

REPUBLIQUE DE COTE D'IVOIRE

Union - Discipline – Travail

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Institut National Polytechnique

Félix HOUPHOUËT-BOIGNY de Yamoussoukro



Ecole Doctorale Polytechnique

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE FELIX HOUPHOUËT-BOIGNY

Mention : Energies Fossiles

Spécialité : Génie de procédés (Raffinage-Pétrochimie-Ingénierie)

Thème :

**« VALORISATION D'UN RESIDU PETROLIER PAR
CRAQUAGE A L'AIDE DE NOUVEAUX CATALYSEURS
SEMI-SYNTHETIQUES A BASE D'ARGILE : CAS D'UN
RESIDU DU NIGER »**

Présentée et soutenue publiquement le 16 Juillet 2020 par :

ABDOULAYE DAN MAKAOU Oumarou

JURY

M. ADOUBY Kopoin	Professeur titulaire, INP-HB	Président
M. BOA David	Professeur titulaire, UNA	Rapporteur
Mme. KOUASSI Edith KWA KOFFI	Maitre de Conférence, UFHB	Rapporteur
M. NATATOU Ibrahim	Professeur titulaire, UAM	Examineur
M. YAO Kouassi Benjamin	Professeur titulaire, INP-HB	Directeur de thèse

DEDICACE

Je dédie cette thèse,

*à ma mère feu **Soueba Moussa**, que DIEU lui fasse miséricorde,
à mon père feu **Abdoulaye Dan Makaou**, que DIEU lui fasse miséricorde,
à toute ma famille ainsi qu'à tous ceux qui concourent à ma formation.*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), de l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB) de Yamoussoukro, dirigé par le professeur YAO Kouassi Benjamin.

Cette thèse est le résultat d'un travail de longue haleine qui constitue une expérience enrichissante. Je remercie sincèrement le Gouvernement Nigérien et le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation pour la bourse accordée qui m'a permis de mener à bien cette thèse. Je tiens à remercier la Société de Raffinage de Zinder (SORAZ) à travers le Ministère du Pétrole pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en facilitant le prélèvement des échantillons et les analyses dans son laboratoire.

Je remercie mon directeur de thèse, professeur YAO Kouassi Benjamin, de m'avoir encadré et d'avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire, sa rigueur et sa passion dans le travail m'ont aidé à atteindre ces résultats. Il n'a cessé de me faire profiter de ses connaissances scientifiques et de ses sages conseils qui ont été d'une portée certaine à la finalisation des travaux de recherche.

Au professeur NATATOU Ibrahim Enseignant-chercheur à la Faculté de Sciences et Techniques de l'Université Abdou Moumouni de Niamey et Recteur de l'Université d'Agadez, initiateur de cette thèse de doctorat, qu'il trouve ici mes remerciements et reconnaissance pour la confiance placée en moi. Son intervention auprès du Ministère du Pétrole et à la SORAZ, a été remarquable au point de faciliter la collecte des échantillons pour être analysés au laboratoire.

J'exprime également mes remerciements et ma reconnaissance au professeur BOA David, Enseignant-chercheur à l'Unité de Formation et de Recherche Sciences Fondamentales et Appliquées de l'Université Nangui Abrogoua (UFR SFA) et à Mme KOUASSI Edith KWA KOFFI, Maître de conférences, Enseignant-chercheur à l'Unité de Formation et de Recherche des Sciences des Structures de la Matière et Technologie de l'Université Félix Houphouët-Boigny (UFR SSMT), qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Au Dr DIARRASSOUBA Mouctar, Enseignant-chercheur à l'INPH-HB, j'adresse mes remerciements pour sa disponibilité et ses conseils au démarrage de cette thèse.

Au Dr GOUROUZA Marou, Maitre de conférences, Enseignant-chercheur à l'université Abdou Moumouni de Niamey, j'adresse mes remerciements de m'avoir aidé à collecter l'échantillon d'argile et pour ses conseils.

Je tiens à remercier également le professeur ADOUBY Kopoin, Responsable du Groupe des Procédés et l'Environnement (GPE) du LAPISEN, pour ses conseils et remarques pertinentes dans la réalisation de ce travail. Il a mis à notre disposition le matériel nécessaire pour l'opération de craquage catalytique. Sa rigueur dans le travail m'a permis d'améliorer mon chronogramme dans la réalisation de cette thèse.

Au Dr GUEU Soumahoro, Assistant, j'adresse mes remerciements pour sa patience, son soutien, sa disponibilité, ses conseils et remarques pertinentes durant toutes ces années de thèse. Il a effectué les analyses de mes échantillons au DRX et à l'IR.

A mes frères Souleymane Abdoulaye Dan Makaou, Issa Abdoulaye Dan Makaou, Ibrahim Abdoulaye Dan Makaou, Ali Abdoulaye Dan Makaou et Harouna Abdoulaye Dan Makaou pour leur soutien sans faille, leur assistance de toute nature, leur patience..., qu'ils trouvent ici le sentiment de toute ma reconnaissance.

A ma très chère et tendre épouse SOUMAYA Souleymane dite **SOUMI**, je lui dis merci très sincèrement pour sa patience et son soutien.

Mes remerciements vont également à l'endroit des familles : Moussa, Alkali, Sanda Elh Mahaman, Yahaya Kane, Moussa Tagjo, Moussa Malam Abdou, Ousseini Gasso, Saley Gajé, Imam Maman Sani, Sanda, Souleymane Roufai Kane, feu Lawali, Agali Halil, pour leur patience et leur soutien moral.

Au Dr MAMAN Maazou Ahmed, Assistant, Enseignant-chercheur à la Faculté des Sciences Agronomiques de l'Université Boubakar Bâ de Tillabéri, je lui dis merci pour ses conseils, sa disponibilité et ses remarques.

Au Dr SORO Doudjo, Maitre de conférences, Enseignant-chercheur et directeur des études de l'Ecole Doctorale Polytechnique (EDP) de l'INP-HB, j'adresse mes remerciements pour sa disponibilité, son aide et ses conseils.

Je remercie monsieur SISSOKO Amara, Enseignant Technologue à l'INP-HB, pour avoir consacré son temps à la fabrication de mon réacteur et à l'aménagement du four utilisé pour le craquage.

Au Dr SORO Yaya, Maître de conférences, Enseignant-chercheur à l'INP-HB, j'adresse mes remerciements pour sa disponibilité, ses conseils et ses remarques pertinentes.

Je remercie Dr BRITON Henry, Assistant qui a accepté d'évaluer ce document. Ses corrections et remarques ont permis d'améliorer ce manuscrit.

Au Dr ABRO Koutouan D. M, assistant du directeur de l'EDP (INP-HB), je le remercie pour sa disponibilité, ses conseils et sa contribution lors de ma publication.

A mes frères et amis Abdourazak Maikassoua, Moussa Oumarou Abdou, Gréma Mélé Aboubacar, Garba Neino Abdoulaye, Alassane Ibrahim M.Bachir, Mamane Souley A.Aziz et Adamou Ibro Abdourahmane, Annas Malam Ousseini, Ismaelou Abdou Mahaman et Salifou Abba, pour leur fraternité, patience, conseil mutuel et bonne collaboration.

Je remercie les Docteurs KONE Kouwelton Patrick Franck Olivier, KOUASSI Esaïe Kouadio Appiah, KOUASSI Konan Edmond, KONAN Tindo Affoué Sylvie, FANOUE Didier, DJEDJERO Akmel, pour leur soutien, conseils, aides et encouragements.

Je remercie tous mes collègues du Laboratoire LAPISEN pour leur aide, leur bonne humeur et les bons moments passés dans un environnement d'échange scientifique.

Mes remerciements à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de cette thèse.

RESUME

De nouveaux catalyseurs à base d'argile locale collectée au Niger ont été synthétisés pour le craquage catalytique d'un résidu pétrolier. Des tests préliminaires sur cette argile à travers les techniques classiques (DRX, IRTF, ICP/AES et MEB/EDS) ont révélé l'existence de kaolinite (46,3 %), les interstratifiés (53,7 %) et une faible proportion d'éléments lixiviables (Pb, Zn et As). Au vu de cette composition, des mélanges composites ont été préparés à partir d'argile, de silice et d'oxyde (Cr_2O_3 et La_2O_3) en présence d'acide HCl pour l'obtention de catalyseurs en suivant le plan de criblage des facteurs selon la matrice d'Hadamard. Les résultats de l'expérimentation ont montré que les facteurs influents sont l'argile, la silice, la concentration de l'acide et la température de calcination. Les catalyseurs du craquage se caractérisent par leur activité qui est essentiellement liée à l'acidité de surface. En utilisant le protocole de Boehm, le plan de criblage a permis d'enregistrer comme réponse, l'acidité à la surface de tous les catalyseurs. Les résultats ont indiqué que l'acidité des échantillons de catalyseurs varie entre 23,5 à 57 méq/g. Trois de ces catalyseurs (Cat1, Cat2 et Cat5) ont été sélectionnés et caractérisés pour le test du craquage catalytique. Les catalyseurs possèdent respectivement une surface spécifique de 456,14 , 900,36 et 475,12 m^2/g et un volume microporeux de 0,41 , 0,81 et 0,42 cm^3/g . L'analyse à la diffractométrie des rayons X (DRX) a indiqué la présence d'une phase réfractaire qui est la métakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) dans les catalyseurs. Le résidu pétrolier a été caractérisé également avant le craquage. Il présente une forte densité de 1010 kg / m^3 à 15 °C. La distribution SARA (Saturés, Aromatiques, composés polaires (NSO) et Asphaltènes) a montré une proportion élevée en NSO (41,12 %) dans le résidu. L'analyse chromatographique a révélé que le résidu contient essentiellement des composés lourds de n-C20 à n-C32. Un réacteur a été conçu pour le test du craquage. Le meilleur rendement (74,13 %) a été obtenu avec le Cat1 à 500 °C. L'ensemble des produits du test a été analysé afin de déterminer la composition chimique finale. L'analyse a montré l'apparition de nouvelles molécules (alcènes, alcane à chaîne courte). Cela a permis de remarquer que les catalyseurs élaborés ont favorisé plus les réactions de transfert d'hydrogène dans le milieu réactionnel lors du craquage. Les produits obtenus ont présenté de faibles valeurs de densité à 15 °C allant de 828,6 à 846,9 kg/m^3 . Ces valeurs de densité correspondent à la coupe gazole.

Mots clés : gazole, transfert d'hydrogène, résidu pétrolier, Tahoua, kaolinite, métakaolinite, criblage, acidité de surface, calcination

ABSTRACT

New catalysts based on local clay collected in Niger was synthesized for catalytic cracking of a petroleum residue. Preliminary tests on this clay using conventional techniques (DRX, FTIR, ICP/AES and SEM/EDS) revealed the existence of kaolinite (46.3 %), interstratified (53.7 %) and a low proportion of leachable elements (Pb, Zn and As). In view of this composition, composite mixtures were prepared from clay, silica, oxide (Cr_2O_3 and La_2O_3) in the presence of HCl acid to obtain catalysts following the Hadamard matrix factor screening scheme. The results of the experiment showed that the influencing factors are clay, silica, acid concentration and calcination temperature. Cracking catalysts are characterized by their activity, which is essentially related to surface acidity. Using the Boehm protocol, the screening plan recorded the surface acidity of all catalysts as a response. The results indicated that the acidity of the catalyst samples ranged from 23.5 to 57 meq/g. Three acid catalysts (Cat1, Cat2 and Cat5) were selected and characterized for the catalytic cracking test. The catalysts have a specific surface area of 456.14, 900.4 and 475.12 m^2/g and a micropore volume of 0.41, 0.81 and 0.42 cm^3/g , respectively. X-ray diffractometry (XRD) analysis indicated the presence of a refractory phase which is metakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) in the catalysts. The oil residue was also characterized prior to cracking. It has a high density of 1010 kg / m^3 at 15 °C. The SARA distribution (Saturated, Aromatic, Polar Compounds (NSO) and Asphaltenes) showed a high proportion of NSO (41.12 %) in the residue. Chromatographic analysis revealed that the residue contains mainly heavy n-C20 to n-C32 compounds. A reactor has been designed for the cracking test. The best yield (74.13 %) was obtained on the Cat1 at 500 °C. The products obtained were analysed to determine the final chemical composition. The analysis showed the appearance of new molecules (alkenes, short-chain alkanes). It was noted that the catalysts manufactured were more conducive to hydrogen transfer reactions in the reaction medium during cracking. The products obtained had low density values at 15 °C ranging from 828.6 to 846.9 kg/m^3 . These density values correspond to the gas oil cut.

Keywords : gas oil, hydrogen transfer, petroleum residue, Tahoua, kaolinite, metakaolinite, screening, surface acidity, calcination



TABLE DES MATIERES

Dedicace.....	i
Remerciements.....	ii
Résumé.....	v
Abstract.....	vi
TABLE DES MATIERES	vii
Liste des Figures	xiii
Liste des tableaux.....	xv
Liste des abréviations et acronymes	xvi
INTRODUCTION GENERALE	xviii
PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
Chapitre I : Généralités sur le pétrole et ses dérivés	5
I.1. Pétrole brut.....	5
I.2. Dérivés du pétrole brut.....	6
I.3. Différents types de résidus pétroliers et leurs propriétés	8
I.3.1 Propriétés physiques et chimiques globales	11
I.3.2 Répartitions massiques par familles	12
I.3.3 Analyse élémentaire	13
Chapitre II : Craquage du pétrole dans les raffineries	14
II.1. Opérations de craquage	14
II.2. Craquage catalytique	14
II.2.1. Procédé de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC).....	14
II.2.2. Réacteur du FCC.....	15
II.2.3. Réactions, Réactivité et Mécanismes.....	16
Chapitre III : Catalyseurs du FCC et catalyse hétérogène	22
III.1. Catalyseurs du FCC.....	22
III.1.1. Caractéristiques et propriétés.....	22
III.1.2. Acidité de surface	24

III.1.3. Préparation du catalyseur.....	25
III.1.4. Optimisation par les plans d'expérience.....	26
III.1.5. Régénération du catalyseur.....	27
III.2. Utilisation de l'argile comme catalyseur dans le raffinage.....	28
III.2.1. Généralités.....	28
III.2.2. Catalyseurs du craquage catalytique à base d'argile.....	29
III.3. Catalyse hétérogène.....	30
Conclusion partielle de la première partie.....	32
DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES.....	33
Chapitre IV : Purification et caractérisation de l'argile brute.....	34
IV.1. Purification de l'argile.....	34
IV.2. Caractérisation de l'argile.....	35
IV.2.1. Surface spécifique.....	35
IV.2.2. Capacité d'Echange Cationique (CEC).....	36
IV.2.3. Composition chimique.....	37
IV.2.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	37
IV.2.5. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	38
IV.2.6. Microscope Electronique à Balayage / Spectrométrie à Dispersion d'Energie (MEB/EDS).....	39
Chapitre V : Elaboration, caractérisation des catalyseurs et opération du craquage catalytique	40
V.1. Elaboration des catalyseurs.....	40
V.2. Caractérisation des catalyseurs.....	45
V.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	45
V.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR).....	45
V.2.3. Mesure des propriétés texturales.....	45
V.2.4. Analyse chimique par ICP/AES.....	46
V.2.5. MEB/EDS.....	46

V.3. Opération du craquage catalytique	46
V.3.1. Caractéristiques du réacteur.....	46
V.3.2. Description de l'installation.....	47
V.3.3. Conditions opératoires	48
Chapitre VI : Caractérisation du résidu pétrolier et des produits obtenus	49
VI.1. Propriétés physiques et chimiques globales.....	49
VI.1.1. Densité.....	49
VI.1.2. Teneur en carbone résiduel (CCR).....	49
VI.1.3. Teneur en sédiment	50
VI.1.4. Teneur en soufre.....	50
VI.1.5. Teneur en eau	51
VI.1.6. Teneur en cendre	51
VI.1.7. Point d'éclair (flash point).....	52
VI.1.8. Teneurs en métaux.....	52
VI.2. Distillation sous vide.....	52
VI.3. Analyse SARA.....	53
VI.3.1. Précipitation des asphaltènes.....	53
VI.3.2. Chromatographie sur les maltènes	54
VI.4. Analyse chromatographique par CG-DIF.....	55
VI.5. Analyse élémentaire par fluorescence X.....	56
Conclusion partielle de la deuxième partie	58
TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION	59
Chapitre VII : Caractéristiques de l'argile	60
VII.1. Diffraction des rayons X.....	60
VII.2. Infrarouge (IR).....	63
VII.3. Composition chimique.....	66

VII.4. Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie d'Emission d'Energie (MEB / EDS)	70
Chapitre VIII : Catalyseurs obtenus et leurs caractéristiques	74
VIII.1. Catalyseurs obtenus selon le plan d'Hadamard et analyses statistiques	74
VIII.2. Caractéristiques des catalyseurs Cat1, Cat2 et Cat5.....	76
VIII.2.1. Diffraction des rayons X.....	76
VIII.2.2. Infrarouge (IR).....	80
VIII.2.3. Analyse chimique par ICP-AES des catalyseurs	89
VIII.2.4. Analyse des propriétés texturales	90
VIII.2.4.1. Surface spécifique des catalyseurs	90
VIII.2.4.2. Détermination de la taille des pores par la méthode DA-plot et du volume et diamètre des pores par la méthode BJH (Barrer, Joyner et Halenda 1951)	92
VIII.2.5. MEB / EDS des catalyseurs	95
Chapitre IX : Caractéristiques du résidu pétrolier et test du craquage catalytique.....	100
IX.1. Caractéristiques de résidu pétrolier.....	100
IX.1.1. Propriétés physiques et chimiques globales	100
IX.1.2. Distillation sous pression réduite	101
IX.1.3. Analyse SARA	103
IX.1.4. Analyse CG-DIF.....	104
IX.1.5. Analyse XRF	107
IX.2. Craquage catalytique avec les catalyseurs Cat1, Cat2 et Cat5.....	108
IX.3. Caractéristiques des produits obtenus par craquage catalytique.....	110
IX.3.1. Densité.....	110
IX.3.2. Analyse SARA	110
IX.3.3. Analyse CG-DIF.....	114
IX.2.4. Analyse XRF	125
Conclusion partielle de la troisième partie.....	126
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	127

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	130
ANNEXES.....	xix
COMMUNICATIONS ET PUBLICATION.....	xxxï

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Composition d'un pétrole brut et relation point d'ébullition/masse molaire/structure [18].....	5
Figure 2 : Les opérations de raffinage du pétrole [27].....	7
Figure 3 : Réacteur et Régénérateur FCC [35]	16
Figure 4 : Craquage d'alcanes par un mécanisme en chaîne par ions carbénium. R_1H , R_3H = alcanes ; R_4 = alcène ; R_1^+ , R_2^+ , R_3^+ = ions carbénium.....	19
Figure 5 : Structure aluminosilicate en cage de la faujasite. Les sommets sont occupés par de l'aluminium ou du silicium, les entretoises de liaison sont occupées par des centres oxyde (O^{2-}) ou hydroxyde (OH^-) [65].....	23
Figure 6 : Opérations unitaires de fabrication d'un catalyseur	26
Figure 7 : Structure de l'argile en feuillet octaédrique (a) et feuillet tétraédrique (b) [7], [82]	28
Figure 8 : Catalyse hétérogène, de l'adsorption à la désorption.....	31
Figure 9: Localisation de Tahoua (14° 53' 40'' N, 5° 15' 52'' E) [105]	35
Figure 10: Opérations d'élaboration des catalyseurs	42
Figure 11: Maquette de l'installation du craquage	47
Figure 12 : Raie d'absorption	57
Figure 13: Spectre de l'argile brute	60
Figure 14: Spectres DRX de B, A1 et A2.....	61
Figure 15: Spectres DRX de la fraction argileuse simple (A1), traitée à éthylène-glycol (A3), chauffée à 500 °C (A4).	62
Figure 16 : Superposition des spectres IR de A1 et de A2	64
Figure 17: Spectre infrarouge de A1	65
Figure 18: Spectre infrarouge A2	65
Figure 19: Imageries MEB (a) et EDS (b) de A1	71
Figure 20: Images MEB (a') et EDS (b') de A2.....	72
Figure 21 : Contribution des différents facteurs	75
Figure 22: Diffractogramme DRX du Cat1	77
Figure 23: Diffractogramme DRX du Cat2	78
Figure 24: Diffractogramme DRX du Cat5	78
Figure 25: Spectre infrarouge des trois catalyseurs superposés.....	81
Figure 26: Spectre IR de A2 et Cat1	82

Figure 27: Spectre IR de A1 et Cat2.....	83
Figure 28: Spectre IR de A1 et Cat5.....	83
Figure 29 : Spectre infrarouge du Cat1 de 700 à 400 cm ⁻¹	84
Figure 30:Spectre infrarouge du Cat1 de 2500 à 400 cm ⁻¹	85
Figure 31:Spectre infrarouge du Cat2 de 700 à 400 cm-1.....	86
Figure 32: Spectre infrarouge du Cat2 de 2500 à 400 cm-1.....	86
Figure 33:Spectre infrarouge du Cat5 de 700 à 400 cm-1.....	87
Figure 34: Spectre infrarouge du Cat5 de 2500 à 400 cm-1.....	88
Figure 35: Distribution poreuse du Cat1.....	92
Figure 36:Distribution poreuse du Cat2.....	93
Figure 37: Distribution poreuse du Cat5.....	93
Figure 38: Images MEB et analyse X du Cat1.....	96
Figure 39: Images MEB et analyse X du Cat2.....	97
Figure 40: Images MEB et analyse X du Cat5.....	98
Figure 41 : Courbe ASTM à pression réduite.....	102
Figure 42 : Composition en hydrocarbures du résidu.....	103
Figure 43 : Profil GC-DIF du résidu pétrolier.....	105
Figure 44: Densités des produits.....	110
Figure 45: Composition en hydrocarbures du produit (pr1).....	111
Figure 46:Composition en hydrocarbures du produit (pr2).....	111
Figure 47: Composition en hydrocarbures du produit (pr5).....	112
Figure 48 : Profil GC-DIF du pr1.....	115
Figure 49 : Profil GC-DIF du pr2.....	116
Figure 50 : Profil GC-DIF du pr5.....	117

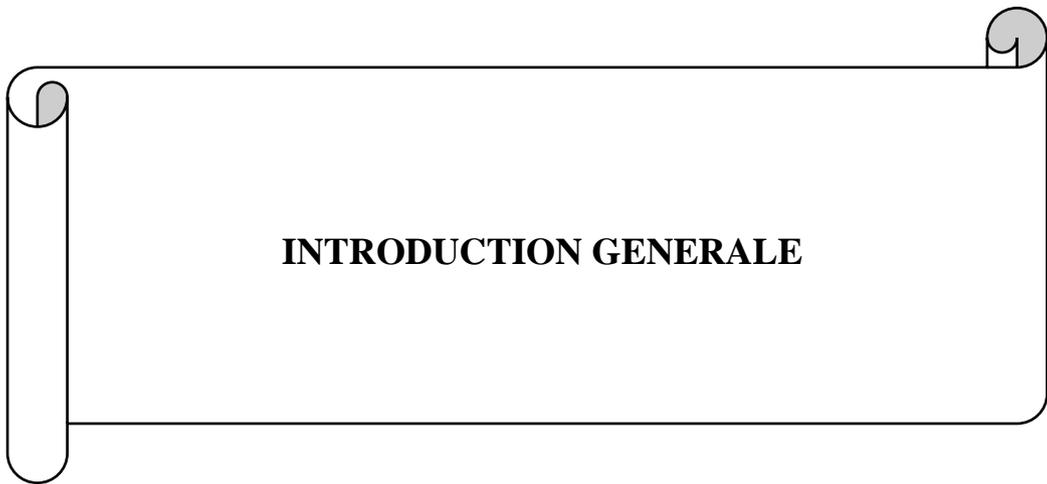
LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Propriétés de quelques fractions lourdes du pétrole [34].	9
Tableau II : Analyses pour la caractérisation des produits pétroliers lourds	11
Tableau III: Domaine Expérimental	43
Tableau IV : Plan d'expérimentation	43
Tableau V: Composition chimique des échantillons	67
Tableau VI: Rapport SiO ₂ / Al ₂ O ₃ et perte au feu	68
Tableau VII: Paramètres physiques et chimiques des échantillons A1 et A2.	69
Tableau VIII: Résultats expérimentaux d'obtention des catalyseurs selon le plan d'Hadamard	74
Tableau IX: Estimations et statistiques des coefficients	75
Tableau X: Composition chimique et perte au feu des catalyseurs	89
Tableau XI: Surfaces spécifiques des catalyseurs	91
Tableau XII: Diamètres et volumes des pores	94
Tableau XIII: Propriétés physiques et chimiques globales du résidu	100
Tableau XIV: Composition chimique du résidu	106
Tableau XV: Analyse XRF des contaminants dans le résidu	107
Tableau XVI: Résultats du craquage	109
Tableau XVII: Taux d'augmentation et ou de diminution par famille d'hydrocarbures	113
Tableau XVIII: Composition en hydrocarbures du pr1	118
Tableau XIX: Composition en hydrocarbures du pr2	119
Tableau XX: Composition en hydrocarbures du pr5	120
Tableau XXI : Taux d'augmentation ou de diminution par composé	121
Tableau XXII: Analyse des éléments indésirables dans les produits	125

LISTE DES ABREVIATIONS ET ACRONYMES

%(m/m)	Pourcentage massique
AIE	Agence Internationale de l'Energie
API	American Petroleum Institut
ASTM	American Society for Testing and Materials
bbI	Baril
BET	Brunauer, Emmet et Teller
BJH	Barrer, Joyner et Halenda
Cat	Catalyseur
CCR	Carbone Conradson
CEC	Capacité d'Echange Cationique
CG-DIF	Chromatographie en phase Gazeuse couplée à un Détecteur à Ionisation de Flamme
cSt	Centistoke
DCM	Dichlorométhane
DRX	Diffraction des rayons X
DSV	Distillat Sous Vide
FAU	Faujasite
FCC	Craquage catalytique en lit fluidisé
GPE	Groupe des Procédés et l'Environnement
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfié
HCO	Gazole lourd
ICP/AES	Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage induit
IFP	Institut Français du Pétrole
IIP	Institut Indien du Pétrole
INP-HB	Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAPISEN	Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles
LCO	Gazole léger
Mb/j	Millions de barils par jour
MEB/EDS	Microscope Electronique à Balayage / Spectrométrie à Dispersion d'Energie
MFI	Mobil-type five
NF	Norme française
NSO	Azote Soufre et Oxygène
OPEP	Organisation des Pays Exportateurs du Pétrole
PPH	Vitesse spatiale
ppm	Parti par million
pr	Produit

RAT	Résidu ATmosphérique
RCC	Résidu du Craquage Catalytique
RHDT	Résidu d'Hydrotraitement
RSV	Résidu Sous Vide
SARA	Saturés Aromatiques Résine Asphaltènes
SORAZ	Société de Raffinage de Zinder
Tam	Taux d'augmentation ou de diminution
TH/C	Transfert d'Hydrogène sur Craquage
VGO	Gazole Sous Vide
XRF	X-ray fluorescence
ZSM5	Zeolite Socony Mobil-type 5



INTRODUCTION GENERALE

Le pétrole a été constamment utilisé comme combustible pour la production d'énergie depuis plusieurs siècles. Malgré les problèmes environnementaux qu'occasionne cette ressource, son utilisation reste indispensable à l'échelle mondiale. Selon l'Agence internationale de l'énergie (AIE), en 2018, la production moyenne de pétrole a avoisiné 99,7 millions de barils par jour (Mb/j) au niveau mondial. D'après les prévisions de l'Agence, cette production pourrait encore augmenter de 5,7 Mb/j d'ici à 2024 [1]. En outre, l'Organisation des Pays Exportateurs du Pétrole (OPEP) a estimé que d'ici 2025 la production sera d'environ 61 millions de barils par jour (Mb/j), ce qui représente moins de la moitié de la demande mondiale [2].

Après son extraction, le pétrole brut est raffiné pour obtenir des produits pétroliers comme le gaz, l'essence, le kérosène, le gazole, etc. A la fin d'un premier traitement, il en résulte un résidu. Ce résidu, en fonction de ses propriétés, est conduit dans des unités de séparation ou de conversion pour en extraire davantage le distillat moyen et/ou les mêmes produits pétroliers et accroître le rendement de la raffinerie. En raison de la croissance rapide de la population mondiale, la consommation de combustibles (produits pétroliers) et d'énergie a fortement augmenté [2]–[4]. A cela s'ajoute, le déséquilibre existant entre les débouchés des produits pétroliers et les rendements en coupe pétrolière obtenue à partir des pétroles bruts [5]. Cela conduit à poser le problème de la conversion des résidus pétroliers ou des coupes pétrolières lourdes. Les raisons qui poussent les raffineries de pétrole à valoriser les pétroles lourds, les résidus ou les coupes pétrolières lourdes sont entre autres l'obtention de carburants de transport de haute qualité et des produits de distillat moyen, l'augmentation du prix de revient, la diminution de l'offre de pétrole brut conventionnel et l'accroissement de la demande [6]–[8]. Toutes ces tendances, soulignent l'importance des procédés qui convertissent les pétroles bruts lourds et les fractions pétrolières lourdes en produits énergétiques commerciales [9].

Parmi les différents procédés de conversion des charges lourdes, on dénombre le craquage thermique, l'hydrocraquage catalytique et le craquage catalytique [5]. Le craquage catalytique est un procédé clé de traitement des huiles lourdes à faible valeur ajoutée dans les raffineries [10]. Ce procédé fonctionne avec des catalyseurs acides qui conditionnent son rendement en fonction de la nature de charge lourde traitée. Les catalyseurs modernes du craquage catalytique sont essentiellement des microsphères poreuses contenant de la zéolite Y dispersée dans une matrice silice-alumine-argile [8]. Ils continuent à connaître une évolution depuis leur apparition. Plusieurs travaux ont été menés pour améliorer les performances de ces catalyseurs

en termes de contrôle de la densité et de la force des sites acides [11], [12]. Cependant, la variabilité des propriétés des charges lourdes et la recherche d'un rendement maximal en produits à haute valeur commerciale, stimulent davantage cette évolution. Par conséquent, il faut continûment concevoir et fabriquer de nouveaux catalyseurs [3] du craquage catalytique et/ou améliorer leur performance progressivement [11]–[13]. Ainsi, la recherche des catalyseurs de plus en plus performants constitue aujourd'hui une vraie question de recherche. Les travaux de Saliha et *al.* [14] ont montré que les produits naturels et respectueux de l'environnement, tels que l'argile ou le kieselguhr, qui sont très abondants dans la nature et bon marché, peuvent être utilisés pour élaborer des catalyseurs capables de convertir des hydrocarbures lourds. Le but est toujours d'avoir une bonne activité et une très haute sélectivité du catalyseur pour accroître le rendement en produits recherchés et minimiser le coût de production.

C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés à une source argileuse disponible, susceptible d'être obtenue à des coûts relativement moindres pour la synthèse des catalyseurs du craquage catalytique efficaces. Les argiles peuvent être utilisées également en raison de leurs propriétés absorbantes / électriques élevées, leur capacité d'échange d'ions, leur granulométrie, leur surface spécifique et leur compatibilité avec plusieurs matériaux [7], [15].

L'objectif de cette thèse est de synthétiser un catalyseur capable d'être utilisé pour le craquage d'un résidu pétrolier en particulier celui du Niger. De façon spécifique, il s'agit :

- de caractériser l'argile ;
- de fabriquer les catalyseurs semi-synthétiques ;
- et enfin, de faire le test du craquage catalytique.

Le présent rapport est composé principalement de trois grandes parties. La première partie est consacrée à l'étude bibliographique. Elle comporte trois chapitres :

- le premier chapitre a été consacré aux généralités sur le pétrole et ses dérivés ainsi que la problématique de la conversion des résidus pétroliers ;
- le deuxième chapitre s'est intéressé au craquage catalytique dans l'industrie du raffinage du pétrole ;

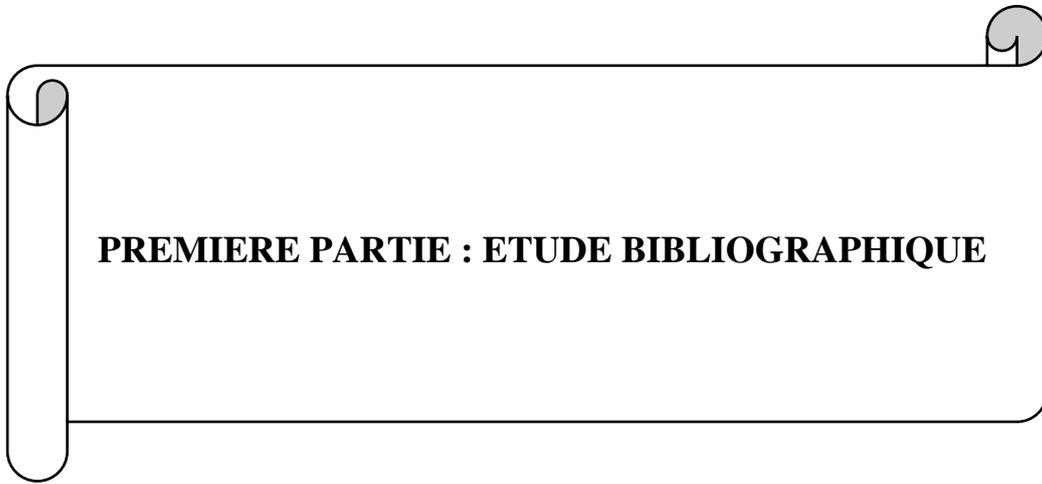
- enfin, le troisième chapitre a présenté les catalyseurs du FCC et la catalyse hétérogène.

Ensuite dans la deuxième partie, le matériel et les méthodes expérimentales ont été largement détaillés en trois chapitres :

- le premier chapitre a relaté le mode de purification et la caractérisation de l'argile ;
- le deuxième chapitre a décrit les méthodes d'élaboration et de la caractérisation des catalyseurs ainsi que le test du craquage ;
- le troisième chapitre a détaillé les méthodes de caractérisation du résidu et des produits obtenus après craquage.

Enfin, les résultats et discussion suivis de perspectives ont été présentés dans la troisième partie scindée en trois chapitres :

- le premier chapitre a présenté les résultats de la caractérisation de l'argile ;
- le deuxième chapitre est consacré aux résultats de la caractérisation des catalyseurs ;
- le troisième chapitre est destiné aux résultats du craquage catalytique et de la caractérisation du résidu pétrolier et des produits obtenus.



CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE PETROLE ET SES DERIVES

I.1. Pétrole brut

Le pétrole brut est un mélange très complexe constitué majoritairement d'hydrocarbures (93 à 99 % en masse). Il est composé d'un continuum de molécules hydrocarbonées pouvant comporter de quelques unités à plus d'une centaine d'atomes de carbone [16]. Ces hydrocarbures sont divisés en composés aliphatiques, regroupant les paraffines (alcanes) et les naphthènes (cyclanes), et en composés aromatiques [17]. Le pétrole brut contient également des composés organiques soufrés (0,01 à 6 % (m/m)), azotés (0,05 à 0,5 % (m/m)), oxygénés (0,1 à 0,5 % (m/m)) et certains métaux (0,005 à 0,15 % (m/m)), tels que le nickel et le vanadium.

La Figure 1, représente la composition d'un pétrole brut en fonction de la température d'ébullition et de la masse molaire. La masse molaire est estimée à partir du nombre d'atomes de carbone sur la base de la formule brute des paraffines C_nH_{2n+2} (alcanes).

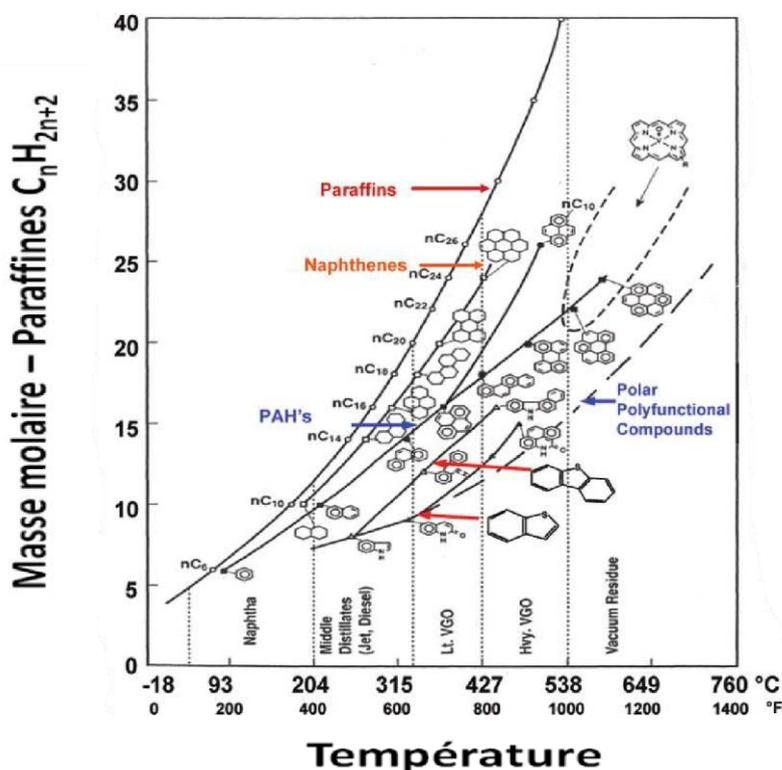


Figure 1 : Composition d'un pétrole brut et relation point d'ébullition/masse molaire/structure [18].

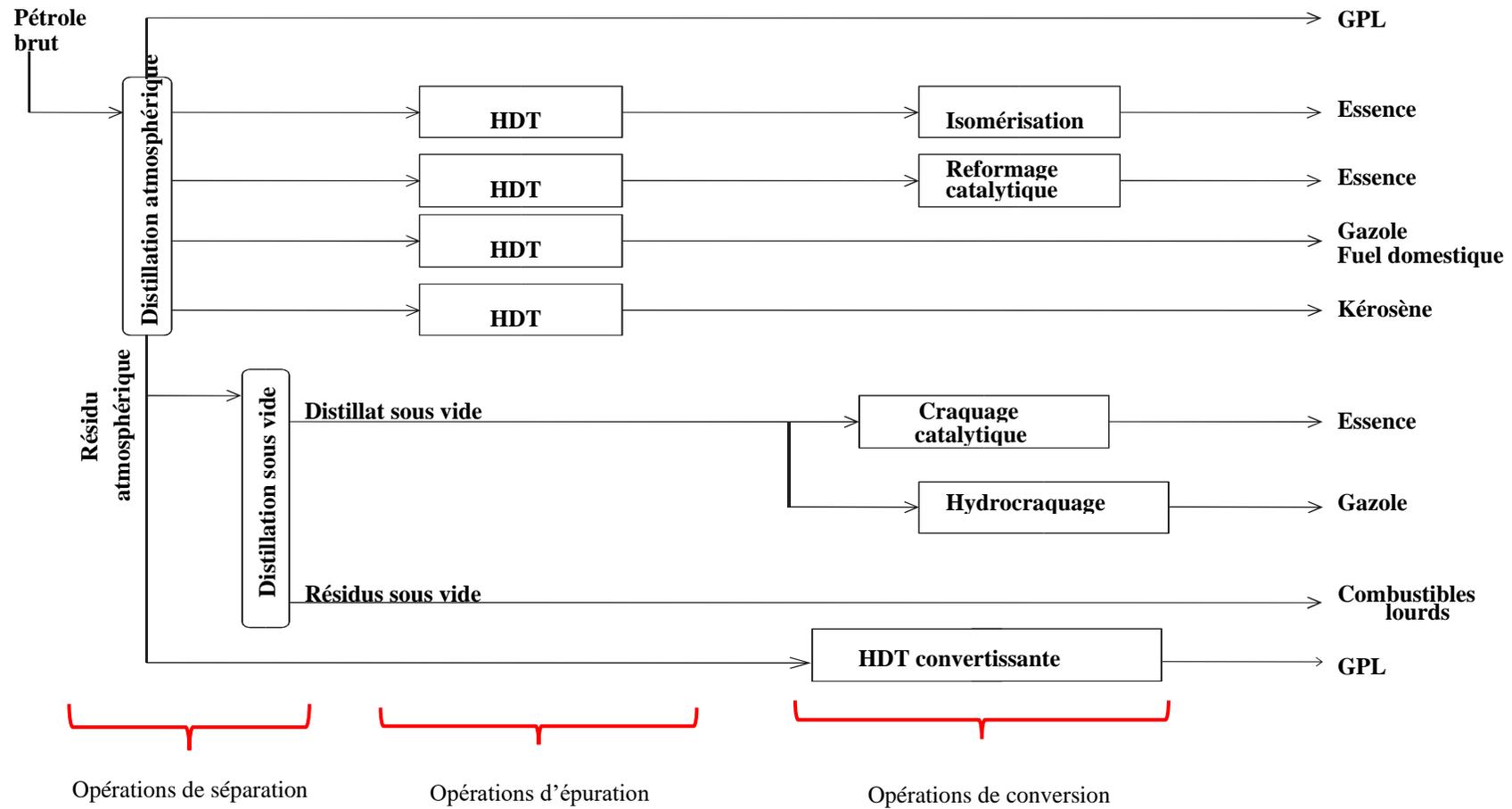
Cette Figure 1 illustre le fait que les matrices pétrolières sont très complexes et polydispersées. En effet, le nombre d'isomères augmente considérablement avec le nombre d'atomes de carbone. Ainsi, plus les températures d'ébullition et les masses molaires augmentent, plus les molécules présentes sont hétérogènes en termes de structures. Si on se place, par exemple, à la température d'ébullition de 427°C, le nombre d'atomes de carbone peut varier de 10 à plus de 25, et les structures des molécules correspondantes couvrent aussi bien les paraffines (alcane) que les composés polycycliques.

I.2. Dérivés du pétrole brut

Le traitement des pétroles bruts s'effectue dans les raffineries. Le raffinage est l'ensemble des opérations (traitements + transformations) visant à produire à partir du pétrole brut le maximum de produits (ou dérivés) à hautes valeurs commerciales [16]. Ces opérations (Figure 2) peuvent être regroupées globalement en trois catégories [19]–[24] :

- les opérations de séparation (distillation atmosphérique, distillation sous vide) qui séparent les molécules du pétrole en fonction de leurs poids moléculaires ;
- les opérations de conversion (craquage catalytique, hydrocraquage) qui ont pour rôle de casser les hydrocarbures lourds obtenus après les opérations de séparation. Ces molécules lourdes sont craquées en deux ou plusieurs molécules plus légères afin de répondre à la demande en produits légers ;
- les opérations d'épuration (désulfuration, adoucissement) qui consistent à réduire fortement ou éliminer les composés chimiques néfastes à l'environnement, en particulier le soufre.

Les dérivés du pétrole sont les produits pétroliers obtenus à l'issue de ces opérations de raffinage du pétrole brut (Figure 2). Les principaux dérivés du pétrole sont le gaz de pétrole liquéfié (GPL), le kérosène, l'essence, le gazole et le fioul [19], [20], [25], [26]. Les propriétés des principaux hydrocarbures sont présentées en Annexe 8.



*HDT = hydrotraitement

Figure 2 : Les opérations de raffinage du pétrole [27]

I.3. Différents types de résidus pétroliers et leurs propriétés

Les résidus sont des fractions lourdes du pétrole ayant un haut point d'ébullition généralement supérieur à 350°C et une densité API inférieure à 20. Ils peuvent être obtenus après la distillation atmosphérique, la distillation sous vide ou la viscoréduction. Ils présentent une polydispersité particulièrement élevée [28]. Selon Jean-Claude et Barrère-Tricca [5], les résidus pétroliers (C₂₀ - C₅₀) correspondent aux fractions pétrolières lourdes qui ne peuvent pas être éliminées par la distillation atmosphérique.

Les différentes sources des résidus du pétrole peuvent correspondre au :

- résidu de la distillation atmosphérique (RAT) ;
- distillat sous vide (DSV) ;
- distillat de viscoréduction ;
- résidu sous vide (RSV) ;
- résidu du craquage catalytique (RCC) ;
- résidu d'hydrotraitement (RHDT)...

Les fractions lourdes constituent environ 40% du pétrole brut [29]. Afin de répondre notamment à la demande importante en produits légers sophistiqués, ces coupes lourdes subissent des transformations (craquage catalytique, hydrocraquage) et des améliorations (viscoréduction, extraction aux solvants). Ces opérations s'effectuent au sein de plusieurs unités de raffinage. Chaque raffinerie s'adapte à la croissance de (s) produit (s) le (s) plus demandé (s). Le but est de maximiser le rendement en produits légers. Cela représente un grand intérêt pour les raffineurs [7]. La valorisation tient compte des propriétés physiques et chimiques du résidu.

Selon l'Institut Français du Pétrole (IFP) [30], la valorisation des huiles et des résidus lourds du pétrole a vu son intérêt s'accroître à la suite de différents facteurs économiques. Ces facteurs sont : l'obtention de carburants de haute qualité, de distillats moyens [2], [31], la diminution de l'approvisionnement en pétrole brut classique, l'épuisement des sources de pétrole brut, l'augmentation des prix de revient et de la demande [32]. Les huiles lourdes ou les résidus pétroliers sont considérés comme des sources alternatives appropriées pour les carburants de transport et l'énergie. D'autre part, l'Institut Indien du Pétrole (IIP) [33], a expérimenté le

craquage du résidu déjà craqué par le craquage catalytique en modifiant ses propriétés physiques et chimiques.

Les résidus pétroliers tout comme les pétroles bruts, sont généralement classés selon des propriétés classiques telles que la densité, la teneur en soufre ou la prédominance de certains composés. Le Tableau I présente un exemple de quelques fractions lourdes du pétrole et leurs propriétés principales.

Tableau I : Propriétés de quelques fractions lourdes du pétrole [34].

