avec un débit discontinu de 1.5ml/mn (goutte à goutte) à l'aide d'une pompe péristaltique.

L'homogénéisation des solutions d'aluminium est réalisée par des agitations violentes pour éviter la sur-alcalinité locale. Cette dernière peut, en effet, déclencher la formation de l'hydroxyde d'aluminium solide  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Les solutions synthétisées ont le même nature, et nous désignons par  $\text{Al}_{13}$  le polymère  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})^{12}]^{7+}$  intercalé dans nos montmorillonites.

## **2- Insertion des polycations dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite :**

Dans cette partie de ce travail nous nous proposons de synthétiser des matériaux thermiquement stables et caractérisés par de grandes surfaces spécifiques.

La bentonite sodique, déjà purifiée précédemment et les polymères hydroxy-aluminiques préparés ont été utilisés comme matières de base pour réaliser ces produits.

Nous intercalons des « piliers » dans les montmorillonites non seulement pour élargir leurs distances basales mais aussi pour créer des pores dans les deux dimensions. Ce pontage est réalisé par l'insertion d'espèces minérales (oxydes métalliques).

Avant d'entamer la procédure de préparation, il faut noter qu'il existe un certains nombre de paramètres qui influent sur l'opération du pontage :

- ❖ Le rapport molaire OH/Al .
- ❖ Le rapport Al/montmorillonite.
- ❖ La concentration de la suspension montmorillonitique avant le pontage.
- ❖ La température (calcination) après le pontage.

### 3- Mode opératoire (intercalation finale) :

La procédure typique de préparation des montmorillonites pontées est la suivante :

- ◆ Des portions de montmorillonite sodique (montm-Na) en poudre sont dispersées dans l'eau distillée pour avoir des concentrations de 0.1%; 10g de montmorillonite-sodique dans un litre d'eau distillée.
- ◆ Les suspensions bien homogénéisées, sont titrées goutte à goutte (1.5ml/mn) avec des quantités voulues de polycation.

Les complexes de montmorillonite floculés obtenus sont centrifugés, lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale des ions chlorures (test avec  $\text{AgNO}_3$ ) et séché à 40°C à l'abri de toute contamination.

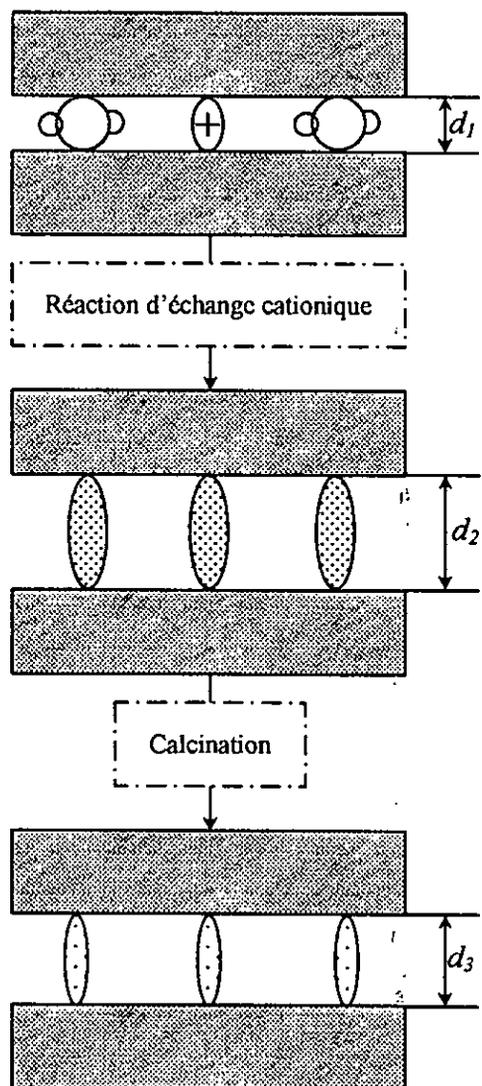
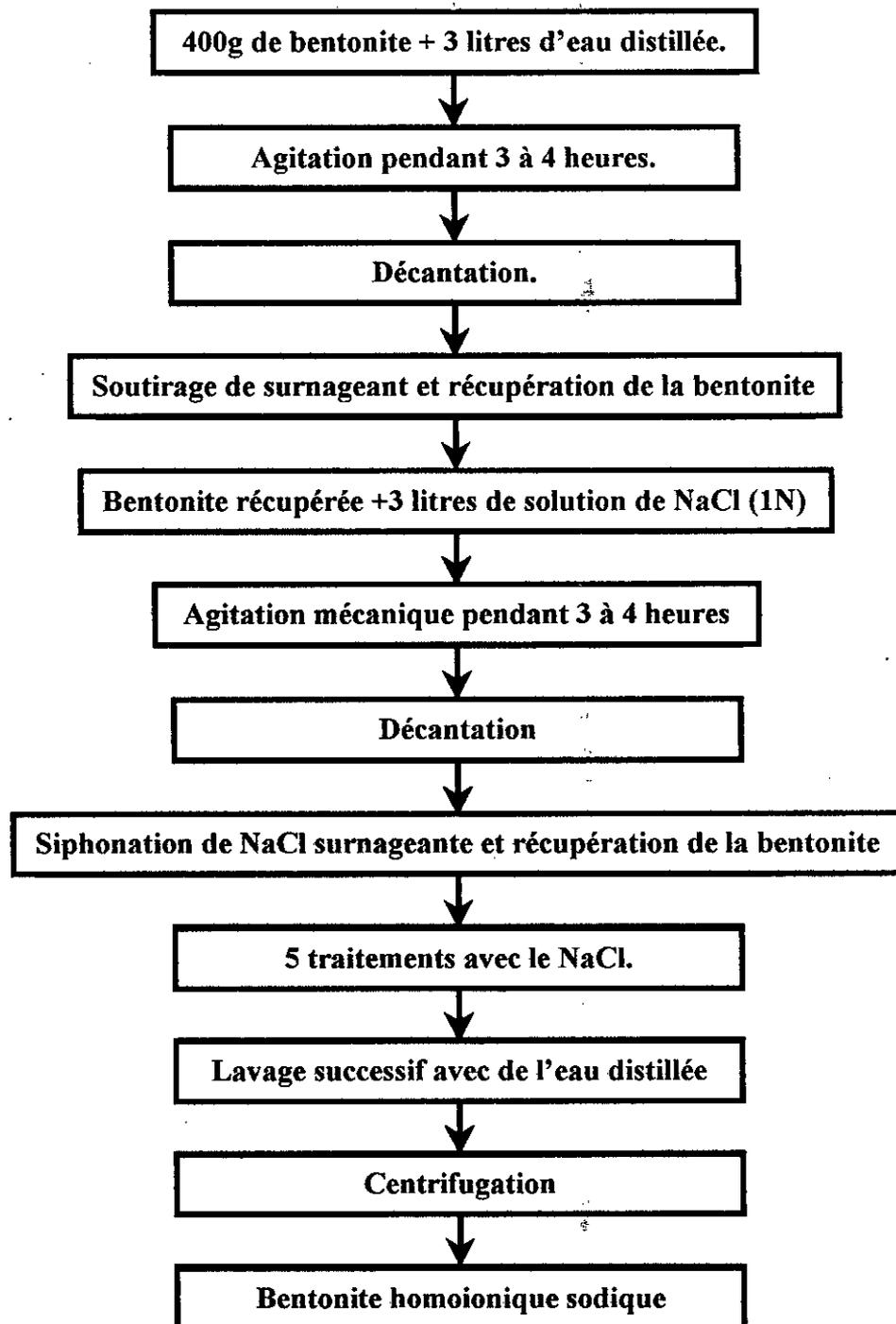


Figure V-3 :Description schématique de l'intercalation et formation des piliers

-  Molécule d'eau
-  Cation de compensation de charge
-  Complexe métallique intercalé
-  Oxyde métallique (pilier)
- d Espace basal. Avec :  $d_2 > d_3 > d_1$



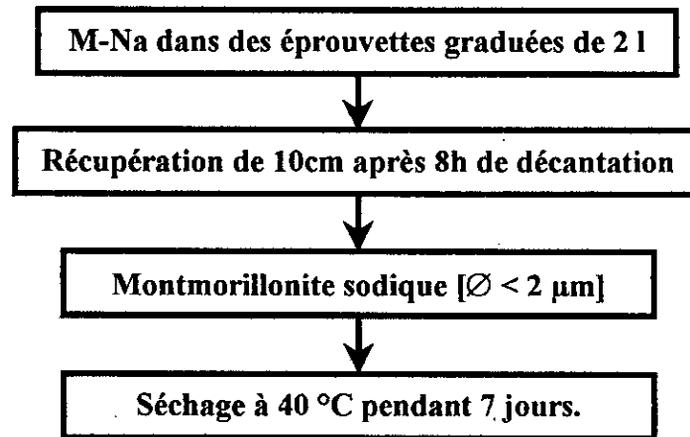


Figure V-4 : Protocole de la préparation de la fraction intérieure à 2μm.

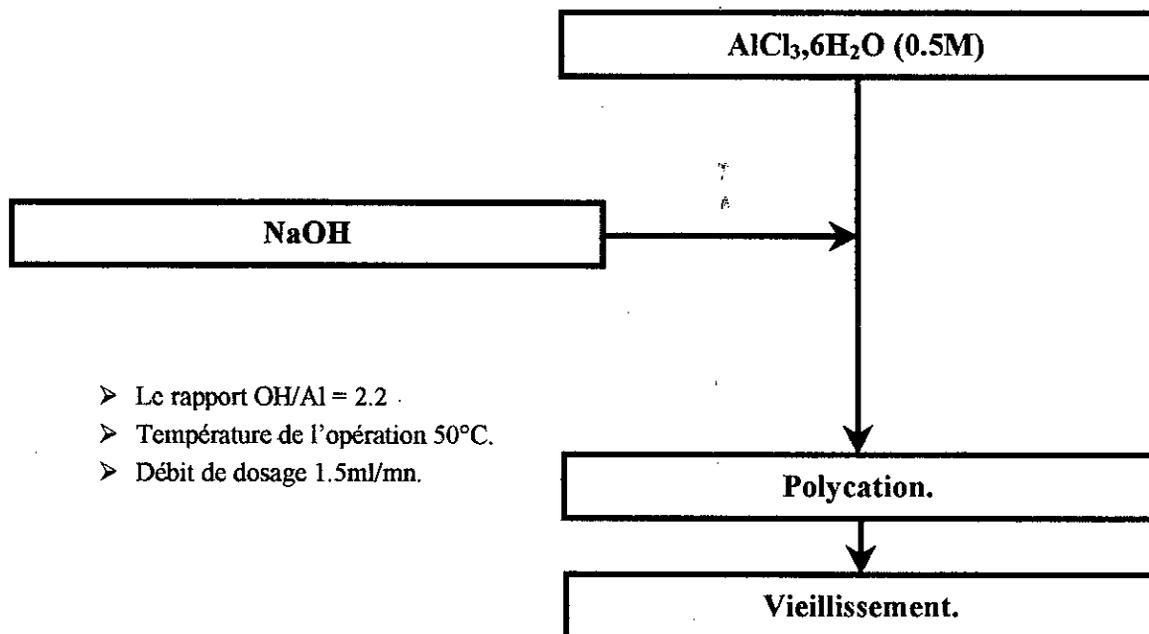


Figure V-5 : Protocole de préparation de la solution intercalante.