Type de fractions lourdes	Résidu sous vide		Résidu Atmosphérique		
	A	B	C	D	E
Densité à 15 °C	1,054	1,048	0,926	1,049	0,939
Hydrogène (%)	9,74	10,00	12,43	10,3	12,11
Viscosité à 100°C / 125°C (cSt)	4950	2961	24,8	1505	25,5
Soufre (%)	4,45	5,31	0,35	4,28	0,9
V+Ni (ppm)	875	218	9	775	15
Asphaltènes C7 (%)	14,6	14,5	-	14,9	-
Carbone Conradson (%)	23,5	23,9	4,2	21,0	5,6

D'après le tableau I, la densité d'un résidu varie en fonction de son origine. C'est la propriété la plus simple qui influence directement les rendements de la charge. Pour un intervalle de distillation donné, la densité indique le niveau de saturation de la fraction lourde. Ainsi, une faible valeur de densité est caractéristique d'une quantité importante en hydrogène et traduit la capacité de la charge à se convertir aisément en essence ou en GPL [23]. Dans la plupart des cas, la proportion en hydrogène est reliée à la masse volumique et à la température d'ébullition [17]. A l'inverse, une forte valeur de densité est caractéristique d'une quantité élevée en aromatique, ce qui traduit le potentiel de la charge à résister au craquage et à donner des huiles lourdes aromatiques telles que le gazole (LCO) et le slurry (HCO) [23].

Les asphaltènes sont des hydrocarbures qui s'associent pour former des agrégats. Cela a pour conséquence de limiter ainsi la diffusion des molécules dans le réseau poreux des catalyseurs et donc de réduire leur efficacité [35]. D'après Regis et *al.* [34], l'augmentation des teneurs en asphaltènes et en métaux (Nickel + Vanadium) est une conséquence directe de l'augmentation de la teneur en carbone Conradson. Plus le carbone Conradson augmente, plus le coke est

produit en quantité importante. Ces propriétés déterminent le degré de pollution de la charge et entraînent une importante consommation du catalyseur.

La fraction lourde d'un résidu pétrolier est la coupe la plus complexe du pétrole. Ainsi, sa caractérisation devient indispensable pour mieux connaître ses propriétés et atteindre les objectifs requis par le raffineur [17].

La caractérisation des produits pétroliers vise :

- d'une part, à déterminer s'ils correspondent aux critères de qualité des produits finis ;
- d'autre part, à évaluer l'impact des procédés sur les caractéristiques physiques et chimiques des produits en vue de leur optimisation.

Les méthodes d'analyses sont normalisées dans l'industrie pétrolière. Les normes utilisées sont parfois internationales telles que les normes ISO (International Organization for Standardization), ASTM (American Society for Testing and Materials) [36] ou NF (Norme française) [16].

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la caractérisation des produits pétroliers. Le tableau II donne une classification des analyses en fonction des propriétés physiques et chimiques globales, des répartitions massiques par familles et des analyses élémentaires [16], [17], [21].

Tableau II : Analyses pour la caractérisation des produits pétroliers lourds

PROPRIETES	ANALYSES
Propriétés physiques et chimiques globales	Densité
	Indice de réfraction
	Viscosité (Pa.s ou cSt)
	Point d'écoulement (°C)
Répartitions massiques par familles	Fractionnement SARA (%(m/m))
	Carbone Conradson (CCR) (%(m/m))
	Teneur en asphaltènes (%(m/m))
Analyses élémentaires	Teneur en carbone (%(m/m))
	Teneur en carbones insaturés (%(m/m))
	Teneur en hydrogène (%(m/m))
	Teneur en soufre (%(m/m))
	Teneur en azote (%(m/m))
	Teneur en nickel (%(m/m))
	Teneur en vanadium (%(m/m))

I.3.1 Propriétés physiques et chimiques globales

La densité, l'indice de réfraction et la viscosité constituent les propriétés les plus utilisées pour connaître les propriétés physiques et chimiques globales d'un produit pétrolier lourd. La description des analyses des propriétés physiques et chimiques globales a été faite grâce aux travaux de Laxalde [16] et de Wauquier [21].

✓ Densité

Dans l'industrie pétrolière, l'indication fiable, rapide et reproductible de la qualité d'une coupe est connue à travers la mesure de la densité. Une densité faible implique un caractère paraffinique et une densité élevée implique un caractère aromatique. Ainsi, la densité est très corrélée à d'autres propriétés telles que les teneurs en carbones insaturés, en hydrogène et en SARA. Le résultat de mesure est exprimé en densité d_4^{15} , qui est le rapport de la masse volumique du produit à 15 °C par rapport à celle de l'eau mesurée à 4 °C. Lorsque la masse volumique du produit est à 20 °C, on parle de d_4^{20} .

✓ **Indice de réfraction**

L'indice de réfraction sert à la différenciation de deux produits pétroliers très proches. En revanche, pour les produits les plus lourds, l'indice de réfraction ne peut être déterminé du fait de leur opacité.

✓ **Viscosité**

La viscosité est définie comme l'aptitude d'un fluide à s'écouler à une température donnée. Elle désigne le niveau de conversion à atteindre pour valoriser une charge brute en carburants. Elle fait partie des propriétés les plus difficiles à déterminer.

I.3.2 Répartitions massiques par familles

L'analyse détaillée des produits pétroliers est difficile du fait de la complexité de leur composition chimique. Cependant, le fractionnement en fonction de l'aromaticité des échantillons (SARA et Asphaltènes C7) ou après combustion (Carbone Conradson) permet d'obtenir des informations plus spécifiques.

✓ **Fractionnement SARA**

La méthode SARA détermine le pourcentage massique de chaque fraction dans l'échantillon. Dans ce cas, l'échantillon est analysé par chromatographie en phase liquide pour séparer les fractions maltènes (saturés, aromatiques et résines). Cette analyse est précédée par une séparation des asphaltènes par solvant paraffinique pour les produits pétroliers contenant plus de 1 % en masse d'asphaltènes.

Les asphaltènes sont des composés lourds qui ont tendance à s'agréger et à flocculer, entraînant le colmatage des unités de raffinage ou engendrant des problèmes de stockage. Ainsi, leur teneur représente un facteur important à déterminer. Par définition, la teneur en asphaltènes C7 est la proportion massique des composés insolubles dans l'alcane (hexane ou heptane) mais solubles dans le toluène chaud.

✓ **Carbone Conradson**

Le résidu de carbone (carbone Conradson) détermine la capacité d'un produit à former du coke. En effet, le coke promet la désactivation des catalyseurs des procédés de conversion.

I.3.3 Analyse élémentaire

L'analyse des éléments présents (C, H, O, N, S, Ni, V ...) est effectuée pour obtenir des informations complémentaires sur la composition des produits pétroliers. La présence des composés organométalliques ou d'hétéroatomes affecte négativement la qualité du produit pétrolier d'une part et d'autre part augmente les exigences lors des procédés de valorisation des produits lourds. En effet, ces composés sont les principaux précurseurs de la désactivation des catalyseurs avec la formation de coke. Il est fondamental de connaître leurs teneurs dans les produits pétroliers pour faciliter le choix du procédé qui convient et suivre leur élimination.

Ces organométalliques ou hétéroatomes peuvent être déterminés par fluorescence X. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement X primaire, puis de mesurer les intensités des rayons X secondaires caractéristiques de l'atome concerné. Enfin, les intensités mesurées sont comparées à celles obtenues sur des références.

Après ces généralités sur le pétrole et ses dérivés, le craquage dans les raffineries sera développé dans la suite de cette première partie.

CHAPITRE II : CRAQUAGE DU PETROLE DANS LES RAFFINERIES

Le craquage des pétroles est la conversion de certaines coupes lourdes (température d'ébullition supérieure à 200 °C) en fractions plus légères riches en hydrocarbures ramifiés et aromatiques [10], [37]. Initialement, le craquage des coupes lourdes dans l'industrie de raffinage de pétrole a été réalisé en utilisant uniquement la température comme paramètre [38]. De nos jours, en plus de la température, des catalyseurs sont utilisés pour optimiser le procédé [39].

II.1. Opérations de craquage

Le premier procédé de craquage (thermique) a été mis au point vers 1912 [34]. Par la suite différentes méthodes de craquage ont été développées notamment le craquage catalytique, l'hydrocraquage et le vapocraquage.

II.2. Craquage catalytique

Depuis leur invention dans les années 1936, les unités de craquage ont connu des progrès technologiques au niveau des réacteurs qui les composent, dans le but d'optimiser leur fonctionnement et leur rendement [40]. Ainsi, on distingue différents procédés de craquage catalytique de technologie spécifique : le craquage catalytique en lit fixe, le craquage catalytique en lit mobile et le craquage catalytique en lit fluidisé (FCC) [38]. Actuellement, c'est le FCC qui est le plus répandu à travers le monde.

II.2.1. Procédé de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC)

De nos jours, le craquage catalytique en lit fluidisé est le procédé de conversion clé du raffinage [10] en termes de tonnages de charge traitée et de quantité de catalyseurs utilisés [23], [41], [42].

Dans l'industrie de raffinage du pétrole, l'unité de craquage catalytique en lit fluidisé est composée de trois sections : la section réactionnelle qui constitue le cœur de l'unité, est composée d'un réacteur et d'un régénérateur ; la section fractionnement primaire qui reçoit les

produits du réacteur et facilite la séparation entre les légers et les lourds ; et la section d'absorption et de stabilisation qui assure la séparation des vapeurs du ballon de tête de la colonne de fractionnement en essence GPL [23], [40], [43].

II.2.2. Réacteur du FCC

Un réacteur est un équipement conçu pour réaliser et optimiser une modification moléculaire de la matière. Au sens plus large, c'est aussi un mélangeur dans lequel se produit un échange de matière et/ou d'énergie lors d'une transformation physique ou chimique. Le but du réacteur est de conduire à une meilleure transformation, tout en optimisant les conditions techniques, économiques et sécuritaires [44]. Il est rencontré aussi bien dans les raffineries que dans les usines chimiques.

Le réacteur du craquage catalytique en lit fluidisé (FCC) (Figure 3) est composé d'un équipement vertical appelé riser. Cet équipement est surmonté d'une enceinte fermée comprenant à sa partie supérieure un disengager et à sa partie inférieure un stripper. Le réacteur est généralement entouré d'appareillages, placés en amont et en aval, permettant les traitements physiques des matières premières et des produits de la réaction [42], [45].

Le réacteur du FCC (Figure 3) fonctionne de la manière suivante : à l'entrée de l'élévateur ou riser, le catalyseur très chaud provenant du régénérateur rencontre la charge liquide finement pulvérisée par les injecteurs. Ainsi, le craquage de la charge dans le réacteur provoque une violente expansion volumétrique qui accélère le mélange (charge + catalyseur). La séparation primaire des produits de la réaction et du catalyseur s'effectue au niveau du riser qui débouche dans le disengager. Les produits de la réaction sont recueillis au sommet du réacteur et conduits à la colonne de fractionnement.

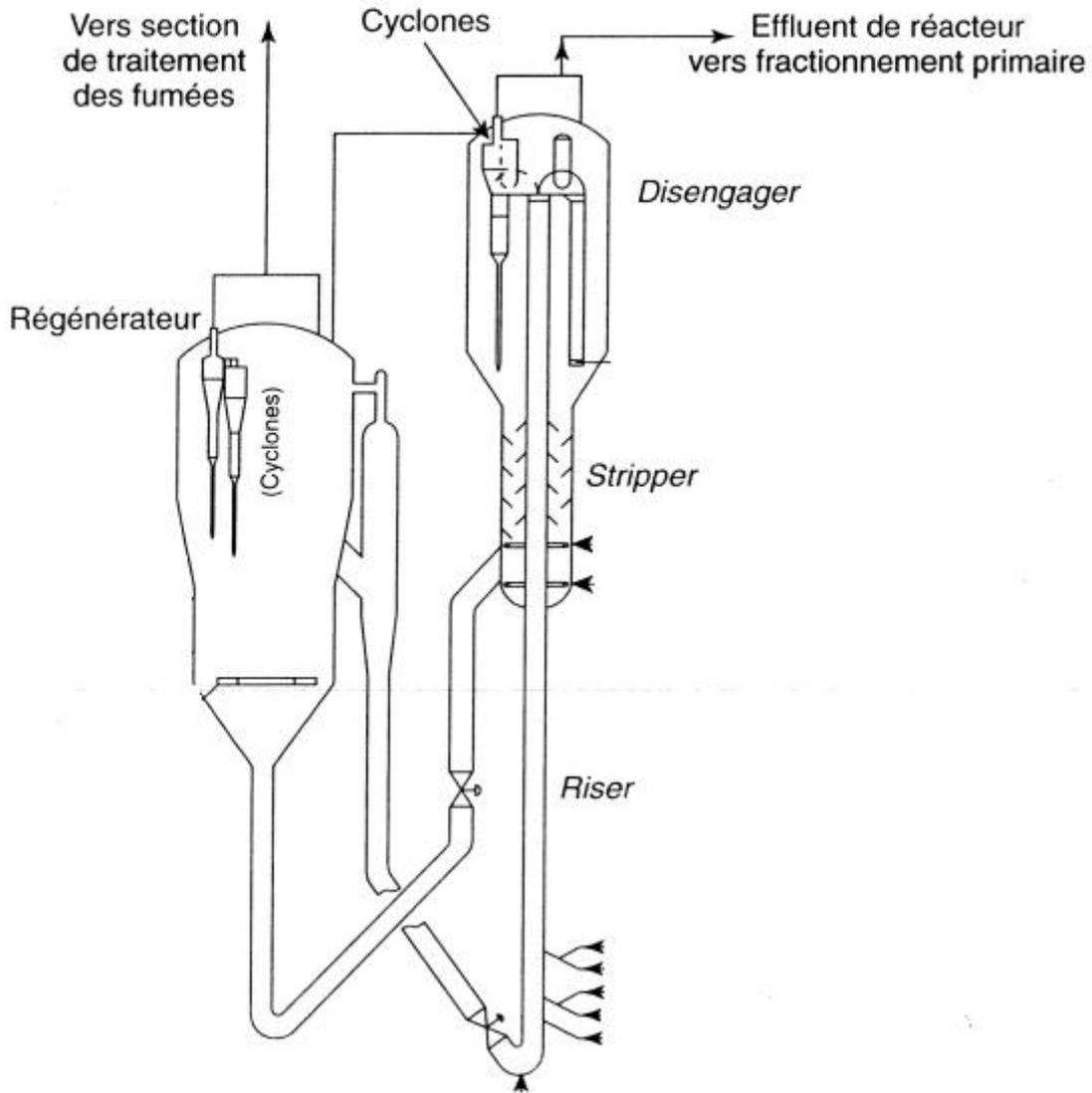


Figure 3 : Réacteur et Régénérateur FCC [34]

II.2.3. Réactions, Réactivité et Mécanismes

Dans un réacteur de FCC, les réactions qui se produisent sont multiples et complexes. Elles peuvent être réparties essentiellement en deux (2) groupes : les réactions thermiques et les réactions catalytiques. En effet, les réactions et mécanismes réactionnels ont été décrits en considérant les travaux antérieurs [23], [46]–[48].

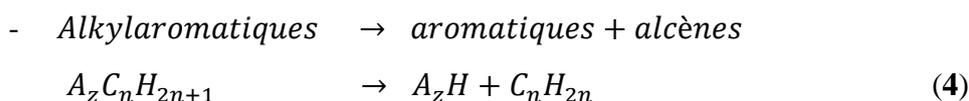
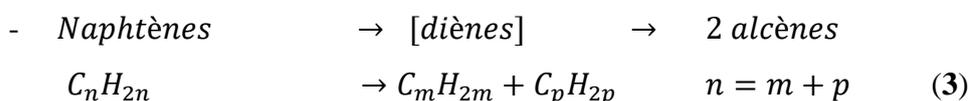
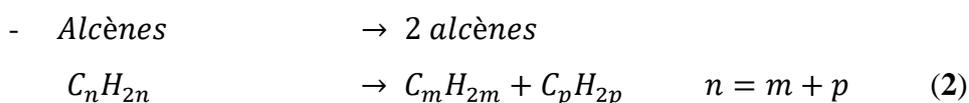
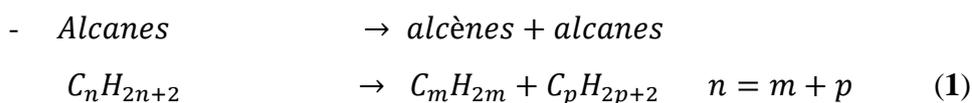
Le premier groupe est constitué des réactions thermiques inévitables grâce aux fortes températures employées ($> 450^{\circ}\text{C}$). Ces réactions sont de nature radicalaire et conduisent à la formation de quantités importantes d'hydrocarbures très légers tels que le méthane, l'éthane et

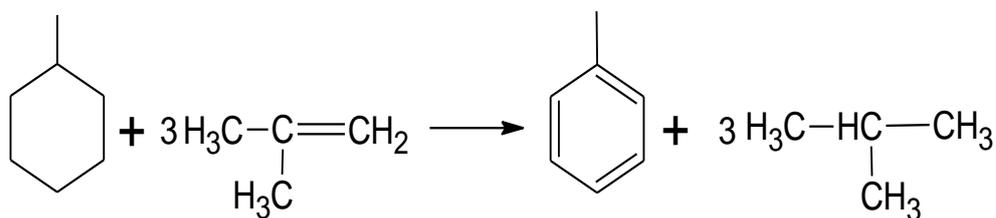
l'éthylène, dans la fraction gazeuse C₁-C₄. Pour cette raison, on cherche à les minimiser. L'augmentation de la température favorise considérablement ces réactions.

Le deuxième groupe est composé des réactions catalytiques qui sont de nature hétérolytique faisant intervenir des intermédiaires réactionnels tels que les ions carbonium principalement. La disponibilité de sites acides sur les catalyseurs permet la formation de ces intermédiaires carbocationiques dans le milieu réactionnel par rapport aux intermédiaires radicalaires. Cette disponibilité des sites acides permet aussi d'améliorer nettement la vitesse et la sélectivité du craquage (moins de gaz très légers et meilleure qualité de l'essence ou du gazole).

Les réactions du craquage catalytique sont favorisées à température élevée. Elles sont endothermiques et provoquent la rupture de liaisons C-C (Equations 1, 2, 3 et 4). Ces réactions se produisent par l'intermédiaire de carbocations. Elles sont accompagnées de diverses autres types de réactions (équations 5 et 6) entre autres, le transfert d'hydrogène. C'est une réaction qui joue un rôle fondamental dans la distribution des produits de craquage et dans la formation de coke responsable de la désactivation du catalyseur. En outre, soulignons qu'un mécanisme radicalaire peut jouer un rôle dans la formation de certains produits (méthane). Les métaux (Nickel par exemple) peuvent être déposés aussi sur les catalyseurs de craquage pour catalyser diverses réactions (déshydrogénation, hydrogénolyse, etc.). Cela conduit à une production plus importante de gaz (H₂, C₁, C₂) et de coke.

Craquage

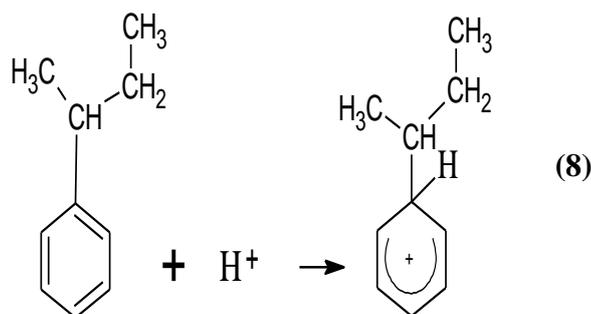


Transfert d'hydrogène

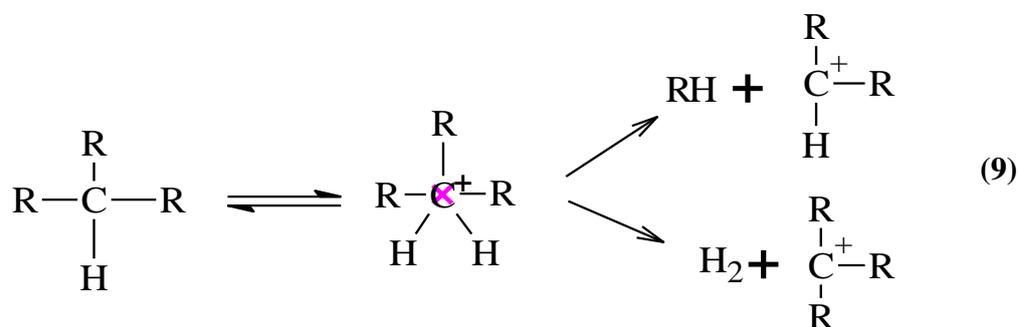
Ainsi, les mécanismes réactionnels seront décrits sommairement en essayant d'expliquer comment les caractéristiques des catalyseurs du craquage (acidité, porosité) déterminent leur activité, sélectivité et stabilité.

Formation des carbocations

La première étape d'une réaction de craquage est la formation de carbocations (Equations 7 et 8). Ensuite, les composés insaturés (alcène et aromatique) s'adsorbent sur les sites protoniques sous la forme d'ions carbénium (Equation 7) ou d'ions arénium (Equation 8).



La protonation est encore plus difficile pour les alcanes et naphènes saturés. Sur les zéolites acides, la réaction (Equation 9) [46] se présente comme suit :



Ainsi, le craquage pourrait se produire par l'intermédiaire d'ions carbénium (Figure 4) à travers un mécanisme en chaîne. Le transfert d'hydrure qui fait intervenir un état de transition bimoléculaire, ne pourra se former aussi facilement que dans des pores assez larges.

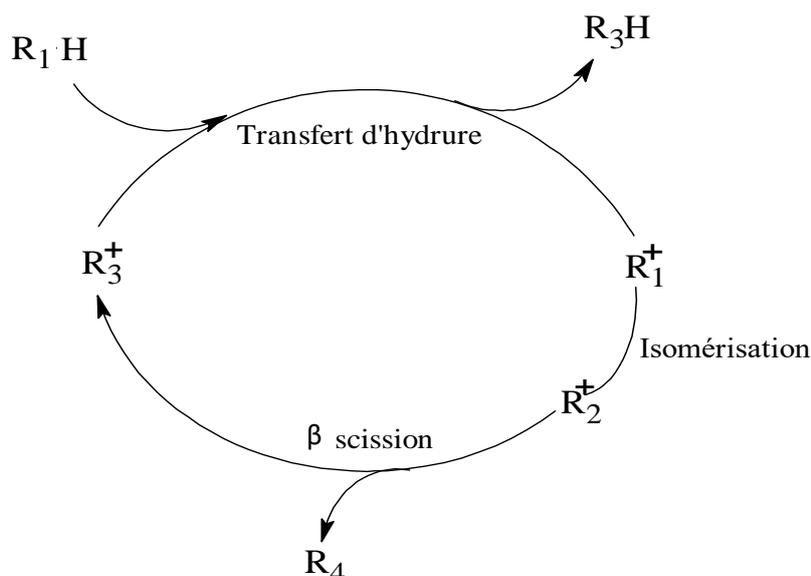


Figure 4 : Craquage d'alcanes par un mécanisme en chaîne par ions carbénium. R_1H , R_3H = alcanes ; R_4 = alcène ; R_1^+ , R_2^+ , R_3^+ = ions carbénium

Coupage des liaisons C-C

Il a été admis que les coupures de liaison C-C intervenant sur le catalyseur (de type faujasite) au cours du FCC se font uniquement par β scission d'ions carbénium. La désalkylation des aromatiques fait exception. Ces coupures sont d'autant plus rapides que les ions carbénium

impliqués sont plus stables [49]. Ainsi, on distingue le craquage de type A qui implique deux ions carbénium tertiaires, le craquage de type B qui entraîne un ion carbénium tertiaire et un secondaire et le craquage de type C qui requiert deux ions carbénium secondaires. A 200 °C, le craquage de type A est 50 fois plus rapide que le craquage de type B. Toujours à cette même température (200 °C), le craquage de type A est 10000 fois plus rapide que le craquage de type C [50]. Cependant, le craquage faisant intervenir des ions carbénium primaires (très instables), ne sont pas observés. Cette différence de vitesse de craquage observée est plus limitée à la température du FCC (environ 500 °C). Cela explique pourquoi le réarrangement des ions carbénium joue un rôle très important dans le FCC. En plus, les ions carbénium peuvent se réarranger par sauts d'hydrure (très rapides), soit par sauts d'alkyle (isomérisation de squelette de type A) ou soit par l'intermédiaire de cyclopropanes protonés avec formation d'un nouveau branchement (type B).

Transfert d'hydrogène

Théoriquement, les réactions de craquage sont censées aboutir à des quantités énormes d'alcènes (Equations 1 à 4). Mais, ce n'est pas le cas. On remarque un déficit en alcènes tout simplement dû à un transfert rapide d'hydrogène des naphthènes ou des précurseurs de coke aux alcènes (Equations 5 et 6). Le mécanisme du transfert d'hydrogène est observé au niveau de l'Equation 5. Elle fait intervenir successivement les étapes de protonation-déprotonation d'alcènes et de transfert d'hydrure.

Le transfert d'hydrogène joue un rôle fondamental à la fois dans la nature des produits formés et dans leur distribution en taille. On assiste à une diminution des quantités en alcènes et en naphthènes au bénéfice des quantités en alcanes et en aromatiques dans les produits. Quant à la distribution, elle est contrôlée par la conversion des oléfines ou des ions carbénium en alcanes avant d'être craqués à nouveau en produits légers [51].

D'après l'auteur Weisz [52], l'utilisation des zéolites FAU dans les catalyseurs du FCC favorise plus le rapport des vitesses de transfert d'hydrogène et du craquage (TH/C) et par conséquent la formation d'aromatiques et d'alcanes [52]. Gates et al. [51], ont noté que cette utilisation des zéolites a permis de réduire la quantité de catalyseur utilisé car les zéolites sont plus actives que les silices alumines [51].

Selon les auteurs Pine et al. [53], Scherzer [54], [55], Jacquinet et al. [56] et Giannetto et al. [57], le rapport (TH/C) élevé pour les zéolites pourrait avoir comme explication :

- ✓ soit une proximité assez grande des sites acides protoniques des zéolites, ce qui augmente considérablement le transfert d'hydrogène qui est une réaction qui demanderait deux sites acides pour sa catalyse [53], [57] ;
- ✓ soit une concentration très élevée des réactifs dans les supercages des zéolites FAU[51], ce qui favorise la réaction bimoléculaire de transfert d'hydrogène au lieu de la réaction β scission qui est monomoléculaire.

Cependant, plusieurs auteurs [49], [58]–[60] ont rapporté que l'intransigeance des règles concernant l'environnement a obligé les raffineurs à utiliser des nouveaux catalyseurs du FCC. Ces catalyseurs permettent d'obtenir des essences d'indice d'octane élevé et des oléfines légères (C₃-C₄). Les oléfines obtenues sont facilement convertibles par alkylation ou éthérisation en coupes essence d'indice d'octane élevé.

Formation de coke

Lors du craquage catalytique, on assiste à des dépôts de coke sur le catalyseur. Ce coke est à l'origine de la désactivation du catalyseur qui nécessite des régénérations continues. Les catalyseurs du FCC à base des zéolites produisent moins de coke par rapport aux catalyseurs sur silices alumines [51]. Toutefois, cette formation de coke est un élément clé du fonctionnement des unités FCC car la chaleur libérée par sa combustion permet de compenser l'endothermicité du craquage. On distingue 4 catégories de coke [58], [61] :

- ✓ le carbone Conradson ou le coke provenant directement du dépôt sur le catalyseur de constituants très lourds de la charge ;
- ✓ le coke provenant de la contamination, produit par les métaux (Nickel, Vanadium) déposés sur le catalyseur pendant le craquage ;
- ✓ le coke provenant des produits non éliminés du catalyseur au cours du traitement de désorption ;
- ✓ et le coke catalytique formé au cours du craquage.

Après la description de craquage du pétrole dans l'industrie de raffinage, les catalyseurs du FCC ainsi que la notion de catalyse hétérogène seront présentés dans la suite.

CHAPITRE III : CATALYSEURS DU FCC ET CATALYSE HETEROGENE

III.1. Catalyseurs du FCC

Depuis la création de la première unité de craquage en lit fixe en 1936, le catalyseur a évolué énormément de manière assez continue. Cette évolution a été marquée par de sauts scientifiques et techniques intéressants dus à des modifications de mise en œuvre du catalyseur (passage du lit fixe au lit fluidisé), à la découverte de nouveaux matériaux, ou encore à la conception de nouvelles techniques [62] de synthèse [2], [37], [63].

III.1.1. Caractéristiques et propriétés

Les catalyseurs du FCC sont principalement composés de zéolite et d'une matrice. Ils se présentent sous la forme de microsphères (60 à 70 μm de diamètre). La fraction zéolitique est de type faujasite appelée zéolite Y (Figure 5). Les teneurs classiques en zéolite Y dans le catalyseur sont comprises entre 10 et 50% en masse. La matrice est constituée d'une fraction non zéolitique, d'un diluant tel que la kaolinite et d'un liant pour maintenir la cohésion des différents constituants. Le rôle de la matrice est de précaquer les grosses molécules pour pénétrer dans la microporosité de la zéolite, et d'alimenter celle-ci avec les fragments moléculaires formés [23], [42], [43], [63].

En outre, les fabricants de catalyseurs ont développé une série d'additifs incorporables dans la matrice. Ces additifs permettent d'augmenter la qualité de l'essence (zéolite MFI ou ZSM5) ou du gazole (zéolite HY), de craquer les hydrocarbures lourds sélectivement, de passiver les poisons métalliques (nickel et vanadium) présents dans les charges et de réduire les émissions de SO_2 . Ils sont introduits soit directement dans le catalyseur au moment de la préparation soit disponibles de manière séparée et compatibles avec le catalyseur sous la forme de microsphères [58].

Le craquage utilise la forme acide de la zéolite Y. Cette forme est obtenue par traitement de la zéolite sodique à travers la synthèse hydrothermale ($\text{Na}_{58}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384} \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$) [64]. Ainsi, les cations sodium sont échangés soit par des cations de terres rares (RE^{3+}) soit par des protons (via des cations NH_4^+) ou par les deux. Des atomes de silicium remplacent les atomes

d'aluminium extraits de la charpente. D'après Michel et *al* [46], la structure poreuse de la zéolite comprend des supercages, considérées comme de véritables microréacteurs. L'essentiel des réactions de craquage se produisent au niveau des sites acides de ces supercages. La Figure 5 illustre un exemple de structure de la zéolite Y (faujasite).

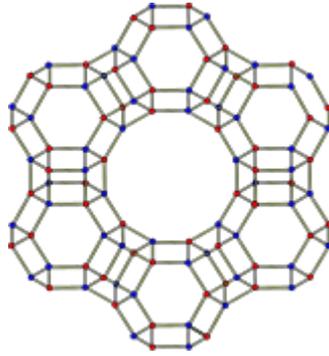


Figure 5 : Structure aluminosilicate en cage de la faujasite. Les sommets sont occupés par de l'aluminium ou du silicium, les entretoises de liaison sont occupées par des centres oxyde (O^{2-}) ou hydroxyde (OH^{-}) [65]

Trois grandeurs fondamentales caractérisent l'action du catalyseur à savoir l'activité, la sélectivité et la stabilité [23], [42], [43], [63].

L'**activité** d'un catalyseur exprime la vitesse de transformation d'une charge en produits dans des conditions opératoires données. Une vitesse de réaction élevée est synonyme d'une bonne activité. Elle permettra ainsi, d'utiliser peu de catalyseur ou d'opérer dans des conditions opératoires peu sévères (température relativement basse).

La **sélectivité** est définie comme l'aptitude du catalyseur à activer essentiellement la transformation de la charge vers le produit recherché parmi tous ceux dont la formation est possible. Une sélectivité élevée permet de minimiser les réactions parasites et d'obtenir de bons rendements dans le produit désiré.

La **stabilité** détermine le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. Ce sont des propriétés qui évoluent plus ou moins vite dans le temps.

En effet, l'activité, la sélectivité et la stabilité sont les conséquences de deux classes de caractéristiques intrinsèques du catalyseur. Il s'agit des propriétés structurales et des propriétés texturales.

Les **propriétés structurales** déterminent les caractéristiques intrinsèques des sites accessibles (nature, force, densité, stabilité, etc.). La qualité de ces sites dispersés sur la surface active dépend des caractéristiques de la phase active accessible (structure, composition chimique). Cette surface dépend de l'acte catalytique.

Les **propriétés texturales** régissent les possibilités d'accès des réactifs (par diffusion) jusqu'aux sites du catalyseur ainsi que les possibilités d'évacuation des produits de réaction à l'extérieur. Les paramètres qui déterminent la texture d'un catalyseur sont la surface spécifique totale, le volume accessible des pores, les dimensions et la distribution en taille des pores, et enfin l'interconnectivité du réseau poreux. La morphologie du catalyseur est une des caractéristiques non catalytiques.

III.1.2. Acidité de surface

L'activité d'un catalyseur FCC est directement liée à l'acidité de surface. Elle est déterminée par la présence et l'accessibilité de sites acides (actifs) situés dans les pores du catalyseur par les molécules d'hydrocarbures [66]. Cette activité peut être compromise par des contaminants notamment certains produits de la réaction tels que le coke ou certains métaux (vanadium par exemple) [67]–[69], [69]. La caractérisation des catalyseurs FCC a permis de mettre en évidence la présence des sites acides de Brønsted et de Lewis [66].

Un composé acide peut échanger avec un substrat basique soit un proton H^+ (acide de Brønsted) soit des électrons (acides de Lewis). Or, les catalyseurs du FCC sont des aluminosilicates actifs renfermant des protons qui compensent les charges négatives conférées au réseau tridimensionnel par les aluminates trivalents [70]. Les méthodes les plus utilisées pour la détermination de l'acidité des catalyseurs FCC sont la spectroscopie infrarouge et le dosage avec certaines bases azotés.

III.1.3. Préparation du catalyseur

De nombreux travaux [23], [37], [71], [72] ont permis de décrire les processus de préparation d'un catalyseur FCC. L'élaboration d'un catalyseur consiste d'abord à sélectionner les phases actives les plus aptes à catalyser la réaction considérée. Le choix de ces phases actives est fondé sur l'expérience (corrélations empiriques ou corrélations scientifiques), sur les analogies possibles (activation de réactions catalysées voisines) et sur les résultats de la recherche exploratoire. Ensuite, les réactifs de départ renfermant ou préfigurant la phase active recherchée sont identifiés. L'étape suivante est de passer à la conception d'un mode opératoire et le mettre en application. En outre, il est fondamental de bien identifier et sélectionner les méthodes physicochimiques qui seront utilisées pour valider le résultat.

Après l'obtention du premier résultat et la caractérisation de la phase active, les qualités recherchées pour le catalyseur sont hiérarchisées : l'activité (acidité), la sélectivité, la surface spécifique, la taille et le diamètre des pores et la stabilité. L'objectif visé est de fabriquer un catalyseur à moindre coût, constitué des agents actifs nécessaires, de surface et de porosité désirées, de morphologie externe et des propriétés mécaniques requises pour la technologie de procédé considéré.

Les principales opérations unitaires qui interviennent dans la fabrication des catalyseurs sont présentées à la Figure 6.

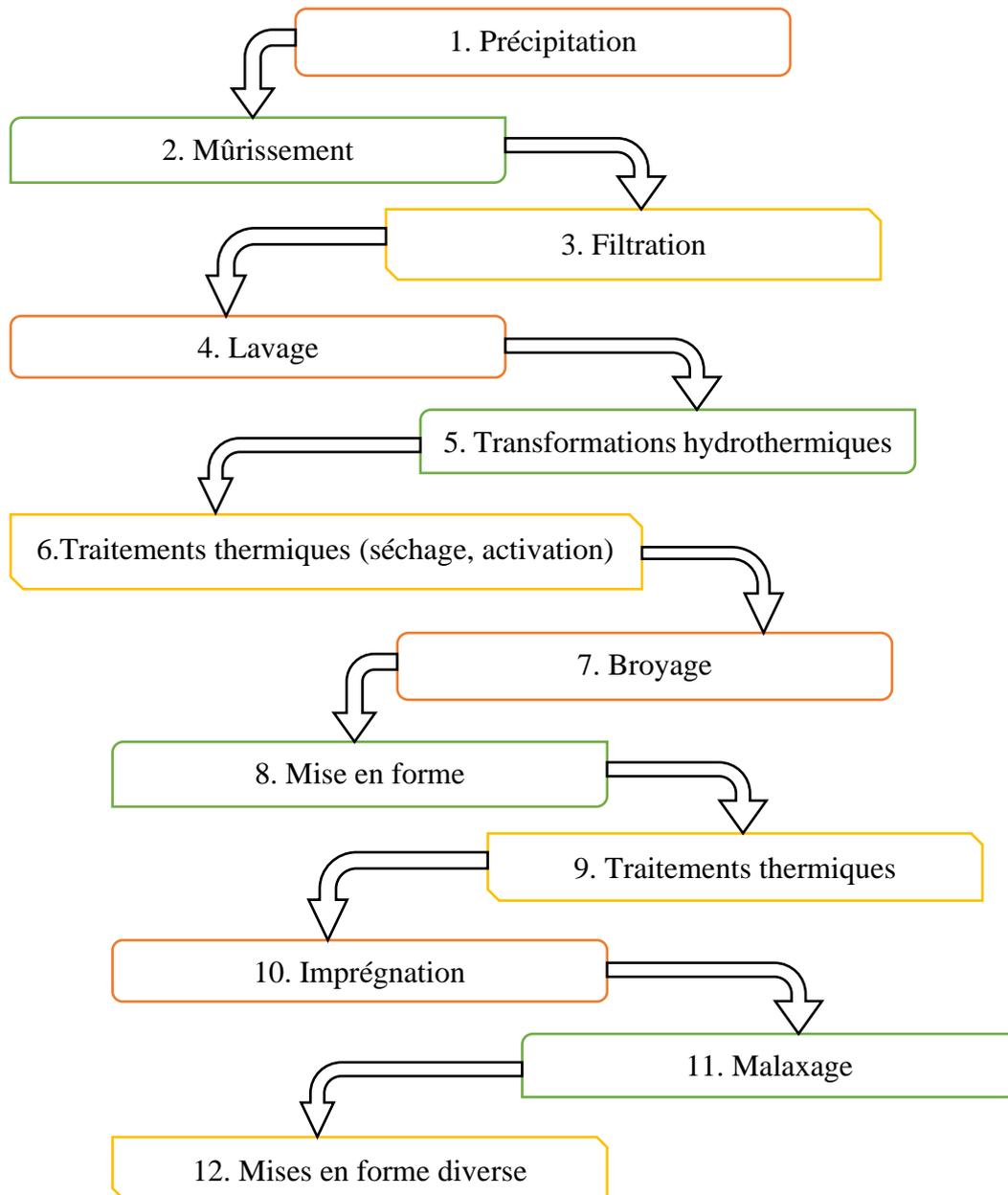


Figure 6 : Opérations unitaires de fabrication d'un catalyseur

III.1.4. Optimisation par les plans d'expérience

Dans le souci de fabriquer des catalyseurs performants, il est important de faire recours à des outils d'optimisation. Parmi ces outils, on peut citer les plans d'expériences. L'optimisation consiste à trouver les conditions expérimentales correspondant à un optimum de la réponse étudiée [73].

Les plans d'expériences sont des outils statistiques appropriés lorsque l'on veut étudier un phénomène sur lequel plusieurs facteurs influent. Ils interviennent dans divers domaines industriels notamment dans l'industrie pétrochimique, métallurgique, chimique et mécanique [74]. Les plans d'expériences permettent d'analyser simultanément les effets de variables d'entrée (facteurs) sur la variable de sortie (réponse).

Les matrices d'Hadamard constituent l'un des outils les plus utilisées pour rechercher les facteurs influents dans un domaine expérimental donné. Elles permettent de calculer les 'poids' relatifs des facteurs étudiés sur la réponse mesurée. Ce qui conduit à distinguer les facteurs importants, moyens et négligeables selon les résultats quantitatifs obtenus [75].

III.1.5. Régénération du catalyseur

La régénération du catalyseur est occasionnée par une perte significative d'activité et/ou de sélectivité. Cette diminution des performances correspond à une diminution du nombre de sites accessibles pour l'acte catalytique. Elle peut être irréversible ou réversible. L'élévation de la température opératoire peut permettre de compenser la perte d'activité. Par exemple une augmentation de 10 °C de la température opératoire (500-510 °C) compense une perte d'activité de 25 % si l'incrément thermique apparent est de 84 kJ.mol⁻¹.

D'après Twigg [76], trois causes principales responsables de la désactivation du catalyseur sont identifiées indépendamment du caractère réversible ou irréversible :

- ✓ le frittage qui est à l'origine de la diminution de la surface spécifique du catalyseur, dû à l'agglomération des grains catalytiques lorsque celui-ci fonctionne à des températures élevées [77] ;
- ✓ l'empoisonnement par des impuretés (Fer, Nickel, Vanadium) [78];
- ✓ l'empoisonnement par les réactifs ou les produits de réaction tels que le coke.

III.2. Utilisation de l'argile comme catalyseur dans le raffinage

III.2.1. Généralités

Les argiles sont des matériaux très polyvalents. Des centaines de millions de tonnes trouvent actuellement des applications dans de nombreuses industries. Elles peuvent en effet être utilisées comme adsorbants, catalyseurs ou supports de catalyseurs, échangeurs d'ions, etc., en fonction de leurs propriétés spécifiques [7], [79]. Ce sont des aluminosilicates naturels ayant une structure en feuillets (Figure 7). Selon Bouras [80], l'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance de leur surface spécifique, la présence des charges électriques sur leurs surfaces et surtout leur capacité d'échange cationique interfoliaire.

Les propriétés d'une argile sont contrôlées principalement par sa surface interne et externe. La surface totale correspond à la somme de la surface externe (comprise entre les particules argileuses) et de la surface interne (espace interfoliaire) [81].

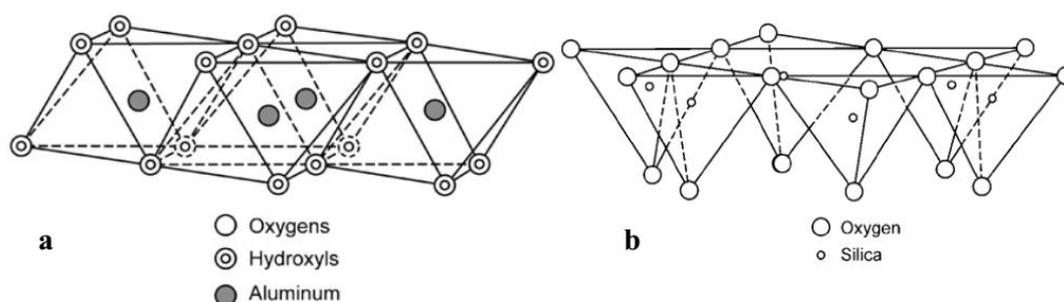


Figure 7 : Structure de l'argile en feuillet octaédrique (a) et feuillet tétraédrique (b) [7], [82]

Choudhury et Misra [83], Rong et Xiao [84], ont montré que les argiles sont largement utilisées comme catalyseurs et supports de catalyseurs pour une large gamme de procédés tels que le craquage catalytique, l'hydrocraquage, le reformage, l'isomérisation, l'hydrogénation, l'alkylation, etc. Les plus utilisées dans l'élaboration des catalyseurs sont le kaolin et la montmorillonite [7].

III.2.2. Catalyseurs du craquage catalytique à base d'argile

Les catalyseurs à base d'argile ont suscité beaucoup d'intérêt pour l'application catalytique dans l'industrie du raffinage du pétrole [7]. Les catalyseurs du craquage catalytique sont des solides possédant des propriétés acides. Ils sont composés d'une matrice ou support qui est le composant majeur et de la zéolite. La matrice comprend divers constituants (aluminosilicates) et des additifs qui sont des composés solides ajoutés pour améliorer ses propriétés (promoteurs de combustion, oxydes métalliques...) [23], [55], [85]. La matrice des catalyseurs modernes du craquage catalytique comprend généralement 60 à 85 % en poids des composants synthétiques et naturels et 15 à 40 % de la zéolite. Le composant naturel est de l'argile telle que la kaolinite, la bentonite, etc. Le composant synthétique est de la silice amorphe ou de la silice-alumine [86].

D'après Rong et Xiao [84], le kaolin est l'argile la plus utilisée dans l'élaboration des catalyseurs du craquage catalytique du pétrole [84]. Selon Bailey [87], le kaolin est une argile dioctaédrique, de formule $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Elle appartient à la famille des phyllosilicates pour lesquels deux cavités octaédriques sur trois sont normalement occupées par deux ions métalliques trivalents. Les deux octaèdres sont occupés chacun par un cation Al^{3+} . Le troisième site octaédrique est inoccupé [87]. Le kaolin fait partie des minéraux de type 1/1 ou encore notés T-O. Ces minéraux argileux sont constitués de feuillets formés de deux couches alternées : une couche tétraédrique (T) accolée à une couche octaédrique (O) [87], [88].

Le caractère réfractaire du kaolin convient à de nombreuses applications. En effet de nombreux catalyseurs sont utilisés à des températures et des pressions élevées. [89]. Murray [90] estime que plus de 200 000 tonnes de kaolin sont utilisées annuellement pour produire des catalyseurs du craquage du pétrole. En outre, le kaolin est utilisé pour synthétiser la zéolite [91] et l'alumine [92]. La production mondiale du kaolin est passée de 24 300 000 tonnes en 2014 à 25 300 000 tonnes en 2015 [93].

Les travaux de Emam [7] ont montré que le kaolin contient des teneurs très faibles en métaux lixiviables (Pb, As, Zn) qui affectent négativement la performance du catalyseur FCC, ce qui fait de cette argile une excellente matière première pour la production de zéolite pour la catalyse. En plus, les kaolinites sont des matériaux qui possèdent des surfaces acides au niveau des plans OH externes qui représentent environ 40 % de la surface totale [94].

Actuellement, de nombreux auteurs [95]–[97] ont souligné plusieurs possibilités de modifications de la structure, de la texture et de la composition des argiles, permettant ainsi un réglage et un contrôle de leur réactivité catalytique. Cela rend ces matériaux très intéressants pour les applications catalytiques. Les modifications peuvent être thermique, acide, des échanges cationiques, etc. Cela conduit à la production des catalyseurs ayant une stabilité thermique élevée, une forte acidité, puis une surface spécifique et une porosité élevées [96]–[99].

III.3. Catalyse hétérogène

Etymologiquement, « catalyse » vient du mot grec *katalysis* qui veut dire l'action de dissolution, destruction et de décomposition. Le mot a été inventé par le chimiste suédois Berzelius en 1836 pour qualifier certains faits expérimentaux observés au cours de différentes réactions chimiques découvertes au début du 19^{ème} siècle [100].