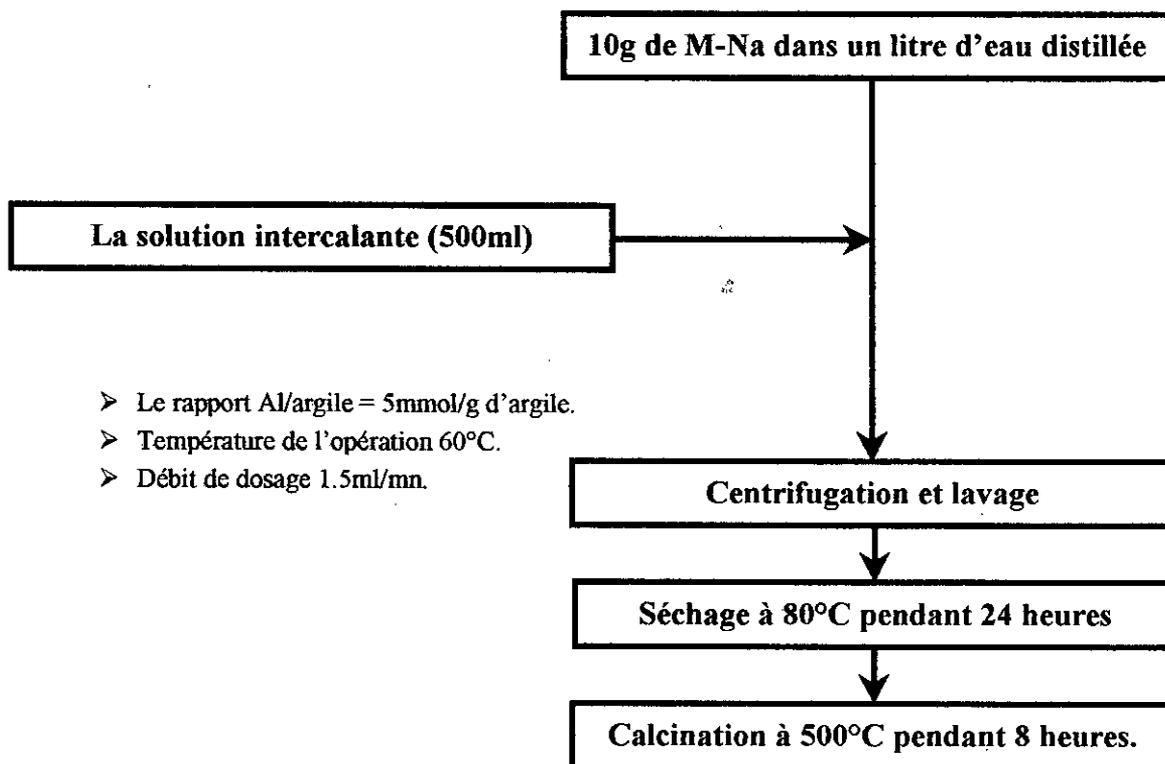


Figure V-6 : Protocole d'insertion des polycations dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

## CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

### INTRODUCTION :

Une description complète de la masse catalytique comprend son aspect externe (grain, extrudé, poudre de granulométrie donnée) sa structure, c'est à dire, la nature de l'arrangement des atomes constituant des phases présentes (structure amorphe ou cristalline, défauts de réseau), sa texture qui précise la morphologie des particules, elle est définie par la mesure de l'aire spécifique totale, de la porosité et de la distribution des pores.

### V-3- Composition chimique des échantillons :

La composition des différents échantillons est donnée toujours par la méthode d'adsorption atomique. L'analyse a été réalisée à l'ORGM de Boumerdes, l'appareil utilisé est de type PHILIPS Spectrometer X-ray PW 1480 dont le mode opératoire est le suivant :

On pèse 0.3g d'argile, on ajoute 6g de tetraborate de lithium (fluore-X 17-5) passer dans la pileuse PERL X-2 pour avoir des perles ou des pastilles.

Les résultats de l'analyse sont donnés dans des tableaux,

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P.A.F
52.6	17.88	1.91	4.12	0.37	2.69	0.23	19.50

Tableau V-3 : Composition chimique de la montmorillonite sodique.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P.A.F
58.88	22.26	2.01	3.78	0.05	1.41	0.96	10.14

Tableau V-4 : Composition chimique de la bentonite imprégnée.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P.A.F
54.13	26.29	1.95	4.70	0.50	0.43	0.17	11.50

Tableau V-5 : Composition chimique de la bentonite pontée.

**Commentaire :**

Les résultats d'analyse donnés par le CRD/SH sur la bentonite brut sont confirmés par ceux donnés par l'ORGM, cette composition sera la référence pour interpréter la composition de différents échantillons.

La montmorillonite sodique est caractérisé par une teneur plus importante en Na<sub>2</sub>O, elle est passée de 0.72% dans la bentonite brut à 2.69%. L'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passe de 18.61% à 22.26% dans la bentonite imprégnée et à 26.29% dans la bentonite pontée, résultats recevables du fait que le métal de traitement est l'aluminium.

**V-4- MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE :**

La densité d'un corps solide homogène ou liquide est le rapport de la masse volumique de ce corps à la masse volumique d'un corps de référence, les conditions opératoires (pression, température...) peuvent être différentes pour deux corps. La densité du corps de référence (en général l'eau) se réfère au rapport de la masse volumique d'un échantillon d'eau à la température T(°C) à sa valeur maximale qui est atteinte à la température très proche de 4°C.

**❖ Mode opératoire :**

Dans un pycnomètre de volume V<sub>t</sub>, on introduit une masse connue m de bentonite broyée et séchée à 100°C jusqu'à point constant; le vide existant entre les particules est comblé par le benzène ou le toluène qui ont la propriété de ne pas mouiller la bentonite.

Nous calculons la masse volumique de la manière suivante:

$$\rho = \frac{m_p}{V_t - V_1} = \frac{m_p}{V_t - \frac{m_1}{\rho_1}} \quad (4)$$

où  $m_p$  : masse de bentonite.

$V_t$  : volume de pycnomètre.

$m_1$  : masse du toluène.

$\rho_1$  : masse volumique du toluène.

La masse volumique apparente est calculée comme suit :

$$\rho_a = \frac{Pe}{Ve} = \frac{\text{poids de la bentonite}}{\text{sa volume occupé dans une éprouvette}}$$

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

L'échantillon	La masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
La bentonite brute	2.2
La bentonite activée chimiquement	1.6
La bentonite imprégnée	1.45
La bentonite pontée	1.2

Tableau V-6 : Masse volumique des différents échantillons.

La masse volumique de la bentonite brut est la plus élevée, elle diminue avec la complexité de traitement du support ; cette diminution est due a l'élimination des impuretés et la homogénéité des supports préalablement traités.

## V-5- MESURE DE L'ACIDITE :

### V-5-1- Introduction :

La propriété acide des catalyseurs de craquage a été mise en évidence pour la première fois par GAYER en 1933 [14]. C'est que certains indicateurs appropriés soluble en phase hydrocarbonée donnent lieu, lorsqu'ils sont adsorbés sur les aluminosilicates naturels ou synthétiques en suspension à un virage de leur coloration, ainsi on peut régler le point de neutralisation.

Il existe une autre méthode de détermination de l'acidité des catalyseurs, celle ci basée sur l'affinité qu'ils présentent envers certaines bases azotées comme l'ammoniaque ou la pyridine engagées en phase gazeuse.

On sait qu'un composé acide peut échanger avec un substrat basique soit des protons  $H^+$  (acide de Bronsted) soit des électrons (acide de Lewis). Or les aluminosilicates actifs dans les réactions de craquage renferment notamment des protons qui compensent les charges négatives conférées au réseau tridimensionnel par l'alumine tétravalent.

D'après certains auteurs, l'acidité des catalyseurs augmente avec sa teneur en alumine et son activité est proportionnelle à cette acidité[14].

#### V-5-2- Principe :

L'argile ayant un caractère acide réagit avec la base ajoutée (butylamine), l'excès de base non neutralisé est dosé par l'acide  $HClO_4$ .

##### ➤ Réactifs et appareillage :

- $HClO_4$  (1N).
- Butylamine (0.1N) préparé dans le benzène.
- Rouge de méthyle.
- Butanol.
- Microburette.
- Pipette.
- Erlein-Meyer.
- Agitateur magnétique.

##### ➤ Mode opératoire :

On pèse 0.1g de catalyseur dans un tube à essai, on verse 5ml de butylamine 0.1N préparé dans le benzène, on ferme hermétiquement et on procède à une agitation pendant une quinzaine d'heures, ce temps est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base.

On transvase ensuite les solutions dans un Erlen-meyer de 200ml, ajouter 5ml de butanol et quelques gouttes de méthyle, titrer à l'aide d'une microburette par  $HClO_4$  1N préparé dans du butanol, on note enfin le volume de  $HClO_4$  au virage.

##### ➤ Mode de calcul :

L'indice d'acidité est calculé par l'équation suivante :

$$IA = (N_1 V_1 - N_2 V_2) / m \quad (5)$$

IA : Indice d'acidité exprimé. Il est exprimé en milliequivalent gramme de butylamine par gramme de catalyseur.

$N_1, V_1$  : normalité et volume de la base.

$N_2, V_2$  : normalité et volume de l'acide.

$m$  : masse de catalyseur.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant:

Catalyseurs	Brut	Activé chimiquement	Imprégné	Ponté
IA <sub>meq H<sup>+</sup>/g.cat</sub>	1.2	3.05	1.5	2.5

Tableau V-7 : Acidité des catalyseurs.

**Commentaire:**

L'activation à l'acide est basée sur le phénomène d'échange ionique qui provoque un appauvrissement en cations  $Ca^{2+}$ ,  $Na^{2+}$ ,  $K^{+}$ ..., ces derniers sont remplacés par les ions  $H^{+}$ .

La plus grande acidité est notée pour le catalyseur qui a subi un traitement à l'acide chlorhydrique, suivi par le catalyseur ponté et le catalyseur imprégné au sel du métal et enfin la plus faible acidité est présentée par le catalyseur qui n'a subi aucun traitement.

Ces résultats sont très raisonnables et vont être confirmés par la suite en déduisant le pH de chaque catalyseurs.

Le pH des catalyseurs en suspension est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de la manière suivante ; dans un bêcher on met en contact une masse d'argile préalablement séchée et broyée avec de l'eau distillée dont le rapport argile/eau distillée égale à 2.5 [1].

Une bentonite acide favorisera surtout les réactions de d'hydrogénation et de deshydrogénation.

Les valeurs sont données dans le tableau suivant :

### V-6- La colloïdalité :

En nous inspirant des conditions opératoires optimales précédentes, on part d'un échantillon passé au tamis de 0.2mm, séché à l'étuve à une température de 110°C jusqu'à poids constant. La première des opérations à effectuer est la mise en suspension de 4g de poudre d'argile sèche dans 100ml d'eau et de 0.2g d'oxyde de magnésium.

La suspension obtenue est laissée au repos pendant 24h (délai déterminé dans les travaux précédents), à l'expiration de ce délai, la colloïdalité (C) est déterminée par la formule suivante :

$$C = 100 - V \quad (6)$$

Avec : C la colloïdalité en %

100 le volume d'eau versée (ml).

V le volume de l'eau qui reste après décantation (ml).

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant:

Catalyseurs	Brut	Activé chimiquement	imprégné	Ponté
C (%)	5	9	16.45	19

Tableau V-9 Colloïdalité des catalyseurs.

Les échantillons traités ont une colloïdalité beaucoup plus importante que celle des échantillons brutes, de ce fait la colloïdalité est fonction de la structure interne et de la disposition des feuillets.

### V-7- Pouvoir d'absorption :

La méthode utilisée est basée sur la détermination de bleu de méthylène adsorbée par 1g de bentonite.

#### ❖ Appareillage :

- Balance analytique.
- Tamis de 0.1mm.
- Acide sulfurique à 0.5N.

❖ **Appareillage :**

- Balance analytique.
- Tamis de 0.1mm.
- Acide sulfurique à 0.5N.
- Bleu de méthylène concentré à 3g/l.
- 0.30g de bentonite tamisée et séché à 105-110°C jusqu'à poids constant.

❖ **Mode opératoire :**

On fait bouillir durant 2 à 3mn, dans une fiole de 300ml, la prise de bentonite et 25ml d'eau.

Après refroidissement de la suspension on ajoute 1ml d'acide sulfurique. Le contenu de la fiole est alors agité puis titré avec la solution de bleu de méthylène.

❖ **Technique de dosage :**

Toutes les 20 secondes, on verse 1ml de bleu de méthylène, on agite puis à l'aide d'une fine baguette on fait tomber une goutte de la suspension sur du papier filtre.

L'indice d'un excès de colorant libre, fera ressortir autour de la tache sombre de la goutte, une auréole bleue.

On agite alors, durant 2mn le contenu de la fiole, puis on laisse tomber de nouveau une goutte de la suspension sur le papier. Le titrage est terminé si l'auréole bleue autour de la goutte ne disparaît pas au bout de deux minutes.

❖ **Calcul d'indice d'absorption :**

L'indice d'adsorption (A) de la bentonite exprimé en mg/g s'obtient par application de la formule suivante :

$$A = \frac{C.V}{m} \quad (7)$$

C : concentration de la solution du bleu de méthylène (g.l<sup>-1</sup>)

V : volume de la solution du bleu de méthylène utilisé pour titrage (ml)

m : poids de la bentonite (g).

Catalyseurs	brut	Activé chimiquement	imprégné	Ponté
Pouvoir d'adsorption	91	97	115	135

Tableau V-10 : pouvoir d'adsorption des catalyseurs.

Bien que ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif ; on peut penser que plus la porosité et la « surface spécifique » en général, sont développées, plus le pouvoir d'adsorption et d'absorption seront grands. L'adsorption du bleu de méthylène pouvant se faire en volume (absorption) et en surface (adsorption).