La catalyse est l'action par laquelle une petite quantité d'une substance qu'on appelle catalyseur, accélère et oriente la transformation chimique de la matière sans être elle-même transformée. La transformation chimique considérée doit être thermodynamiquement possible pour être catalysée. Le catalyseur peut être une substance liquide, solide ou gazeuse. Il existe la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Lorsque le catalyseur est un solide et forme avec les réactifs fluides deux phases distinctes, on parle alors de catalyse hétérogène. Ainsi, la réaction du craquage catalytique est de type hétérogène [37], [101].

Les réactifs réagissent à la surface du catalyseur solide en s'adsorbant sur la paroi de ce dernier [102]. L'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur et la désorption des produits constituent respectivement les stades initiaux et finaux de la catalyse hétérogène (Figure 8). Les produits formés se désorbent dans la phase fluide qui sert de réservoir pour les réactifs et les produits.

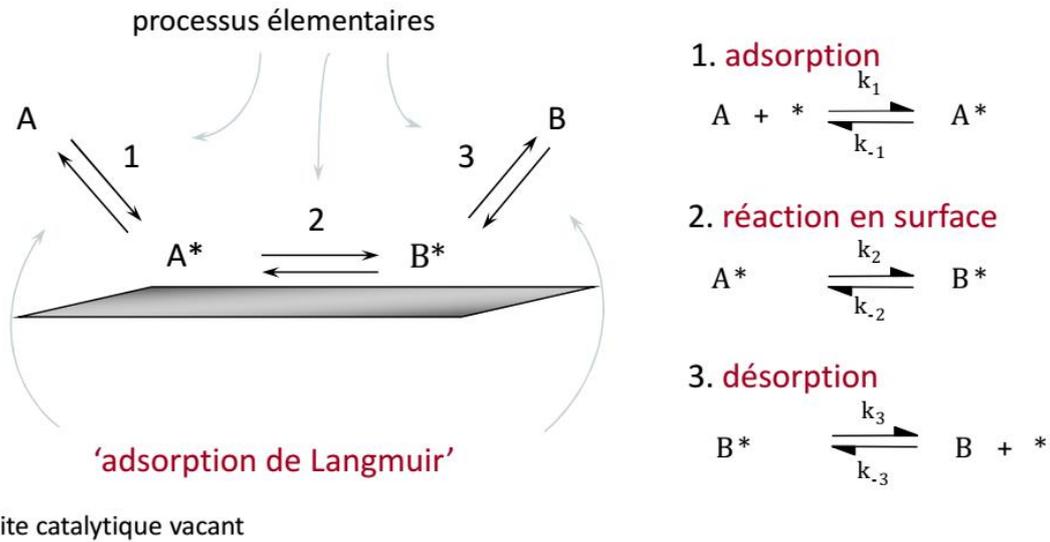


Figure 8 : Catalyse hétérogène, de l'adsorption à la désorption

Selon Balandin [103], il y a six étapes consécutives dans une réaction catalytique hétérogène :

- ✓ la diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur ;
- ✓ l'orientation des molécules réagissantes dans le « champ » de la surface du catalyseur ;
- ✓ l'adsorption chimique d'un ou plusieurs réactifs à la surface du catalyseur ;
- ✓ la réaction chimique entre les molécules adsorbées ;
- ✓ la désorption des produits de la réaction ;
- ✓ et la diffusion des produits formés loin de la surface du catalyseur.

Les caractéristiques physiques essentielles des solides employés en catalyse hétérogène sont le volume poreux, la répartition des pores et la surface spécifique.

CONCLUSION PARTIELLE DE LA PREMIERE PARTIE

Dans la conversion des résidus lourds du pétrole, il reste toujours des défis à relever notamment, le développement des catalyseurs de plus en plus performants. Le plus important est de fabriquer des catalyseurs ayant une très bonne activité, une très haute sélectivité, à moindre coût afin d'augmenter le rendement en produits légers (essence, gazole) à haute valeur ajoutée.

Les résidus lourds du pétrole sont composés des molécules de poids moléculaire élevé. Ces molécules ont la particularité de s'associer pour former des agrégats, limitant leur diffusion dans le réseau poreux des catalyseurs et donc réduisant leur efficacité. Ils constituent donc un obstacle aux opérations du raffinage. Ainsi, il est indispensable de concevoir de nouveaux catalyseurs en particulier pour ces matières premières lourdes.

Les meilleurs catalyseurs connus jusqu'à présent sont certaines argiles ainsi que des matériaux synthétiques constitués de silice et d'alumine. Les argiles sont largement utilisées comme catalyseurs ou supports de catalyseurs dans l'industrie du raffinage tel que le craquage catalytique en lit fluidisé. Les plus utilisées dans la fabrication des catalyseurs sont le kaolin et la montmorillonite. En effet, lorsqu'on traite une argile, il est possible qu'elle développe une grande surface spécifique, une porosité, etc. Ainsi cette argile peut remplacer les matériaux utilisés pour la formulation des futurs catalyseurs en raffinage.

Dans ces travaux, il sera discuté de l'élaboration des nouveaux catalyseurs FCC semi-synthétiques à base d'un matériel local (argile du Niger) pour le craquage d'un résidu pétrolier. Les études antérieures sur les argiles du Niger ont permis de mettre en évidence leur capacité dans la dépollution des eaux. Ainsi, la connaissance de ces matériaux dans le domaine de la catalyse hétérogène, représente un axe majeur de la recherche. Il s'agira spécifiquement de caractériser l'argile, d'élaborer de nouveaux catalyseurs et enfin, de faire le test du craquage catalytique.



DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE IV : PURIFICATION ET CARACTERISATION DE L'ARGILE BRUTE

IV.1. Purification de l'argile

L'échantillon d'argile brute (B) utilisé dans ce travail provient de Tahoua, au Niger (Figure 9). La fraction argileuse (A1) a été extraite selon le protocole de Thiry et *al.* [104] avec une légère modification. La modification a consisté à une mise à l'eau directement de l'argile brute sans broyage préalable pendant trois jours jusqu'à désagrégation complète de ses particules. Afin de permettre la mise en suspension des particules argileuses, il est important que l'échantillon d'argile soit débarrassé de carbonate. Pour cela, un bac placé sous la hotte aspirante a été recouvert d'une solution d'HCl à 10 % contenant 10 g d'échantillon d'argile brute (B). La présence des carbonates est remarquée par l'apparition d'une effervescence [104].

L'extraction de la fraction argileuse est réalisée en mélangeant 500 g d'argile brute à environ 5 L d'eau pendant 3 jours. Il s'en suit, un tamisage à l'aide d'un tamis de 40 μm . La fraction tamisée est transvasée directement dans une éprouvette. Pour la préparation d'argile homoionique sodique (A2), 4 litres d'une solution de NaCl (1 M) sont ajoutés à la fraction tamisée suivi d'une agitation pendant 48 heures avant le transvasement dans l'éprouvette. Un siphonage de fraction inférieure à 2 μm est effectué puis la solution colloïdale ainsi obtenue est séchée à l'étuve à 105 °C.

Après cette première étape de purification, 2 échantillons d'argiles ont été obtenus (l'échantillon A1 et l'échantillon rendu homoionique sodique dit A2).



Figure 9: Localisation de Tahoua (14° 53' 40'' N, 5° 15' 52'' E) [105]

IV.2. Caractérisation de l'argile

IV.2.1. Surface spécifique

La surface spécifique des échantillons (A1 et A2) est déterminée par adsorption isotherme de l'acide acétique [106]. L'adsorption obéit au modèle de Freundlich [107] mais aussi au modèle de Langmuir [108]. Dans 6 erlenmeyers, on place 0,5g d'argile, 25 mL de solution d'acide acétique de concentration variant entre 0,018 et 0,15 mol.L⁻¹. Ces erlenmeyers sont ensuite fermés, placés dans un bain thermostaté réglé à une température de 30 °C et agités de façon régulière pendant trente (30) minutes. Enfin, les mélanges sont laissés au repos pendant une heure puis filtrés. Après la filtration, 5 mL de solution sont titrés par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol.L⁻¹. La quantité d'acide acétique adsorbé par litre de solution est déterminée par différence entre la concentration initiale C_i et la concentration finale à l'équilibre C_f .

Conventionnellement, l'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de cet adsorbant pour un soluté donné. La molécule de ce soluté a une surface acceptable. Pour cela, il suffit de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption. Pour la détermination de la surface spécifique S_L (en m²/g), on écrit l'équation (10) :

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_o} + 1/K_L Q_o \quad (10)$$

Où :

Q_o et K_L sont déduits respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes $C_e/Q_e = f(C_e)$. La connaissance de Q_o va conduire à la détermination de la surface spécifique S_L (en m^2/g). Elle est donnée par la relation (11) :

$$S_L = Q_o \times s \times N_A \quad (11)$$

où $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (nombre d'Avogadro), Q_o la capacité maximale d'adsorption (mol/g) et $s = 21 \text{ \AA}^2$ aire occupée par une molécule d'acide acétique [109].

IV.2.2. Capacité d'Echange Cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) définit le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire de l'argile [110]. Elle s'exprime en centimols par kg (cmol kg^{-1}).

Dans le cadre de cette étude, la CEC des échantillons (A1 et A2) a été mesurée par déplacement des cations échangeables par l'ion cobalthexaammine (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ qui donne des solutions de couleur orange ($2,5 < \text{pH} < 5,5$). La mesure est effectuée par dosage colorimétrique du surnageant au moyen d'un spectromètre UV-visible [111].

La technique a consisté à mettre en suspension une masse de 100 mg d'argile dans 25 mL de la solution de cobalthexamine ($C_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 3 heures. Après filtration, le surnageant est récupéré et sa concentration finale (C_f) est déterminée à partir de l'absorbance enregistrée à 476 nm à l'aide d'un spectromètre UV/Vis en utilisant la loi de Beer-Lambert. Une droite d'étalonnage établie à partir de cinq solutions étalons (0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 et 0,05 N) de cobalthexamine sert de référence. La quantité de cobalthexamine retenue par 100 mg d'argile est déterminée par la différence de concentrations initiale et finale. La CEC est donnée par la relation (12).

$$\text{CEC} = (C_0 - C_f) * \left(\frac{V}{m}\right) * 100 \quad (12)$$

Avec : CEC en $\text{mEq}/100 \text{ g}$ d'échantillon

C_0 = concentration initiale exprimée en normalité = 0,05 N

C_f = concentration résiduelle exprimée en normalité

V = volume de solution en mL

m = masse d'échantillon en grammes.

IV.2.3. Composition chimique

La spectrométrie d'émission atomique (AES) par plasma à couplage induit (ICP) (ICP/AES) est une méthode de dosage d'éléments en solution. C'est une technique basée sur le couplage d'une torche à plasma et d'un spectromètre d'émission atomique. Presque tous les éléments de la classification périodique sont dosés qualitativement et quantitativement grâce à cette méthode. L'ICP/AES est basée sur le principe de l'ionisation de l'échantillon par le plasma qui représente la source d'énergie. L'échantillon à analyser est mis en solution par attaque acide. La suspension obtenue est ensuite nébulisée par une pompe péristaltique. L'aérosol obtenu est ainsi transféré dans le plasma où il est désolvaté, atomisé, vaporisé ou ionisé. Les éléments constitutifs de l'échantillon sont détectés par observation de photons caractéristiques émis par ces éléments lors de leur retour à un état d'énergie plus bas. Les différentes longueurs d'ondes sont directement transformées en signaux électroniques qui sont convertis à leur tour en informations [112], [113].

La détermination de la composition chimique élémentaire de l'argile brute (B) et des fractions argileuses (A1 et A2) par ICP-AES a été effectuée à l'aide de l'appareil Vista Pro du fournisseur Varian.

IV.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est un excellent moyen d'identification des différentes phases d'un composé. Elle est basée sur la relation (13) de Bragg :

$$2 d_{hkl} * \sin\theta = n * \lambda \quad (13)$$

Avec :

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires de familles (hkl) ; elle s'exprime en Å.

θ : angle de Bragg de diffraction, formé par deux faisceaux incident et diffracté. Il est exprimé en degré.

λ : longueur d'onde du rayonnement monochromatique, exprimée en Å.

n : nombre entier représentant l'ordre de diffraction de Bragg.

Le fonctionnement en mode $\theta/2\theta$ du diffractomètre implique un déplacement de la source des rayons X et du détecteur formant toujours des angles θ de Bragg égaux avec le support. Le détecteur enregistre l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle 2θ .

Les enregistrements des diagrammes RX ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre Rigaku-Miniflex II (Japan) équipé d'une anticathode en cuivre utilisant la raie $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=1,5406$ Å à 30 kV et 15 mA. Les conditions d'acquisition correspondent à un intervalle d'angle 2θ variant entre 5 à 70° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 2 secondes par pas [114].

IV.2.5. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est utilisée pour caractériser des échantillons formés de plusieurs composants, tels que des roches ou des sols afin d'identifier les groupements fonctionnels à la surface du matériau. Le spectre IR se compose ainsi de plusieurs bandes d'absorption.

La spectroscopie infrarouge a été réalisée en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) avec un spectromètre à transformée de Fourier Bruker Alpha équipé d'un cristal diamant (indice de réfraction du diamant : 2,451) dans la gamme des longueurs d'onde de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4,0 cm^{-1} [115].

Les bandes d'absorption (400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}) résultent des modes de vibration des groupements fonctionnels fondamentaux. L'identification des différentes bandes d'absorption a été faite en référence aux données de la littérature. Pour les phyllosilicates, une étude complète de leurs spectres d'absorption a été réalisée par Farmer [116] et enrichie par la suite par d'autres auteurs [117]–[121].

IV.2.6. Microscope Electronique à Balayage / Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (MEB/EDS)

C'est une technique qui donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie de ses grains et leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDS) donne une information semi-quantitative et qualitative sur la composition chimique du matériau analysé [113].

L'outil utilisé dans le cadre de ce travail est le MEB/EDS à pression variable de la D.C.A.R. (MEB FEG Supra 40 VP Zeiss) de résolution 2 nm. Ce MEB est équipé d'un détecteur de rayons-X (OXFORD Instruments X-Max 20) relié à une plateforme de microanalyseur EDS (Inca Dry Cool, sans Azote liquide).

L'analyse MEB a consisté à l'étalage de 5 mg de chaque échantillon (A1, A2) sur un plot (de manière homogène) apprêté avec du carbone adhésif à double faces. Les particules qui n'ont pas bien adhéré au carbone adhésif sont extraites par soufflage à l'aide d'un dépoussiérant (Jelt boostair). Le plot est fixé sur le plateau (plateau à 8 plots) pour être monté sur la platine de la chambre du MEB pour l'observation. Enfin, des prises de vues à différentes zones de l'échantillon avec des grossissements (100 X à 10000 X) ont été faites.

La Microanalyse aux Rayons-X par Spectrométrie à Dispersion d'Énergies (EDS) a permis de déterminer la composition élémentaire des échantillons (A1 et A2). Pour déterminer la composition élémentaire des éléments, l'appareil effectue une mesure de l'énergie de transition des électrons au niveau des nuages électroniques des séries K ; L et M des atomes de l'échantillon.

Après la purification et la caractérisation de l'argile, nous allons passer à l'étape de l'élaboration des catalyseurs.

CHAPITRE V : ELABORATION, CARACTERISATION DES CATALYSEURS ET OPERATION DU CRAQUAGE CATALYTIQUE

V.1. Elaboration des catalyseurs

- Matériels utilisés

Les matériels utilisés pour élaborer les nouveaux catalyseurs sont énumérés ci-après.

- **Fraction argileuse**

La fraction argileuse inférieure à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) est extraite de l'argile brute du Niger (sous-section IV.1). Elle est utilisée sous sa forme simple (A1) et sa forme rendue homoionique sodique (A2), comme support pour l'élaboration des catalyseurs.

- **Oxyde de chrome (Cr_2O_3)**

La chromine ou oxyde de chrome est un oxyde particulièrement stœchiométrique. Il se présente sous la forme d'une poudre verte, inodore et insoluble dans l'eau. Son point de fusion, sa densité et sa pureté sont respectivement $2435\text{ }^\circ\text{C}$, $5,22$ et $> 98\%$.

L'oxyde de chrome utilisé est fourni par EXPERTISE CHIMIQUE SARL (Abidjan Cocody Angré Star 6, Côte d'Ivoire).

- **Oxyde de lanthane (La_2O_3)**

L'oxyde de lanthane est un des oxydes de terre rare. Les oxydes de terre rare sont des matériaux potentiellement utiles pour différentes applications [122]. Ils sont très réfractaires et leurs points de fusion sont compris entre 2300 et $2500\text{ }^\circ\text{C}$ [123].

L'oxyde de lanthane présente de multiples intérêts pour des applications industrielles et technologiques. Il peut être utilisé dans les convecteurs de gaz d'échappement [124], comme un matériau prometteur catalytique [125]. Il est également utilisé comme agent de renfort au sein de matériaux de structure [126].

L'oxyde de lanthane (La_2O_3), fourni par la société Merck Kgat, 64271 Darmstadt, Germany (pur à $99,5\%$) est utilisé dans ce travail. Il a une masse molaire de $325,81\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- **Florisol**

C'est un silicate de magnésium synthétique qui se présente sous forme d'une poudre blanche et inodore, de formule MgO_xSiO_2 (x désigne le rapport molaire moyen de SiO_2 à MgO). Il est amorphe et insoluble dans l'eau. Ses particules sont poreuses avec une granulométrie comprise entre [0,150 – 0,250 mm].

- **Gel de silice**

C'est un hydroxyde de silicium de formule $Si(OH)_4$, polymère d'acide silicique. Ses grains sont poreux et leur granulométrie varie de [05 – 10 μm].

- **Acide chlorhydrique (HCl)**

Le HCl utilisé dans ce travail est à 37 %. Sa masse molaire et sa masse volumique sont respectivement 36,46 g/mol et 1,19 g/cm³. Il a été fourni par la société ACI (Agriculture Commerce Industrie).

▪ **Opération d'élaboration**

Des mélanges (Figure 10) ont été préparés à partir des argiles, des silices et des oxydes. Ensuite, pour l'élaboration des catalyseurs, on a eu recours à un plan d'expérience notamment le plan d'Hadamard.

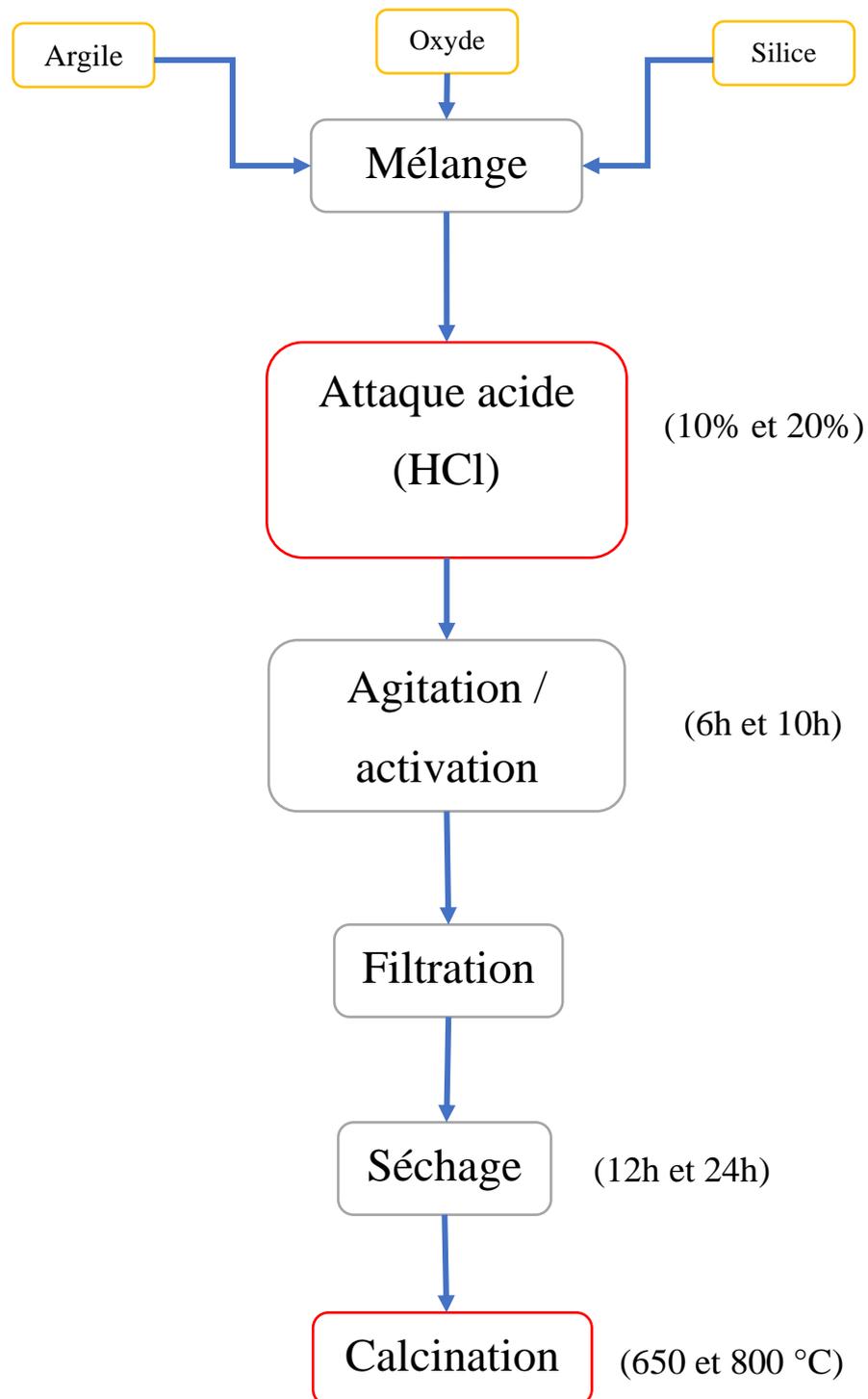


Figure 10: Etapes d'élaboration des catalyseurs

L'expérimentation a concerné sept (7) facteurs qui sont : l'argile (U_1), la silice (U_2), l'oxyde (U_3), la concentration de l'acide HCl (U_4), le temps d'agitation (U_5), le temps de séchage (U_6) et la température de calcination (U_7). Ces facteurs sont présentés dans le Tableau III.

Tableau III: Domaine Expérimental

Facteurs	Unité	Niveau - 1	Niveau + 1
Argile (U_1)	g	Argile (A1)	Argile (A2)
Silice (U_2)	g	Florisil (F)	Gel de silice (GS)
Oxyde (U_3)	g	Cr ₂ O ₃ (Ox1)	La ₂ O ₃ (Ox2)
Dose d'acide (U_4)	%	10	20
Temps agitation (U_5)	H	6	10
Temps de séchage (U_6)	H	12	24
Température de Calcination (U_7)	°C	650	800

Ensuite, huit (8) essais (Tableau IV) ont été réalisés en s'inspirant du principe de construction de la matrice d'expérience d'Hadamard [75],[127].

Tableau IV : Plan d'expérimentation

N°Exp	Facteurs						
	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7
1	A2	GS	Ox2	10	10	12	650
2	A1	GS	Ox2	20	6	24	650
3	A1	F	Ox2	20	10	12	800
4	A2	F	Ox1	20	10	24	650
5	A1	GS	Ox1	10	10	24	800
6	A2	F	Ox2	10	6	24	800
7	A2	GS	Ox1	20	6	12	800
8	A1	F	Ox1	10	6	12	650

La réalisation de ces huit (8) expériences a permis de déterminer une réponse Y appelée acidité de surface.

L'activité des catalyseurs utilisés pour le craquage des pétroles est directement liée à l'acidité de surface. L'acidité totale des catalyseurs a été déterminée selon la méthode de BOEHM (1966) qui repose sur la force acido-basique des fonctions de surface. L'échantillon à étudier est mis en contact avec une solution de l'une des quatre bases de forces différentes : NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , et $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. On dose en retour l'excès de base par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 N.

Le protocole a consisté à mettre en contact 0,5 gramme d'échantillon pendant 72 heures sous agitation avec 25 mL d'une solution à 0,1 N de l'une des quatre bases. La suspension est ensuite filtrée sur une membrane en nitrate de cellulose Wathman (0,2 μm) puis l'excès de solution basique est dosé en retour par une solution de HCl à 0,1 N.

Les résultats obtenus ont fait l'objet d'un traitement par le logiciel Nemrod (version 9901 Française, LPRAI-Marseille Inc., France) pour le criblage des facteurs.

Le test de significativité des facteurs a été effectué en calculant l'erreur expérimentale (Equation 14) [128].

$$e = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (14)$$

Où σ est l'écart type et n , le nombre de répétition.

La relation (15) a permis de calculer la contribution de chaque facteur sur l'acidité des catalyseurs [73], [129].

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) * 100 ; (i \neq 0) \quad (15)$$

Où P_i est la contribution du facteur i sur la réponse et b_i , le coefficient statistique correspondant au facteur i .

Pour la suite du travail, trois catalyseurs ont été sélectionnés (Cat1, Cat2 et Cat5) à base de leur acidité. Ces catalyseurs ont fait l'objet d'une caractérisation avant l'opération du craquage.

V.2. Caractérisation des catalyseurs

V.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été effectuée sur les échantillons (Cat1, Cat2 et Cat5) à température ambiante. Elle a permis d'identifier les phases cristallines constitutives des catalyseurs élaborés. La technique est décrite à la sous-section IV.2.4.

V.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée également sur les échantillons des catalyseurs élaborés. Elle a permis d'identifier le type ou la nature des vibrations des liaisons. Cette méthode est décrite à la sous-section IV.2.5.

V.2.3. Mesure des propriétés texturales

La surface spécifique et le volume microporeux ont été mesurés par la méthode dynamique de physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer, Emmett et Teller en 1938 connus généralement sous les initiales BET [130].

Les mesures sont obtenues avec l'appareil Nova Station B. Le gaz d'absorption utilisé est l'azote et les mesures sont effectuées à 77,350 K.

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète et de calculer la surface spécifique de la poudre du catalyseur.

La surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'Equation (16) :

$$S_{\text{BET}} = \left(V_{\text{M}} * N_{\text{a}} * \frac{\sigma}{22,414} \right) \quad (16)$$

Avec :

S_{BET} : surface totale de l'échantillon ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

$22,414$: volume occupé par une mole de gaz ou volume molaire ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$)

N_{A} : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat à 77 K (m^2)

V_{M} : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat.

V.2.4. Analyse chimique par ICP/AES

L'analyse chimique des échantillons de catalyseurs a été effectuée par ICP-AES. Le protocole est décrit à la sous-section IV.2.3.

V.2.5. MEB/EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse EDS a fourni des informations sur la morphologie texturale et la composition élémentaire superficielle des catalyseurs. Le même protocole décrit à la sous-section IV.2.6 a servi à l'analyse MEB/EDS.

V.3. Opération du craquage catalytique

V.3.1. Caractéristiques du réacteur

Un réacteur a été conçu spécialement pour l'opération de craquage catalytique proprement dite (Annexe 2). Le réacteur de volume $150,72 \text{ cm}^3$ a été obtenu en considérant la formule ci-après (Equation 17) :

$$V = \frac{\pi}{4} \times h (D^2 - d^2) \quad (17)$$

Où D : diamètre extérieur (5 cm) ; d : diamètre intérieur (3 cm) ; h : hauteur (12 cm).

Le réacteur peut supporter une température supérieure à 500 °C et une pression de 1 à 3 bars.

V.3.2. Description de l'installation

La Figure 11 présente une maquette de l'installation qui a servie à faire le craquage catalytique.

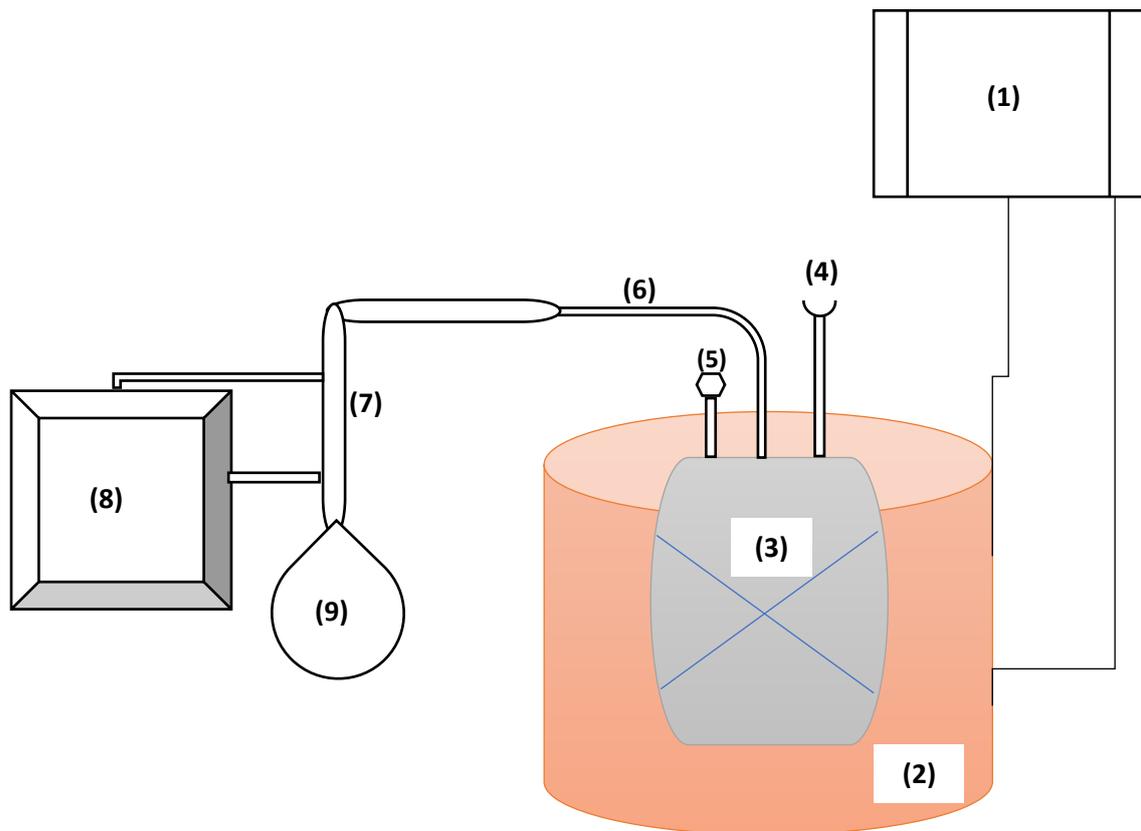


Figure 11: Maquette de l'installation du craquage

- (1) régulateur de température ;
- (2) four ;
- (3) réacteur ;
- (4) alimentation de la charge ;

- (5) manomètre ;
- (6) conduit qui transporte les produits du craquage ;
- (7) condenseur réfrigérant ;
- (8) système de refroidissement ;
- (9) ballon de recette de produits obtenus.

V.3.3. Conditions opératoires

Le craquage du pétrole se déroule à une température autour de 500 °C. Dans notre cas, les conditions opératoires suivantes ont été considérées :

- températures de réaction : 480 °C et 500 °C ;
- pression : à la pression atmosphérique (1 atm) ;
- vitesse spatiale (PPH) : 1 h⁻¹

On définit la PPH comme étant le rapport du débit massique de la charge sur la masse du catalyseur [131], [132].

Pour réaliser l'opération du craquage, on place dans le réacteur une masse de 20 g de catalyseur. Ensuite, le réacteur est inséré dans le four électrique et la température est remontée de 100 °C jusqu'à atteindre 480 et/ou 500 °C. Après avoir vérifié l'étanchéité de l'installation, la charge préalablement chauffée est injectée dans le réacteur. La température du four est contrôlée à l'aide d'un régulateur automatique tandis que celle du réacteur est vérifiée par un thermomètre à sonde de marque TYPE K/J. Enfin, les produits du craquage sortis du réacteur sont refroidis à travers un condenseur réfrigérant pour être récupérés dans des ballons recettes.

Les rendements (Equation 18) ont été calculés en faisant le ratio entre la masse du produit obtenu après craquage (m_o) et la masse introduite dans le réacteur (m_i) [133].

$$x_i = \frac{m_o}{m_i} * 100 \quad (18)$$

Après l'opération du craquage catalytique, les produits obtenus sont caractérisés par plusieurs méthodes.

CHAPITRE VI : CARACTERISATION DU RESIDU PETROLIER ET DES PRODUITS OBTENUS

Le résidu pétrolier utilisé dans ces travaux vient de la Société de Raffinage de Zinder (SORAZ). C'est la première raffinerie du Niger, inaugurée en Novembre 2011.

VI.1. Propriétés physiques et chimiques globales

Il s'agit principalement de la détermination de la densité, du point de solidification, de la teneur en carbone résiduel et des teneurs de quelques métaux.

VI.1.1. Densité

La densité a été mesurée selon la méthode ASTM D1298 – 12b. Cette méthode couvre la détermination en laboratoire à l'aide d'un densimètre de verre, de la densité relative (Gravité spécifique) ou la gravité API de pétrole brut, des produits pétroliers ou des mélanges de produits pétroliers liquides. Les valeurs sont mesurées sur un hydromètre soit à l'une des températures de référence (15 °C ou 20 °C) ou à une autre température convenable.

L'échantillon est transféré dans un cylindre hydrométrique qui à son tour est plongé dans un bain porté environ à la même température que celle de l'échantillon. Si la température de l'échantillon atteint une valeur stable, la densité est observée à cette température. La densité observée est convertie à la température de référence à l'aide d'abaque de mesure de densité du pétrole. Si nécessaire, le cylindre du densimètre et son contenu sont placés dans un bain à température constante afin d'éviter une variation excessive de température au cours de la mesure.

Les densités des produits obtenus après craquage sont déterminées par ce même protocole.

VI.1.2. Teneur en carbone résiduel (CCR)

L'échantillon à analyser est soumis à une température élevée de 500 °C sous une atmosphère inerte (azote) à l'abri de l'air (oxygène). Il subit les réactions de cokéfaction et les produits volatiles formés sont évacués par l'azote. Le résidu restant est le pourcentage en carbone

résiduel dans l'échantillon. La méthode ASTM D4530 - 15 a permis de déterminer le CCR. Les résultats obtenus sont équivalents aux résultats de la méthode de Carbone Conradson ASTM D 189.

Le pourcentage du CCR est obtenu de manière suivante (19) :

$$\% \text{ carbone résiduel} = \frac{\text{masse du résidu}}{\text{masse de l'échantillon}} * 100 \text{ (19)}$$

avec :

$$\text{masse du résidu} = \text{masse de flacon d'échantillon} - \text{masse de flacon à vide}$$

VI.1.3. Teneur en sédiment

La teneur en sédiment a été déterminée par la méthode ASTM D 473 - 07. C'est une méthode d'essai qui couvre la détermination des sédiments dans les pétroles bruts et les mazouts par extraction au toluène. Une quantité d'échantillon d'huile représentative, contenue dans une cartouche réfractaire, est extraite avec du toluène chaud jusqu'à ce que le résidu atteigne une masse constante.

La masse de résidus calculée en pourcentage est rapportée comme "sédiment par extraction".

VI.1.4. Teneur en soufre

Pour connaître la teneur en soufre du résidu pétrolier, la méthode ASTM D 129-95 a été utilisée. Cette méthode d'essai couvre la détermination du soufre dans les produits pétroliers, y compris les huiles lubrifiantes contenant des additifs, des concentrés d'additifs et des graisses lubrifiantes qui ne peuvent être entièrement brûlées dans une lampe à mèche. Elle est applicable à tout produit pétrolier dont la volatilité est suffisamment faible et contenant au moins 0,1 % de soufre.

Le principe de la méthode repose sur l'oxydation de l'échantillon par combustion dans une bombe contenant de l'oxygène sous pression. Le soufre sous forme de sulfate dans la bombe, est déterminé par gravimétrie sous forme de sulfate de baryum.

VI.1.5. Teneur en eau

L'eau réagit facilement avec le soufre et les sels minéraux. Ces réactions provoquent respectivement la formation des acides et la dissolution des sels et celles-ci activent la corrosion des installations. Par conséquent, il faut que les teneurs en eau des produits destinés à des traitements ultérieurs en raffinerie soient faibles afin de minimiser les problèmes de corrosion. Par ailleurs, l'eau est un contaminant présent dans presque tous les produits pétroliers. Elle réduit les propriétés lubrifiantes, favorise la dégradation microbienne de l'huile, conduit à la formation de boue dans le réservoir et amplifie la corrosion des métaux ferreux et non ferreux. Dans le cadre de ce travail, c'est la méthode ASTM D 95 qui a permis de déterminer la teneur en eau dans le résidu pétrolier. Cette méthode d'essai couvre la détermination de l'eau dans la gamme de 0 à 25 % en volume dans les produits pétroliers, les goudrons et autres matériaux bitumineux par la distillation.

L'échantillon à tester est chauffé à reflux avec un solvant non miscible à l'eau, qui co-distille avec l'eau contenue dans l'échantillon. Le solvant condensé et l'eau sont séparés en continu dans un piège, l'eau se déposant dans la section graduée du piège et le solvant retournant dans l'alambic.

VI.1.6. Teneur en cendre

La connaissance de la quantité de matière génératrice de cendres présente dans un produit peut fournir des informations sur l'aptitude ou non du produit à être utilisé dans une application donnée. Les cendres peuvent provenir de composés métalliques solubles dans l'huile, l'eau ou de solides étrangers tels que la rouille.

La teneur en cendre est mesurée ici par la méthode ASTM D482-07. Cette méthode d'essai couvre la détermination des cendres dans la plage de 0,001 à 0,180 % en masse, provenant de pétrole brut, de distillat, de combustibles pour turbines à gaz, d'huiles lubrifiantes, de cires et autres produits pétroliers dans lesquels toute matière formant des cendres est normalement considérée comme impureté ou contaminant indésirable.

L'échantillon contenu dans un récipient approprié est enflammé et brûlé jusqu'à ce qu'il ne reste que des cendres et du carbone. Le résidu carboné est réduit en cendre par chauffage dans un four à moufle à 775 °C, refroidi et pesé.

VI.1.7. Point d'éclair (flash point)

Le flash point désigne la température minimale à laquelle, au contact du mélange (entre la vapeur dégagée par un produit sous l'effet de la chaleur et l'air) avec la flamme, un éclair se produit. L'expérience a été réalisée à l'aide de la méthode ASTM D93.

VI.1.8. Teneurs en métaux

Les teneurs en Nickel (Ni), en Vanadium (V), en Fer (Fe), en Plomb (Pb), en Cuivre (Cu) et en Calcium (Ca) du résidu pétrolier sont déterminées par la méthode ASTM D 5708 – 15. Ces métaux constituent des poisons pour les catalyseurs du craquage.

VI.2. Distillation sous vide

Les produits lourds extraits du fond de la colonne de distillation atmosphérique ne peuvent pratiquement plus être séparés en augmentant la température de distillation. En effet, au-delà des 360 °C environ auxquels on porte le pétrole brut dans la distillation atmosphérique, commencent les phénomènes de craquage thermique. Cela changerait la nature chimique des produits. Pour isoler ces produits, ils sont distillés donc à des températures similaires, mais sous pression réduite [134].

L'expérience a été réalisée par la méthode ASTM D1160 – 15. Cette méthode d'essai à l'échelle du laboratoire, porte sur la détermination à pression réduite, de la plage des points d'ébullition des produits pétroliers et du biodiesel qui peuvent être partiellement ou totalement vaporisés à une température maximale de 400 °C. Elle est utilisée pour la détermination des caractéristiques de distillation des produits pétroliers, du biodiesel et des fractions qui peuvent se décomposer si elles sont distillées à la pression atmosphérique.

L'échantillon est distillé à une pression contrôlée avec une précision comprise entre 0,13 kPa et 6,7 kPa (1 mm et 50 mm Hg) dans des conditions conçues pour fournir environ un fractionnement théorique. On obtient des données à partir desquelles on peut préparer le point d'ébullition initial, le point d'ébullition final et une courbe de distillation reliant le pourcentage en volume distillé et la température du point d'ébullition atmosphérique équivalente.

VI.3. Analyse SARA

La méthode SARA (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes) est une méthode d'analyse qui sépare les composants du pétrole brut en fonction de leur polarisabilité et de leur polarité [135]. La méthode SARA est couramment pratiquée sur les coupes lourdes telles que le résidu atmosphérique et le distillat sous vide [21]. Elle peut être pratiquée de plusieurs façons.

Dans notre cas, la séparation SARA a été faite en deux (2) étapes : la précipitation des asphaltènes et la chromatographie sur les maltènes.

VI.3.1. Précipitation des asphaltènes

L'extraction des asphaltènes a pour but de déterminer leur teneur dans les échantillons d'huile et d'obtenir les maltènes qui seront analysés par chromatographie en phase liquide. Les asphaltènes peuvent être définis comme la fraction de l'huile ou de l'extrait insoluble à température ambiante dans le n-pentane, le n-hexane ou dans le n-heptane.

Tout d'abord, une distillation est faite avec tous les solvants (n-hexane et DCM) utilisés pour s'assurer qu'ils ne contiennent aucune impureté. Ensuite, une masse d'environ **3 g** d'échantillon est diluée avec du n-hexane (proportion **1:40 vol/vol**). La solution est conservée à l'abri de la lumière pendant au minimum **8 heures** à température ambiante pour minimiser la coagulation des résines. Par la suite, l'échantillon est filtré à l'aide d'un papier filtre. Les asphaltènes sont piégés sur le filtre et les maltènes représentent la fraction liquide recueillie. Le solvant de rinçage utilisé après la filtration est le DCM. Les asphaltènes sont recueillis dans un pilulier de 10 mL pré-pesé et étiqueté et leur masse (Equation 20) est obtenue en pesant le pilulier après évaporation complète du DCM. Les maltènes sont séchés au turbovap à 58 °C puis transférés dans un pilulier de 10 mL pré-pesé et étiqueté avec une pipette pasteur pour une évaporation douce à température ambiante. Enfin, le pilulier est pesé après évaporation complète du solvant pour obtenir la masse des maltènes (Equation 21).

$$ASP/Huile (\%pds) = \frac{100 \times \text{Masse ASP}}{\text{Masse huile}} \quad (20)$$

Avec, ASP = asphaltènes,

$$MAL (\%pds) = 100 - ASP \quad (21)$$

VI.3.2. Chromatographie sur les maltènes

Les maltènes étaient analysés par chromatographie sur colonne. C'est une chromatographie en phase liquide qui a pour but de séparer l'échantillon en trois fractions ou groupes de composés : les saturés (paraffines, naphènes), les aromatiques et les composés polaires ou NSO. Elle peut être soit qualitative, soit quantitative en remplacement de la chromatographie en phase liquide moyenne performance.

Comme précédemment, on procède d'abord à une distillation de tous les solvants (n-hexane, méthanol et DCM) utilisés pour s'assurer qu'ils ne contiennent aucune impureté. Les adsorbants employés sont l'alumine et le gel de silice. Ils sont activés à 120 °C pendant une nuit (12 heures environ) dans un four avant leur utilisation. Dans un bécher contenant préalablement de l'alumine, on place approximativement 0,2 g d'échantillon puis on laisse sécher pour que l'échantillon adhère à l'alumine. Une fibre de verre est placée au fond de la colonne chromatographique remplie à moitié de n-hexane. Un mélange de gel de silice et du n-hexane est introduit dans la colonne à l'aide d'un entonnoir en gardant une hauteur de n-hexane au-dessus pour éviter que le gel de silice ne sèche. La colonne est ainsi remplie à environ 4/5 de gel de silice. L'alumine est ajoutée à la fois sur l'échantillon séché et à une proportion de 1/5 au-dessus du gel de silice en gardant toujours un excès de n-hexane au-dessus des couches. Les saturés et les aromatiques sont élués en utilisant respectivement 60 mL de n-hexane et 60 mL d'un mélange de n-hexane et de DCM (proportion 1:1) chacun dans un bécher de 100 mL. Les saturés sont incolores tandis que les aromatiques ont une couleur jaune. Les NSO ont généralement une couleur brune et sont élués en utilisant du méthanol. Les fractions sont ensuite séchées au rotavapor (30 °C maximum) puis au turbovap. La masse de chaque fraction est obtenue en pesant le pilulier de l'échantillon après évaporation complète des solvants (Equations 22, 23 et 24).

$$FRA (mg) = Masse SAT + Masse ARO + Masse NSO$$

$$SAT (\%pds) = \frac{Masse SAT}{FRA} \times MAL \times 100 \quad (22)$$

$$ARO (\%pds) = \frac{Masse ARO}{FRA} \times MAL \times 100 \quad (23)$$

$$NSO (\%pds) = \frac{Masse\ NSO}{FRA} \times MAL \times 100 \quad (24)$$

La méthode SARA a été appliquée également sur les produits issus du craquage du résidu pétrolier.

Les taux d'augmentation ou de diminution (Tam) des composés par familles d'hydrocarbures ont été calculés par l'Equation 25 après l'opération de craquage.

$$Tam = \left| \frac{teneur\ avant - teneur\ après}{teneur\ avant} \right| * 100 \quad (25)$$

Où : **teneur avant** = teneur de la famille d'hydrocarbures avant le craquage

teneur après = teneur de la famille d'hydrocarbures après le craquage

VI.4. Analyse chromatographique par CG-DIF

La chromatographie en phase gazeuse (CG) couplée à un Détecteur à Ionisation de Flamme (DIF), a été utilisée pour les analyses des hydrocarbures. En effet, l'étude des profils chromatographiques en CG-DIF (distribution des alcanes et des aromatiques dans le cas d'une séparation préalable) peut permettre de différencier les coupes pétrolières (essence, gazole, fioul lourd...).

Des informations concernant la ressemblance ou non entre deux hydrocarbures peuvent aussi être mises en évidence via l'analyse par CG-DIF des fractions aliphatiques et aromatiques après séparation préalable du produit à analyser.

L'analyse par CG-DIF permet de caractériser un échantillon selon la distribution de ses molécules constitutives séparées selon leurs points d'ébullition. Les chromatogrammes donnent une vue d'ensemble d'un produit, des fractions les plus légères aux composés les plus lourds, ce qui correspond à des molécules ayant de 3 à environ plus de 32 atomes de carbones. Le détecteur par ionisation de flamme (DIF) est un détecteur non sélectif. Le principe repose sur l'ionisation des composés organiques au moyen d'une flamme à l'hydrogène (destructif). Les molécules ionisées induisent un courant proportionnel à la concentration totale en

composés organiques volatiles. Ce courant est converti en signal exploitable sous la forme d'un chromatogramme.

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé est un GC Agilent 6850 équipé d'un injecteur « 50 m Column » programmé de 26 °C à 330 °C. Le gaz vecteur est de l'hydrogène à débit constant de 40 mL/min. La colonne capillaire est une Ultimétal : 50m HP-Ultra-1. Le chromatographe est couplé à un détecteur DIF maintenu à 300 °C. Le volume d'échantillon injecté est de 1 µL.

L'analyse CG-DIF a été utilisée aussi pour caractériser les 3 produits obtenus à partir des 3 échantillons de catalyseurs sélectionnés.

Les taux d'augmentation ou de diminution (Tam) des composés ont été calculés par l'Equation 26 après l'opération de craquage.

$$Tam = \left| \frac{teneur\ avant - teneur\ après}{teneur\ avant} \right| * 100 \quad (26)$$

Où : **teneur avant** = teneur de composé avant le craquage ;

teneur après = teneur de composé après le craquage.

VI.5. Analyse élémentaire par fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (FX, ou XRF pour *X-ray fluorescence*) est une technique permettant l'analyse élémentaire. Elle permet de quantifier les éléments chimiques. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X).

C'est une technique qui permet d'analyser des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres, etc. Cependant, elle ne peut pas mesurer les éléments légers comme l'hydrogène et le lithium.

Lors de l'interaction entre photons et matière (élément à analyser), un électron des orbitales internes de l'atome est arraché, ce qui laisse l'atome excité (ou ionisé) ou peu stable. Pour retrouver sa stabilité, l'atome ionisé fait redescendre un électron d'une orbitale supérieure et émet donc un rayon X (photon). Ces photons émis par la matière qui se désexcite se nomment rayonnement secondaire ou rayonnement de fluorescence X. Il se trouve que chaque atome émet des photons d'énergies différentes, propres à la nature élémentaire de cet atome et à ses couches de transition. La probabilité qu'un photon arrache un électron à un atome augmente à mesure que l'énergie du photon soit proche de l'énergie liant l'électron à cet atome. Cette probabilité maximale correspond à la raie d'absorption d'une couche. Le nom des raies de fluorescence X est donné en fonction de la couche électronique d'où l'électron a été arraché (K, L, M), et de celle d'où provient l'électron qui prend sa place (α , β , γ). La Figure 12 illustre cela.

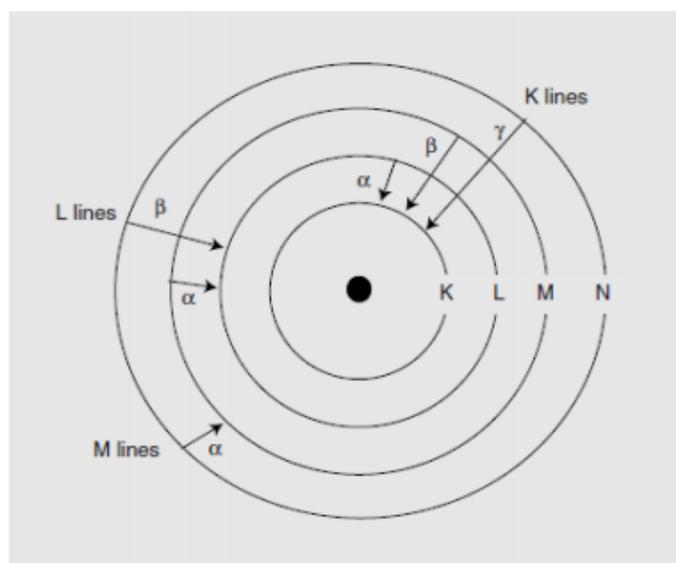


Figure 12 : Raie d'absorption

Globalement, on place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons, l'échantillon « entre en résonance » et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents, on voit des pics caractéristiques des éléments présents, on sait donc quels éléments on a, et la hauteur des pics permet de déterminer en quelle quantité.

La spectrométrie de fluorescence X a permis également de quantifier le soufre et les métaux considérés comme impuretés dans les produits pétroliers obtenus après craquage catalytique.

CONCLUSION PARTIELLE DE LA DEUXIEME PARTIE

Cette partie a permis de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées pendant cette thèse, de la purification de l'argile à sa caractérisation structurale et chimique. Les méthodes de caractérisation des catalyseurs, du résidu pétrolier et des produits obtenus après l'opération de craquage catalytique ont été également décrites.

Ainsi, les techniques expérimentales ont permis d'avoir les résultats attendus. Ces résultats seront exploités dans la suite de cette étude.



**TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET
DISCUSSION**

CHAPITRE VII : CARACTERISTIQUES DE L'ARGILE

VII.1. Diffraction des rayons X

Les résultats de l'analyse à la diffractométrie des rayons X (DRX) de l'argile brute (B) sont illustrés à la Figure 13. Les phases responsables des pics présents sur le diffractogramme ont été identifiées en utilisant les données de la littérature [72], [80], [88], [90], [136]–[143].

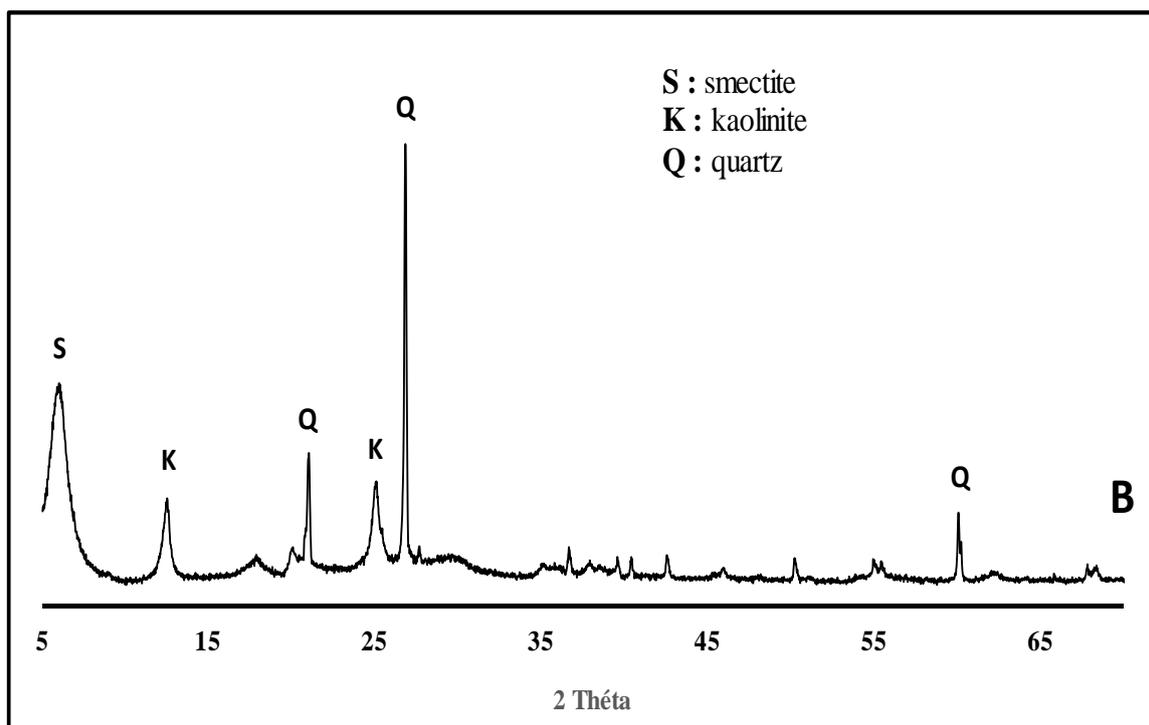


Figure 13: Spectre de l'argile brute

Sur le spectre de l'argile brute (B), on observe un pic intense autour de $26,78^\circ$ (2θ) caractéristique du quartz [72] [138]. Ce pic pourrait présager la présence du quartz libre dans la fraction brute. D'autres pics d'intensités moyennes sont identifiés sur le même spectre. Il s'agit du pic autour de 6° (2θ) attribuable à la smectite [143] [144] et les pics à $12,5^\circ$ (2θ) et 25° (2θ) indiquant la présence de kaolinite [72], [141], [139]. En effet, les minéraux argileux proviennent généralement de la transformation de silicates primaires tels que les feldspaths en présence de gaz carbonique atmosphérique dissout dans l'eau de la surface de l'écorce terrestre [145], [146].

En somme, ce diffractogramme des rayons X met en évidence une prédominance des raies caractéristiques de la kaolinite pure avec des proportions élevées de quartz.

La Figure 14 présente la superposition des spectres de l'argile brute, de la fraction argileuse A1 et de la fraction argileuse rendue homoionique sodique A2. Cette superposition a pour but de montrer l'effet de la purification de l'argile pour obtenir la fraction argileuse. L'examen des spectres a montré des raies caractéristiques des kaolinites et de smectite. Le quartz (SiO_2) a été identifié comme impureté.

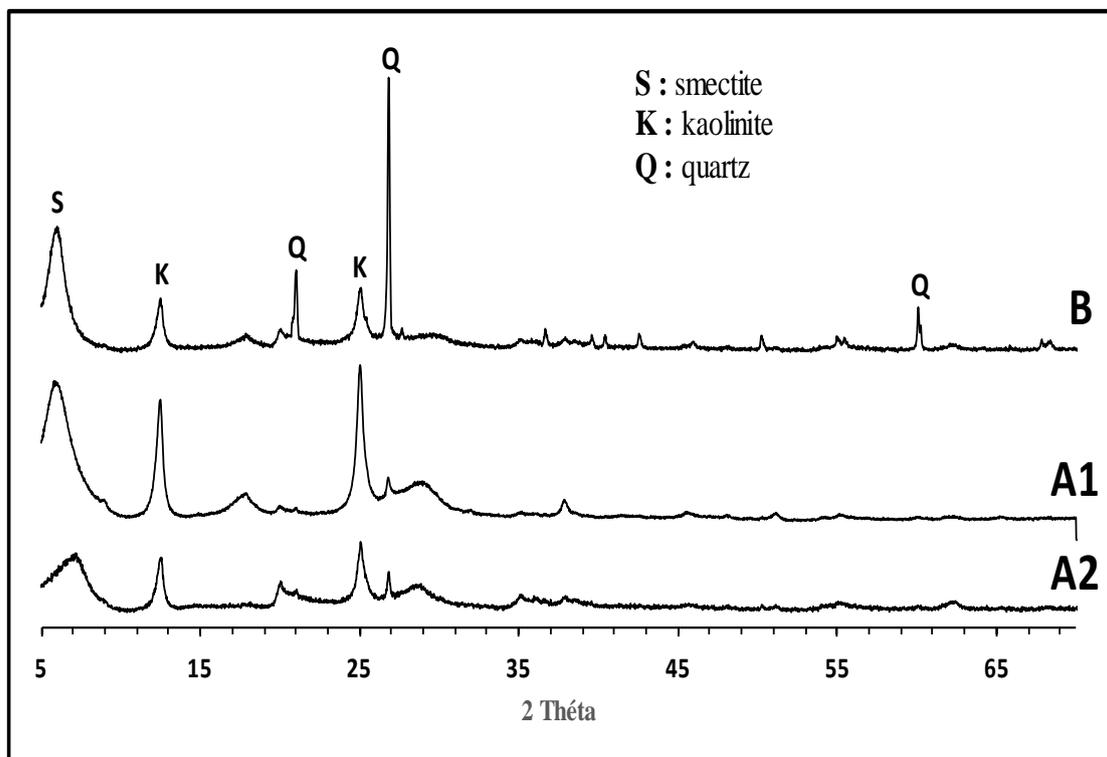


Figure 14: Spectres DRX de B, A1 et A2

Les spectres A1 et A2 des fractions argileuses montrent deux principaux pics à $12,5^\circ$ (2θ) et 25° (2θ) typique de la kaolinite [72], [141], [139]. Il est remarqué sur ces mêmes spectres, la quasi-disparition des pics caractéristiques du quartz. Ceci montre l'effet de la purification des fractions argileuses. Le pic de faible intensité à $8,9^\circ$ (2θ) observé sur A1, correspond aux micas ou argiles micacées (illites) [138]. On remarque également le décalage du pic caractéristique de la smectite au niveau de A2. Ce décalage pourrait s'expliquer tout simplement par le traitement homoionique sodique qu'a subi la fraction argileuse A1 pour donner A2.

L'échantillon d'argile a été traité également à l'éthylène glycol, puis chauffé à 500 °C. Le traitement à l'éthylène glycol a pour effet de faire gonfler les smectites et le chauffage a pour effet de détruire la kaolinite (déhydroxylation) [104].

La Figure 15 présente les résultats DRX d'études minéralogiques de la fraction argileuse A1, traitée à éthylène-glycol (A3) et chauffée à 500 °C (A4).

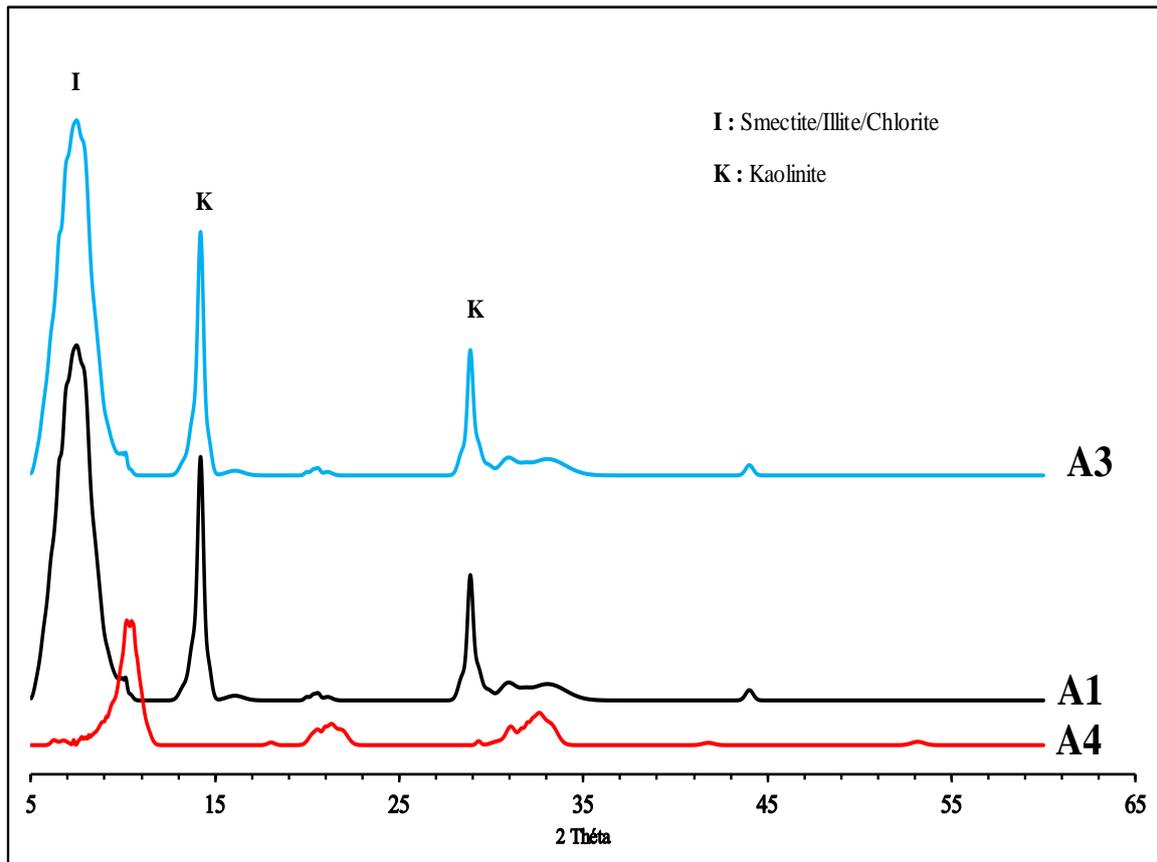
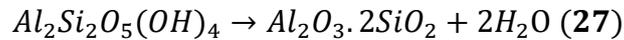


Figure 15: Spectres DRX de la fraction argileuse simple (A1), traitée à éthylène-glycol (A3), chauffée à 500 °C (A4).

L'examen des spectres a montré des raies caractéristiques des kaolinites, des smectites et des illites. Le quartz (SiO_2) a été identifié également comme impureté.

Le traitement par chauffage provoque la déshydrolyse de la kaolinite. Les deux pics caractéristiques de la kaolinite étaient présents sur le spectre de l'échantillon A1 ainsi que le spectre de l'échantillon traité à l'éthylène glycol A3, tandis qu'ils disparaissent après le traitement thermique à 500 °C (A4). En effet, à partir de 500 °C la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) perd son OH (Equation 27) et se transforme en métakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) [147], [148]. Cette

transformation a entraîné la disparition des deux pics de la kaolinite sur A4. Des résultats similaires prouvant la présence de la kaolinite dans un échantillon d'argile ont été obtenus par d'autres auteurs [136], [139].



Globalement, l'échantillon A1 est composé de deux minéraux. Un minéral interstratifié irrégulier composé de trois (3) feuillets différents Smectite/Illite/Chlorite et un minéral simple la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) [9, 16, 20, 21].

La quantification de la fraction argileuse basée sur les facteurs de correction d'intensité donne 46,3 % pour le minéral de la kaolinite et 53,7 % pour le minéral interstratifié composé de trois feuillets smectite/illite/chlorite [149]. Cette teneur en kaolin suggère des utilisations possibles pour l'élaboration de catalyseurs. En effet, l'exploitation d'argiles kaoliniques est utilisée en grande partie dans l'élaboration de produits réfractaires tels que les catalyseurs [150]. Le minéral de la kaolinite est un bon réfractaire et fond entre 1750 et 1800 °C. Les opérations du craquage se déroulent à des températures élevées (500 et 550 °C) et nécessitent l'utilisation des matériaux réfractaires.

VII.2. Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) comme instrument d'analyse minéralogique, a été réalisée pour compléter la diffraction des rayons X. Cela a permis d'identifier les liaisons moléculaires des échantillons étudiés. La Figure 16 présente la superposition des spectres A1 et A2.

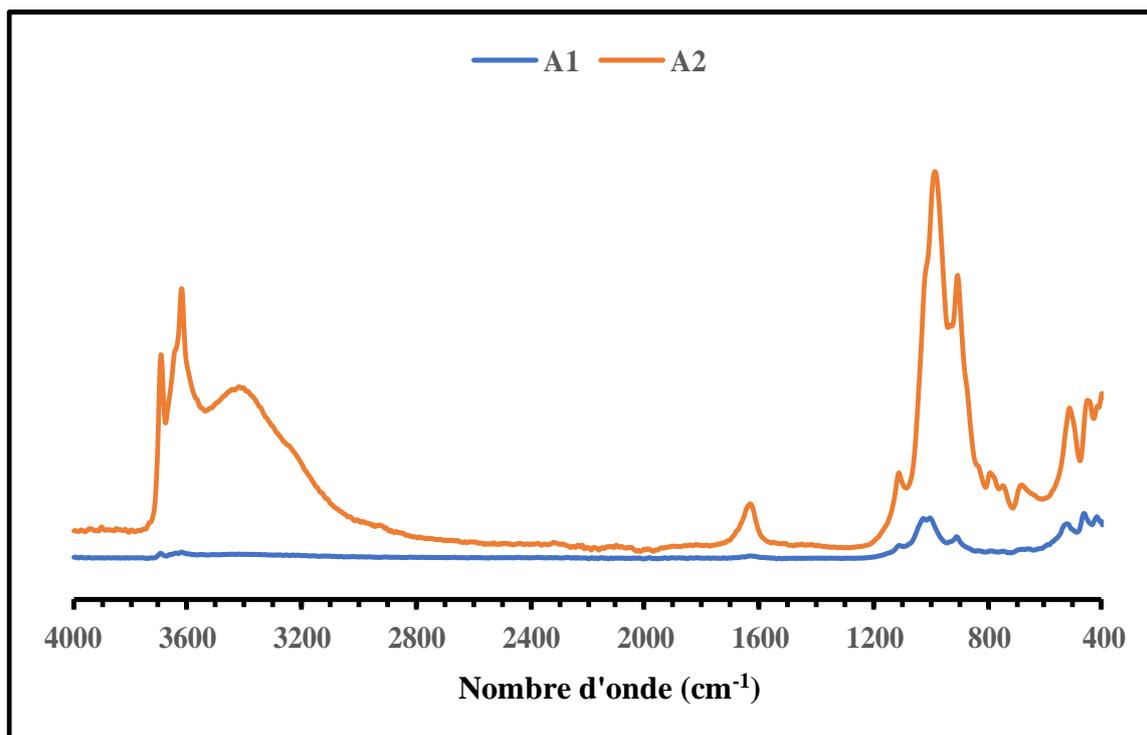


Figure 16 : Superposition des spectres IR de A1 et de A2

On remarque que les deux spectres (A1 et A2) ont presque la même allure dans la région située entre 1200 et 400 cm^{-1} . L'allure du spectre A2 est plus intense entre 3700 et 3600 cm^{-1} et vers 1620 cm^{-1} . Cette différence serait due probablement à l'effet de l'homoionisation sodique de l'échantillon A2.

Pour mieux identifier les liaisons intermoléculaires, il est important d'étudier les spectres infrarouges de A1 et de A2 séparément. Ces spectres sont donnés aux Figures 17 et 18.

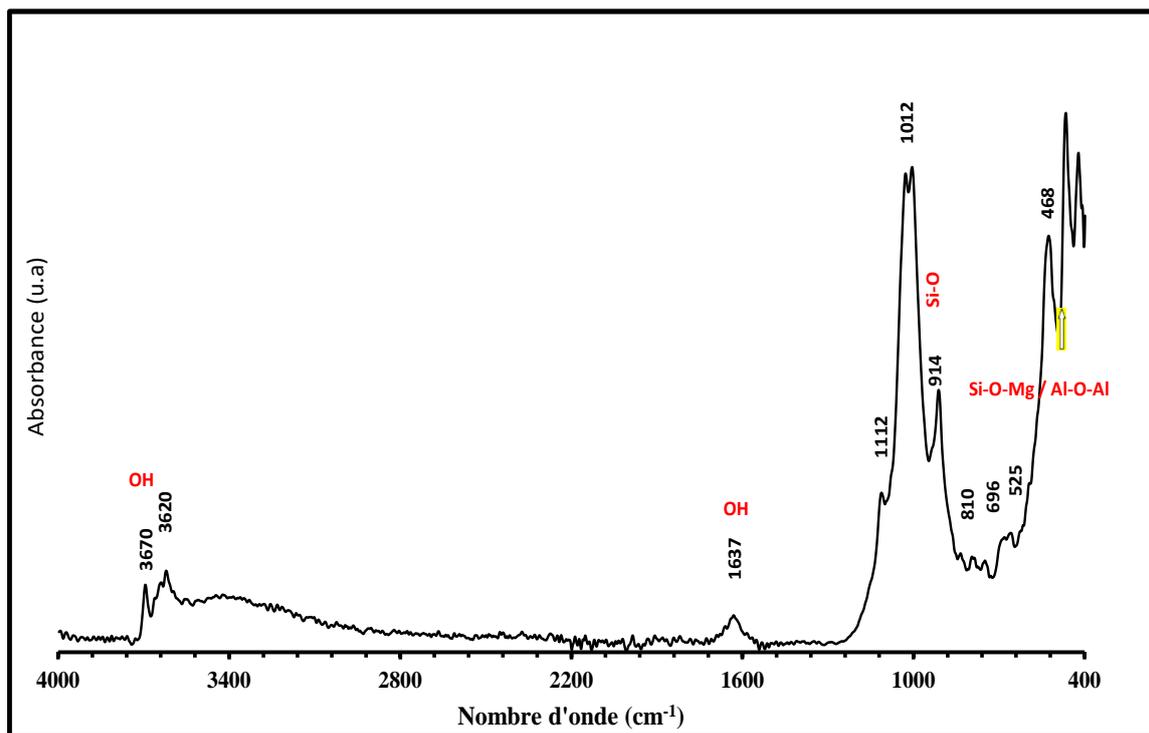


Figure 17: Spectre infrarouge de A1

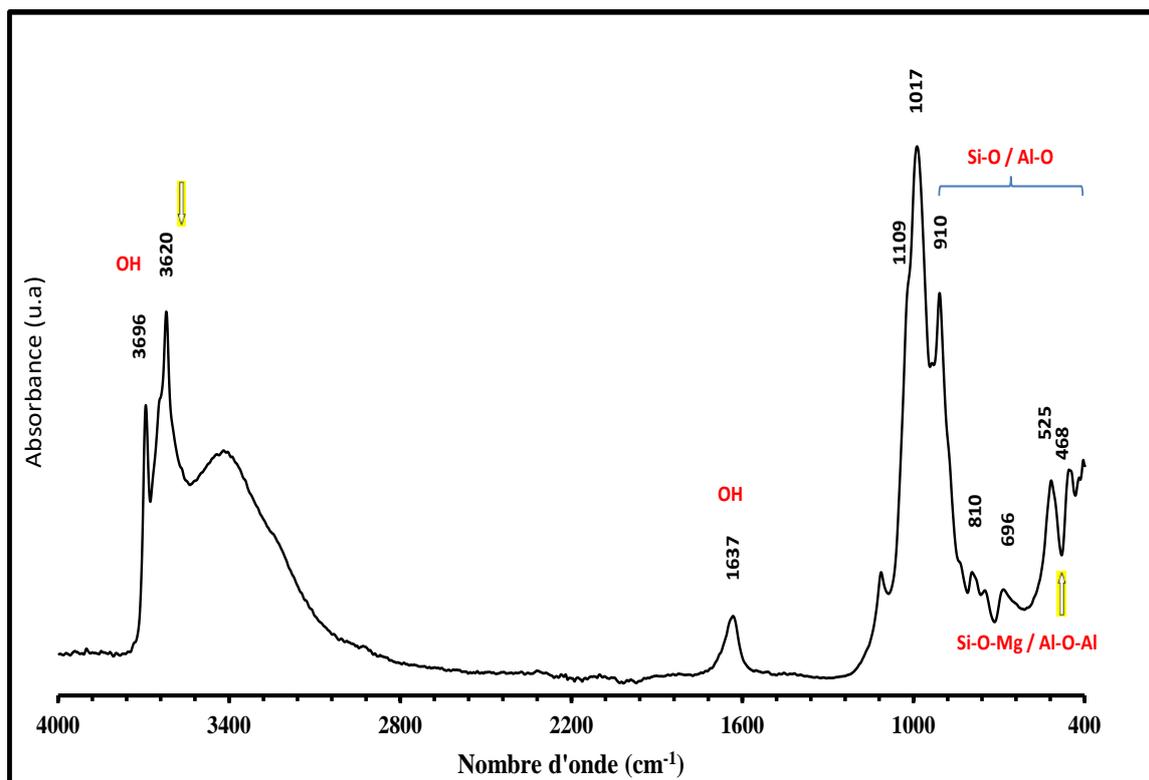


Figure 18: Spectre infrarouge A2

Les spectres infrarouges des échantillons A1 et A2 présentent globalement peu de différence. D'après Bouras [80], les bandes situées à 468 et 525 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Mg et Si-O-Al. Pour Cambier [151], les bandes d'absorption entre 600 et 1200 cm^{-1} traduisent la nature aluminosilicatée des échantillons étudiés. Ils correspondent aux liaisons inter atomiques Si-O et Al-O [151]. Quant aux bandes situées à 700, 810 et 935 cm^{-1} , elles correspondent aux vibrations de déformations de groupements Al-Al-OH de la smectite [152]. Selon Pialy [88], les bandes d'intensités moyennes situées à 910 et environ 695 cm^{-1} , observées sur les spectres, indiquent la présence de la kaolinite. La bande intense observée sur A1 au voisinage de 1012 cm^{-1} , couplée à la présence de la bande à 1112 cm^{-1} sont également caractéristiques de la kaolinite d'après Pialy [88]. D'autres part, les bandes autour de 1017 et 1109 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation de Si-O et la bande de déformation à 1637 cm^{-1} est celle des hydroxyles [25, 26]. Les bandes d'adsorption à 3620 cm^{-1} (3670 cm^{-1} sur A1) et 3696 cm^{-1} , sont caractéristiques des phyllosilicates tels que la smectite, l'illite et la kaolinite. Ces bandes traduisent également la présence des groupements hydroxyles OH des minéraux argileux [88]. Cela confirme les résultats de la diffraction des rayons X.

VII.3. Composition chimique

Les résultats de l'analyse chimique élémentaire par ICP-AES sont donnés dans le Tableau V. Les teneurs des éléments sont exprimées en pourcentage d'oxydes pour les majeurs et en ppm pour les éléments traces. Il est remarqué la prédominance de la silice (SiO_2) dans tous les échantillons.

Tableau V: Composition chimique des échantillons

% massique des éléments	Unité	Echantillons		
		B	A1	A2
SiO₂	%	56,1	49	47,7
Al₂O₃	%	19,3	23,5	23,8
Fe₂O₃	%	3,22	4,1	4,16
MgO	%	1,57	2,19	1,78
TiO₂	%	1,66	1,35	1,44
CaO	%	0,97	1,76	0,685
Na₂O	%	0,064	0,45	1,56
K₂O	%	0,6	0,93	0,71
P₂O₂	%	0,21	0,3	0,32
MnO	%	0,0093	0,008	0,0077
Ni	%	Trace	Trace	Trace
V	%	Trace	Trace	Trace
As	%	Trace	Trace	Trace
Pb	%	Trace	Trace	Trace
Zn	%	Trace	Trace	Trace

Dans le Tableau V, les échantillons présentent des compositions chimiques variables avec une teneur en SiO₂ variant de 47,7 à 56,1 % et celle en Al₂O₃ est comprise entre 19,3 et 23,8 %. En passant de l'argile brute à la fraction argileuse, on remarque que la teneur en SiO₂ a diminué et celle de Al₂O₃ a augmenté. La seule augmentation significative c'est celle de sodium. Cela peut s'expliquer par le traitement homoionique sodique appliqué. Les oxydes de fer, de magnésium, de potassium et de phosphore sont identifiés également avec une augmentation légère de leur

teneur dans A1 et A2 par rapport à l'argile brute. Cette augmentation pourrait s'expliquer par la concentration de ces oxydes dans la fraction argileuse au moment de la purification. Selon Charles et *al.* [150], ces oxydes sont toujours présents dans le kaolin et les argiles kaoliniques plus ou moins en grande quantité selon la qualité originelle du matériau et le traitement appliqué lors de la purification. En outre, la teneur en oxyde de calcium est variable dans les échantillons. Par ailleurs, on note la diminution des teneurs en oxydes de titane et de manganèse dans les échantillons A1 et A2. Cette variabilité des teneurs en éléments alcalins ou alcalino terreux pourrait être attribuée d'une part à la présence en quantité plus ou moins notable de feldspath dans ces échantillons [154] et d'autre part à l'effet de la purification de l'argile brute à la fraction argileuse. Les échantillons sont pauvres en éléments lixiviables (As, Pb, Zn) et en métaux (Ni, V). Ces éléments se présentent sous forme de traces dans tous les échantillons (B, A1, A2). D'après Emam [7], les éléments lixiviables affectent négativement la performance du catalyseur FCC. Le Nickel et le Vanadium (V) sont des métaux qui causent l'empoisonnement du catalyseur FCC. Selon Sadeghbeigi [39], ces métaux provoquent la désactivation du catalyseur et favorisent la formation du coke. Cela fait de cette argile un support favorable pour l'élaboration des catalyseurs du craquage.

Le rapport silice sur alumine et la perte au feu des échantillons A1 et A2 sont portés dans le Tableau VI.

Tableau VI: Rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ et perte au feu

Echantillons	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	Perte au feu %
A1	2,09	16,1
A2	2,00	15,5

Les fortes teneurs en SiO_2 et celles relativement faibles en Al_2O_3 (Tableau V) ont conduit à des rapports $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ élevés (Tableau VI) par rapport à celui de la kaolinite standard (inférieure à 2) [155]. Cela pourrait justifier la présence du quartz libre dans les échantillons étudiés. Ces rapports $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ sont en accord avec les valeurs de la littérature pour les minéraux argileux de types 1/1 [156].

Les valeurs de la perte au feu sont également élevées par rapport à celle de la kaolinite standard (14%). La perte au feu représente la masse des hydroxydes, des matières organiques et d'autres

éléments volatiles contenus dans un échantillon d'argile [157]. Ces valeurs de perte au feu des échantillons A1 et A2, pourraient s'expliquer par la présence des éléments volatiles en quantité importante dans les échantillons [138].

La surface spécifique et la CEC des échantillons A1 et A2 sont données par le Tableau VII.

Tableau VII: Paramètres physiques et chimiques des échantillons A1 et A2

Echantillons	Surface spécifique (m²/g)	CEC (méq/100 g)
A1	15,26	6,36
A2	19,15	5,66
Kaolinite [111]		1-15
Illite [111]		10-40
Smectite [111]		80-120

Les argiles sont des phyllosilicates qui sont caractérisés par leur capacité d'échange cationique c'est-à-dire la quantité de cations qui peut être fixée à leur surface pour annuler leur charge négative.

D'après le Tableau VII, les résultats des CEC montrent une fois de plus que les supports catalytiques (A1 et A2) sont conformes à la kaolinite. En effet, la connaissance des valeurs de la CEC et de la surface spécifique est très importante pour un support catalytique. Ce sont des propriétés susceptibles d'influencer les performances d'un catalyseur.

Les surfaces spécifiques obtenues par la méthode d'adsorption d'acide acétique sont respectivement 15,26 et 19,15 m²/g pour les échantillons A1 et A2. Ces valeurs sont très proches des valeurs rapportées par certains auteurs dans la littérature [88], [139] qui mentionnent des kaolinites naturelles avec des surfaces spécifiques comprises entre 10 et 20 m²/g. En effet, ces surfaces spécifiques sont révélatrices de l'existence de particules agglomérées très fines des matériaux ayant une faible capacité adsorbante. D'après Morel

[158], la surface spécifique des kaolinites se situe entre 10 et 30 m²/g. Ainsi, les valeurs des surfaces spécifiques des échantillons étudiés appartiennent à cet intervalle et confirment le caractère kaolin de l'argile. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [90], [139], [141].

VII.4. Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie d'Emission d'Energie (MEB / EDS)

Les imageries obtenues par la MEB / EDS de A1 et de A2 sont représentées sur les Figures 19 et 20. En (a) et (a') on observe la structure pseudo-hexagonale et stratifiée de la kaolinite [8,21]. Les images (b) et (b') donnent les résultats de la microanalyse EDS. Ces imageries MEB montrent également des particules argileuses sous forme de plaquettes en forme des bâtonnets aux contours irréguliers et d'agrégats fins. D'après Qlihaa et al. [142], cette morphologie est caractéristique des kaolinites et des illites mal cristallisées. Il est observé également des grains de quartz de petite taille sur les images, ce qui confirme les résultats de l'analyse chimique qui a indiqué la forte proportion de quartz dans les matériaux étudiés.

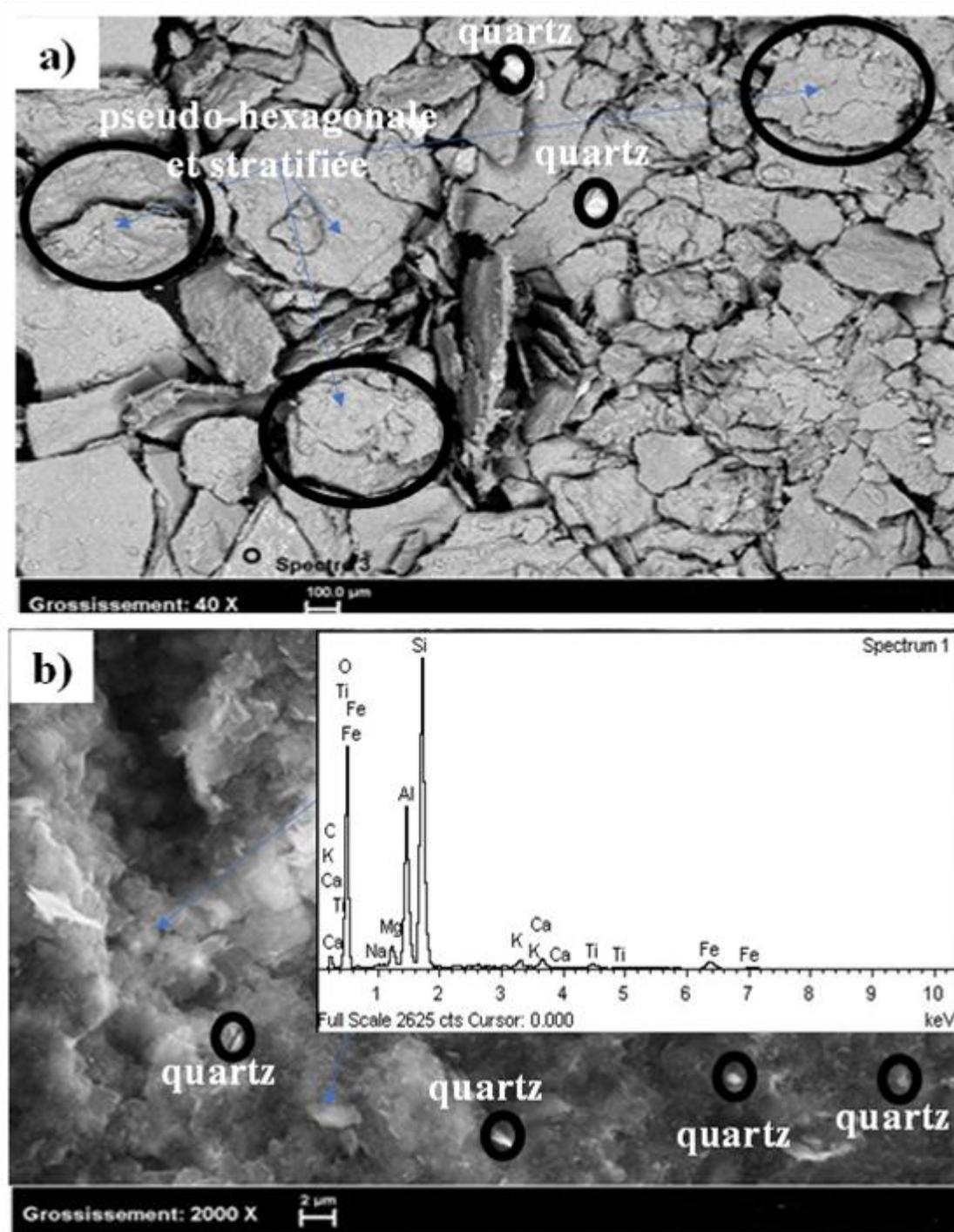


Figure 19: Imageries MEB (a) et EDS (b) de Al

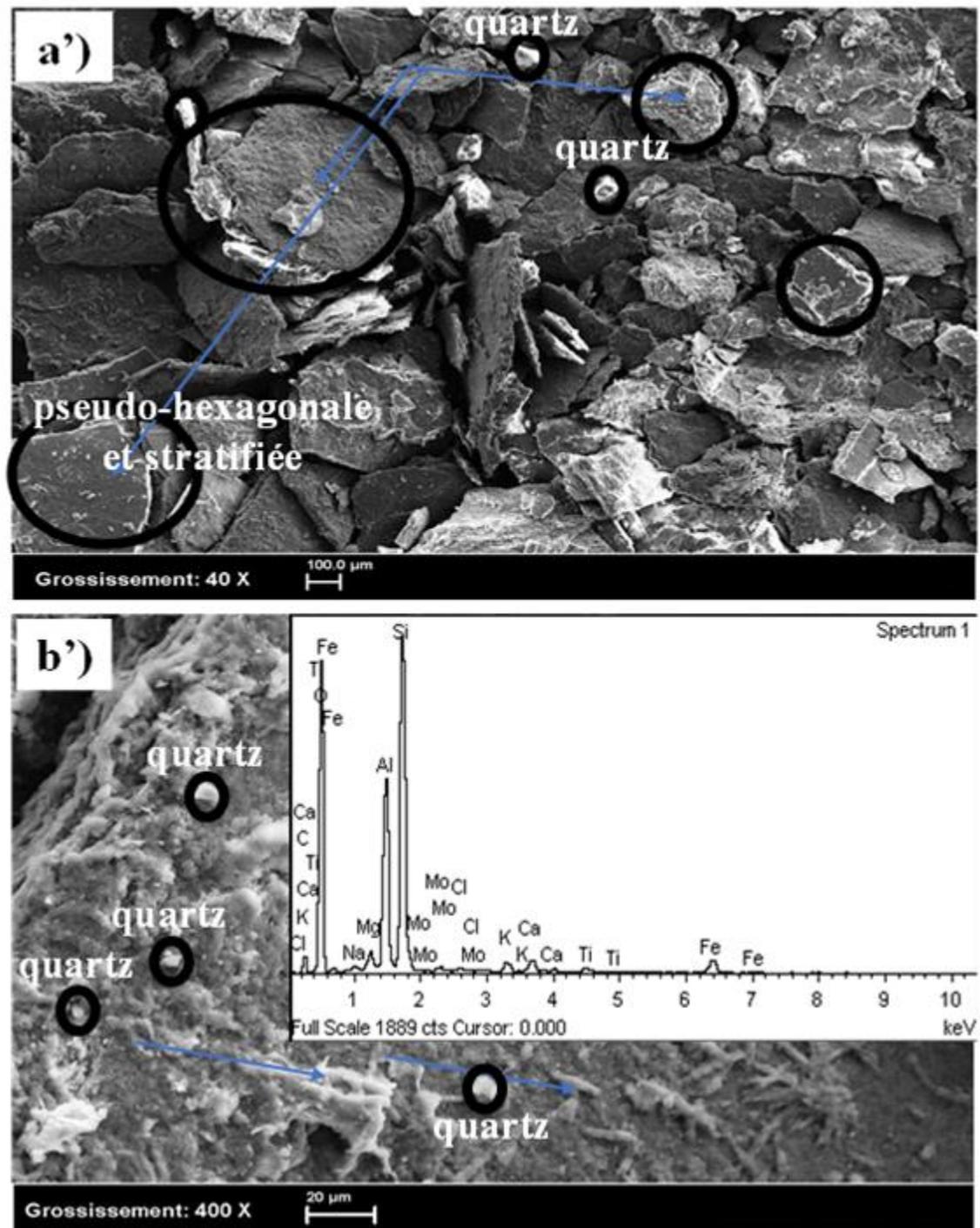


Figure 20: Images MEB (a') et EDS (b') de A2

Les imageries MEB des échantillons A1 et A2 présentent une structure en livre bien définie. Selon Rabani [141], cette structure est typique d'une kaolinite classique. Par ailleurs, les structures en feuillet mal-résolues et en amas observées sur les images (b et b'), pourraient être dues à la présence d'autres structures cristallines non observées sur ces échantillons.

La microanalyse X effectuée sur les échantillons A1 et A2, indique la présence de l'élément silice en quantité importante. Ces résultats confirment les analyses au DRX, à l'Infrarouge et à l'ICP-AES.

La présence du minéral interstratifié irrégulier composé de trois feuillets différents Smectite/Illite/Chlorite, réduirait la pureté des échantillons comparativement aux résultats trouvés par d'autres auteurs [17, 20, 21]. Or, la pureté de la kaolinite pourrait être un critère important dans une opération de craquage catalytique du pétrole. En effet, le kaolin est largement utilisé pour la synthèse de la zéolite, de l'alumine et dans la matrice des catalyseurs du craquage catalytique en lit fluidisé [7]. L'analyse ICP-AES a aussi montré que l'échantillon étudié est pauvre en métaux lixiviables (Pb, As, Zn). Une concentration élevée de ces métaux dans le kaolin naturel affecte négativement la performance du catalyseur [160].

CHAPITRE VIII : CATALYSEURS OBTENUS ET LEURS CARACTERISTIQUES

VIII.1. Catalyseurs obtenus selon le plan d'Hadamard et analyses statistiques

Pour fabriquer les catalyseurs du craquage catalytique, des mélanges ont été préparés à partir d'argile et des oxydes. Ensuite, les différents mélanges ont subi une activation à l'acide chlorhydrique suivi d'une calcination. Pour ce faire, un plan de criblage de facteurs (matrice d'Hadamard) a été utilisé.

Après la réalisation des différents essais, les résultats sont présentés dans le Tableau VIII. Le plan d'expérimentation a permis d'enregistrer comme réponse, l'acidité à la surface des catalyseurs. On observe une variation de cette réponse de 23,50 à 57 milliéquivalents par gramme (még/g).

Tableau VIII: Résultats expérimentaux d'obtention des catalyseurs selon le plan d'Hadamard

N° Exp	Facteurs							Réponse
	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	Y (még/g)
1	A2	GS	Ox2	10	10	12	650	50
2	A1	GS	Ox2	20	6	24	650	40
3	A1	F	Ox2	20	10	12	800	23,5
4	A2	F	Ox1	20	10	24	650	32
5	A1	GS	Ox1	10	10	24	800	57
6	A2	F	Ox2	10	6	24	800	26
7	A2	GS	Ox1	20	6	12	800	32,5
8	A1	F	Ox1	10	6	12	650	50

*Y = acidité de surface

Le Tableau IX présente les résultats des estimations et statistiques des coefficients.

Tableau IX: Estimations et statistiques des coefficients

Nom	Coefficient	Observations
b0	38,94	-
b1	-3,69	Significatif
b2	5,94	Significatif
b3	-3,94	Significatif
b4	-6,94	Significatif
b5	1,69	Non significatif
b6	-0,06	Non significative
b7	-4,06	Significatif

Le test de significativité de chaque coefficient du modèle a été effectué en considérant qu'un coefficient est statistiquement significatif si sa valeur absolue est supérieure à deux fois l'erreur expérimentale (Equation 14) [128]. L'erreur expérimentale (e) a été calculée en choisissant l'essai 6, étant donné qu'on a deux catégories de facteurs (qualitatifs et quantitatifs), sa valeur vaut 0,89.

Les principaux effets sur la réponse ou l'acidité de surface sont présentés à la Figure 21. Cette Figure montre la contribution des différents facteurs sur la réponse enregistrée.