### V-8- La diffraction des rayons X :

C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espacements basaux entre les feuillets.

Elle a pris ses débuts en 1912 quand M. Van Laue et ses collaborateurs Friedrich et Knipping ont obtenu le premier diagramme de diffraction des rayons X pour un cristal. La technique des rayons X a vite évoluée et un an plus tard W.L. Bragg à pu déterminer les premiers structures cristallines simples.

Le principe de la production des rayons X consiste à bombarder par des électrons une cible métallique. Cela nécessite un vide et une haute tension pour accélérer les électrons projectiles. Une fois les rayons X tombent sur le cristal et sachant que ce dernier subit un mouvement de rotation autour d'un axe, il y aurait donc des positions de réflexion pour des orientations bien définies.

L'analyse mathématique aboutit à une loi dite de Bragg qui s'exprime par :

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (8)$$

où d est la distance inter-réticulaire.

n : un nombre entier.

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement (Å°).

$\theta$  : l'angle de diffraction exprimé en degrés.

Nous devons signalé les énormes difficultés que nous avons eues pour réaliser l'analyse de nos échantillons . la diffraction X s'est faite au CRD/SH de Boumerdes.

### Interprétation des résultats :

La diffraction des rayons X a été réalisée sur quatre échantillons :

- La bentonite brute.
- La bentonite imprégné par l'Al.
- La montmorillonite pontée.
- La montmorillonite séchée à 40°C.

Les trois premiers échantillons ont subi une calcination de 500°C pendant 8 heures. Le tableau suivant donne l'évolution de la distance interfoliaire des différents échantillons.

échantillon	brut	Montmorillonite-Na	imprégné	Ponté
Distance interfoliaire (A°)	9.714	15.209	11.575	27.446

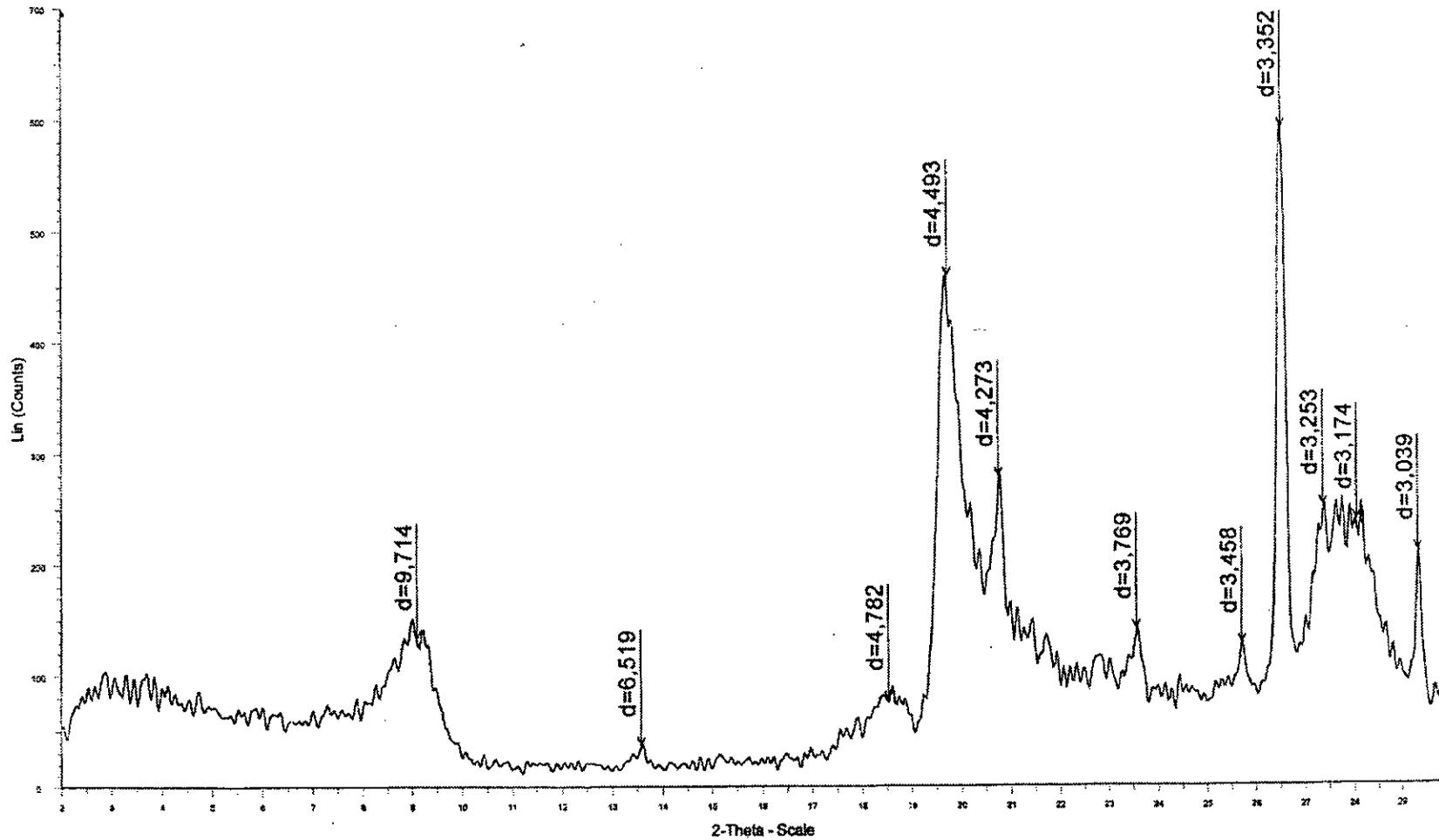
Tableau V-11 : Distance interfoliaire de chaque échantillon .

Nous remarquons que la distance interfoliaire a augmentée dans tous les cas par rapport à la bentonite brute. On retrouve le meilleur espacement dans le cas de l'argile pontée ce qui prouve qu'il y a eu effectivement pontage, car un pontage réussi conduit automatiquement à une augmentation de l'espace interfoliaire.

Dans le cas du M-Na, la valeur obtenue est largement supérieure à celle obtenue dans les travaux déjà réalisés ( $d=12\text{A}^\circ$ ), ce qui est dû probablement à la présence de l'eau entre les feuillets, une température supérieure à 100°C permettra l'évaporation de l'eau interfoliaire, ce qui va conduire à une diminution de l'espacement.