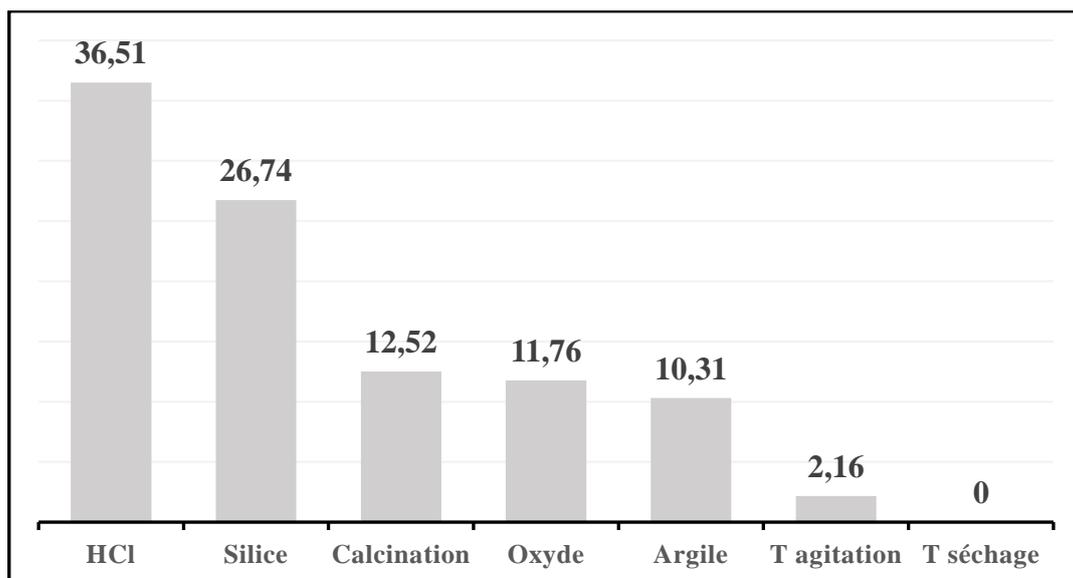


Figure 21 : Contribution des différents facteurs

La Figure 21 montre les apports des différents facteurs sur l'acidité à la surface des catalyseurs élaborés. Ces apports de la concentration d'acide, de la silice, de la température de calcination, de l'oxyde, de l'argile et du temps d'agitation sur l'acidité sont respectivement de 36,51 ; 26,74 ; 12,52 ; 11,76 ; 10,31 et 2,16 %.

Ainsi, en analysant les signes des différents coefficients présentés dans le Tableau IX, il est à remarquer que l'acidité diminue lorsqu'on utilise l'argile rendue homoionique sodique (A2) au lieu de l'échantillon A1. Elle diminue également avec l'oxyde de lanthane, la concentration de 20% HCl, le temps de séchage de 24 heures et la température de calcination de 800 °C. Par contre l'acidité augmente si le gel de silice est utilisé au lieu du florasil et lorsque le temps d'agitation est de 10 heures au lieu de 6 heures.

Les valeurs d'acidité de surface du tableau VIII sont bien meilleures que celles des catalyseurs zéolitiques du FCC (30 à 50 méq/g) utilisés par Ibarra *et al.* [161]. Ces valeurs enregistrées ont été comparées également à celle d'un catalyseur industriel qu'utilise la SORAZ. Les catalyseurs 1, 5 et 8 sont meilleurs en termes d'acidité que ce catalyseur industriel (40 méq/g).

De ce fait, pour avoir un catalyseur plus actif, il serait favorable d'utiliser l'échantillon A1 comme support et l'oxyde de chrome pour la neutralisation de l'effet des contaminants. Une concentration de 10% HCl est suffisante avec un temps de séchage de 12 heures et une température de calcination de 650 °C.

Pour la suite de l'étude, trois catalyseurs acides ont été sélectionnés (Cat1, Cat2 et Cat5) pour l'opération du craquage catalytique en lit fluidisé. Ces catalyseurs ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes méthodes avant leur utilisation.

VIII.2. Caractéristiques des catalyseurs Cat1, Cat2 et Cat5

VIII.2.1. Diffraction des rayons X

Les catalyseurs élaborés ont été analysés par la méthode de DRX. Les résultats obtenus sur trois catalyseurs acides (Cat1, Cat2 et Cat5) sont donnés dans les Figures 22, 23 et 24.

Les diffractogrammes obtenus mettent en évidence des matériaux multiphasiques sur l'ensemble des échantillons étudiés. Le dépouillement des spectres des trois catalyseurs montre que les phases minérales sont mal cristallisées. Tout de même, le Cat5 présente un spectre plus cristallisé que les deux autres catalyseurs (Cat1 et Cat2). L'attribution des pics a été réalisée par comparaison des raies obtenues avec celles de la littérature [72], [88], [122], [124], [125], [162]–[165].

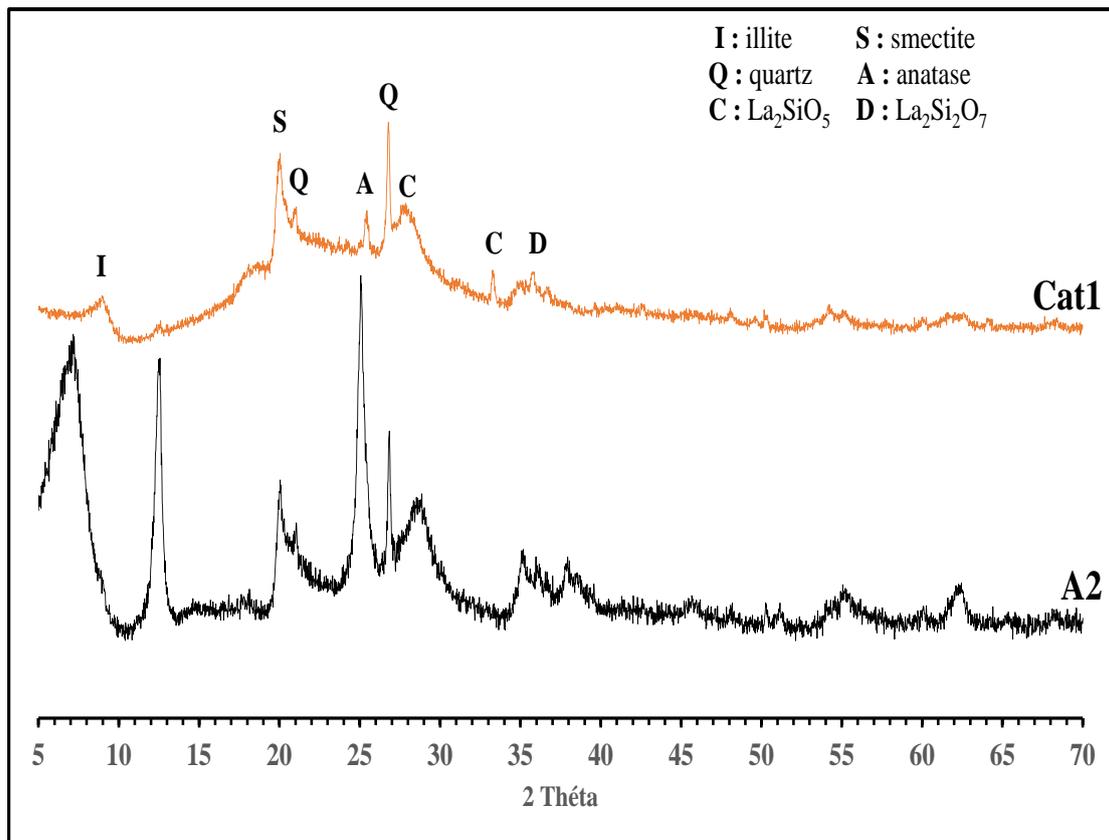


Figure 22: Diffractogramme DRX du Cat1

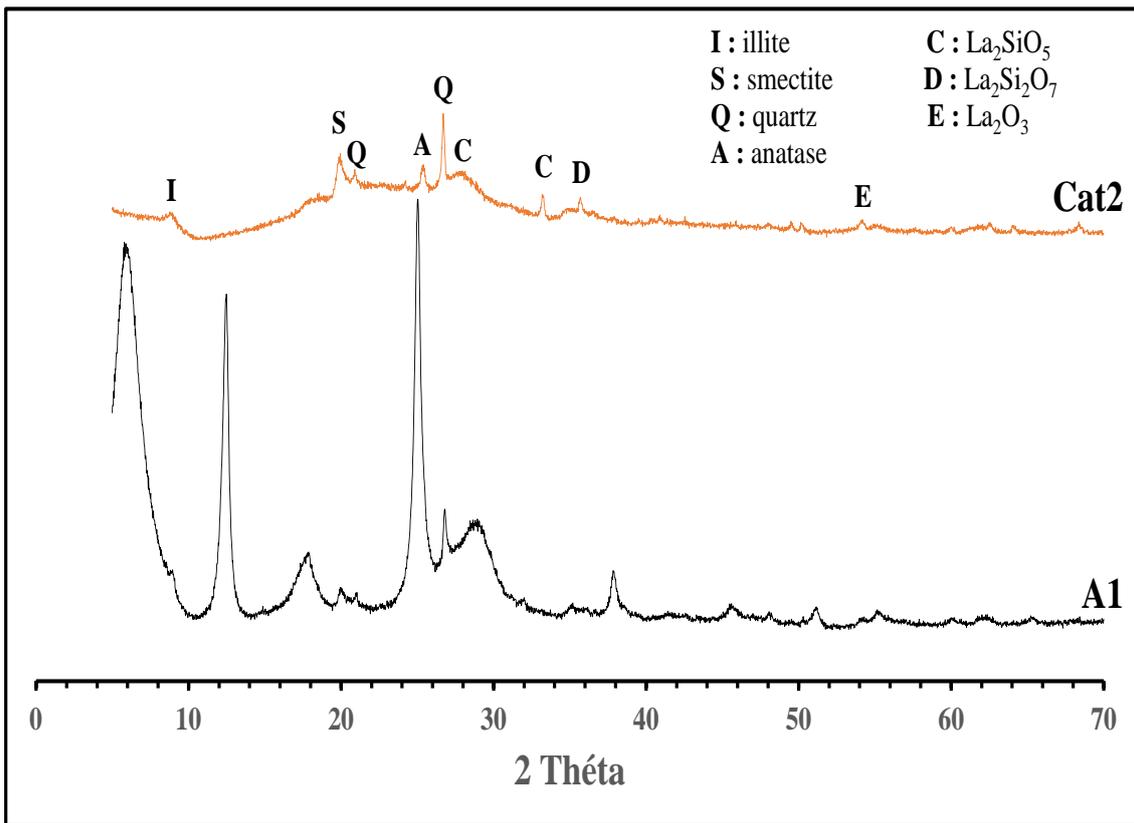


Figure 23: Diffractogramme DRX du Cat2

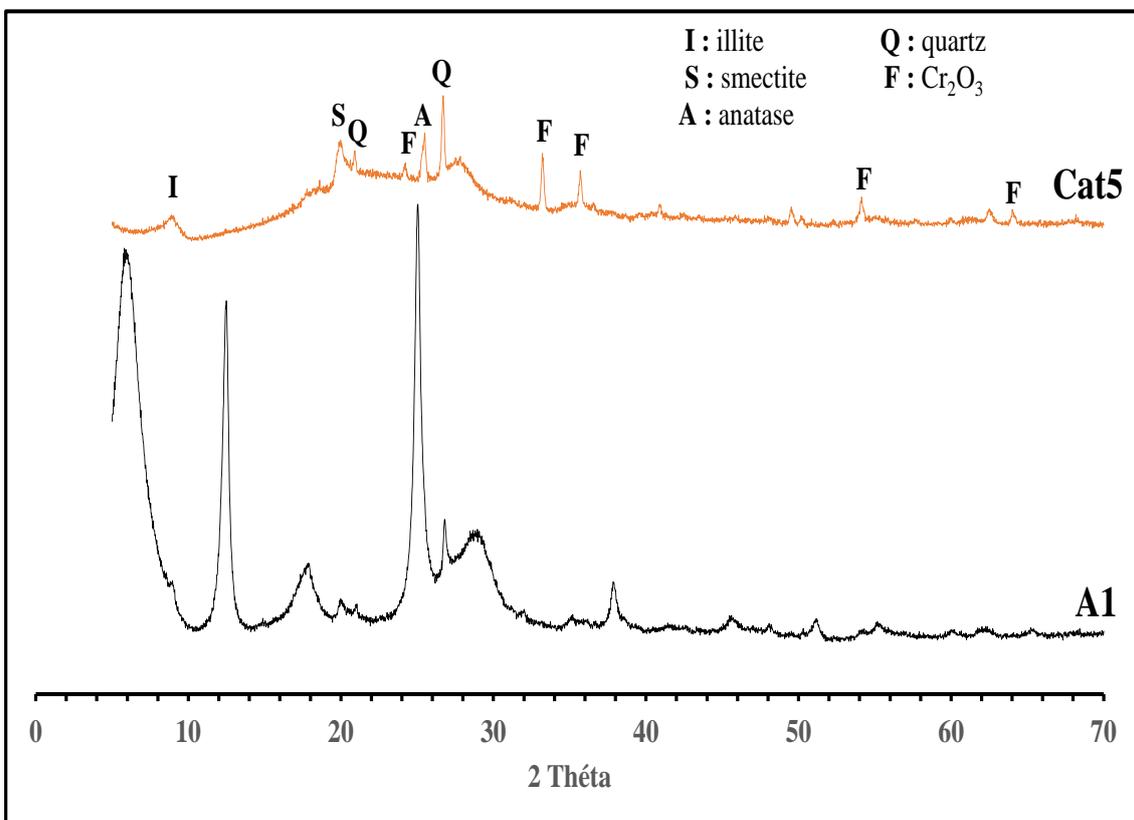


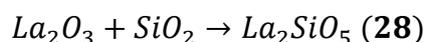
Figure 24: Diffractogramme DRX du Cat5

Les spectres DRX des trois catalyseurs sélectionnés montrent la disparition de tous les pics caractéristiques de la kaolinite et confirment leur transformation en métakaolinite [166], [167]. Comme il a été mentionné précédemment, à partir de 500 °C, la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) perd la fonction hydroxyle OH selon l'Equation (25) et se transforme en métakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [150].

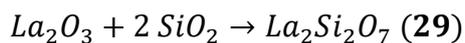
Cette transformation de la kaolinite en métakaolinite s'explique par le fait que les catalyseurs ont subi une calcination avant leur analyse au DRX. Selon les résultats du plan d'expérimentation (sous-section VII.2), le Cat1 et le Cat2 ont été calcinés à 650 °C et le Cat5 a été calciné à 800 °C. Il a été dit ci-haut que le minéral de la kaolinite est un bon réfractaire et fond entre 1750 et 1800 °C [150]. Cela constituera un avantage pour les catalyseurs élaborés lors de l'opération de craquage catalytique. Selon Murat [168], la phase de la métakaolinite est la plus réactive dans la série de transformations thermiques de la kaolinite.

Par ailleurs, la présence des pics observés à $8,98^\circ$; $8,78^\circ$ et $8,9^\circ$ (2θ) respectivement sur le Cat1, Cat2 et Cat5, caractérise selon Pialy [88], la présence d'argiles micacées (illite) dans les échantillons. En effet, nous avons vu que le minéral interstratifié de l'argile support (A1) contenait la phase de l'illite ($\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3(\text{O.OH})_{10})$) (sous-section VII.1.1.). Seulement, le pic de l'illite apparaît un peu plus intense sur les catalyseurs élaborés (Cat1, Cat2 et Cat5) [169]. Les pics de diffraction observés autour de $19,9^\circ$ et $20,9^\circ$ (2θ), pourraient correspondre respectivement aux phases de la smectite [138], [143], [144] et du quartz [72], [138]. La raie de faible intensité qui apparaît autour de $25,4^\circ$ (2θ) pourrait correspondre à la présence d'anatase (TiO_2) sur les spectres des trois catalyseurs [88]. Le principal pic qui suggère la présence du quartz (JCPDS fichier : 99-101-2545) est observé sur les spectres des catalyseurs. Il s'agit du pic intense situé à $26,7^\circ$ (2θ) sur l'ensemble des échantillons des catalyseurs étudiés. D'autre part, la présence d'une phase secondaire de La_2SiO_5 est identifiée (Figure 22 et 23) à $27,84^\circ$ (2θ) [170] et $34,9^\circ$ (2θ) sur les spectres du Cat1 et du Cat2 [162]. Outre la présence de la phase secondaire La_2SiO_5 , le pic de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ apparaît également sur les mêmes spectres (Figure 22 et 23) autour de $35,8^\circ$ (2θ).

En effet, d'après Sun [162], la dissolution complète d'un grain de silice dans les grains d'oxyde de lanthane conduit à la réaction suivante (Equation 28) :



Ensuite, si la dissolution continue, la phase secondaire excédentaire en silicium se forme [162] selon la réaction suivante (Equation 29) :



Néanmoins, il existe quelques grains d'oxyde de lanthane (La_2O_3) qui n'ont pas été transformés. L'observation du pic de faible intensité à 54° (2θ) caractéristique de La_2O_3 [171] sur la Figure 23, a permis de confirmer la présence de ses grains d'oxyde de lanthane. Cette présence des grains de La_2O_3 dans le Cat2, serait due au temps d'agitation (6 heures) moins important par rapport à celui du Cat1 (10 heures).

La Figure 24 présente le spectre de la diffraction des rayons X du Cat5. Ce catalyseur contient, dans sa formulation, l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) à la place d'oxyde de lanthane (La_2O_3). Les phases caractéristiques d'oxyde ont été identifiées. D'après Rachedi et *al.* [165] et Karimi [163], l'oxyde identifié sur le diffractogramme DRX de la Figure 24, correspond exclusivement à l'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Il s'agit des pics à $24,2^\circ$; $33,2^\circ$; $35,6^\circ$ (2θ) [165] ; $54,14^\circ$; et $64,04^\circ$ (2θ) [163].

Cette analyse à la diffraction des rayons X a montré la présence de métakaolinite, d'oxydes de lanthane (La_2SiO_5 , La_2O_3 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) et d'oxyde de chrome (Cr_2O_3). En outre, des raies caractérisant la présence du quartz (SiO_2) ont été également identifiées. Ces résultats obtenus sont parfaitement cohérents et confirment la présence des éléments incorporés lors de l'élaboration de nos catalyseurs.

VIII.2.2. Infrarouge (IR)

La spectroscopie Infrarouge vient en complément à la DRX. Elle a permis de faire une analyse des groupements structuraux par l'attribution des liaisons chimiques formées selon des bandes d'absorption. La variation de ces bandes a permis de renseigner sur le départ ou la formation des espèces chimiques au cours du processus d'élaboration des catalyseurs. La Figure 25 présente la superposition des spectres infrarouges enregistrés dans l'intervalle de nombres d'onde [$400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$] des trois meilleurs catalyseurs synthétisés (Cat1, Cat2 et Cat5).

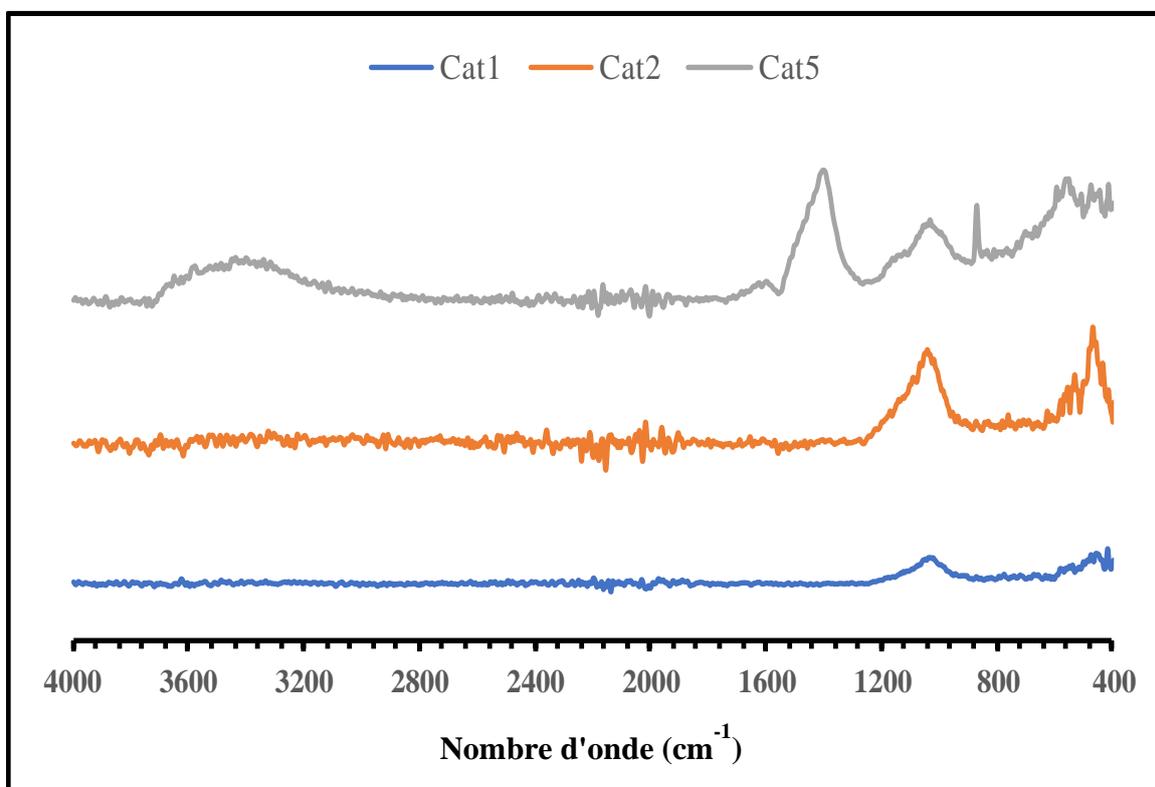


Figure 25: Spectre infrarouge des trois catalyseurs superposés

L'observation de la Figure 25 permet de dire que les spectres du Cat1 et du Cat2 ont une allure quasi identique. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ces deux catalyseurs ont reçu un ajout d'oxyde de lanthane (La_2O_3) dans leur formulation. Le Cat5 a approximativement la même allure que le Cat1 et le Cat2 dans la région de $[400 - 1250 \text{ cm}^{-1}]$. Ces différences pourraient se justifier par le fait que le Cat5 contient un mélange d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) dans sa formulation au lieu d'oxyde de lanthane. D'après Makhoul [172], ces différences confirment des changements structuraux qui ont eu lieu au sein des catalyseurs élaborés en conditions in situ.

Par ailleurs, Lukyanov et al. [173], Góra-Marek et al. [174] et Eniya et al. [175] révèlent que les bandes d'absorption aux nombres d'onde entre 3745 et 3580 cm^{-1} observées sur ces spectres correspondent aux liaisons Si-OH, O-H et Si-OH-Al. D'après les résultats de la Figure 25, ces bandes sont plus intenses dans le Cat5 et diminuent considérablement d'intensité dans les Cat1 et Cat2. Ces liaisons sont caractéristiques des groupements silanols, hydroxyles (OH) de l'eau

absorbée par les molécules et des alumino-silicates dans les catalyseurs élaborés. Cette observation est en conformité avec certaines données de la littérature [173]–[177]. Les groupements hydroxyles pontés (Si-OH-Al) traduisent également la présence de l'acidité de Brönsted [27], [178].

Afin de mieux comprendre le départ ou la formation des espèces chimiques, les Figures 26, 27 et 28 regroupent les spectres IR de l'argile support et des différents catalyseurs après calcination.

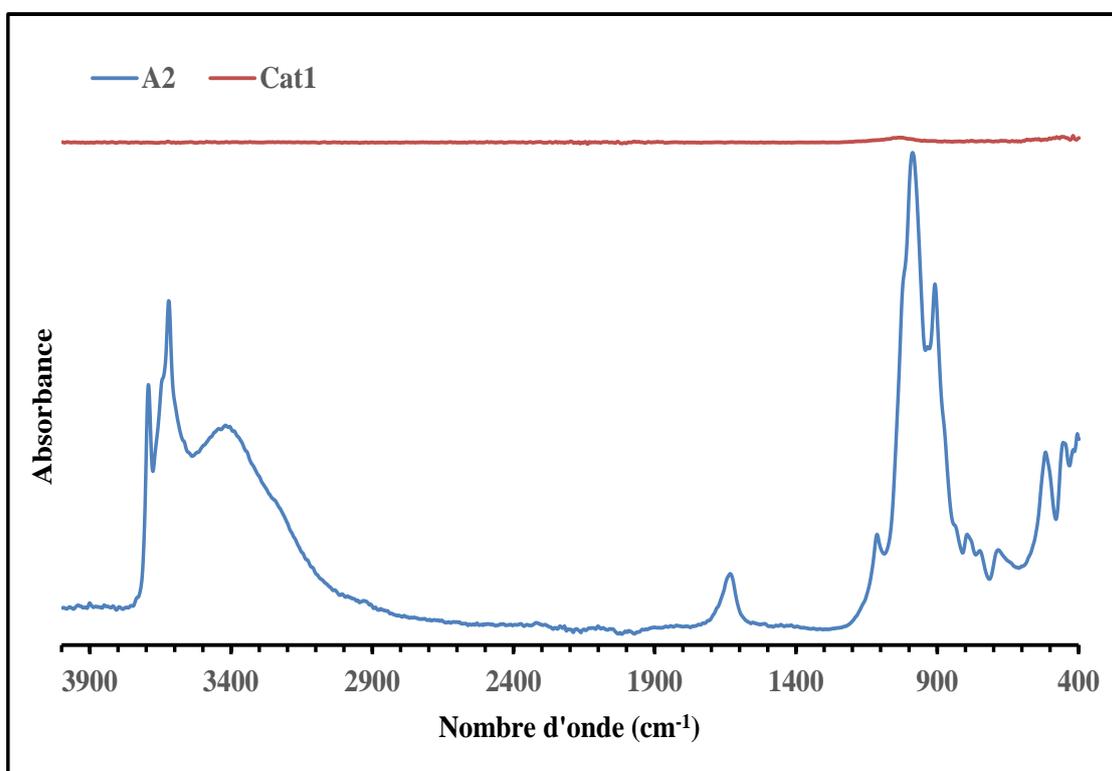


Figure 26: Spectre IR de A2 et Cat1

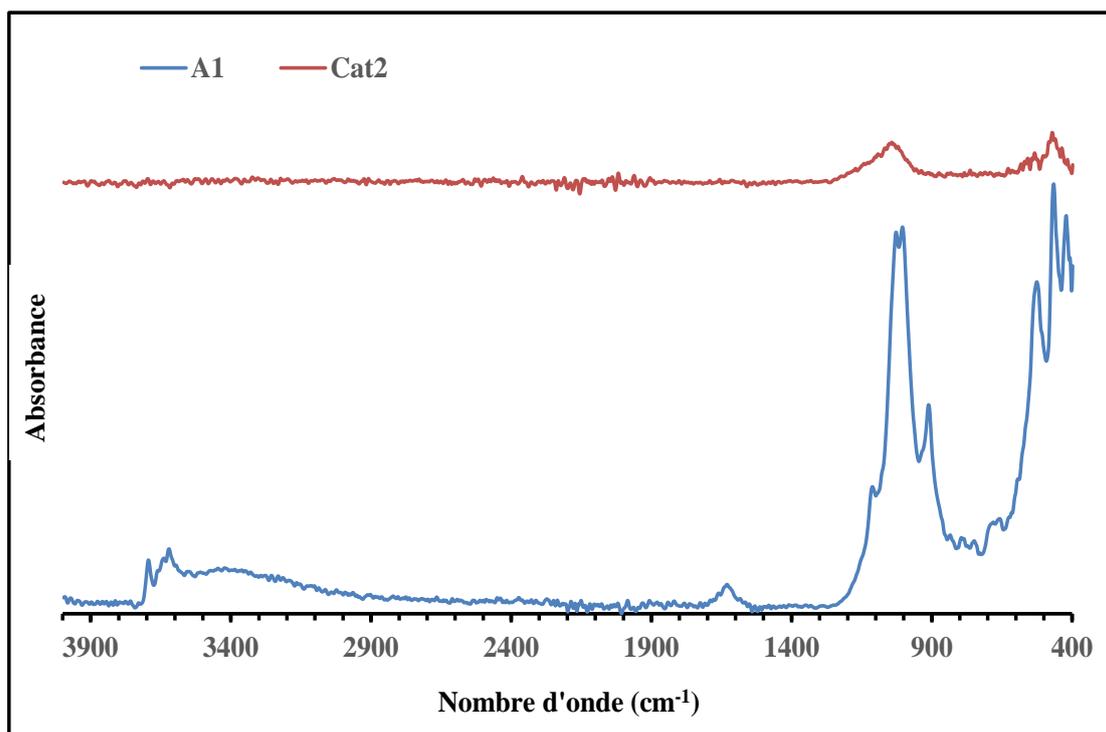


Figure 27: Spectre IR de A1 et Cat2

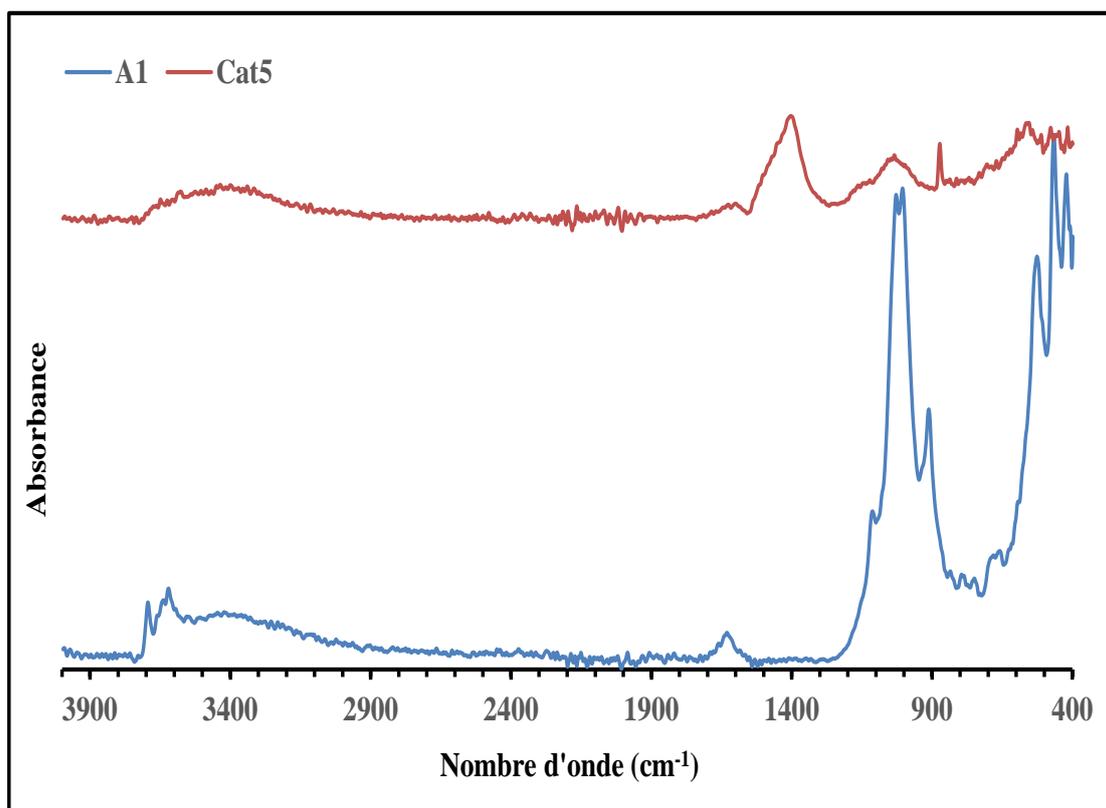


Figure 28: Spectre IR de A1 et Cat5

La superposition des spectres IR des catalyseurs (Cat1, Cat2 et Cat5) sur leurs argiles support montre l'effet d'un changement très net. Ce changement observé est lié d'une part aux

nouveaux éléments qui ont été ajoutés dans l'élaboration et d'autre part, à la calcination qu'ont subi les différents catalyseurs. La bande localisée vers 3696 cm^{-1} et la bande située vers 3620 cm^{-1} ont disparu sous l'effet de la calcination sur l'ensemble des catalyseurs. La disparition de la bande à 1637 cm^{-1} indique la perte de OH de l'eau libre. Cela pourrait se justifier par la déshydroxylation des échantillons lors de l'opération de calcination. Les bandes observées sur A1 et A2 (Figures 17 et 18) au voisinage de 1012 cm^{-1} et 1112 cm^{-1} , caractéristiques de la kaolinite, ont également disparu de toute évidence sur les spectres des catalyseurs.

Pour permettre l'obtention des informations détaillées sur les modes vibratoires de molécules des catalyseurs élaborés, il convient d'étudier leurs spectres individuellement.

Les spectres infrarouges du catalyseur Cat1 sont illustrés aux Figures 29 et 30 dans la région de 2500 à 400 cm^{-1} .

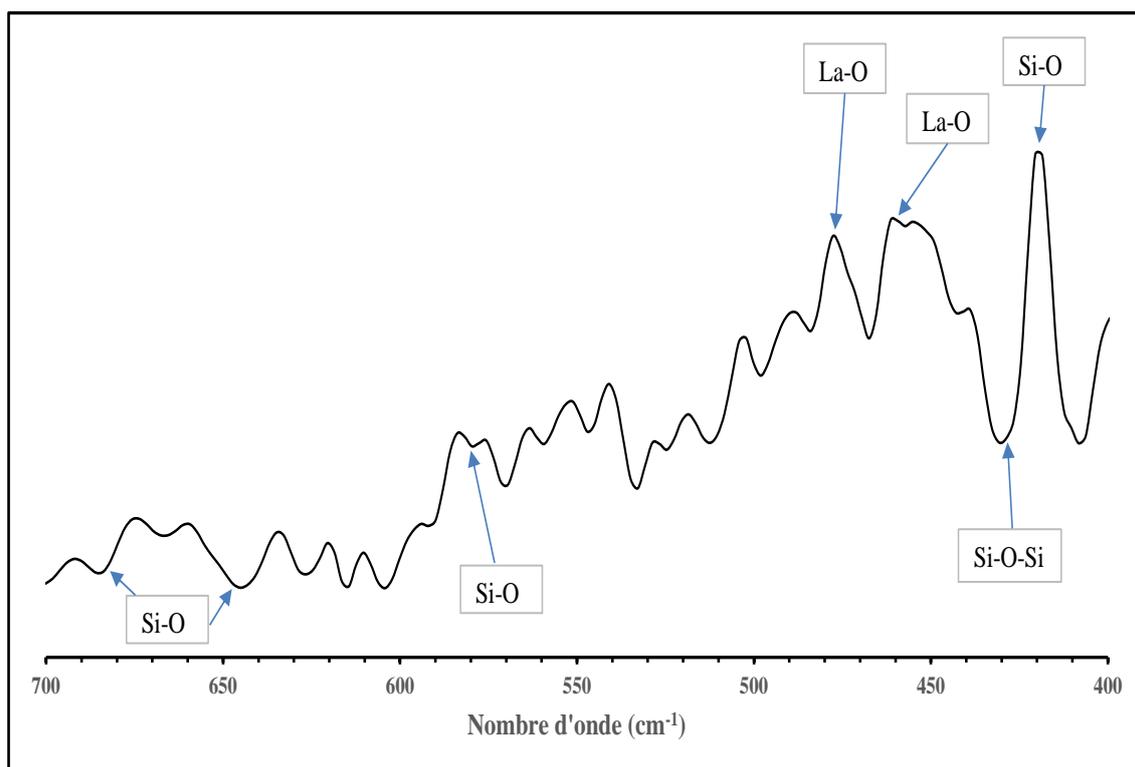


Figure 29 : Spectre infrarouge du Cat1 de 700 à 400 cm^{-1}

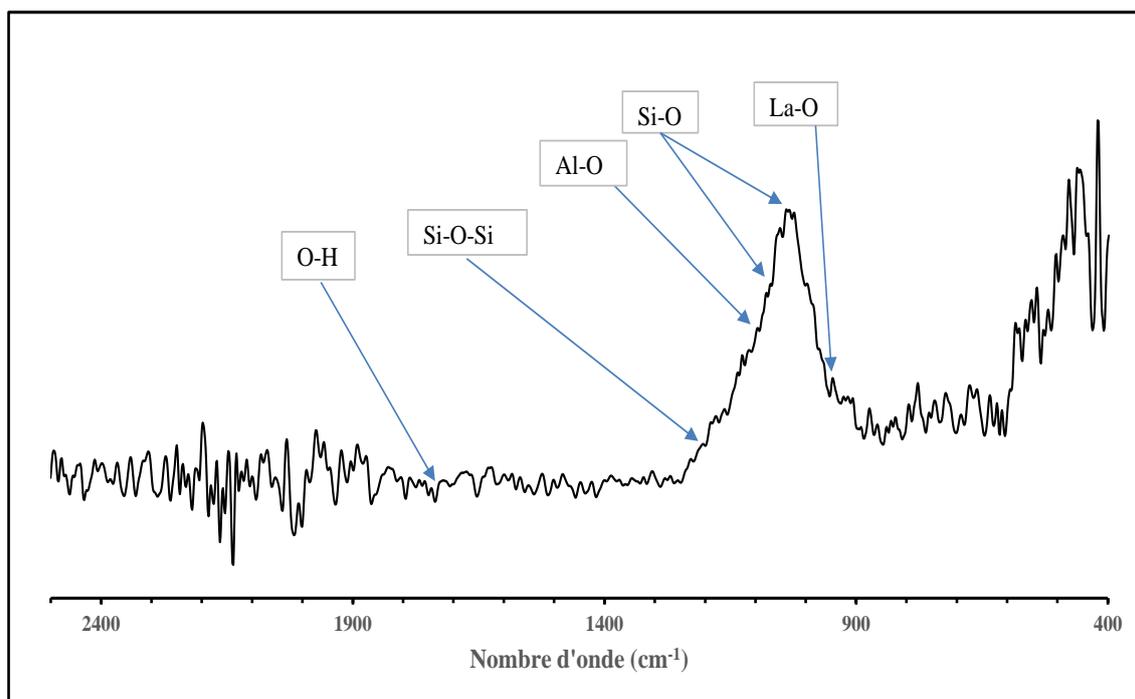


Figure 30: Spectre infrarouge du Cat1 de 2500 à 400 cm^{-1}

La Figure 29 montre le spectre infrarouge du Cat1 dans la bande d'absorption de **700 à 400 cm^{-1}** . Selon Bouna [143], les bandes observées à 419 cm^{-1} et 428 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation de Si-O et Si-O-Si. La bande autour de 457 cm^{-1} , peut être attribuée au mode de déformation des liaisons La-O. La bande à 476 cm^{-1} pourrait être également caractéristique des liaisons La-O de l'oxyde de lanthane (La_2O_3). L'oxyde de lanthane est très intéressant en tant que matériau catalytique [179]. Chachi et *al.* [180], ont observé d'autres bandes moins intenses caractéristiques des minéraux argileux trioctaédriques correspondant aux vibrations des liaisons Si-O. Ces bandes sont situées à 579,74 cm^{-1} , 646 cm^{-1} et 681 cm^{-1} .

Dans la région [**2500 à 400 cm^{-1}**] (Figure 30), la bande à 663,44 cm^{-1} peut être attribuée au mode de vibration de déformation des hydroxyles dans les minéraux argileux trioctaédriques en général [143]. D'après Callière et *al.* [181], la bande observée à 912 cm^{-1} est caractéristique de la smectite. Cette bande de vibration d'élongation et de déformation (912 cm^{-1}) correspond également aux hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de la couche octaédrique du phyllosilicate [116]. Selon Ouzaouit [164], la bande autour de 941 cm^{-1} est typique de la liaison interatomique La-O. L'observation des bandes de vibrations d'élongations des liaisons Si-O localisées à environ 1034 et vers 1070 cm^{-1} , sont caractéristiques de la silice amorphe de la métakaolinite [166], [182]. La bande à 1092,12 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de

Al-O dans le Cat1 [182]. D'autres pics de faible intensité ont été observés par d'autres auteurs [183]–[185] à 1200 cm^{-1} et 1734 cm^{-1} . Ces auteurs attribuent ces pics respectivement à la liaison Si-O-Si et au groupement O-H de l'eau absorbée. Également, ces mêmes bandes, sont caractéristiques des minéraux argileux.

Les Figures 31 et 32 présentent les spectres IR du Cat2 dans l'intervalle $[2500\text{ à }400\text{ cm}^{-1}]$.

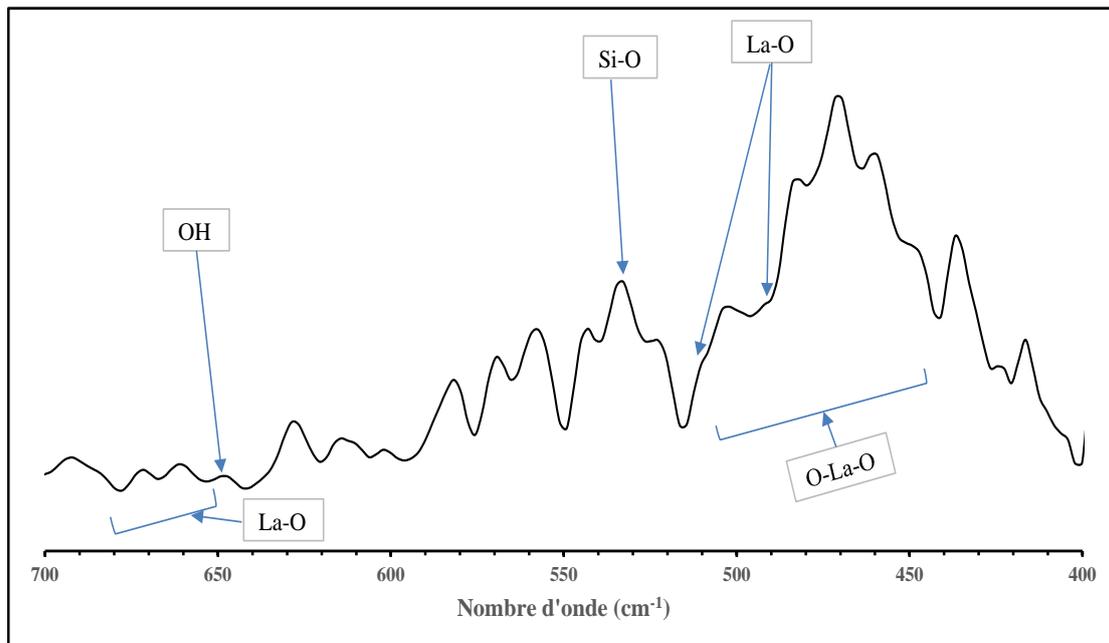


Figure 31: Spectre infrarouge du Cat2 de 700 à 400 cm^{-1}

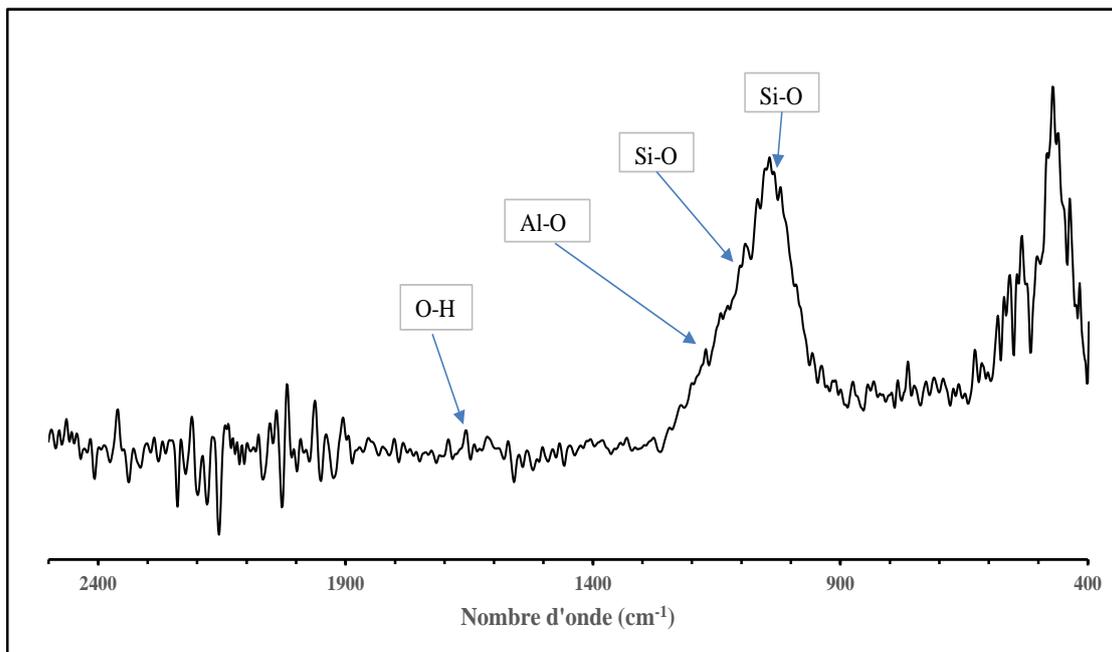


Figure 32: Spectre infrarouge du Cat2 de 2500 à 400 cm^{-1}

Dans l'intervalle [700 – 400 cm^{-1}] (Figure 31), Nieminen [186], a attribué les bandes d'absorption situées entre 450 et 500 cm^{-1} aux modes de vibrations des liaisons O-La-O et La-O d'oxyde de lanthane. D'après ce même auteur, l'observation des bandes entre 650 et 680 cm^{-1} est caractéristique également des liaisons La-O [186]. Ce qui montre la présence de la phase La_2O_3 dans l'échantillon. La bande à 650 cm^{-1} pourrait être caractéristique de vibration de la liaison OH [164].

L'analyse du spectre IR du Cat2 dans la région de [2500 à 400 cm^{-1}] (Figure 32) a permis d'identifier les modes de vibrations de déformation correspondant probablement aux groupements hydroxyles structuraux. Ces groupements sont situés aux bandes d'absorption entre 950 et 800 cm^{-1} . D'après Bouna [143], les groupements d'hydroxyles structuraux dont il est question, correspondent aux liaisons Al-OH et/ou Fe-OH et/ou Mg-OH. Les bandes d'absorption observées aux nombres d'onde 1034,97, 1100 cm^{-1} et 1159 cm^{-1} sont caractéristiques des modes antisymétriques d'élongation des liaisons Si-O et Al-O dans les aluminosilicates [72], [187].

Les Figures 33 et 34 présentent les spectres IR du Cat5 dans la région de 2500 à 400 cm^{-1} .

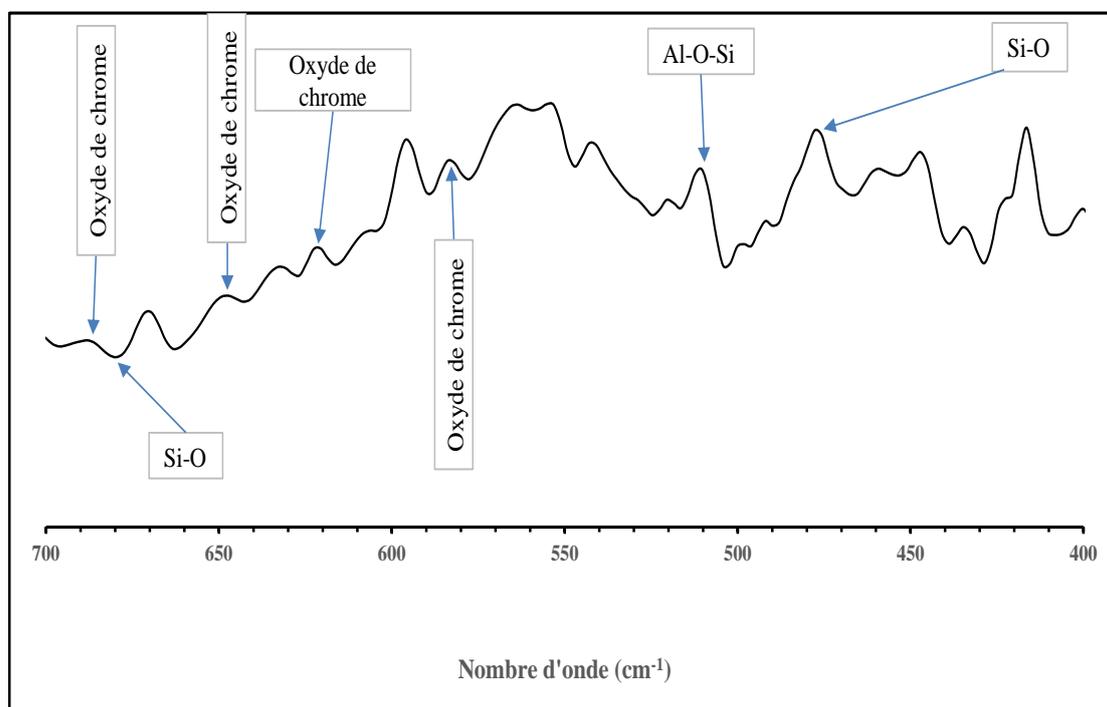


Figure 33: Spectre infrarouge du Cat5 de 700 à 400 cm^{-1}

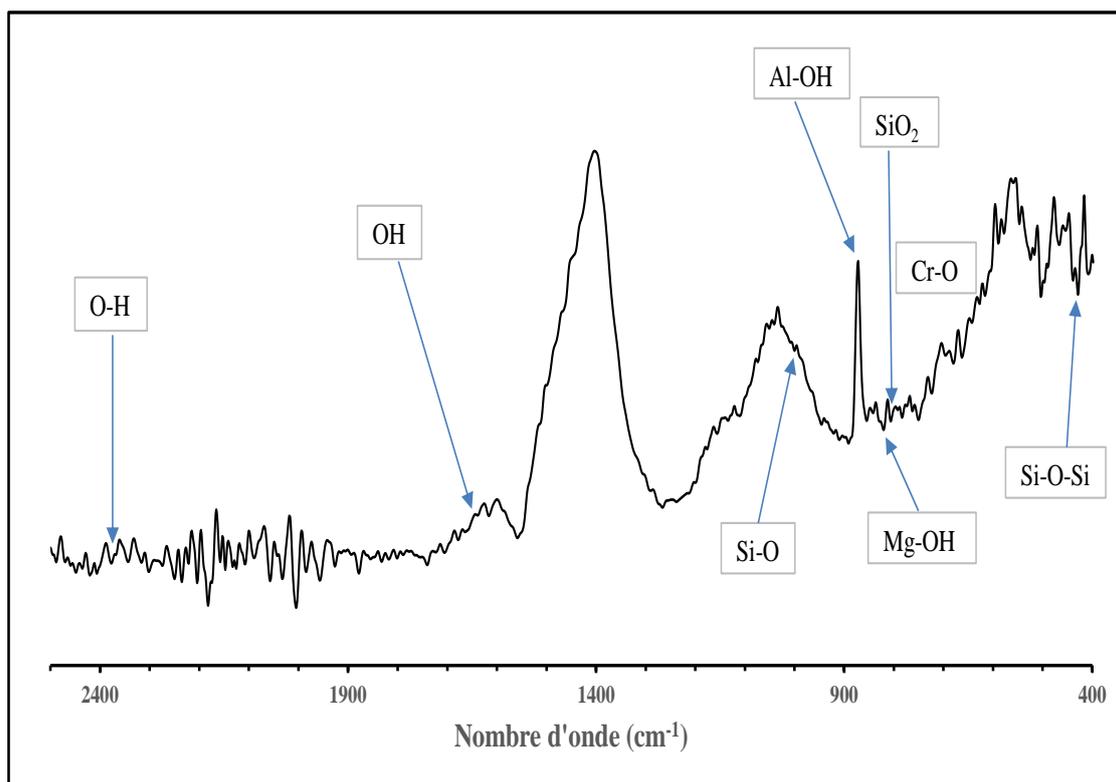


Figure 34: Spectre infrarouge du Cat5 de 2500 à 400 cm^{-1}

Dans l'intervalle [700 – 400 cm^{-1}] (Figure 33), les bandes observées à 474 et 679,77 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations de déformation de Si-O. La bande autour de 510 cm^{-1} a été également observée et attribuée probablement aux vibrations des liaisons Al-O-Si. D'après Karimi [163], les bandes observées autour de 581,79 ; 620,57 ; 647,11 et 685,89 cm^{-1} sont des bandes d'absorption caractéristiques du Cr_2O_3 dans le Cat5 [163].

Sur la Figure 34 du spectre IR du Cat5, on observe globalement les bandes caractéristiques qui pourraient correspondre aux phyllosilicates (Si-O, Al-OH, Si-O-Si et Mg-OH). La bande à 428 cm^{-1} , attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si, est également observée par Bouna [143] dans le cadre d'une étude des minéraux argileux d'origine Marocaine. Selon Xiang *et al.* [188] et Chertihin *et al.* [189], le mode de fréquence situé à 700,8 cm^{-1} est dû probablement à la vibration de l'amas d'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Les bandes entre 782,5 – 807 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongations caractéristiques de Si-O [190]. La bande autour de 1640 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de valence du groupement OH de l'eau adsorbée.

Ces résultats d'analyse infrarouge (IR) confirment ceux obtenus par la diffraction des rayons X (DRX).

VIII.2.3. Analyse chimique par ICP-AES des catalyseurs

La composition chimique des éléments majeurs constitutifs des meilleurs catalyseurs et la perte au feu ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage induit (ICP-AES). Cette technique constitue un des outils privilégiés pour le dosage d'éléments en solution. Les résultats sont donnés au Tableau X.

Tableau X: Composition chimique et perte au feu des catalyseurs

Composition chimique (%)	Cat1	Cat2	Cat5
SiO ₂	59,1	62,4	61,9
Al ₂ O ₃	19,1	19	19,4
Fe ₂ O ₃	3,31	2,92	4,52
MgO	1,44	1,59	1,76
TiO ₂	1,18	1,12	1,13
CaO	0,5	0,91	2,05
Na ₂ O	1,21	0,26	0,37
K ₂ O	0,63	0,72	0,77
P ₂ O ₅	0,25	0,21	0,24
MnO	0,0063	0,0061	0,0073
La	2,5	1,61	0,0067
Cr	0,0102	0,0096	0,0104
Ni	Trace	Trace	Trace
V	Trace	Trace	Trace
Perte au feu (%)	7,5	8,7	5,3

Les résultats d'analyse chimique obtenus sur les échantillons des catalyseurs (Cat1, Cat2 et Cat5) sont en parfait accord avec ceux de la DRX et de l'infrarouge. Ces résultats montrent une augmentation très nette des teneurs en SiO₂ et une diminution des teneurs en Al₂O₃ sur l'ensemble des échantillons. La teneur en SiO₂ est passée de 47,7 % dans l'argile support (A2) qui a servi à l'élaboration des catalyseurs à 59,10% dans le Cat1. Elle est passée de 49 % (A1)

à 62,40% et 61,9% respectivement dans le Cat2 et le Cat5. Cette augmentation est due à l'addition des silices (gel de silice et florisol) lors de l'élaboration des catalyseurs. D'après Otmani [37], les silices confèrent une bonne résistance mécanique [37] aux catalyseurs et permettent d'accroître leur caractère acide [23] pour l'opération du craquage catalytique. Par ailleurs, toutes les teneurs en SiO₂ des catalyseurs sont supérieures à celle du catalyseur commercial du FCC (54,1%) utilisé par Hussain *et al.* [11] dans le cadre du craquage catalytique d'un gazole sous vide. De plus, ces résultats révèlent que le Cat1 et le Cat2 contiennent des teneurs en élément lanthane (La), respectivement 2,5 et 1,66%. La présence de lanthane (La) s'explique par le fait que l'oxyde de lanthane a été ajouté lors de l'élaboration de ces catalyseurs. La proportion 2,5% en terres rares (oxyde de lanthane) est similaire à celle du catalyseur commercial (2,03%) utilisé par Hussain *et al.* [11]. Enfin, les teneurs en métaux (Ni et V) sont négligeables dans les trois catalyseurs. Ces métaux sont considérés comme des impuretés affectant négativement l'opération du craquage catalytique. Certains auteurs ont trouvé des résultats à peu près similaires [11], [39], [191].

VIII.2.4. Analyse des propriétés texturales

La méthode BET donne des informations sur la texture d'un solide à savoir le volume poreux, la taille des pores, la surface spécifique et la forme des pores (c'est-à-dire la surface microporeuse). La connaissance de ces caractéristiques est très importante en catalyse hétérogène car l'activité du catalyseur est fonction de la surface disponible. L'accessibilité de la surface aux réactifs, la sélectivité de la réaction, la stabilité du catalyseur ainsi que les phénomènes de transfert de chaleur et de masse au cours de la réaction catalytique, dépendent de la forme et de la dimension des pores. Ainsi, des travaux permettant une compréhension et une bonne interprétation des résultats expérimentaux ont été publiés [72], [130], [192]–[195].

VIII.2.4.1. Surface spécifique des catalyseurs

Les surfaces spécifiques des meilleurs catalyseurs élaborés ont été évaluées par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T). Les résultats sont présentés dans le Tableau XI.

Tableau XI: Surfaces spécifiques des catalyseurs

Catalyseurs	Surface spécifique par méthode BET
	$S_{\text{BET}} \pm 0,04 \text{ (m}^2/\text{g)}$
Cat1	456,14
Cat2	900,36
Cat5	475,12

Les résultats obtenus montrent que les surfaces ont considérablement augmenté par rapport aux surfaces spécifiques des supports de départ (A1 et A2). En effet, les argiles supports qui ont servi à l'élaboration des catalyseurs avaient respectivement les surfaces spécifiques de 15,26 et 19,15 m²/g. Après l'addition des oxydes et des silices aux supports argileux, l'activation acide et la calcination, les surfaces spécifiques des catalyseurs ont fortement augmentées. Elles passent de 19,15 m²/g (pour A2) à 456,14 m²/g (pour le Cat1) et de 15,26 m²/g (pour A1) à 475,12 et 900,36 m²/g respectivement pour le Cat2 et le Cat5. Cette augmentation considérable est aussi observée en littérature [196]–[199]. Cela traduit un développement important de la microporosité.

La valeur de la surface spécifique du Cat2 (900,36 m²/g) est supérieure à celle des deux autres catalyseurs (Cat1 et Cat5). Cette valeur élevée correspond au catalyseur pour lequel les particules sont plus accessibles à la molécule de diazote (N₂). Ces résultats de la surface spécifique sont meilleurs que ceux trouvés par Li-Jun et *al.* (347 m²/g) [196] et S. Al-Khattaf (177 m²/g) [86] qui ont travaillé respectivement sur la synthèse d'un catalyseur de craquage catalytique à lit fluide à base de kaolin pour maximiser le rendement de l'essence [196] et sur l'influence de l'aluminium sur la performance du catalyseur FCC dans l'hydrotraitement du VGO du craquage catalytique [86]. Par ailleurs, Zhang et *al.* [199] ont trouvé une surface spécifique de 629 m²/g dans le cadre de leurs travaux qui ont porté sur le développement d'un catalyseur FCC pour la production d'une essence à haut indice d'octane [199]. Cette valeur est inférieure à celle de notre catalyseur (Cat5). En outre, Ribeiro et *al.* [197] ont trouvé des surfaces spécifiques (266, 276 et 422 m²/g) pour des catalyseurs FCC commercial qui sont également inférieures à celles de nos catalyseurs élaborés [197]. Ces résultats montrent une fois de plus le succès des catalyseurs élaborés du point de vu de leurs surfaces spécifiques.

VIII.2.4.2. Détermination de la taille des pores par la méthode DA-plot et du volume et diamètre des pores par la méthode BJH (Barrer, Joyner et Halenda 1951)

- Taille des pores

La porosité des catalyseurs a été évaluée par la méthode DA plot lors de la désorption de l'azote.

La porosité est un paramètre qui est toujours fonction de la dimension des pores c'est-à-dire de leur taille et leur forme. Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), il y a trois types de taille de pores [200].

- Micropores : diamètre des pores inférieur à 2 nm (20Å).
- Mésopores : diamètre des pores entre 2 et 50 nm (20Å et 500Å).
- Macropores : diamètre des pores supérieurs à 50 nm (500Å).

Les distributions poreuses des meilleurs catalyseurs sont illustrées sur les Figures 35, 36 et 37. L'examen a porté sur l'influence de la composition des catalyseurs sur la taille et la forme des pores.

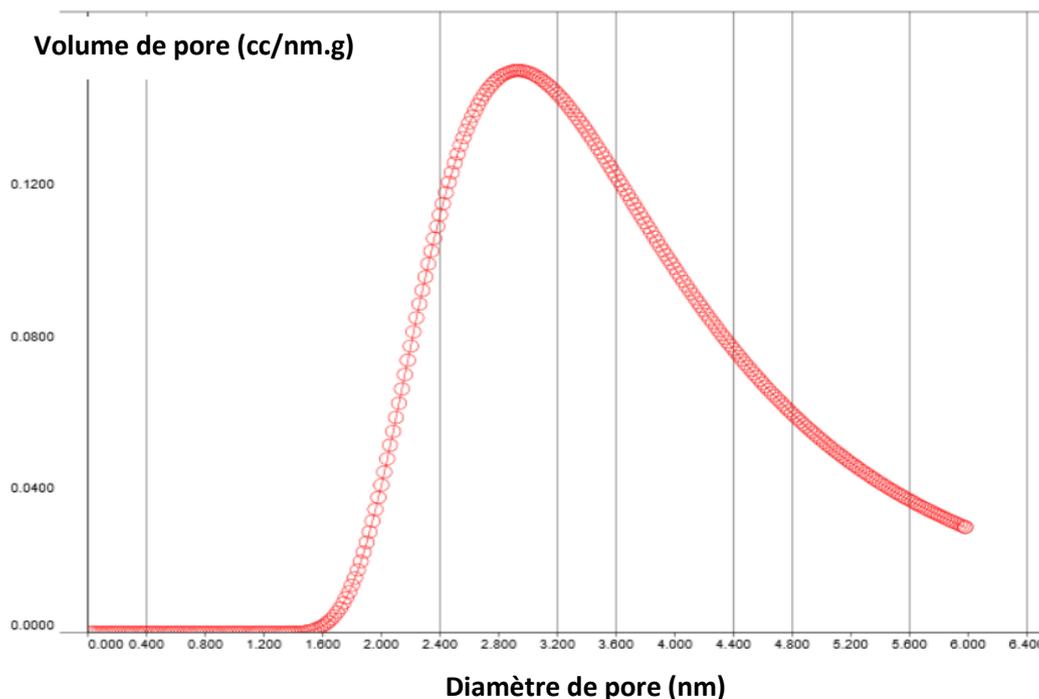


Figure 35: Distribution poreuse du Cat1

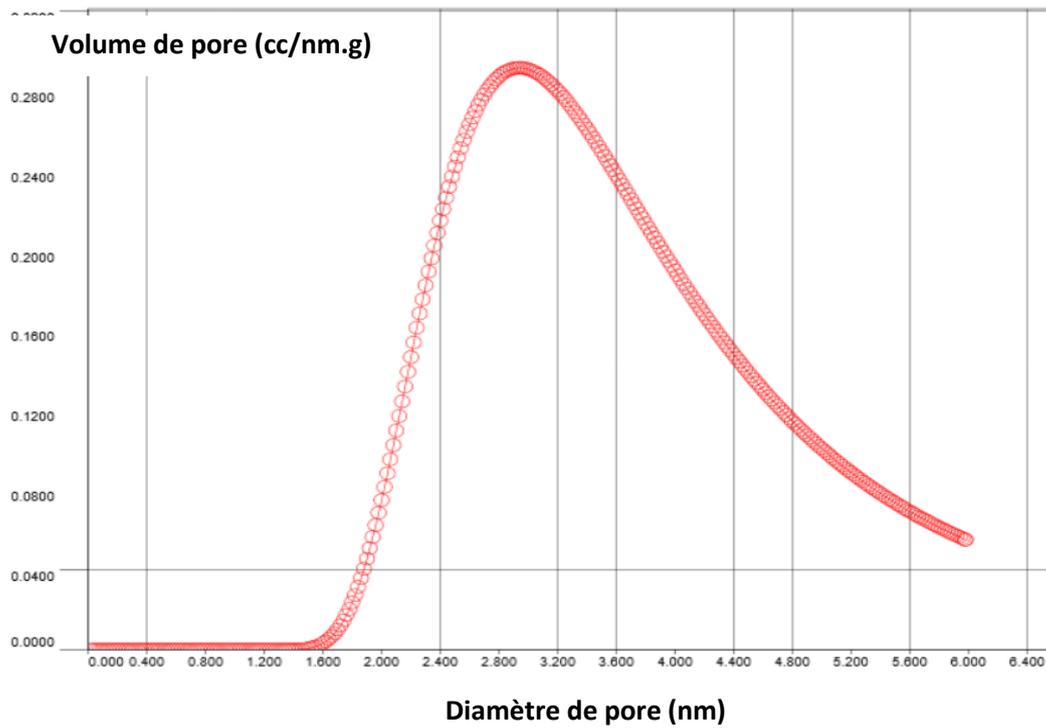


Figure 36: Distribution poreuse du Cat2

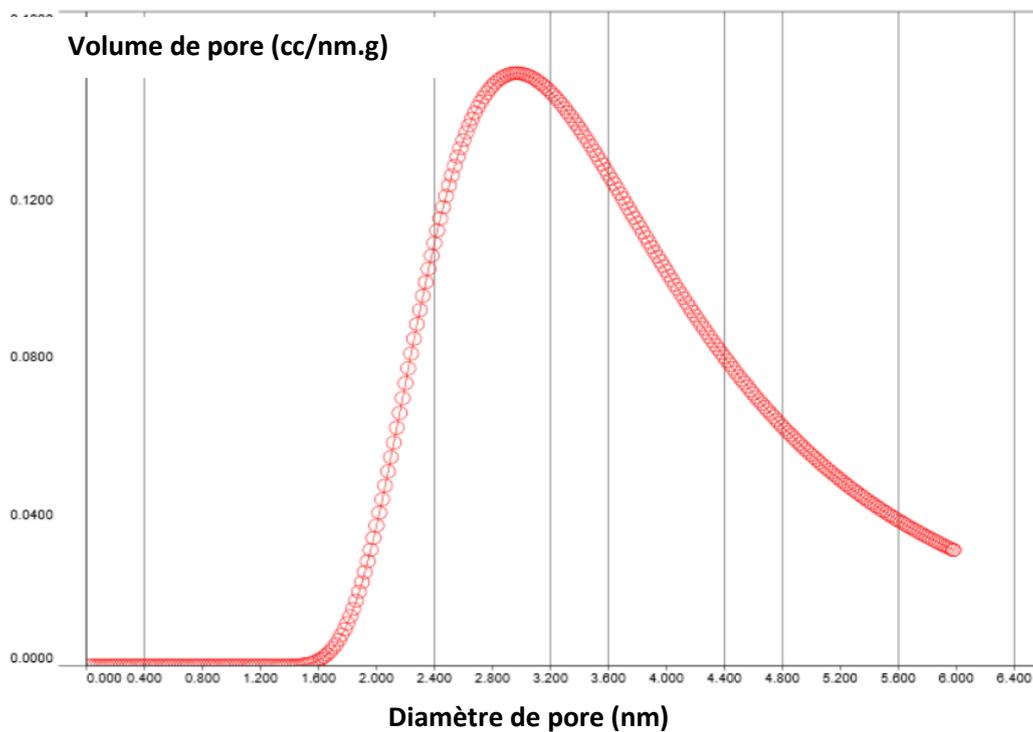


Figure 37: Distribution poreuse du Cat5

Les résultats montrent que le profil des courbes de la distribution de taille des pores obtenues, est similaire pour tous les catalyseurs. Ils présentent, dans l'ensemble, des tailles

approximativement uniformes. Cela indique des distributions presque homogènes. La taille des pores varie entre 1,8 à 6 nm. Pour des diamètres inférieurs à 1,8 on a une absence de pores. Alors, on peut déduire que d'après la classification IUPAC [200], les trois catalyseurs (Cat1, Cat2 et Cat5) sont constitués de micropores et de mésopores. Ce qui suggère une hétérogénéité en pores des catalyseurs élaborés.

Dans la région des mésopores, la distribution poreuse du Cat1 et du Cat2 est observée autour d'un diamètre de 2,94 nm. Celle du Cat5 est autour d'un diamètre de 2,96 nm. L'existence d'un mélange de microporosité et de mésoporosité dans les échantillons est en accord avec la littérature [72].

La présence des mésopores dans les grains du catalyseur devrait avant tout augmenter l'accessibilité des grosses molécules à l'ouverture externe des pores. Ces mésopores permettraient d'accroître la surface externe des catalyseurs, rendant ainsi un plus grand nombre d'ouvertures de pores accessibles au réactif. La structure poreuse des catalyseurs élaborés devrait améliorer fortement l'accessibilité des sites catalytiquement actifs à l'intérieur des canaux microporeux aux molécules réactives de plus grande taille. Ce qui va accélérer la diffusion des produits et réduire les réactions secondaires qui mènent directement à la formation de coke et de gaz sec [201].

- Volume microporeux et surface microporeuse

Le Tableau XII regroupe les valeurs de volume microporeux et la surface microporeuse des différents catalyseurs (Cat1, Cat2 et Cat5).

Tableau XII: Diamètres et volumes des pores

Catalyseurs	Surface microporeuse $\pm 0,01$ (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)
Cat1	491,30	0,41
Cat2	948,52	0,81
Cat5	488,11	0,42

Les résultats montrent que tous les catalyseurs présentent des surfaces microporeuses allant de 488,11 à 948,52 m²/g. Le Cat2 possède la plus grande surface microporeuse (948,52 m²/g). Il a développé également le plus important volume microporeux (0,81 cm³/g) par rapport aux deux autres catalyseurs (Cat1 et Cat5). Ceci indiquerait un réseau moins dense de cristaux

interconnectés. Ces résultats sont meilleurs par rapport à ceux obtenus par Li-Jun et *al.* (0,26 cm³/g) [196] et Zhang et *al.* (0,44 cm³/g) [199].

Enfin, il est possible de dire que le volume microporeux et la surface microporeuse ont été fortement influencés par la présence des oxydes et des silices ajoutés lors de l'élaboration des catalyseurs.

Par ailleurs, l'avantage des valeurs élevées de la surface spécifique, du volume microporeux et de la surface microporeuse est qu'ils contribuent à une bonne performance du catalyseur dans le procédé de FCC [196].

Il ressort de cette caractérisation que les catalyseurs élaborés sont potentiellement performants, comparés à ceux décrits dans la littérature.

VIII.2.5. MEB / EDS des catalyseurs

Des imageries obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des trois catalyseurs montrent qu'ils sont constitués en majorité d'amas de particules très fines. La microanalyse X effectuée sur ces échantillons de catalyseurs, indique la présence de l'élément silice en quantité importante. Les résultats sont présentés aux Figures 38, 39 et 40.

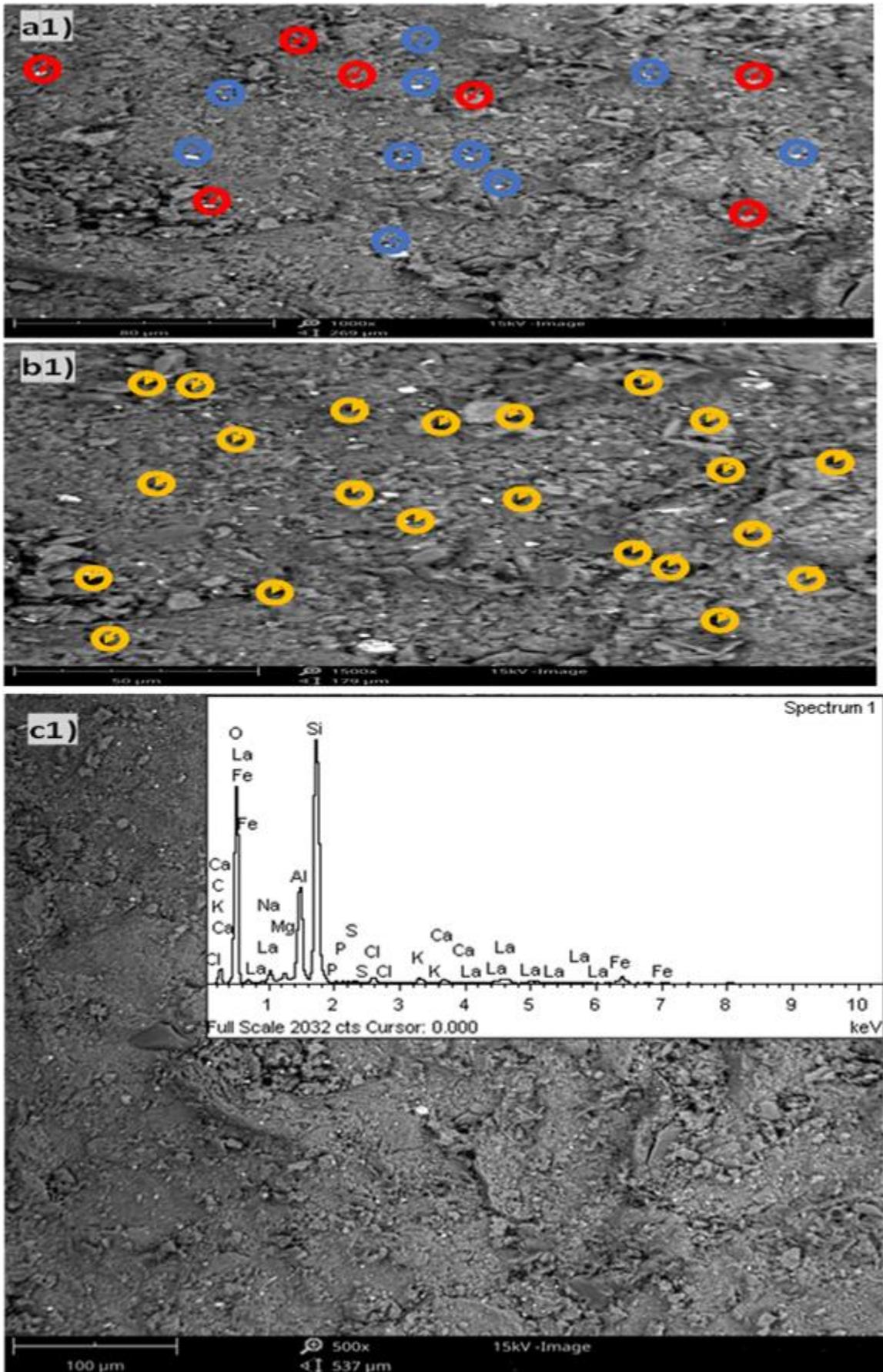


Figure 38: Images MEB et analyse X du Cat1

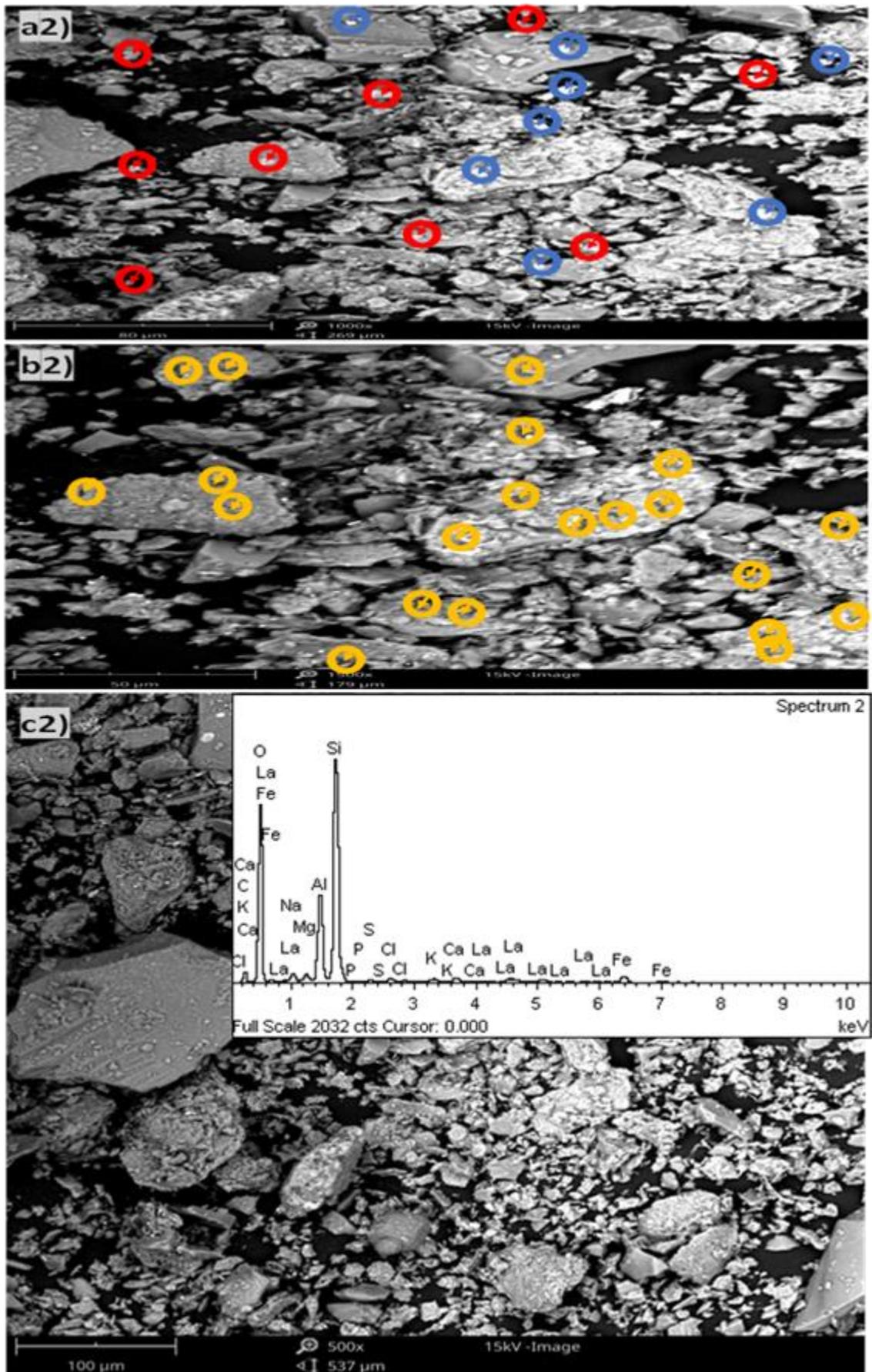


Figure 39: Images MEB et analyse X du Cat2

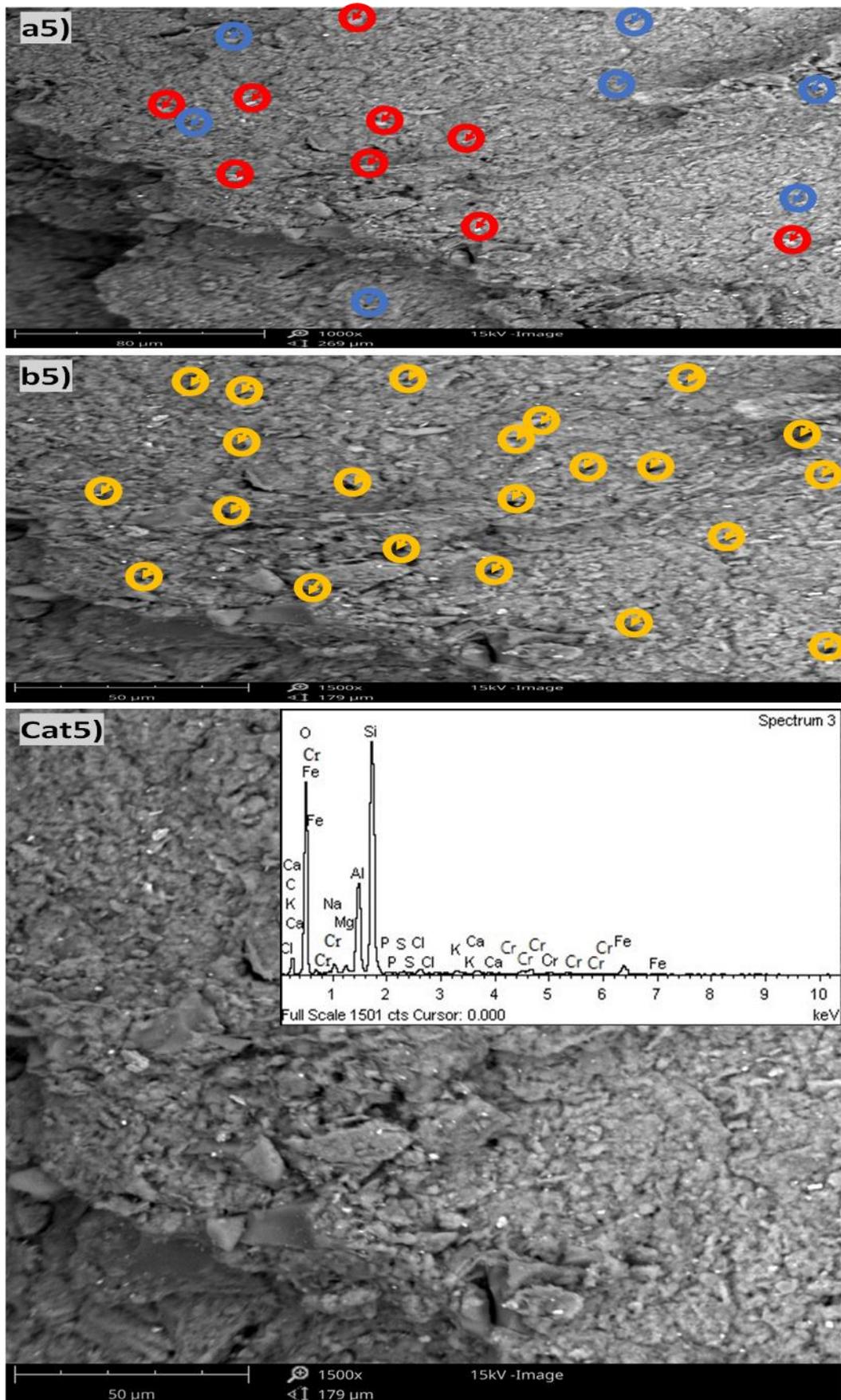


Figure 40: Images MEB et analyse X du Cat5

L'observation au microscope des différentes zones a mis en évidence la morphologie des phases présentes dans les catalyseurs élaborés. Les clichés c1, c2 et c5 donnent une vue d'ensemble des catalyseurs étudiés. Ces images montrent une certaine homogénéité de la composition des échantillons. Cependant, l'image c2 (Figure 39) présente des amas sous forme d'agrégats. Cette particularité pourrait se justifier par un broyage incomplet de l'échantillon du Cat2 lors de sa préparation au MEB. On constate sur les images a1, a2 et a5 que les oxydes (La_2O_3 et Cr_2O_3) ajoutés dans l'élaboration de ces catalyseurs sont relativement répartis de manière uniforme à travers leurs surfaces (en couleur bleu). Les grains d'oxyde de lanthane (La_2O_3) sont détectés sur les images a1 et a2. Tandis que les grains d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) sont détectés uniquement sur l'image a5. On remarque aussi la présence des porosités sur les images b1, b2 et b5 (en couleur jaune) des catalyseurs. Ces résultats d'analyse MEB sont en conformité avec ceux obtenus par BET. Sur les images a1, a2 et a5 (en couleur rouge) on observe également des grains de quartz (SiO_2). Ce qui confirme l'analyse à l'ICP/AES, à la DRX et à l'IR.

Les résultats de la microanalyse X des catalyseurs indiquent la présence de plusieurs éléments (c1, c2 et c5). Le silicium (Si) est l'élément le plus abondant dans tous les échantillons de catalyseurs. Outre le silicium, on note l'apparition de lanthane (La) sur les spectres c1 (Figure 38) et c2 (Figure 39) ; et l'apparition de l'élément chrome (Cr) sur le spectre c5 (Figure 40). La présence de ses éléments (La et Cr) confirme les observations faites sur les images (a1, a2 et a5).

Il est à noter que la morphologie de ces catalyseurs est fortement modifiée par rapport à celle de l'argile de départ (A1 ou A2). Cette évolution morphologique est le résultat de la calcination ainsi que la présence des phases secondaires d'oxydes de lanthane et de chrome observées par DRX et IR. La forme en plaquette qui est caractéristique des phyllosilicates argileuses, est également plus ou moins conservée après l'élaboration de ces catalyseurs.

CHAPITRE IX : CARACTERISTIQUES DU RESIDU PETROLIER ET TEST DU CRAQUAGE CATALYTIQUE

IX.1. Caractéristiques de résidu pétrolier

IX.1.1. Propriétés physiques et chimiques globales

Les matières premières qui sont destinées à subir le craquage catalytique, se caractérisent par un certain nombre de propriétés. Ces propriétés conditionnent les rendements, les conditions opératoires, ainsi que la vitesse de désactivation du catalyseur. Les propriétés globales à savoir la densité, le point de solidification, les teneurs en soufre, carbone et métaux du résidu pétrolier sont données au Tableau XIII.

Tableau XIII: Propriétés physiques et chimiques globales du résidu

Caractéristiques		Méthodes (ASTM)	Résultats
Densité (d_4^{15})	kg / m ³	D1298	1010 ($\pm 0,2$)
Teneur en soufre	%	D1552	0,64
Teneur en eau	%	D95	0,09
Teneur en sédiment	%	D473	0,69
Teneur en cendre	%	D82	0,22
Point éclair	°C	D93	210 ($\pm 0,5$)
Point d'écoulement	°C	D93	20 ($\pm 0,25$)
Carbone résiduel	%	D97	4,7 ($\pm 0,01$)
Teneur en Nickel	mg/kg	D5708 – 15	8,45
Teneur en Vanadium	mg/kg	D5708 – 15	0,32
Teneur en Fer	mg/kg	D5708 – 15	1,5
Teneur en Plomb	mg/kg	D5708 – 15	0,03
Teneur en Cuivre	mg/kg	D5708 – 15	0,04
Teneur en Calcium	mg/kg	D5708 – 15	0,57

Les résultats du Tableau XIII montrent une valeur élevée de la densité du résidu (1010 kg/m^3). La densité est une propriété qui influence directement les rendements de craquage d'une charge. Il a été souligné ci-haut qu'elle indique le degré de saturation des molécules. En comparant cette densité du résidu à celles d'autres charges (résidu du brut ARABE LOURD = 995 kg/m^3 , TIA JUANA = $1,017 \text{ kg/m}^3$) qui subissent également le craquage catalytique, notre résidu possède une forte densité [5]. Cette valeur forte de la densité est l'indice d'une aromaticité élevée. Par conséquent, le résidu serait capable de résister au craquage et pourrait conduire à des huiles lourdes aromatiques [23] tel que le gazole lourd.

Par ailleurs, la teneur en carbone résiduel ($4,70 \text{ m/m}$) témoigne d'une qualité moins dégradée du résidu par rapport aux résidus (Tableau I) qui intègrent l'unité de craquage catalytique. Le carbone résiduel représente une caractéristique qui renseigne sur l'aptitude de la charge à former du coke. Le coke est responsable de la désactivation du catalyseur.

D'autre part, ce résidu est relativement peu chargé en impuretés par rapport aux autres charges (tableau I). Il s'agit particulièrement du soufre ($0,64\% \text{ m/m}$) et des métaux (Nickel + Vanadium = $13,15 \text{ ppm}$), tous considérés comme des impuretés. La teneur en soufre a en général une influence sur la qualité des produits obtenus et la corrosion des équipements. Quant à la quantité de métaux dans le résidu, elle joue essentiellement sur le renouvellement du catalyseur lors de l'opération du craquage catalytique. En effet, la teneur en métaux du résidu agit sur l'acidité du catalyseur. Plus la teneur en métaux est élevée, plus vite le catalyseur sera désactivé. Ce qui impose le renouvellement rapide de ce dernier.

IX.1.2. Distillation sous pression réduite

La méthode ASTM D12 a permis de déterminer la plage des points d'ébullition du résidu pétrolier. C'est une forme de distillation sous vide (à pression réduite) utilisée pour distiller les fractions pétrolières lourdes à partir d'une température maximale de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Le résultat de la distillation à pression réduite du résidu est présenté sur la Figure 41.

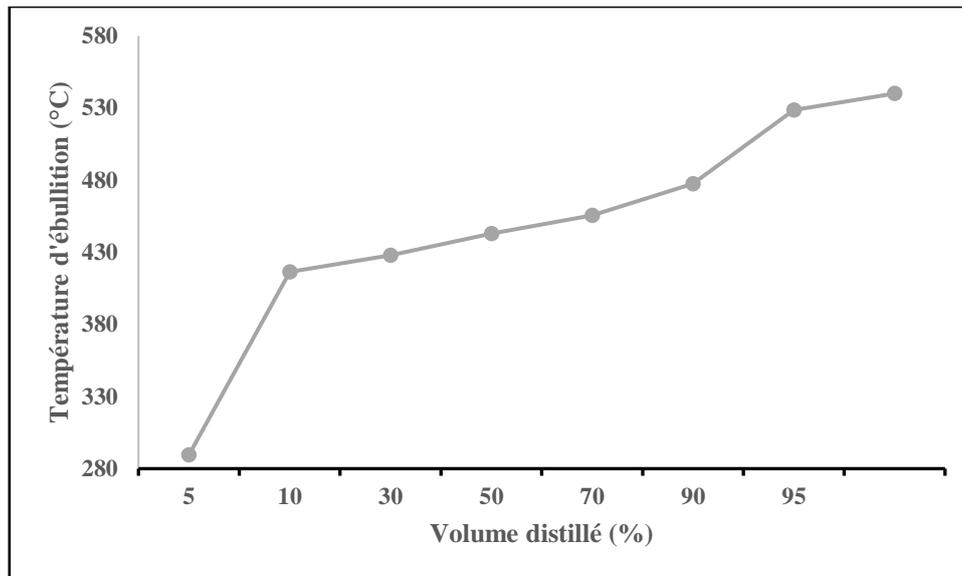


Figure 41 : Courbe ASTM à pression réduite

On remarque que le point initial de la distillation ASTM correspond à 289,5 °C. Il représente la température à laquelle les premières gouttes de distillat du résidu sont enregistrées. Cette température correspond à la température d'ébullition du gazole léger [25], [202].

La courbe de distillation ASTM est le reflet de la composition du résidu pétrolier. Le pourcentage volumique augmente en fonction de la température d'ébullition, car les forces intermoléculaires agissent entre les molécules. Plus les molécules sont grandes plus les forces intermoléculaires sont plus élevées et vice versa.

Les différents intervalles de températures d'ébullition sur la courbe (Figure 41) correspondent à des fractions pétrolières bien précises. Ces fractions sont les suivantes [203] :

- une fraction de type gasoil comprenant du gasoil léger et du gasoil lourd avec un pourcentage en volume de moins 5 %, identifié dans l'intervalle de température de 289,5 à 416,5 °C.
- Une fraction constituée que des molécules lourdes de type fuel ayant un rendement en volume de plus de 80 % pour une température d'ébullition entre 416,16 et 530 °C.
- Un résidu qui correspond au carbone résiduel ayant un rendement en volume de moins 10 % à partir d'une température d'ébullition de 530 °C et plus.

D'après ce résultat, on conclut que ce résidu pétrolier contient un bon rendement en coupes lourdes plus particulièrement le gazole.

IX.1.3. Analyse SARA

La séparation SARA a été utilisée sur le résidu afin de connaître les différentes familles d'hydrocarbures que contient ce dernier. Les familles d'hydrocarbures identifiées sont : les saturés, les aromatiques, les asphaltènes et les composés polaires ou NSO. Cette méthode vient en complément de la distillation à pression réduite. Les résultats de cette analyse sont présentés à la Figure 42.