# Bentonite brute

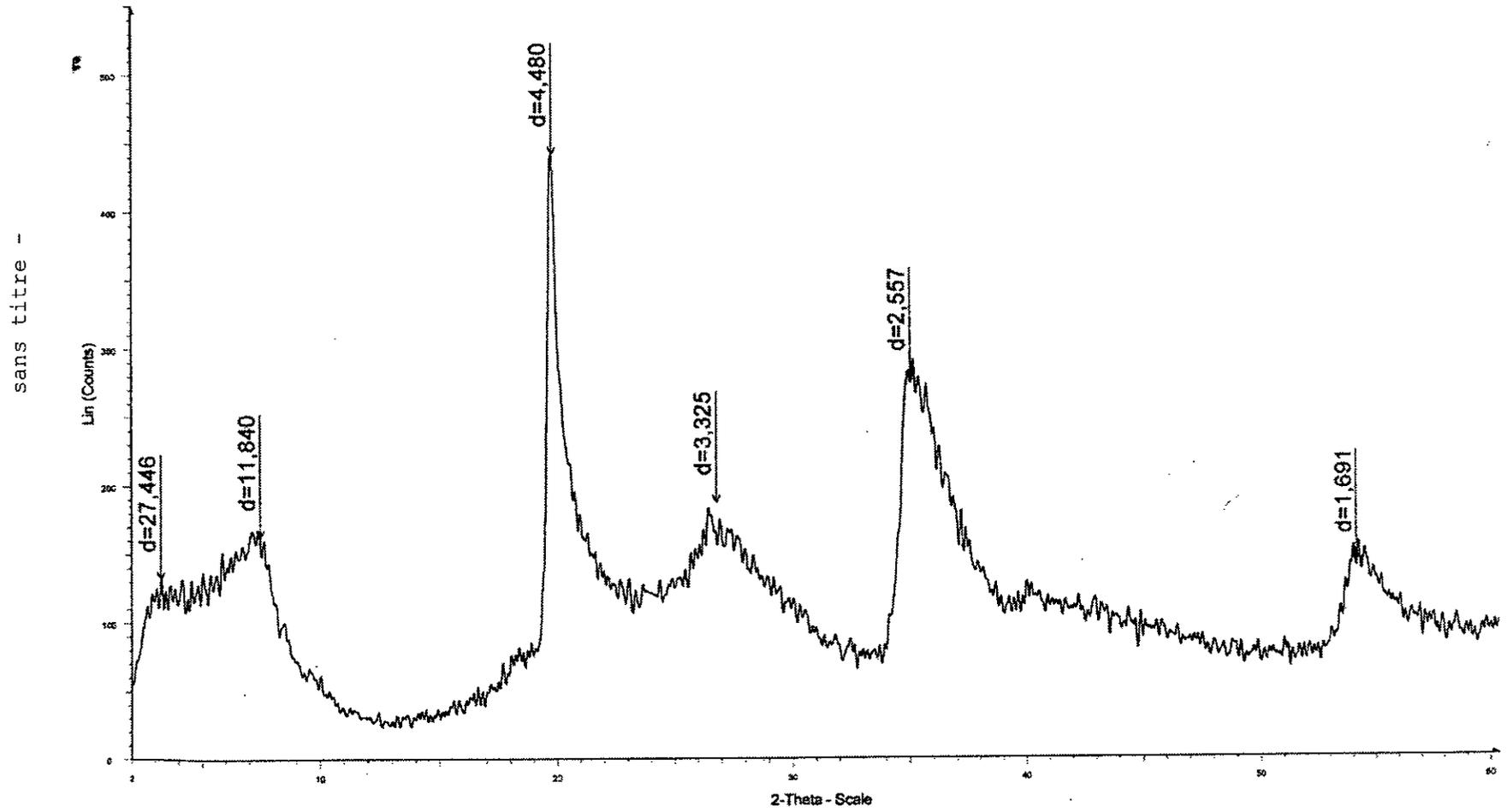
ZAID3 BENTONITE BRUTE D5MEAS - Program:AON.DQL D5MEAS - Program:AON.DQL - File: Zaid3.raw - Type: 2Th/Th locked - Anode: Cu - WL1: 1.54056 - Creation: 17/06/02 08:05:32