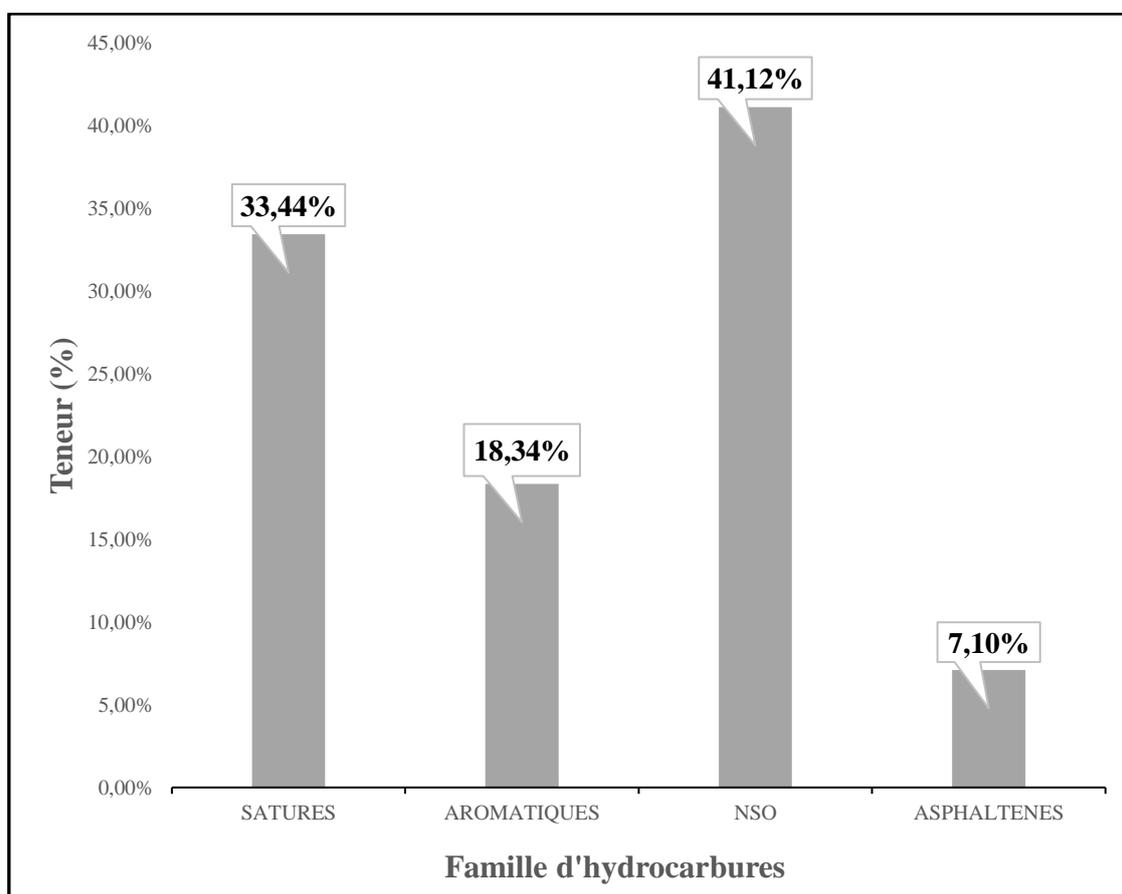


Figure 42 : Composition en hydrocarbures du résidu

On remarque que l'échantillon du résidu pétrolier contient une forte teneur en NSO (41,12 %) suivie de celle des composés saturés (33,44 %). Par contre, Marko et *al.* [204] ont trouvé une teneur plus élevée en composés saturés par rapport aux composés NSO sur leur échantillon

[204]. Les NSO sont des composés contenant de l'azote (N), du soufre (S) ou de l'oxygène (O). Ils sont présents naturellement dans les pétroles bruts et peuvent persister de manière résiduaire dans les produits pétroliers après un traitement en raffinerie [205]. Cette forte teneur en NSO est certainement due à la nature du brut. Elle pourrait traduire la présence des composés hétérocycliques tels que le benzothiophène, la pyridine ou le benzofurane [206], [207] . Par ailleurs, selon la norme ISO 11504 [208], environ 14 000 composés NSO peuvent se trouver dans le pétrole brut.

Les composés saturés constituent ici la deuxième famille d'hydrocarbures la plus abondante avec une proportion de 33,44 %. Cela suppose la présence des hydrocarbures saturés acycliques (C_nH_{2n+2}) ou alcanes et des hydrocarbures saturés cycliques ou cycloalcanes ou naphtènes. Au cours d'un craquage catalytique, ces hydrocarbures sont susceptibles de donner des iso-paraffines et d'oléfines.

Le résidu possède aussi 18,34 % des composés aromatiques relativement moindre par rapport aux composés NSO et aux composés saturés.

Les asphaltes (7,10 %) représentent la fraction la plus lourde dans le résidu. Leur présence pourrait provoquer des problèmes dans les opérations du raffinage. En effet, les asphaltènes sont des solides noirs brillants capables d'obstruer les sites poreux des catalyseurs en empêchant la réaction catalytique [21].

IX.1.4. Analyse CG-DIF

L'étude du profil chromatographique en CG-DIF sur le résidu pétrolier a permis de différencier les molécules d'hydrocarbures le constituant. Elle a donné un aperçu de la composition globale de l'échantillon.

La Figure 43 et le Tableau XIV montrent les résultats du modèle chromatographique de ce résidu pétrolier. La durée d'exécution de l'analyse et la température initiale du four étaient respectivement de 120 minutes et 26 °C. L'augmentation de la température était de 5 °C/min jusqu'à atteindre la température finale de 300 °C. Par conséquent, les composés les plus volatils sont incinérés en premier, suivis des composés plus lourds.

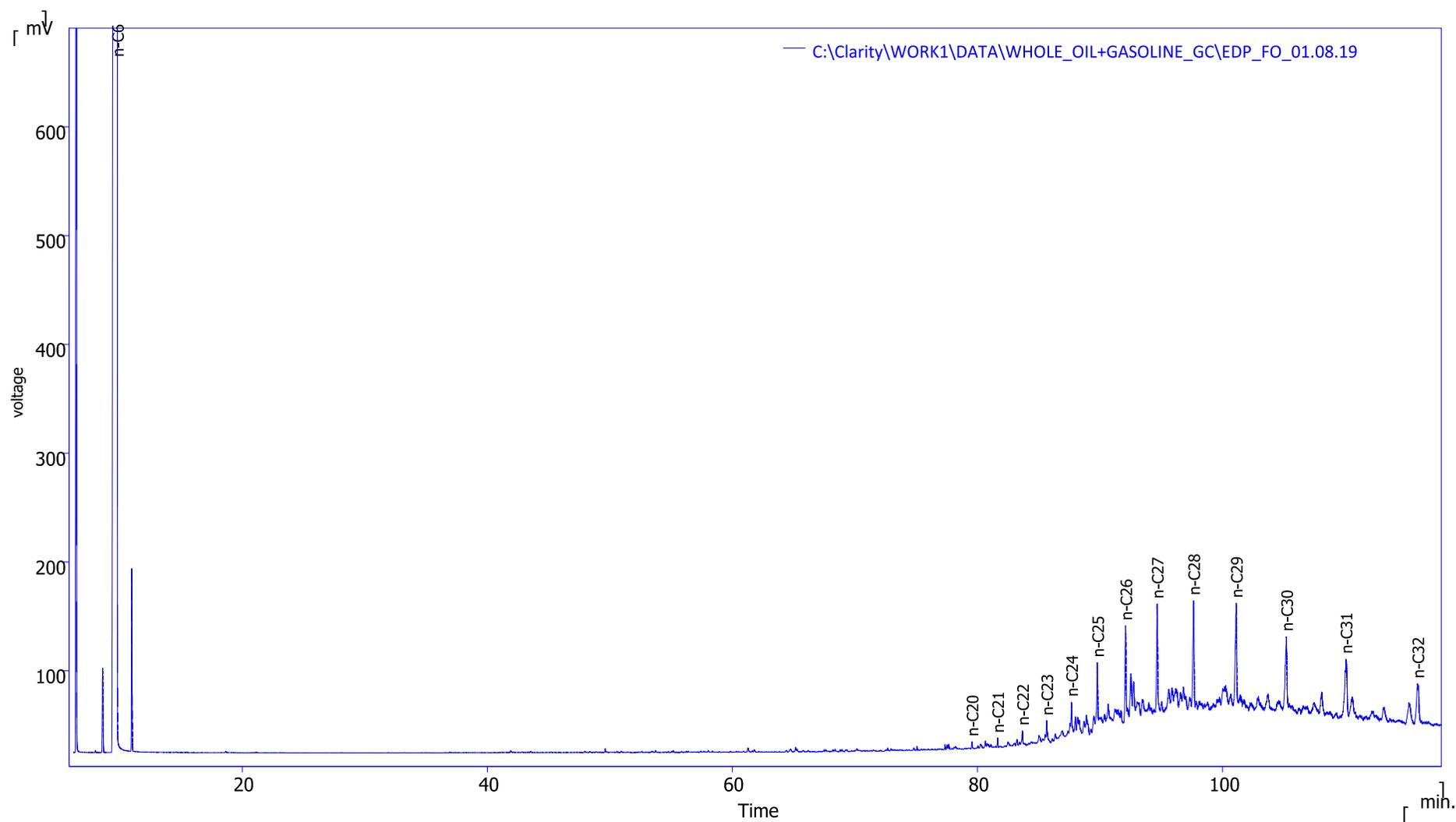


Figure 43 : Profil GC-DIF du résidu pétrolier

Tableau XIV: Composition chimique du résidu

Composés	Proportion (%)
n-C20	0,32
n-C21	0,39
n-C22	0,98
n-C23	1,75
n-C24	2,79
n-C25	6,47
n-C26	9,66
n-C27	12,82
n-C28	13,52
n-C29	17,05
n-C30	13,73
n-C31	12,78
n-C32	7,74
Total	100

Les résultats obtenus présentent un aperçu de la composition globale du résidu. Le chromatogramme de la Figure 43 présente essentiellement des pics correspondants aux n-alcanes de C20 à C32. Sur cette Figure, le chromatogramme montre cinq (5) principaux pics : n-C27, n-C28, n-C29, n-C30 et n-C31. Pour les n-alcanes à chaîne courte, on a n-C20 et les n-alcanes à chaîne longue, de n-C21 à n-C32. Ceci confirme les résultats de l'analyse SARA.

Selon Kienhuis et *al.* [209], [210], les n-alcanes ont une excellente combustibilité. Ils peuvent donc être séparés dans la production d'huile lubrifiante et vendus comme paraffines [209], [210].

Le tableau XIV donne le pourcentage de chaque composé présent dans le résidu. Les alcanes les plus abondants dans le résidu sont : n-C27 (12,82 %), n-C28 (13,52 %), n-C29 (17,05 %), n-C30 (13,73 %) et n-C31 (12,78 %), qui sont représentatifs des n-alcanes mixtes à prédominance de carbone pair et impair [211]. D'après Leprince [23], les alcanes subissent

essentiellement la réaction de β -scission pour donner des oléfines et des paraffines lors de la réaction du craquage catalytique [23].

IX.1.5. Analyse XRF

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) a été utilisée pour l'analyse élémentaire des contaminants dans le résidu pétrolier. Les résultats sont présentés au Tableau XV.

Tableau XV: Analyse XRF des contaminants dans le résidu

Eléments	Concentration (%)
Calcium (Ca)	0,001
Magnésium (Mg)	< 0,053
Soufre (S)	0,502
Phosphore (P)	0,005
Fer (Fe)	0,003
Aluminium (Al)	0,097
Manganèse (Mn)	0
Chlore (Cl)	0,007
Titane (Ti)	0,004
Zinc (Zn)	0
Strontium (Sr)	0,001
Vanadium (V)	0,002
Cuivre (Cu)	0,004
Nickel (Ni)	0,011
Etain (Sn)	0,002
Cobalt (Co)	0,004
Plomb (Pb)	0
Molybdène (Mo)	0

On remarque que la teneur en soufre évaluée avec la méthode ATSM D1552 (0,64 %) est supérieure à celle trouvée par le XRF (0,502 %). Les teneurs en Nickel, en Vanadium, en Fer, en Cuivre et en Calcium trouvées par la méthode ASTM D5708 – 15, sont inférieures à celles

trouvées par le XRF. Elles sont respectivement de 8,45 ; 0,32 ; 1,50 ; 0,04 et 0,57 ppm avec la méthode ASTM D5708 – 15 et 110 ; 20 ; 30 ; 40 et 10 avec le XRF. Cependant, le Plomb n'a pas été détecté avec le XRF.

Les contaminants métalliques qui constituent un danger pour une opération du craquage sont essentiellement le fer (Fe), le Nickel (Ni) et le Vanadium (V). Ce sont des poisons qui empêchent le bon fonctionnement du catalyseur FCC [5], [26], [39], [212].

Cette différence des valeurs entre la méthode ATSM D1552 (0,64 %) et la méthode XRF, pourrait s'expliquer par le fait que les deux analyses n'ont pas été effectuées au même moment dans un même laboratoire. En effet, les caractéristiques des hydrocarbures changent en fonction du temps de stockage.

Ces résultats d'analyse XRF obtenus montrent que le résidu pétrolier se caractérise par la faible présence des métaux. Ainsi, les risques de corrosion et de contamination d'équipements ou pollution des produits sont minimes.

IX.2. Craquage catalytique avec les catalyseurs Cat1, Cat2 et Cat5

L'objectif de ce travail était de mettre en valeur un résidu pétrolier par le craquage catalytique à l'aide des nouveaux catalyseurs semi-synthétiques à base d'une argile. A l'issue de l'élaboration de ces catalyseurs, trois ont été utilisés pour l'opération du craquage. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XVI.

Rappelons que les conditions opératoires étaient les suivantes :

- températures de craquage : 480 et 500 °C ;
- pression opératoire : pression atmosphérique (1 atm) ;
- vitesse spatiale (PPH) : 1 h⁻¹ ;
- rapports entre la charge craquée et le catalyseur consommé : 2,5 et 4,5.

Les rendements (Equation 18) ont été calculés en faisant le ratio entre la masse du produit obtenu après craquage (m_o) et la masse introduite dans le réacteur (m_i).

Tableau XVI: Résultats du craquage

	Cat1		Cat2		Cat5	
Température (°C)	500	480	500	480	500	500
Résidu Pétrolier/Catalyseur (g/g)	4,5	2,5	4,5	2,5	4,5	4,5
Rendement (%m/m)	74,13	50,80	69,93	63,83	66,53	66,53

Les résultats du Tableau XVI montrent que le rendement varie entre 50,8 et 74,13 %. Le Cat1 a donné le meilleur rendement (74,13 %) à une température de craquage de 500 °C. Le plus faible rendement est enregistré avec le Cat2 à une température de craquage de 480 °C. En outre, on constate que les meilleurs rendements sont enregistrés à la température de craquage de 500 °C. Par ailleurs, plus le rapport charge sur catalyseur augmente, meilleur est le rendement.

Le Cat5 est le plus acide (57 méq/g) parmi les trois catalyseurs (Tableau VIII). Mais, le Cat1 a donné le meilleur rendement. Cela pourrait s'expliquer par sa surface microporeuse (491,30 m²/g) plus grande que celle du Cat5 (488,11 m²/g) (Tableau XII). Le faible rendement donné par le Cat2 malgré son important volume microporeux (0,81 cm³/g) et sa grande surface microporeuse (948,52 m²/g) (Tableau XII), serait dû à une obstruction de ses pores par les particules de coke. En effet, l'obstruction des pores limiterait le passage de grosses molécules aux supercages des catalyseurs. Par contre, un désobstruction des pores, laisserait passer les grosses molécules à l'ouverture externe des pores pour subir le craquage. Le rendement du Cat2 (50,80 %) pourrait s'expliquer également par son acidité (40 méq/g) qui est inférieure à celles des deux autres catalyseurs (Cat1 avec 50 méq/g et Cat5 avec 57 méq/g) (Tableau VIII). Par ailleurs, on constate que plus la température augmente, plus le rendement est important. Ainsi, une augmentation de la température aurait probablement un effet positif sur le rendement. En réalité, l'augmentation de la température permet de brûler le coke et de libérer les pores où a lieu la réaction de craquage.

IX.3. Caractéristiques des produits obtenus par craquage catalytique

IX.3.1. Densité

Les densités des produits obtenus après le craquage catalytique ont été déterminées pour avoir une idée sur leur nature. Les mesures ont été effectuées à 15 et 20 °C. Les résultats sont présentés à la Figure 44.

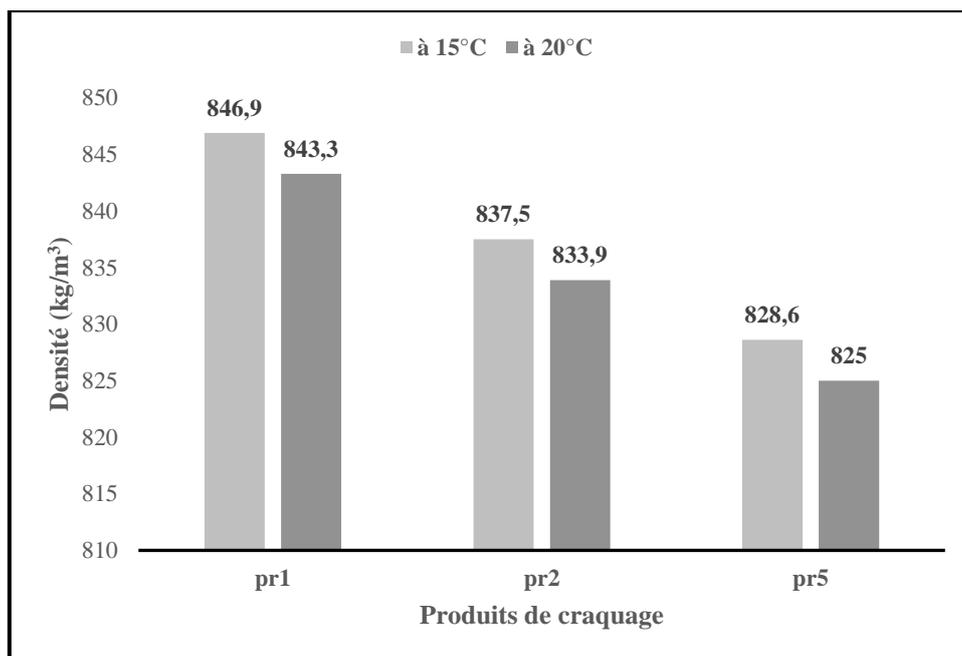


Figure 44: Densités des produits

L'analyse des valeurs de densités indique un caractère paraffinique des produits obtenus [213]. En effet, la densité est une propriété importante qui permet de distinguer la nature d'un produit pétrolier. On constate que les d_4^{15} obtenues sont dans l'intervalle de 820 à 860 kg/m³. Cet intervalle correspond à celui des gazoles [214], [215]. Les gazoles ou diesels, sont très largement utilisés comme carburant automobile dans les moteurs à allumage par compression [216]. Ainsi, les densités de tous les produits sont conformes aux gazoles.

IX.3.2. Analyse SARA

Les Figures 45, 46 et 47 présentent les résultats de l'analyse SARA des produits obtenus après le craquage.

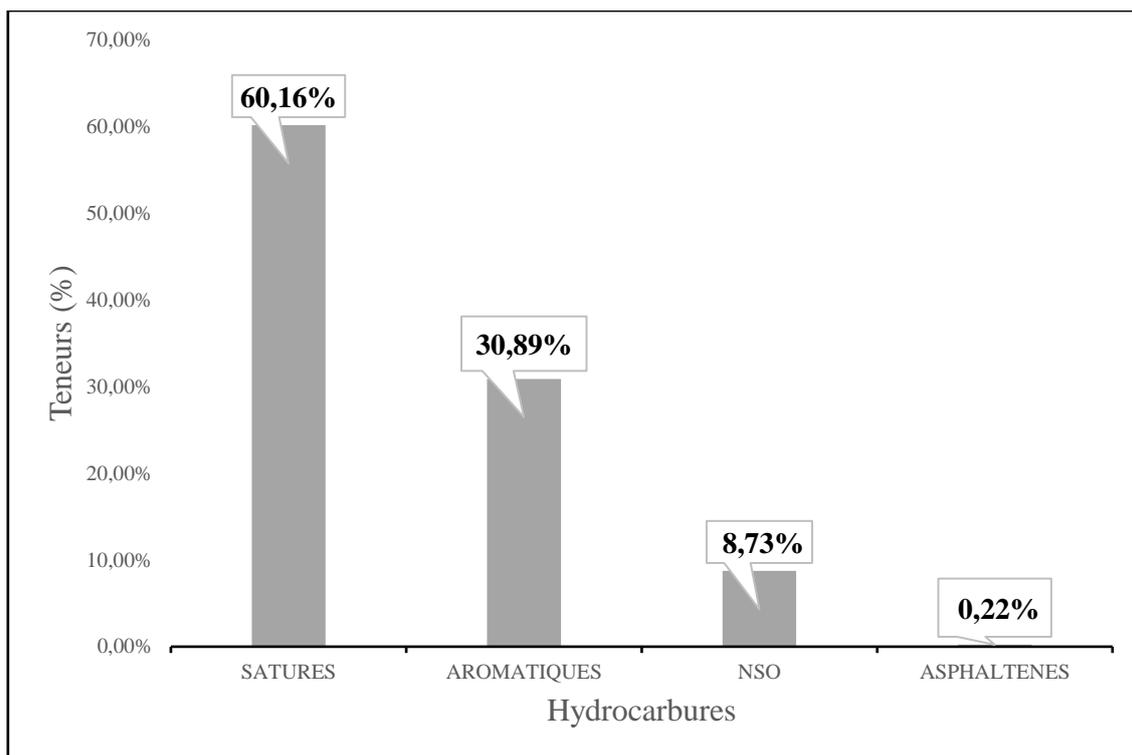


Figure 45: Composition en hydrocarbures du produit (pr1)

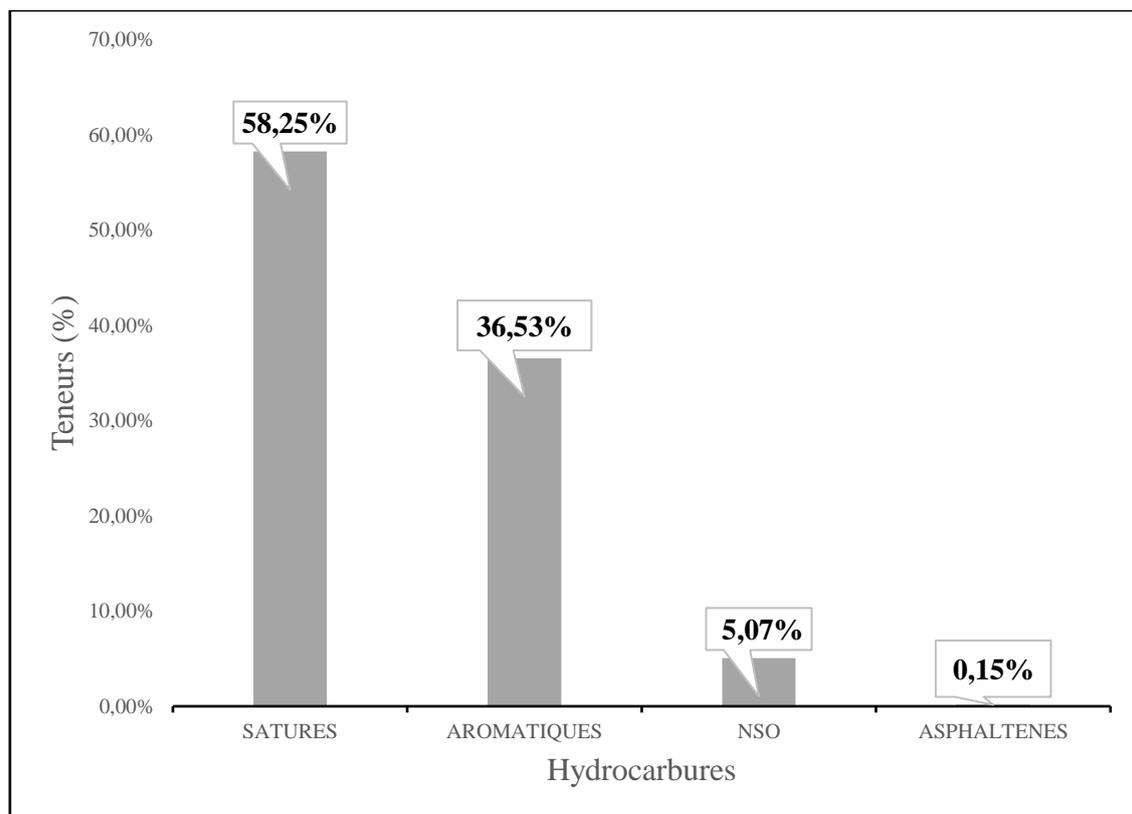


Figure 46: Composition en hydrocarbures du produit (pr2)

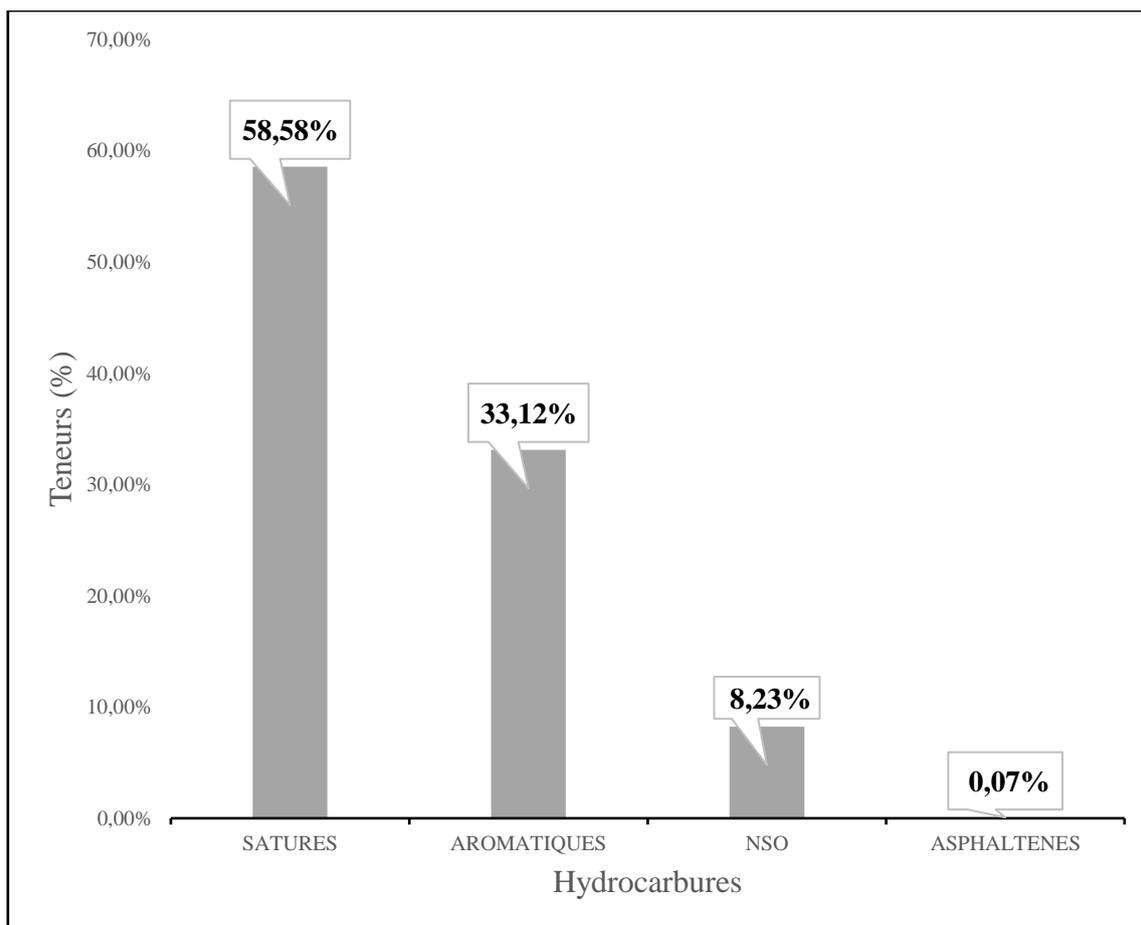


Figure 47: Composition en hydrocarbures du produit (pr5)

On remarque que les produits obtenus ont des proportions élevées en composés saturés alors que le résidu initial était plus riche en composés NSO (41,12 %). Ces proportions sont : 60,16% ; 58,25 % et 58,58 % respectivement pour le pr1, le pr2 et le pr5. Les composés aromatiques représentent la deuxième famille de composés abondants avec les teneurs suivantes : 30,89 %, 36,53 % et 33,12 % respectivement pour le pr1, le pr2 et le pr5. La prédominance des composés saturés et aromatiques permet de dire que les produits obtenus après le craquage sont paraffino-aromatiques. Ils possèdent un taux de NSO relativement faible (8,73 % pour le pr1, 5,07 % pour le pr2 et 8,23 % pour le pr5). Les proportions en asphaltènes sont très faibles sur l'ensemble des produits (moins de 0,23 %). Le Tableau XVII donne les taux d'augmentation ou de diminution par famille d'hydrocarbures. Les taux ont été calculés à partir de l'Equation 25.

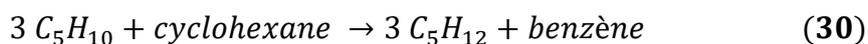
Tableau XVII: Taux d'augmentation et ou de diminution par famille d'hydrocarbures

Familles	Résidu		Cat1		Cat2		Cat5	
	Avant craquage	Après craquage	%Tam	Après craquage	%Tam	Après craquage	%Tam	
Saturés	33,44	60,16	79,90	58,25	74,19	58,58	75,18	
Aromatiques	18,34	30,89	68,43	36,53	99,18	33,12	80,59	
NSO	41,12	8,73	78,77	5,07	87,67	8,23	79,99	
Asphaltènes	7,10	0,22	96,90	0,15	97,89	0,07	99,01	

*Tam = Taux d'augmentation ou de diminution

D'après ce tableau, la famille des NSO et celle des asphaltes présentent les taux de conversion les plus élevés. Ces deux familles ont connu une diminution très remarquable de leurs teneurs. Le taux de diminution de la famille des NSO varie de 78,77 à plus de 87 % et celui de la famille des asphaltes varie de 96,90 à 99,01 %. Par contre, les deux autres familles (saturés et aromatiques) ont vu leurs teneurs augmenter. Pour les saturés, elle est passée de 33,44 % à respectivement 60,16 %, 58,25 % et 58,58 % avec le Cat1, Cat2 et Cat5. Tandis que les aromatiques sont passés de 18,34 % à 30,89 %, 36,53 % et 33,12 % respectivement avec le Cat1, Cat2 et Cat5. Cela correspond aux taux d'augmentation de 74,19 à 79,90 % pour les saturés et de 68,43 à 99,18 % pour les aromatiques.

Les importants taux en composés saturés trouvés dans tous les produits obtenus, s'expliquent par des réactions de transfert d'hydrogène rapide lors du craquage catalytique [46]. Ce sont des réactions (Equation 30) qui jouent un rôle très important en craquage catalytique. Elles consistent globalement à transférer un ou plusieurs atomes d'hydrogène d'une molécule d'hydrocarbure saturée ou partiellement insaturée vers une autre molécule d'hydrocarbure partiellement insaturée [23].



En effet, les réactions de craquage devraient théoriquement conduire à des quantités importantes d'alcènes, ce qui n'est pas le cas. Le déficit en alcènes est dû à un transfert d'hydrogène rapide des naphthènes ou des précurseurs de coke aux alcènes (Equation 31) [46].



Le transfert d'hydrogène a joué un rôle fondamental en permettant à la fois la diminution des teneurs en alcènes et en naphtènes au profit des teneurs en alcanes et aromatiques, mais aussi il a permis de contrôler la nature des produits formés et leur distribution en taille [51]. Cela démontre une fois de plus les fortes teneurs en composés saturés et aromatiques trouvées dans les produits.

IX.3.3. Analyse CG-DIF

Les échantillons de trois produits obtenus à partir de trois échantillons de catalyseurs acides sélectionnés ont été analysés en CG-DIF. Les Figures 48 à 50 et les Tableaux XVIII à XX montrent les chromatogrammes et les proportions en hydrocarbures de ces produits pétroliers obtenus. Tous les chromatogrammes montrent des pics nets représentant des n-alcanes, des iso-alcanes et des alcènes.

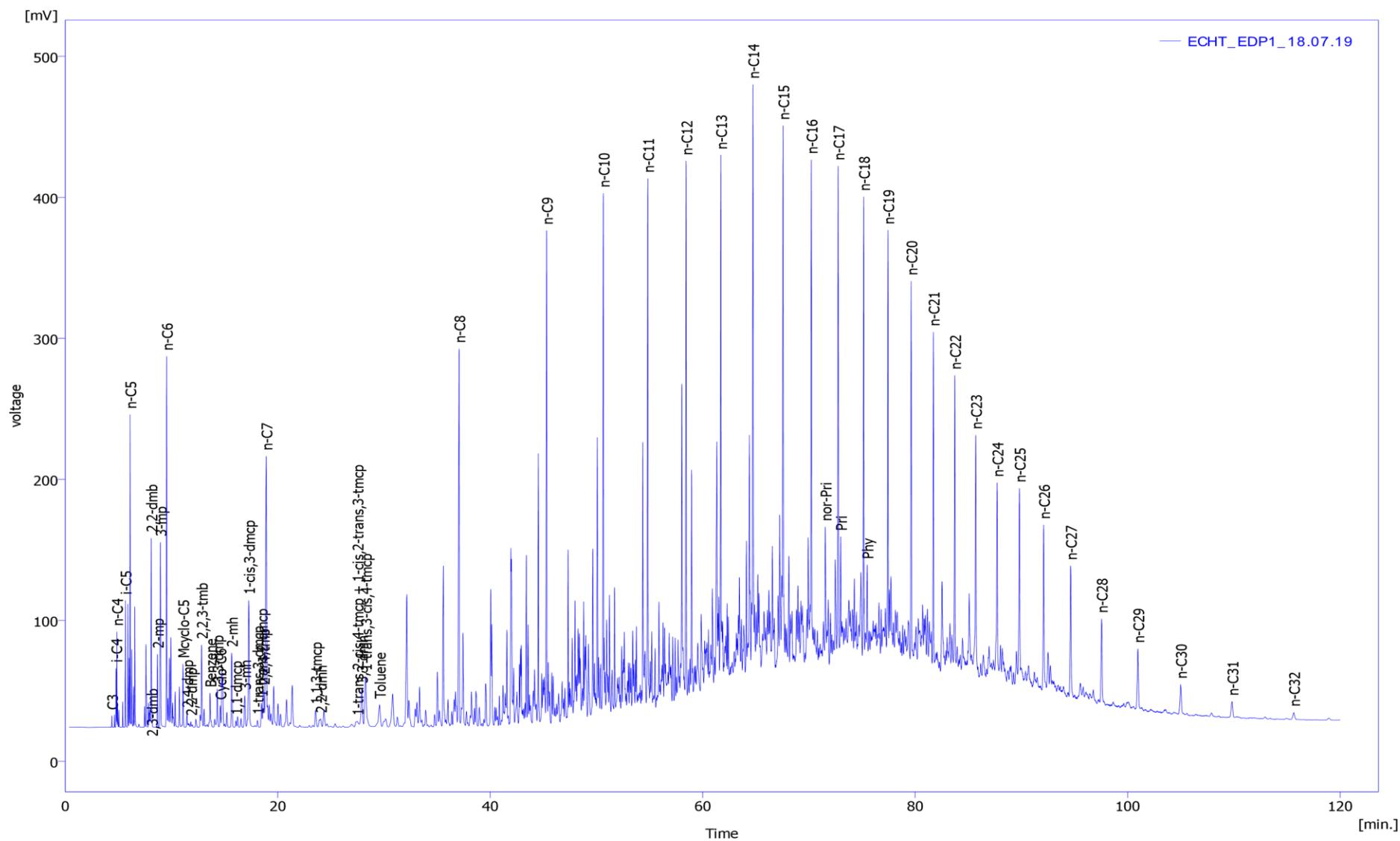
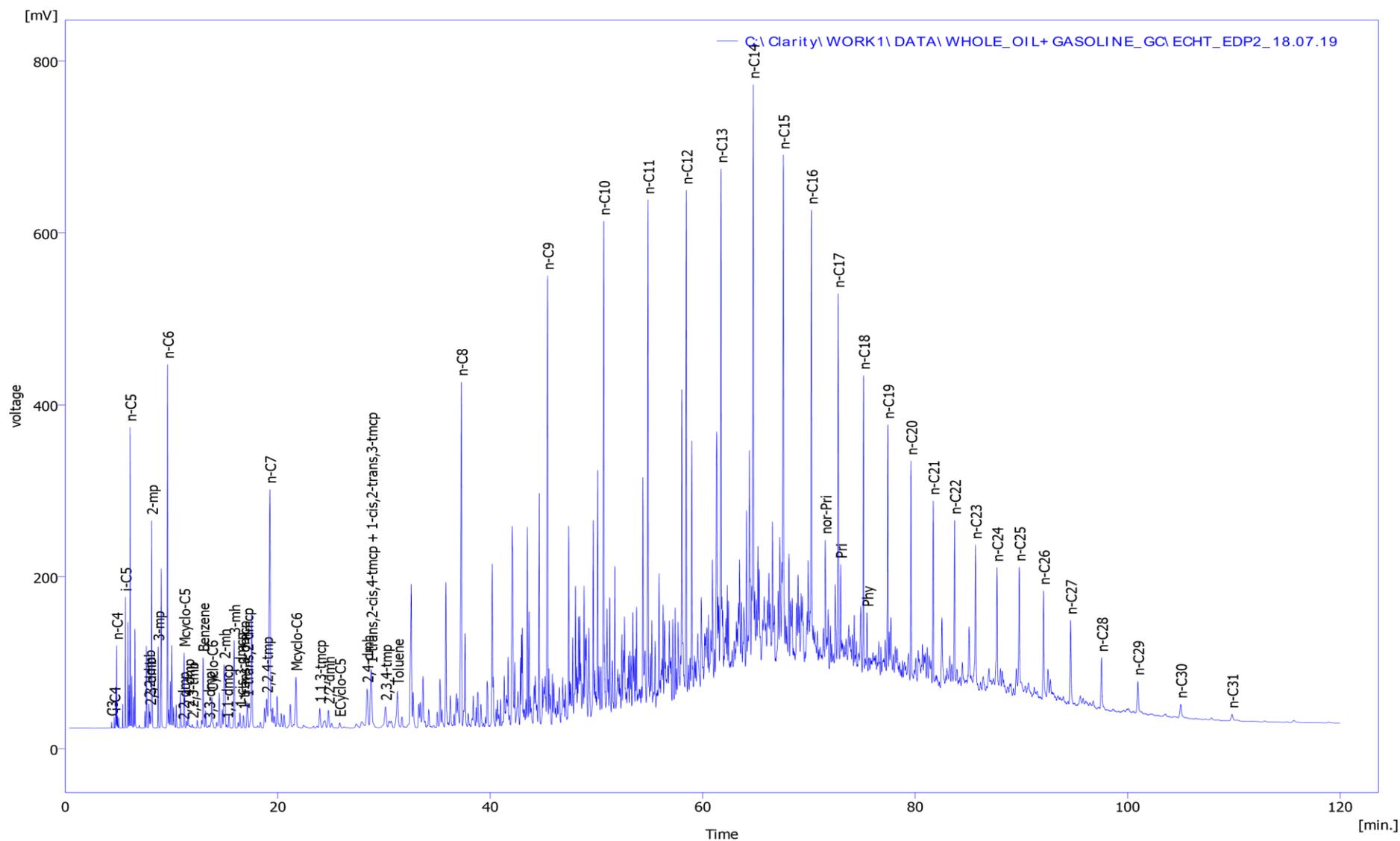


Figure 48 : Profil GC-DIF du pr1



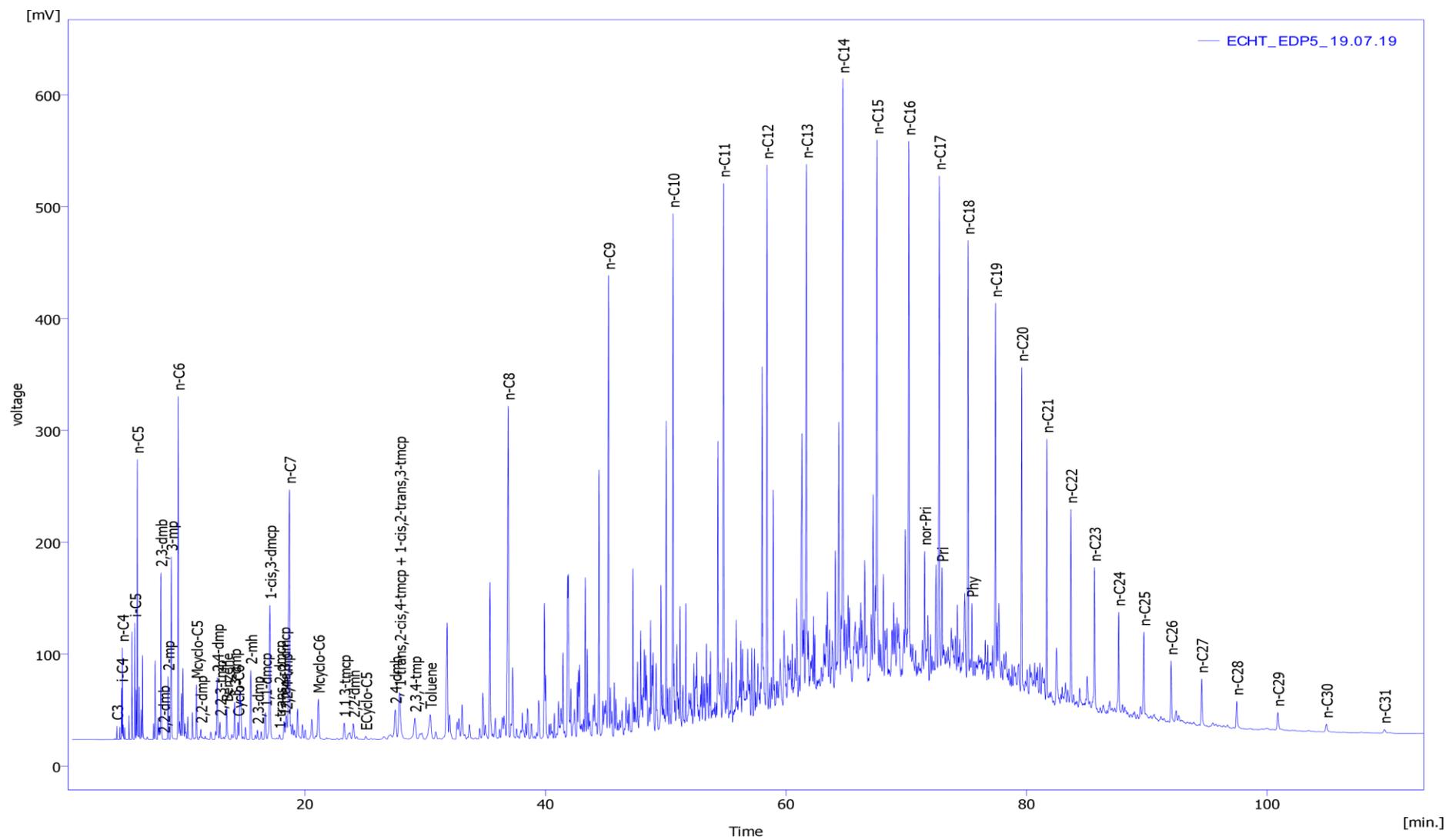


Figure 50 : Profil GC-DIF du pr5

Tableau XVIII: Composition en hydrocarbures du pr1

Composés	Teneur (%)	Composés	Teneur (%)
C3	0,05	Toluène	0,48
i-C4	0,21	n-C8	3,67
n-C4	0,33	n-C9	3,72
i-C5	0,48	n-C10	3,68
n-C5	1,27	n-C11	3,94
2,2-dmb	0,96	n-C12	3,99
2,3-dmb	0,18	n-C13	4,65
2-mp	0,4	n-C14	5,32
3-mp	1,4	n-C15	5,48
Mcyclo-C5	0,44	n-C16	4,84
2,4-dmp	0,12	nor-Pri	1,9
2,2-dmp	0,04	n-C17	5,05
2,2,3-tmb	0,73	Pri	1,65
Benzène	0,3	n-C18	4,42
3,3-dmp	0,38	Phy	1,42
Cyclo-C6	0,21	n-C19	4,28
2-mh	0,72	n-C20	3,64
1,1-dmcp	0,06	n-C21	3,12
3-mh	0,4	n-C22	3,19
1-cis,3-dmcp	1,43	n-C23	3,04
1-trans,3-dmcp	0,08	n-C24	2,84
1-trans,2-dmcp	0,27	n-C25	2,41
2,2,4-tmp	0,54	n-C26	1,79
n-C7	3,38	n-C27	1,6
1,1,3-tmcp	0,25	n-C28	1,15
2,2-dmh	0,22	n-C29	0,89
1-trans,2-cis,4-tmcp + 1-cis,2-trans,3-tmcp	0,19	n-C30	0,52
3,3-dmh	0,71	n-C31	0,34
1-trans,3-cis,4-tmcp	1,03	n-C32	0,17
		Total	100

Tableau XIX: Composition en hydrocarbures du pr2

Composés	Teneur (%)	Composés	Teneur (%)
C3	0,02	2,3,4-tmp	0,46
i-C4	0,03	Toluène	0,68
n-C4	0,25	n-C8	3,55
i-C5	0,44	n-C9	3,66
n-C5	1,06	n-C10	4,69
2,2-dmb	0,11	n-C11	4,8
2,3-dmb	0,07	n-C12	4,74
2-mp	1,1	n-C13	7,04
3-mp	0,4	n-C14	8,93
2,2-dmp	0,01	n-C15	6,24
Mcyclo-C5	0,48	n-C16	6,08
2,4-dmp	0,13	nor-Pri	2,14
2,2,3-tmb	0,03	n-C17	4,51
Benzène	0,56	Pri	1,75
3,3-dmp	0,03	n-C18	3,32
Cyclo-C6	0,28	Phy	1,42
2-mh	0,53	n-C19	2,84
1,1-dmcp	0,03	n-C20	3,06
3-mh	0,76	n-C21	2,33
1-cis,3-dmcp	0,14	n-C22	2,44
1-trans,3-dmcp	0,12	n-C23	1,99
1-trans,2-dmcp	0,33	n-C24	2,21
2,2,4-tmp	0,39	n-C25	2,31
n-C7	3,12	n-C26	1,61
Mcyclo-C6	0,71	n-C27	1,42
1,1,3-tmcp	0,25	n-C28	1,02
2,2-dmh	0,25	n-C29	0,69
ECyclo-C5	0,08	n-C30	0,41
2,4-dmh	0,68	n-C31	0,25
1-trans,2-cis,4-tmcp + 1-cis,2-trans,3-tmcp	0,99	Total	100

Tableau XX: Composition en hydrocarbures du pr5

Composés	Teneur (%)	Composés	Teneur (%)
C3	0,05	2,3,4-tmp	0,44
i-C4	0,17	Toluène	0,56
n-C4	0,29	n-C8	3,28
i-C5	0,43	n-C9	3,4
n-C5	1,03	n-C10	4,36
2,3-dmb	0,9	n-C11	4,54
2,2-dmb	0	n-C12	4,52
2-mp	0,31	n-C13	5,55
3-mp	1,18	n-C14	7,03
Mcyclo-C5	0,35	n-C15	6,09
2,2-dmp	0,09	n-C16	6,29
2,4-dmp	0,51	nor-Pri	2,2
2,2,3-tmb	0,13	n-C17	5,49
Benzène	0,28	Pri	1,79
3,3-dmp	0,32	n-C18	4,62
Cyclo-C6	0,15	Phy	1,47
2-mh	0,59	n-C19	3,95
2,3-dmp	0,09	n-C20	3,84
1,1-dmcp	0,3	n-C21	2,79
1-cis,3-dmcp	1,37	n-C22	2,35
1-trans,2-dmcp	0,05	n-C23	2,76
1-trans,3-dmcp	0,19	n-C24	1,79
2,2,4-tmp	0,32	n-C25	2,04
n-C7	2,91	n-C26	1,17
Mcyclo-C6	0,54	n-C27	1,19
1,1,3-tmcp	0,21	n-C28	0,76
2,2-dmh	0,23	n-C29	0,71
ECyclo-C5	0,05	n-C30	0,35
2,4-dmh	0,53	n-C31	0,17
1-trans,2-cis,4-tmcp + 1-cis,2-trans,3-tmcp	0,93	Total	100

On observe sur les Figures 48 à 50 des pics de n-alcanes, des iso et cycloalcanes, des composés aromatiques et des alcènes sur l'ensemble des chromatogrammes des produits pétroliers. On remarque également que les paraffines normales [209], sont représentées par les pics les plus intenses sur l'ensemble des produits obtenus. Ces résultats confirment ceux de l'analyse SARA. Dans les Tableaux XVIII à XX qui donnent le pourcentage de chaque hydrocarbure, on note l'apparition des nouveaux composés qui n'étaient pas au départ dans le résidu. Cela permet de conclure que la réaction de craquage a bien eu lieu.