sans titre -

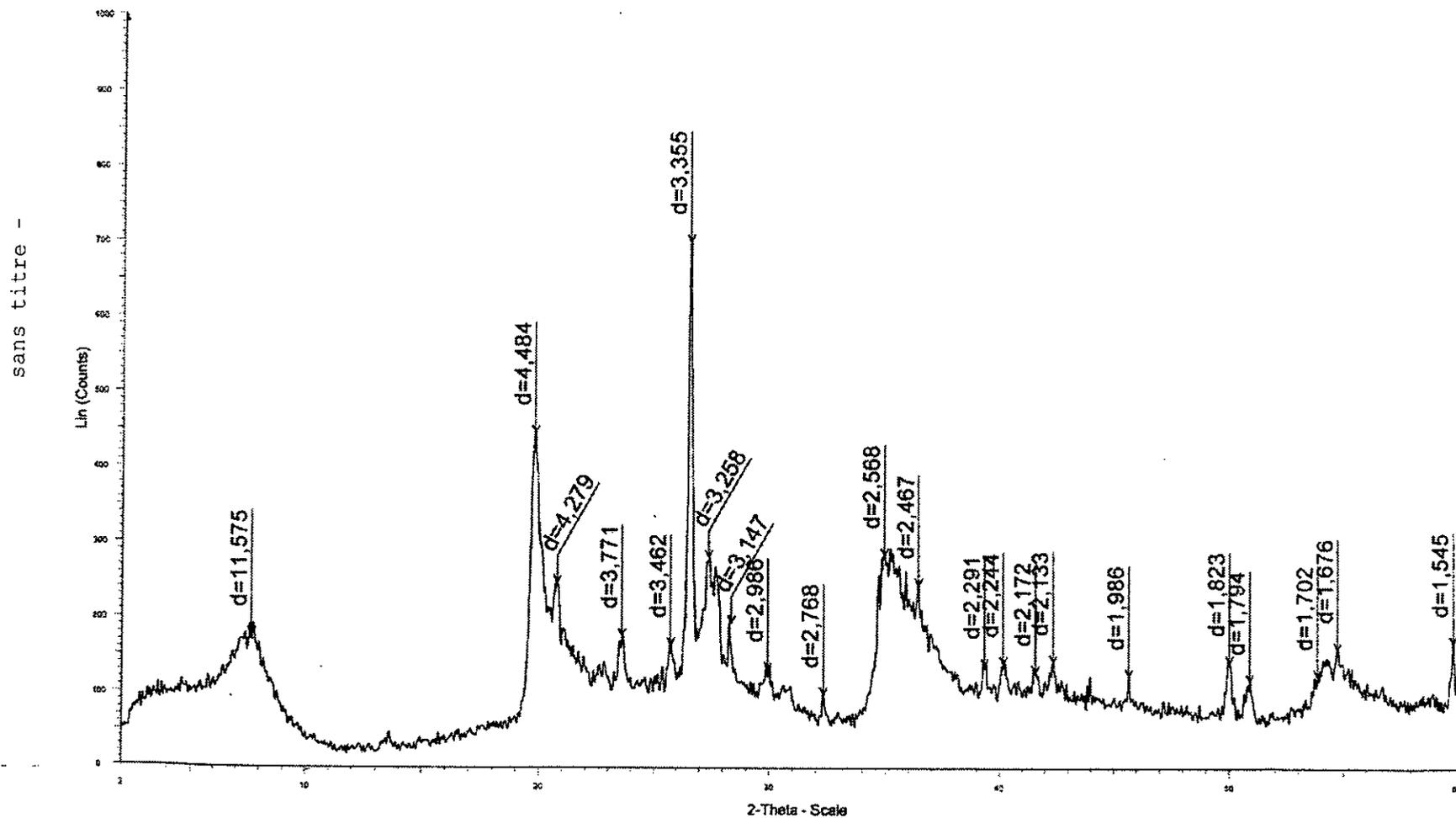
# Bentonite Al-Pilc Calcination 500°C

Zaid2 AL-PILC CALCINE 500c D5MEAS - Program:LD701H.DQL D5MEAS - Program:LD701H.DQL - File: Zaid2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room



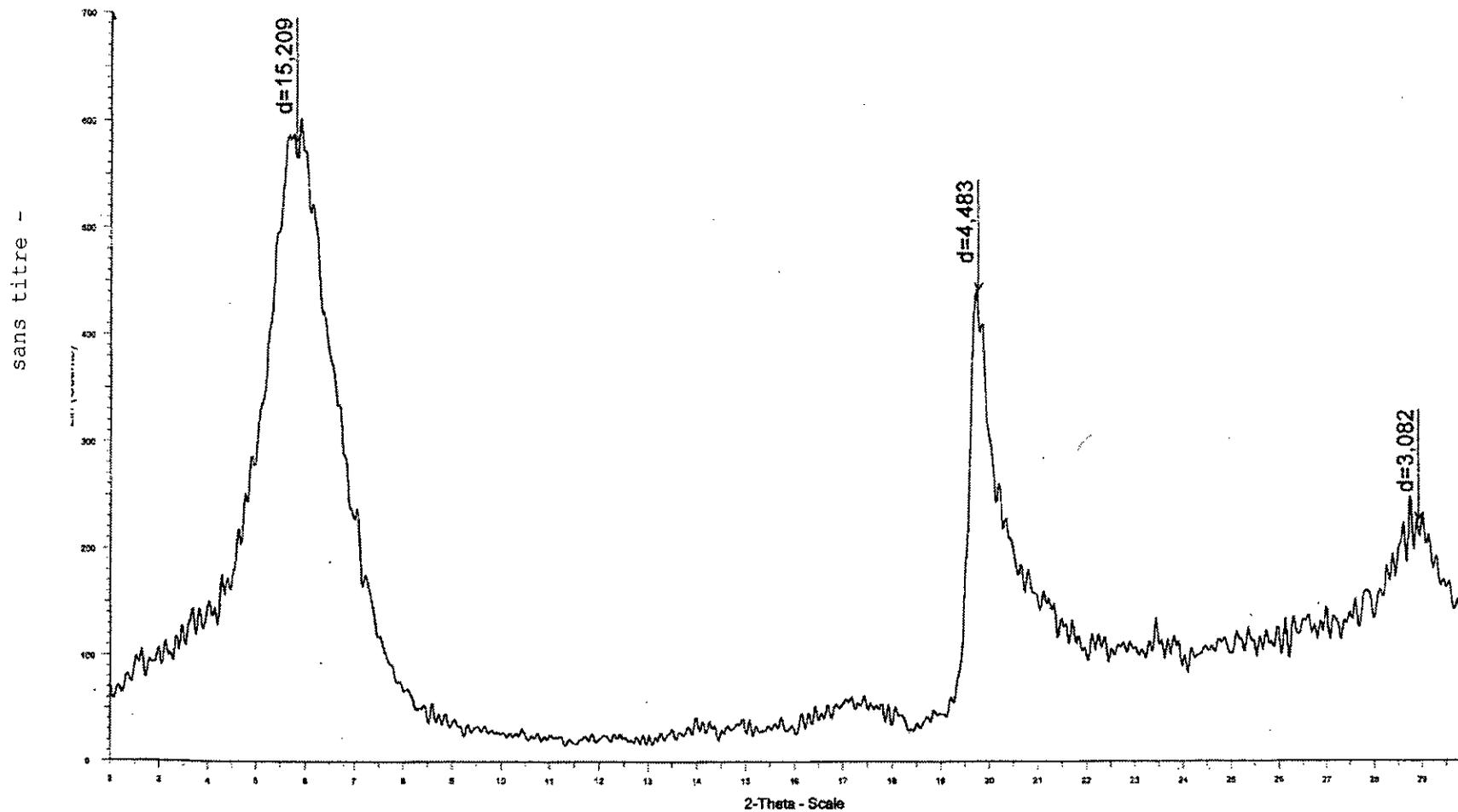
# Bentonite imprégnée

ZAID1 BENTONITE IMPREGNEE D5MEAS - Program:LD701H.DQL D5MEAS - Program:LD701H.DQL - File: Zaid1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Ro



# Montmorillonite Na (séchage à 40°C)

Zaid4 MONT. NA SECHAGE 40eC D5MEAS - Program:AON.DQL D5MEAS - Program:AON.DQL - File: Zaid4.raw - Type: 2Th/Th locked - Anode: Cu - WL1: 1.54058 - Creation: 17/06/02 08:24:02



# Conclusion

---

## Conclusion :

Notre travail a consisté en la préparation de masses catalytiques. Nous avons successivement préparés des bentonites activés thermiquement et à l'acide . Les résultats obtenus ne diffèrent pas de ceux trouvés dans les travaux précédents.

Nous avons porté notre effort sur la préparation des argiles pontées. Le protocole assez complexe ne nous a pas permis de produire de grandes quantités. Cependant, les premiers résultats de l'évaluation des « performances à savoir la masse volumique, l'acidité, la diffraction des rayons X et le pouvoir de sorption , montrent une supériorité des argiles pontées.

Le manque de moyens et de temps ne nous a pas permis de disposer des résultats de la surface spécifique.

La prochaine étape , consistera à compléter les analyses et de passer à l'étape applications à des réactions d'isomérisations et d'aromatisations, importantes dans l'augmentation de l'indice d'octane des essences obtenues en pétrochimie.

# Bibliographie

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] CLAUDEL B. La catalyse au laboratoire et dans l'industrie;  
Edition Masson, (1967) Paris.
- [2] J.E. GERMAIN Catalyse de contact technique de l'ingénieur  
J II 80 et JII 812 (1992)
- [3] J. VELLERMAUX Génie de la réaction chimique conception et  
fonctionnement des réacteurs  
édition LAVOISIER Paris 1982
- [4] N. ACHAIBOU Elaboration de catalyseur à base de bentonite et  
S. OUARET kieselguhr PFE Juin 1994
- [5] C.E. CHITOUR Chimie des surfaces introduction à la catalyse  
édition OPU Alger 1981
- [6] LEPAGE Catalyse de contact collection recherche et témoignage  
édition technip Paris 1978
- [7] C.H. EDELLMAN Cristal structure and swelling vomorillonit  
J.C.L. FAVEJEE J. Gél 1942
- [8] R. MACKENZI Differential thermal analysis of clay minerals min, soc,  
Londres 1957
- [9] KNICK OTHMER Encyclopedia of chemical technologie Bentonite  
Vol.3, 2<sup>nd</sup> ed. 1964
- [10] A. FETITA Contribution à la mise en œuvre d'un catalyseur de  
A. MEHASSOUEL cracking catalytique en lit fluidisé. PFE Juin 1999
- [11] S. LADOUL Contribution à l'élaboration d'un catalyseur de cracking  
à base de bentonite et kieselguhr (80/20).  
PFE septembre 1999 génie chimique.
- [12] O.BOURAS Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées  
à base de bentonite Thèse magistère Blida 1992 .
- [13] G. MILLOT Géologie des argiles édition MASSON 1963 Paris
- [14] D. DECROOCQ Le craquage catalytique des coupes lourdes.  
Edition Technip Paris 1978.

- [15] R. ISSADI  
Comportement catalytique du palladium associé à des supports acides :utilisation de la montmorillonite pontée à l'aluminium et au zirconium comme supports.  
Thèse de doctorat d'état ENP 2001
- [16] G. LUCAS  
Les roches sédimentaires.  
DOIN Editeurs Paris 1976
- [17] C.R. JAHNING  
H.C. MARTIN  
D.L. CAMPBELL  
Heterogeneous catalysis  
A.C.S. symposium series n°222 P106-112 1983
- [18] C.E. CHITOUR  
Physico-chimie des surfaces.  
Edition OPU Alger 1992
- [19] M. DAOUDI  
B. HOUARI  
Contribution à l'élaboration de catalyseurs a base de tuff pour le cracking catalytique de coupes lourdes.  
PFE génie chimique 1991
- [20] P. TRAMBOUZE  
H.V. LANDEGHEM  
Les réacteurs chimiques.  
Edition technipe 1988
- [21] B. DELMON  
Preparation of ctalysis II  
Eleiever N.Y 1979
- [22] P.W. ATKINS  
Chimie physique T II.  
Vuibert Paris 1983
- [23] A. BENDJEMA  
Etude des bentonites algériennes  
Application a la décoloration des huiles  
Thèse de magistère ENP 1981
- [24] B. BENIKOUS  
Préparation d'argiles acides et à pilier de bonne stabilité thermique, application au craquage catalytique.  
Thèse de magistère ENP 1985
- [25] C. MARCILLY  
Préparation des catalyseurs  
Revue IFP 1984
- [26] S.E. PRIANICHNICOV  
Les argiles bentonitiques de kelvsk, bentonites Ouzbékistan 1963

# Annexe

## Annexe I

### Smectites:

Famille de tous les minéraux ayant de couches de silicates expansibles. On rencontre trois types de smectites dans les sols: la montmorillonite, la beidellite et la montomite. Elles sont responsables des échanges cationiques dans le sol.

### Chlorite:

Famille des silicates ferreux hydratés, contenant  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  comme cations dans le réseau des couches de silicates. La structure d'une chlorite est formée d'une succession de deux octaèdres et de deux tétraèdres ayant une distance basale de  $14^{\circ}A$ .

### Polygorskite:

Famille des silicates de magnésium hydraté, de texture fibreuse, présentant des proportions non négligeables d'aluminium, de calcium net de fer.

### Brucite:

Il s'agit d'un autre nom pour désigner l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$ .

### Mica:

Les micas appartiennent au groupe des phyllosilicates à épaisseur foliaire de 1nm dont le feuillet élémentaire est constitué par deux couches de tétraèdres  $SiO_4$  réunies par une couche octaèdre contenant des anions supplémentaires  $OH^-$  ou  $F^-$  et des cations hexacoordonnés comme  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$ .

## **Annexe II :**

### **Principe de fonctionnement de l'appareil d'adsorption atomique:**

La source émet des une raie étroite du spectre de l'élément a étudier, le monochromateur l'isole et l'envoi au détecteur; le signal émis par ce détecteur est transmis à un amplificateur, la mesure de ce signal amplifié permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après absorption.

L'information est donnée en absorbance ou en pour cent d'absorption.

### **Utilisation :**

- Analyse chimique de traces d'éléments dans une huile ou dans un produit organique.
- Analyse chimique *d'une roche silicatée.*
- Analyse des formes minéralogiques du fer.
- dosage de différents éléments dans les eaux (Zn,Cu,Ca,Ba,Sr,Mn,Mg,Pb,Cr,Ni,Al,Si,).
- dosage de sodium (Na) et potassium (K) dans des solides, solutions aqueuses et das les huiles.