Le Tableau XXI donne les pourcentages d'augmentation ou de diminution des composés qui étaient présents dans le résidu et retrouvés dans les produits de la réaction du craquage catalytique. Certains composés ont connu une augmentation de leur teneur tandis que d'autres ont connu une réduction. Les pourcentages ont été calculés à partir de l'Equation 26.

Tableau XXI : Taux d'augmentation ou de diminution par composé

Composés	Résidu		Cat1		Cat2		Cat5	
	Avant craquage	Après craquage	Tam	Après craquage	Tam	Après craquage	Tam	
n-C20	0,32	3,64	1054,66	3,06	869,94	3,84	1118,21	
n-C21	0,39	3,12	690,95	2,33	490,84	2,79	606,41	
n-C22	0,98	3,19	226,19	2,44	149,88	2,35	140,07	
n-C23	1,75	3,04	73,45	1,99	13,36	2,76	57,25	
n-C24	02,79	02,84	01,70	02,21	20,63	01,79	35,79	
n-C25	6,47	2,41	62,77	2,31	64,30	2,04	68,39	
n-C26	9,66	1,79	81,46	1,61	83,28	1,17	87,88	
n-C27	12,82	1,6	87,51	1,42	88,94	1,19	90,73	
n-C28	13,52	1,15	91,48	1,02	92,45	0,76	94,39	
n-C29	17,05	0,89	94,80	0,69	95,96	0,71	95,84	
n-C30	13,73	0,52	96,24	0,41	97,02	0,35	97,46	
n-C31	12,78	0,34	97,38	0,25	98,07	0,17	98,64	
n-C32	7,74	0,17	97,76	0	100,00	0	100,00	
Total	93,77	8,86		7,71		6,39		

*Tam = taux d'augmentation ou de diminution

On constate dans le Tableau XXI que le pourcentage des composés (n-C25 à n-C32) dans le résidu est passé de 93,77 % à 8,86 %, 7,71 %, et 6,39 % respectivement dans le pr1, le pr2 et le pr5. Ce qui démontre l'efficacité des catalyseurs à convertir les composés lourds. Le n-C32 n'a pas pu être détecté dans le pr2 et le pr5, son taux de conversion est de 100 %. Cela signifie que les Cat2 et le Cat5 ont craqué ce composé à 100 %. Par contre, on constate une légère augmentation des composés (n-C20 à n-C23) dans les produits obtenus. Cette augmentation s'expliquerait par le craquage des grosses molécules du résidu tels que le n-C30, le n-C31 et le n-C32.

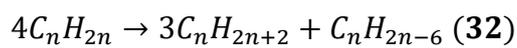
En effet, lors des opérations du craquage catalytique sur le résidu pétrolier avec les catalyseurs acides, les réactions de transfert d'hydrogène et de polycondensation ont dominé le milieu [41], [217], [218]. Le transfert d'hydrogène est une réaction qui déplace l'équilibre dans les conditions du craquage catalytique vers la formation des composés saturés et aromatiques [217], [219], [220]. Il a contribué à la diminution considérable de l'endothermicité globale des transformations dans le réacteur. C'est une réaction (transfert d'hydrogène) de nature hétérolytique (carbocations) qui a mis en jeu deux étapes élémentaires successivement [23] :

- le transfert d'hydrure (H⁻) d'une molécule à une autre ;
- le transfert de protons (H⁺) de la molécule donneuse à celle qui reçoit.

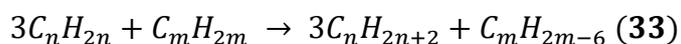
C'est ce qui explique les teneurs élevées en composés saturés et aromatiques dans tous les produits de craquage.

D'autre part, les 3 catalyseurs acides (Cat1, Cat2 et cat5) ont favorisé la réaction bimoléculaire comme les catalyseurs zéolithiques. Ils sont donc capables de privilégier l'augmentation de la concentration des réactifs au voisinage direct des sites acides [23], [219].

Les n-alcane à chaîne courte (n-C3 à n-C20) et les composés aromatiques (benzène et toluène) (Figures 48, 49 et 50) pourraient provenir des réactions (Equations 32 et 33) qui se sont traduites par une transformation des oléfines légères en paraffines et des naphènes ou naphéno-aromatiques en aromatiques ou polyaromatiques [23].



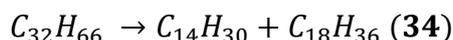
oléfines → paraffines + aromatique



oléfines + naphène → paraffines + aromatique

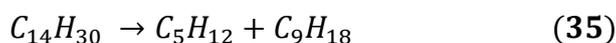
A titre illustratif, le n-C32 se transforme selon trois réactions [48] : le craquage , le transfert d'hydrogène et l'isomérisation. Le mécanisme réactionnel pourrait se présenter comme suit :

- un craquage matriciel qui est majoritairement responsable de la conversion des grosses molécules en molécules de la gamme du gazole (Equation 34) ;

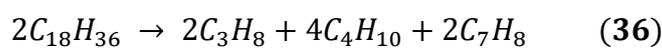


alcane + alcène

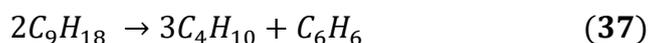
le C14 (Equation 34) subi à nouveau un craquage (Equation 35) ;



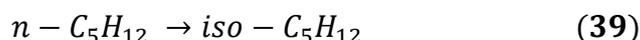
- ensuite, les réactions de transfert d'hydrogène se sont produites (en général lorsque plusieurs sites actifs sont disponibles) et ont conduit à la formation des paraffines normales et des aromatiques (Equation 36 et 37) ;



paraffines + aromatique



- enfin, il y a réorganisation des paraffines normales en iso paraffines par isomérisation (Equations 38 et 39).



Wojciechowski et Corma [220] puis Guisnet et *al.* [221], ont montré que le transfert d'hydrogène en craquage a un inconvénient sur l'essence produite. Il modifie sa structure chimique et aboutit finalement à une diminution de son indice d'octane. Selon ces mêmes auteurs [220], [221], le transfert d'hydrogène entraîne également une légère baisse de la qualité des gazoles légers et lourds par diminution de leur teneur en hydrogène. Il pourrait augmenter la production de coke grâce aux polyaromatiques très condensés [23].

Par ailleurs, les réactions de polycondensation auraient eu lieu dans le milieu réactionnel (réacteur). Ces réactions ont abouti à la formation de composés polyaromatiques qui sont très

résistants au craquage. Cela justifie les teneurs importantes en aromatiques trouvées dans tous les produits lors de l'analyse SARA. Ces composés s'accumulent progressivement dans les fractions liquides lourdes et sur le catalyseur sous forme de coke [41], [218], [220]. Les voies réactionnelles envisagées pourraient être :

- soit la polymérisation des chaînes hydrocarbonées insaturées, suivie de cyclisation puis déshydrogénation par transfert d'hydrogène acide ou catalysée par les contaminants métalliques ;
- soit la condensation de type Diels-Alder faisant intervenir des oléfines et dioléfinés, suivie de la déshydrogénation des cycles formés. La réaction de Diels-Alder est une réaction chimique dans laquelle un alcène s'additionne à un diène conjugué pour former un dérivé du cyclohexène [222]–[225].

En outre, la majeure partie des oléfines (molécules très réactives) formées au cours du craquage sont transformées directement par β -scission en oléfines plus légères. Ensuite, ces oléfines qui ont une forte tendance à réagir par transfert d'hydrogène, ont conduit à la formation des hydrocarbures paraffiniques et de molécules plus insaturées. Des réactions successives de polycondensation et de transfert d'hydrogène précédemment citées, ont permis à leur tour d'aboutir aux composés aromatiques dans les produits obtenus et notamment à du coke sur les catalyseurs [218], [226], [227]. Toutes ces réactions confirment les résultats trouvés par l'analyse SARA.

De plus, on note la présence des nouvelles molécules (Tableau XVIII à XX) dans les trois produits avec des proportions variables. La molécule la plus abondante dans le produit 1 est le n-C15 (5,48 %) suivie de n-C14 (5,32 %). Par contre, dans les produits 2 et 5, les molécules les plus abondantes sont respectivement : n-C14 (8,93%), n-C13 (7,04 %) et n-C14 (7,03 %), n-C16 (6,29 %). Parmi ces nouvelles molécules, on constate aussi la présence du pristane ($C_{19}H_{40}$), du norpristane ($C_{18}H_{38}$) et du phytane ($C_{20}H_{42}$) dans tous les produits. Ce sont des composés dits isoprénoides. Ces composés présentent un intérêt important dans l'identification des hydrocarbures en raison de leur abondance relative dans les produits pétroliers [216]. Le pristane et le phytane sont les deux isoprénoides qui servent d'indicateurs biologiques dans les carburants diesels en raison de leur grande abondance et de leur facilité relative de mesure [228], [229]. Notons également que les n-alcane comme le C17 et le C18, sont les composés les plus abondants dans le gazole frais [230], [231]. En effet, le gazole, produit de raffinerie obtenu à partir de pétrole brut ou d'un résidu pétrolier, contient des composants chimiques

allant approximativement de C10 à C22 ainsi que différentes espèces isomères très nombreuses [232]. Les plus abondants sont classés en quatre grands groupes d'hydrocarbures, à savoir les paraffines, les isoparaffines, les naphènes et les aromatiques [233]. Cela confirme les résultats de densités à 15 °C des produits (pr1, pr2 et pr5).

IX.2.4. Analyse XRF

Les résultats de l'analyse au XRF des produits obtenus après le craquage catalytique sont présentés au Tableau XXII.

Tableau XXII: Analyse des éléments indésirables dans les produits

Eléments	Produit (pr1)	Produit (pr2)	Produit (pr5)
	%	%	%
Calcium (Ca)	0	0,001	0
Magnésium (Mg)	< 0,014	0	< 0,031
Soufre (S)	0,142	0,128	0,116
Phosphore (P)	< 0,005	< 0,006	< 0,004
Fer (Fe)	0	0	0
Aluminium (Al)	0,043	0,020	0,039
Manganèse (Mn)	0	0	0
Chlore (Cl)	0,006	0,003	0,005
Titane (Ti)	0	< 0,002	0
Zinc (Zn)	0	0	0
Strontium (Sr)	0	0	0
Vanadium (V)	0	0	0
Cuivre (Cu)	0,004	0,005	0
Nickel (Ni)	0,001	0	0
Etain (Sn)	0	0	0
Cobalt (Co)	0	0	0
Plomb (Pb)	0	0	0
Molybdène (Mo)	0	0	0

Les résultats obtenus montrent que plusieurs éléments (Ca, Fe Mn, Ti, Zn, Sr, V, Ni, Sn, Co, Pb et Mo) ont été éliminés après le craquage catalytique. D'autres éléments ont connu une réduction considérable de leur teneur dans les produits de la réaction. Il s'agit de : soufre (S), phosphore (P), aluminium (Al), magnésium (Mg), cuivre (Cu) et chlore (Cl). Tous les éléments identifiés dans les trois produits pétroliers se présentent à l'état de trace.

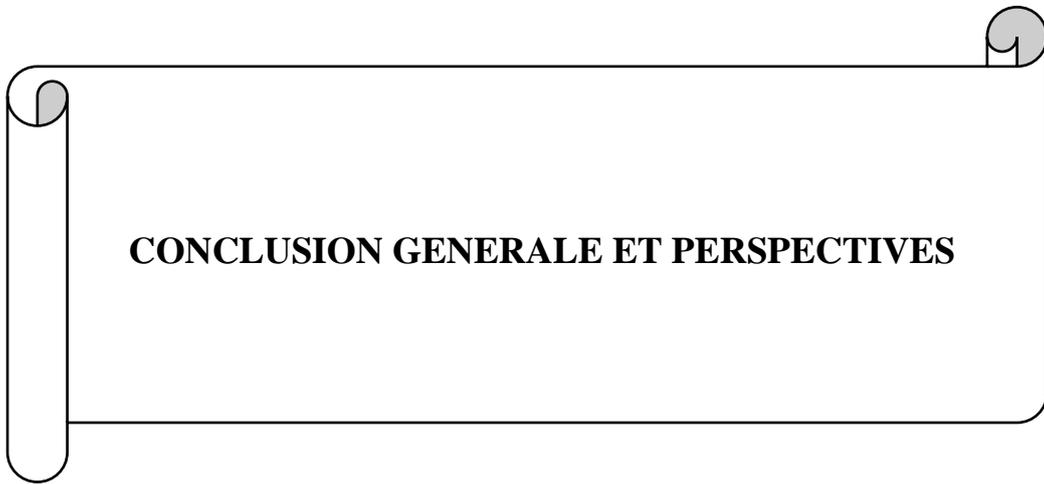
Ces résultats d'analyse élémentaire traduisent la capacité des catalyseurs à résister et neutraliser l'effet indésirable des métaux et contaminant tels que le nickel, le vanadium et le fer ainsi que l'effet du soufre. Ces métaux et le soufre constituent des poisons pour les catalyseurs du craquage catalytique [5], [39], [132], [212]. Le rejet du soufre a des effets néfastes sur les équipements (corrosion) et sur l'environnement tels que la formation d'oxydes de soufre SO_x [27].

CONCLUSION PARTIELLE DE LA TROISIEME PARTIE

Il ressort de cette partie que l'argile étudiée est principalement composée de la kaolinite avec des proportions de quartz élevées. Un autre minéral argileux, interstratifié et composé de trois feuillets (smectite-illite-chlorite), a également été identifié. La composition chimique et la perte au feu de l'argile ont montré qu'elle pourrait être utilisée comme support dans la fabrication des catalyseurs industriels. En outre, les faibles concentrations en métaux lixiviables, feront de lui une excellente matière première pour la production de zéolite pour la catalyse.

Les catalyseurs élaborés selon la matrice d'Hadamard ont présenté une acidité allant de 23,50 à 57 méq/g. Les facteurs les plus influents sur l'acidité sont : l'acide (HCl) et la silice. L'étude de caractéristiques des catalyseurs élaborés a montré que les phases minérales sont mal cristallisées. L'analyse texturale a indiqué que les catalyseurs sont constitués de micropores, de mésopores et des surfaces spécifiques importantes (456,14 à 900,36 m²/g).

L'analyse de résidu pétrolier a montré qu'il contient des hydrocarbures lourds de n-C₂₀ à n-C₃₂. L'opération de craquage catalytique qui a été réalisée sur les trois catalyseurs (Cat1, Cat2, Cat5) a donné un rendement entre 50,8 et 74,13 %. L'analyse des produits obtenus après le craquage a indiqué des valeurs de densité à 15 °C (828,6 à 846,9 kg/m³) des hydrocarbures paraffiniques. Des nouvelles molécules ont été détectées également dans ces produits (C₃ à C₁₉).



Ce travail avait pour objectif d'élaborer des catalyseurs semi-synthétiques à base d'argile pour le craquage d'un résidu pétrolier.

Le résidu pétrolier a fait l'objet d'une caractérisation à travers ses propriétés physiques et chimiques globales. Les résultats ont indiqué que la densité à 15 °C, la teneur en carbone résiduel, la teneur en soufre et la teneur en métaux Nickel + Vanadium étaient respectivement 1010 kg/m³, 4,70 %m/m, 0,64 %m/m et 13,15 ppm. Ces valeurs ont permis de dire que le résidu possède un taux de pollution moyen par rapport à ceux de la littérature. L'analyse chromatographique a révélé que le résidu est constitué que des grosses molécules allant de n-C20 à n-C32.

L'échantillon d'argile support des catalyseurs a été caractérisé également par différentes méthodes à savoir la DRX, la spectroscopie IR, l'ICP/AES et la MEB/EDS. Cette caractérisation a révélé deux minéraux constitutifs de l'échantillon d'argile. Il s'agit du minéral de la kaolinite (46,3%) et du minéral interstratifié (53,7%) composé de trois feuillets (smectite/illite/chlorite). La présence de la kaolinite ainsi que la faible teneur en minéraux lixiviables (As, Zn, Pb) de l'argile ont fait d'elle un bon candidat pour l'élaboration des catalyseurs du craquage des pétroles.

Les catalyseurs ont été élaborés en faisant recours à un plan de criblage des facteurs. Les résultats ont indiqué que l'acidité des catalyseurs élaborés variait de 23,5 à 57 méq/g. Cela a permis de conclure que pour avoir un catalyseur d'une meilleure acidité, il serait favorable d'utiliser l'échantillon A1 (argile non homoionique sodique) comme support et l'oxyde de chrome pour la neutralisation de l'effet du contaminant vanadium (V). Une concentration d'acide chlorhydrique à 10 % était suffisante avec un temps de séchage de 12 heures et une température de calcination de 650 °C.

Les trois catalyseurs acides (Cat1, Cat2 et Cat5) sélectionnés, ont été caractérisés aussi par la DRX, l'infrarouge, l'ICP/AES, l'analyse texturale (BET) et le MEB/EDS. Ainsi, les catalyseurs élaborés avaient une surface spécifique entre 456,14 et 900,36 m²/g. Ces valeurs étaient bien meilleures que celles de la littérature. Par ailleurs, l'ajout de la silice et de l'oxyde n'a pas eu une grande influence sur la distribution de taille des catalyseurs. Par contre, cet ajout avait influencé le diamètre et le volume poreux des catalyseurs. Les trois catalyseurs étaient constitués de micropores et de mésopores. En outre, le Cat2 a développé un volume microporeux important (0,81 cm³/g). La distribution poreuse et les valeurs élevées des surfaces

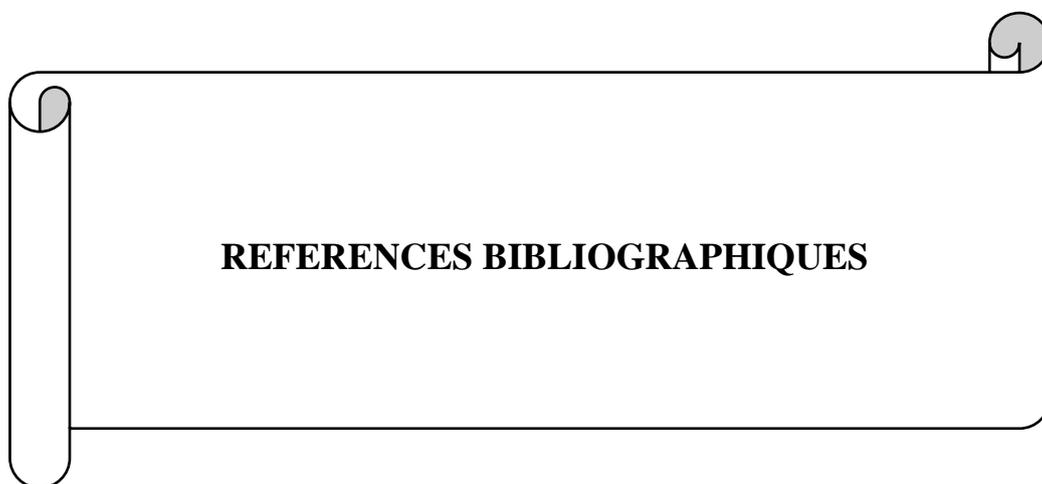
spécifiques et des volumes microporeux ont contribué à une bonne performance des catalyseurs.

L'opération du craquage catalytique réalisée avec les trois catalyseurs acides a permis d'enregistrer le rendement le plus élevé (74,13 %) avec le Cat1 sous une température de 500 °C et un rapport charge sur catalyseur de 4,5. Le plus faible rendement (50,8 %) a été enregistré avec le Cat2 sous une température de 480 °C et un rapport charge sur catalyseur de 2,5.

Les produits pétroliers obtenus à l'issue de la réaction du craquage catalytique ont été analysés. Les résultats ont montré que la densité à 15 °C des produits obtenus a varié de 828,6 à 846,9 kg/m³. Ces valeurs de densité concernent le gazole parmi les produits pétroliers. Quant à l'analyse SARA, elle a révélé que tous les produits sont constitués à plus de 50 % par des composés saturés (alcanes et naphènes). Enfin, la chromatographie a permis d'identifier de nouvelles molécules (iso-alcanes et alcènes) dans tous les produits obtenus, confirmant ainsi le craquage du résidu pétrolier. Les molécules (de n-C25 à n-C32) qui avaient un pourcentage de 93,77 % dans le résidu, se sont retrouvées avec 8,86 %, 7,71 % et 6,39 % respectivement avec le Cat1, le Cat2 et le Cat5. La molécule n-C32 a été craquée complètement par le Cat2 et le Cat5 avec un taux de conversion de 100 %. Les réactions de craquage (cassure de liaison carbone-carbone) et de transfert d'hydrogène ont dominés le milieu réactionnel lors de l'opération du craquage. Ainsi, les mécanismes réactionnels notamment le transfert d'hydrogène ont permis d'expliquer les transformations observées. Ces résultats ont permis de comprendre également que les catalyseurs élaborés sont plus aptes à catalyser les réactions de transfert d'hydrogène.

En perspective, il serait intéressant de :

- étudier l'activité des catalyseurs en fonction du temps d'utilisation et déterminer les conditions de leur régénération ;
- étudier l'impact du diamètre de grains sur la performance des catalyseurs ;
- étudier l'influence de la pureté de l'argile sur la performance des catalyseurs du FCC ;
- tester les catalyseurs dans un réacteur continu ;
- faire une étude économique pour la mise en place d'une unité de fabrication à l'échelle industrielle.



- [1] « L'évolution des marchés pétroliers d'ici à 2024 vue par l'AIE », *Connaissance des Énergies*, mars 11, 2019. <https://www.connaissancedesenergies.org/levolution-des-marches-petroliers-dici-2024-vue-par-laie-190311> (consulté le janv. 11, 2020).
- [2] R. Sahu, B. J. Song, J. S. Im, Y.-P. Jeon, et C. W. Lee, « A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 27, p. 12-24, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.01.011.
- [3] J. Speight, « Chapter 16 - Refining shale oil », in *Shale Oil and Gas Production Processes*, J. Speight, Éd. Gulf Professional Publishing, 2020, p. 873-912.
- [4] C. Kouakou, « Etude approfondie de la cristallisation des carburants et des combustibles, impact des nouvelles bases », Thèse, Université de PAU et des PAYS de l'ADOUR, 2014.
- [5] C. Jean-Claude et C. Barrère-Tricca, « Les procédés de conversion des charges lourdes », IFP Training, RA CON-00012_A_F-Rév. 24, 2013.
- [6] M. L. A. Gonçalves, J. R. Barreto, W. V. Cerqueira, et A. M. R. Teixeira, « Effect of zeolite, kaolin and alumina during cracking of heavy petroleum residue evaluated by thermogravimetry », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 97, n° 2, p. 515, 2009.
- [7] E. A. Emam, « Clays as catalysts in petroleum refining industry », *ARPN J. Sci. Technol.*, vol. 3, n° 4, p. 356–375, 2013.
- [8] N. L. A. Souza, R. Paniago, J. D. Ardisson, E. Morgado, et K. Krambrock, « Iron contamination of FCC catalysts: Quantification of different crystalline phases and valence states », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 569, p. 57-65, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2018.10.019.
- [9] M. S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, et J. A. I. Diaz, « A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua », *Fuel*, vol. 86, n° 9, p. 1216-1231, 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.08.004.
- [10] R. Sadeghbeigi, *Fluid catalytic cracking handbook: An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units*. Elsevier, 2012.
- [11] A. I. Hussain, A. M. Aitani, M. Kubû, J. Čejka, et S. Al-Khattaf, « Catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives for maximizing propylene yield », *Fuel*, vol. 167, p. 226-239, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.11.065.
- [12] O. Awayssa, N. Al-Yassir, A. Aitani, et S. Al-Khattaf, « Modified HZSM-5 as FCC additive for enhancing light olefins yield from catalytic cracking of VGO », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 477, p. 172–183, 2014.

- [13] X. Li, B. Shen, et C. Xu, « Interaction of titanium and iron oxide with ZSM-5 to tune the catalytic cracking of hydrocarbons », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 375, n° 2, p. 222–229, 2010.
- [14] S. Haddoum, E. H. Selmi, et C. E. Chitour, « Élaboration de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr pour le craquage catalytique des coupes pétrolières », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 17, n° 7, p. 746-751, 2014, doi: 10.1016/j.crci.2014.03.017.
- [15] E. A. Emam et A. M. Shoaib, « Re-refining of used lube oil, II-by solvent/clay and acid/clay-percolation processes », *ARPN J. Sci. Technol.*, vol. 2, n° 11, p. 1034–1041, 2012.
- [16] J. Laxalde, « Analyse des produits lourds du pétrole par spectroscopie infrarouge », Thèse, Université de Lille 1, 2012.
- [17] P. Danial-Fortain, « Étude de la réactivité des résidus pétroliers en hydroconversion », Thèse, Université Bordeaux 1, 2010.
- [18] A. M. McKenna, J. M. Purcell, R. P. Rodgers, et A. G. Marshall, « Heavy petroleum composition. 1. Exhaustive compositional analysis of Athabasca bitumen HVGO distillates by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A definitive test of the Boduszynski model », *Energy Fuels*, vol. 24, n° 5, p. 2929–2938, 2010.
- [19] T. Mounir et N. Ridha, « Le dessalage du pétrole : Redimensionnement et paramètres clés (UTBS/HMD) », Université Kasdi-Merbah Ouargla, Ouargla, Algérie, Master Académique, 2013.
- [20] A. Dupuy, « Procédé de Distillation », IFP Training, DT BIN-00006_A_F-Rév. 10, 2013.
- [21] J.-P. Wauquier, *Raffinage du pétrole Tome 1 - Pétrole brut. Produits pétroliers - Schémas de fabrication*, Technip., vol. 1. Editions Technip, 1998.
- [22] J.-P. Wauquier, *Raffinage du pétrole Tome 2 - Procédés de Séparation*, vol. 2. Editions Technip, 1998.
- [23] P. Leprince, *Raffinage du pétrole Tome 3 - Procédés de Transformation*, Technip., vol. 3. 1998.
- [24] « Les trois étapes du raffinage », *Planète Énergies*. <https://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/les-trois-etapes-du-raffinage> (consulté le janv. 13, 2020).
- [25] S. Abed et S. Aggoun, « Etude de valorisation des bruts provenant des champs pétroliers Algériens », M'Hamed Bougara Boumerdes, Master, 2017.

- [26] R. Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook : An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units*, 2^e éd. Elsevier, 2000.
- [27] B. Dupuy, « Désulfuration d'essences de FCC par alkylation: transformation de composés soufrés modèles en présence d'oléfines sur zéolithes acides et hétéropolyanions supportés », Thèse, Université de Poitiers, 2012.
- [28] I. Merdrignac et D. Espinat, « Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art », *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP*, vol. 62, n° 1, p. 7-32, 2007, doi: 10.2516/ogst:2007002.
- [29] « Raffinage pétrolier », *Connaissance des Énergies*, août 07, 2018. <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/raffinage-petrolier> (consulté le janv. 13, 2020).
- [30] M. Dorbon, « Caractérisation des huiles lourdes et des résidus pétroliers: symposium international, Lyon, 25-27 juin 1984 », *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, vol. 39, n° 6, p. 829-837, 1984.
- [31] J. Chang, N. Tsubaki, et K. Fujimoto, « Elemental sulfur as an effective promoter for the catalytic hydrocracking of Arabian vacuum residue », *Fuel*, vol. 80, n° 11, p. 1639–1643, 2001.
- [32] P.-R. Bauquis, « A reappraisal of energy supply and demand in 2050 », *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 56, n° 4, p. 389-402, 2001.
- [33] M. O. Garg, Manoj Kumar, et Manoj Srivastava, « Enhance Refinery Margins by Producing Premium Refinery Products from FCC Slurry Oil », Indian Institute of Petroleum - Dehradun, 2013.
- [34] Régis Bonifay et Christian Marcilly, « Craquage catalytique », in *Procédés de Transformations*, p. 175-236, 1998.
- [35] J. Eyssautier, « Caractérisation et Modélisation des Asphaltènes en Conditions Réactionnelles d'Hydrotraitement », Thèse, Ecole Polytechnique X, 2012.
- [36] J. Speight, « Chapter 9 - Analysis of oil from tight formations », in *Shale Oil and Gas Production Processes*, J. Speight, Éd. Gulf Professional Publishing, p. 519-571, 2020.
- [37] S. Otmani, « Valorisation des charges lourdes compoundées par le craquage catalytique », Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, Algérie, Magister, 2006.
- [38] Gérard Deberon, « Historique des procédés de craquage des coupes lourdes ». Association Amicale des Anciens de Mobile, 2011.

- [39] R. Sadeghbeigi, « Chapter 3 - FCC Catalysts », in *Fluid Catalytic Cracking Handbook (Second Edition)*, R. Sadeghbeigi, Éd. Houston: Gulf Professional Publishing, p. 84-124, 2000.
- [40] A. T. Boum, « Commande prédictive d'un craqueur catalytique à lit fluidisé avec estimation des paramètres clés », Thèse, Université de Lorraine, 2014.
- [41] D. Decroocq, *Le Craquage catalytique des coupes lourdes*. Technip, 1978.
- [42] N. Rouag, « Simulation du reacteur de craquage catalytique du gasoil », Université de Boumerdes, Magister, 2005.
- [43] D. Belhadj, « Conformité des produits pétroliers en se basant sur la distillation ASTM et la chromatographie en phase gazeuse au niveau de la raffinerie d'Adrar. », Université Abou Bekr Belkaïd -TLEMCEM-Faculté des Sciences-Département de Chimie, Chetouane, Algérie, Master Académique, 2017.
- [44] H. Fauduet, *Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique: Aspects théoriques et pratiques*, 2^e éd. Tec et Doc, 2012.
- [45] P. Trambouze et J.-P. Euzen, *Réacteurs chimiques*. Editions OPHRYS, 2002.
- [46] M. Guisnet et S. Mignard, « Le craquage catalytique, unite clé d'une raffinerie », *Actual. Chim.*, n° 2, p. 14–22, 2000.
- [47] P. Trambouze, « Technologie des réacteurs chimiques », vol. 4, p. 417–519, 1999.
- [48] R. Sadeghbeigi, « Chapter 4 - Chemistry of FCC Reactions », in *Fluid Catalytic Cracking Handbook (Second Edition)*, R. Sadeghbeigi, Éd. Houston: Gulf Professional Publishing, p. 125-138, 2000.
- [49] P. A. Jacobs, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, et H. van Bekkum, *Introduction to zeolite science and practice*, vol. 137. Elsevier, 2001.
- [50] F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, et M. Guisnet, « Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes : 7. Influence of the Balance between Acid and Hydrogenating Functions on the Transformation of n-Decane on PtHY Catalysts », *J. Catal.*, vol. 162, n° 2, p. 179–189, 1996.
- [51] B. C. Gates, J. R. Katzer, et G. C. Schuit, *Chemistry of catalytic processes*. McGraw-Hill College, 1979.
- [52] P. B. Weisz, « Zeolites-new horizons in catalysis », *Chemtech*, n° AUG, p. 498–505, 1973.
- [53] L. A. Pine, P. J. Maher, et W. A. Wachter, « Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model », *J. Catal.*, vol. 85, n° 2, p. 466–476, 1984.

- [54] J. Scherzer, *Octane-enhancing zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects*, vol. 42. CRC Press, 1990.
- [55] J. Scherzer, « Octane-enhancing, zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects », *Catal. Rev. Eng.*, vol. 31, n° 3, p. 215–354, 1989.
- [56] E. Jacquinot, F. Raatz, A. Macedo, et C. Marcilly, « Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders », *Zeolites Catal. Sorbents Deterg. Build. Appl. Innov.*, vol. 46, p. 115, 1989.
- [57] G. Giannetto, S. Sansare, et M. Guisnet, « Influence of acid site densities on the mode of alkane cracking », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n° 16, p. 1302–1303, 1986.
- [58] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, et S. F., *Handbook of heterogeneous catalysis*, Second., vol. 5. 2008.
- [59] J. Cejka, *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier, 2007.
- [60] E. M. Flanigen, J. C. Jansen, et H. van Bekkum, *Introduction to zeolite science and practice*, vol. 58. Elsevier, 1991.
- [61] G. Ertl, H. Knözinger, et J. Weitkamp, « Handbook of heterogeneous catalysis », 1997.
- [62] D. W. Lee et B. R. Yoo, « Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, n° 6, p. 3947–3959, 2014.
- [63] R. Feng, K. Qiao, Y. Wang, et Z. Yan, « Perspective on FCC catalyst in China », *Appl. Petrochem. Res.*, vol. 3, n° 3-4, p. 63–70, 2013.
- [64] I. Kabalan, « Synthèse des matériaux nanoporeux pour la décontamination moléculaire et le stockage d'énergie », Thèse, Université de Haute Alsace - Mulhouse; Université Libanaise (Beyrouth, Liban), 2016.
- [65] Wikipedia, « Fluid catalytic cracking ». https://en.wikipedia.org/wiki/Fluid_catalytic_cracking (consulté le août 10, 2019).
- [66] U. J. Etim, P. Bai, X. Liu, F. Subhan, R. Ullah, et Z. Yan, « Vanadium and nickel deposition on FCC catalyst: Influence of residual catalyst acidity on catalytic products », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 273, p. 276-285, 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2018.07.011.
- [67] E. Tangstad, A. Andersen, E. M. Myhrvold, et T. Myrstad, « Catalytic behaviour of nickel and iron metal contaminants of an FCC catalyst after oxidative and reductive thermal treatments », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 346, n° 1-2, p. 194–199, 2008.
- [68] H. S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, et F. R. Ribeiro, « Deactivation of FCC catalysts », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 292, n° 1-2, p. 1–13, 2008.

- [69] N. L. A. Souza, I. Tkach, E. Morgado, et K. Krambrock, « Vanadium poisoning of FCC catalysts: A quantitative analysis of impregnated and real equilibrium catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 560, p. 206-214, 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.05.003.
- [70] J. Abbot et F. N. Guertzoni, « Roles of Brønsted and Lewis sites during cracking of n-octane on H-mordenite », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 85, n° 2, p. 173–188, 1992.
- [71] G. Scacchi, *Cinétique et catalyse*. Lavoisier, 2011.
- [72] S. Barama, « Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d’oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane. », Thèse, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2011.
- [73] K. E. Kouassi, « Optimisation de la transestérification des huiles végétales à des fins de carburant par des plans d’expériences et des réseaux de neurones artificiels couplés à l’algorithme génétique », Thèse, Université Nangui Abrogoua, Abidjan, Abidjan, 2017.
- [74] Philippe Triboulet, *Notions de bases sur les plans d’expériences*. Lycée Népce – Chalon sur Saône, 2008.
- [75] R. Perrin et J.-P. Scharff, « Chimie industrielle », p. 359, 1993.
- [76] M. V. Twigg, *Catalyst handbook*. Routledge, 2018.
- [77] C. H. Bartholomew *et al.*, « Catalyst deactivation », in *Proceedings of the 7th International Symposium*, vol. 5, p. 8, 1997.
- [78] Á. A. Amaya, C. A. González, M. E. Niño-Gómez, et F. Martínez O., « XPS fitting model proposed to the study of Ni and La in deactivated FCC catalysts », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 233, p. 5-10, 2019, doi: 10.1016/j.elspec.2019.03.007.
- [79] H. Cherifi-Naci, « Activation et caractérisation d’une Zéolithe HY utilisée en qualité d’adsorbant. », *Algerian J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 4, n° 2, 2018.
- [80] O. Bouras, « Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation », Thèse, Université de Limoges, 2003.
- [81] E. Eslinger et D. Peaver, « Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course n 22, Soc », *Econ. Paleontol. Mineral. Tulsa USA*, 1988.
- [82] D. Rousset, « Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l’histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Aspects minéralogiques, géochimiques et isotopiques. », Thèse, Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2002.

- [83] T. Choudhury et N. M. Misra, « Role of clay as catalyst in Friedel–Craft alkylation », *Bull. Mater. Sci.*, vol. 34, n° 6, p. 1273-1279, 2011, doi: 10.1007/s12034-011-0167-4.
- [84] T.-J. Rong et J. Xiao, « The catalytic cracking activity of the kaolin-group minerals », *Mater. Lett.*, vol. 57, n° 2, p. 297–301, 2002.
- [85] A. A. Avidan, « Origin, development and scope of FCC catalysis », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 76, Elsevier, p. 1–39, 1993.
- [86] S. Al-Khattaf, « The influence of alumina on the performance of FCC catalysts during hydrotreated VGO catalytic cracking », *Energy Fuels*, vol. 17, n° 1, p. 62–68, 2003.
- [87] S. W. Bailey, « Introduction, hydrous phyllosilicates », *Rev. Mineral.*, vol. 13, p. 13–60, 1988.
- [88] P. Pialy, « Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun): minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité », Thèse, Université de Limoges, 2009.
- [89] I. B. Messaoud, N. Hamdi, et E. Srasra, « The suitability of thermally activated red illite/kaolinitic clay as raw material for geopolymer binders », *J Mater Env Sci*, vol. 9, p. 946-954, 2018.
- [90] H. H. Murray, *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*, vol. 2. Elsevier, 2006.
- [91] H. H. Murray, « Applied clay mineralogy today and tomorrow », *Clay Miner.*, vol. 34, n° 1, p. 39–49, 1999.
- [92] N. Salahudeen, A. S. Ahmed, C. S. Ajinomoh, et H. Hamza, « Surface area enhancement of pindiga bentonitic clay for usage as catalyst support », *Pet. Technol. Dev. J.*, vol. 2, n° 2, p. 65–73, 2012.
- [93] T. J. Brown *et al.*, *World mineral production 2011-15*. British Geological Survey, 2017.
- [94] E. Errais, « Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques », Thèse, Université de Strasbourg, 2011.
- [95] G. Centi et S. Perathoner, « Catalysis by layered materials: A review », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 107, n° 1-2, p. 3–15, 2008.
- [96] A. De Stefanis et A. A. G. Tomlinson, « Towards designing pillared clays for catalysis », *Catal. Today*, vol. 114, n° 2-3, p. 126–141, 2006.
- [97] G. R. Williams et D. O'Hare, « Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry », *J. Mater. Chem.*, vol. 16, n° 30, p. 3065–3074, 2006.

- [98] J. Madejova, D. Gournis, M. A. Karakassidesb, et P. Komadela, « Synthesis and characterization of low dimensional ZnS-and PbS-semiconductor particles on a montmorillonite template », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 12, p. 14236–14244, 2010.
- [99] L. B. De Paiva, A. R. Morales, et F. R. V. Díaz, « Organoclays: properties, preparation and applications », *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, n° 1-2, p. 8–24, 2008.
- [100] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*. Editions Technip, 2001.
- [101] Lahmar Hicham, *Cours de catalyse et applications*. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene U.S.T.H.B, 2017.
- [102] P. Brun, *Catalyse et catalyseurs en chimie organique*. Masson, 1970.
- [103] A. A. Balandin, « The nature of active centers and the kinetics of catalytic dehydrogenation », in *Advances in catalysis*, vol. 10, Elsevier, p. 96–129, 1958.
- [104] M. Thiry, N. Carrillo, C. Franke, et N. Martineau, « Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l’analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l’interprétation des diagrammes », p. 39, 2013.
- [105] O. D. M. Abdoulaye, B. K. Yao, A. M. Ahmed, K. Adouby, D. M. K. Abro, et P. Drogui, « Mineralogical and morphological characterization of a clay from Niger », *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 10, n° 7, p. 582-589, 2019.
- [106] J. Avom, J. K. Mbadcam, M. R. L. Matip, et P. Germain, « Adsorption isotherme de l’acide acétique par des charbons d’origine végétale », *Afr. J. Sci. Technol.*, vol. 2, n° 2, 2001.
- [107] H. Freundlich, *Colloid & capillary chemistry*. London: Methuen & co. ltd, 1926.
- [108] I. Langmuir, « The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 39, n° 9, p. 1848-1906, 1917, doi: 10.1021/ja02254a006.
- [109] E. P. Barrett, L. G. Joyner, et P. P. Halenda, « The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, n° 1, p. 373–380, 1951.
- [110] I. Mantin et R. Glaeser, « Fixation des ions cobaltihexammines par les montmorillonites acides », *Bull. Groupe Fr. Argiles*, vol. 12, n° 7, p. 83–88, 1960.
- [111] C. Bardon, « Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d’échange de cations des milieux argileux », *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, vol. 38, n° 5, p. 621–626, 1983.

- [112] R. W. Murray, D. J. Miller, et K. A. Kryc, « Analysis of major and trace elements in rocks, sediments, and interstitial waters by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry (ICP-AES) », 2000.
- [113] J. E. Kogel et S. A. Lewis, « Baseline studies of the clay minerals society source clays: Chemical analysis by inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) », *Clays Clay Miner.*, vol. 49, n° 5, p. 387–392, 2001.
- [114] J.-P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod, 1989.
- [115] B. J. Dębska et B. Guzowska-Świder, « Spectral Databases, Infrared », *Encycl. Anal. Chem.*, 2006.
- [116] V. C. Farmer, *Infrared spectra of minerals*. Mineralogical society, 1974.
- [117] S. Petit, J.-L. Robert, A. Decarreau, G. Besson, O. Grauby, et F. Martin, « Apport des méthodes spectroscopiques à la caractérisation des phyllosilicates 2: 1 », *Bull. Cent. Rech. Explor.-Prod. ELF-Aquitaine*, vol. 19, p. 119–147, 1995.
- [118] L. J. Janik, R. H. Merry, et J. O. Skjemstad, « Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? », *Aust. J. Exp. Agric.*, vol. 38, n° 7, p. 681–696, 1998.
- [119] J. Madejova et P. Komadel, « Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods », *Clays Clay Miner.*, vol. 49, n° 5, p. 410–432, 2001.
- [120] J. Bishop, J. Madejová, P. Komadel, et H. Fröschl, *The influence of structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctahedral smectites*. De Gruyter, 2002.
- [121] J. Madejova, « FTIR techniques in clay mineral studies », *Vib. Spectrosc.*, vol. 31, n° 1, p. 1–10, 2003.
- [122] M. Leskelä, K. Kukli, et M. Ritala, « Rare-earth oxide thin films for gate dielectrics in microelectronics », *J. Alloys Compd.*, vol. 418, n° 1-2, p. 27–34, 2006.
- [123] D. Nicolas, « Etude d'agrégats d'oxydes de terres rares », Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2007.
- [124] G. A. Mekhemer et B. A. Balboul, « Thermal genesis course and characterization of lanthanum oxide », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 181, n° 1-3, p. 19–29, 2001.
- [125] X. Zhang, A. B. Walters, et M. A. Vannice, « NO_x decomposition and reduction by methane over La₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 4, n° 2-3, p. 237–256, 1994.
- [126] J. Yang, Z. Nie, et Y. Wang, « Microstructure and emission ability of rare earth oxides doped molybdenum cathodes », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 215, n° 1-4, p. 87–95, 2003.
- [127] R. L. Plackett et J. P. Burman, « The design of optimum multifactorial experiments », *Biometrika*, vol. 33, n° 4, p. 305–325, 1946.

- [128] M. Feinberg, *La validation des méthodes d'analyse: une approche chimiométrique de l'assurance qualité au laboratoire*. Masson, 1996.
- [129] S. Karam, « Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt », Thèse, Université de Limoges, 2004.
- [130] J. Rouquerol, P. Llewellyn, et F. Rouquerol, « Is the BET equation applicable to microporous adsorbents », *Stud Surf Sci Catal*, vol. 160, n° 07, p. 49–56, 2007.
- [131] G. Lefebvre, *Notions de chimie du pétrole*. Editions TECHNIP, 1986.
- [132] P. Trambouze, *Raffinage du pétrole*. Editions OPHRYS, 1999.
- [133] J. Wouters, *Concentre de CHIMIE*. Presses universitaires de Namur, 2015.
- [134] W. W. Kraft, « Vacuum distillation of petroleum residues », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, n° 5, p. 807–819, 1948.
- [135] T. Fan, J. Wang, et J. S. Buckley, « Evaluating crude oils by SARA analysis », in *SPE/DOE improved oil recovery symposium*, 2002, p. 7, doi: <https://doi.org/10.2118/75228-MS>.
- [136] M. Gourouza, A. Zanguina, I. Natatou, et B. Anne, « Caractérisation d'une argile mixte du Niger », *Sci. Struct. Matière*, vol. 1, n° 1, 2013.
- [137] A. Abdoulaye, M. Konaté, M. Harouna, M. Yahaya, P. Rumori, et G. T. Palomino, « Caractérisation des analcimolites du bassin de Tim Mersoï (Nord du Niger) par diffraction des rayons X », *Matér. Nat. Matér. Synthèse Chim. Moléculaire En Afr. Ouest Francoph.*, vol. 10, n° 6, p. 546-551, 2007, doi: 10.1016/j.crci.2007.02.002.
- [138] O. Zaki, A. Abdoulaye, D. L. Nomao, P. Rumori, G. T. Palomino, et I. Amadou, « Caractérisation des Sols de Périmètres Irrigués de l'Ouest du Niger par Diffraction de Rayons X », *J Soc Ouest-Afr Chim*, vol. 26, p. 89–97, 2008.
- [139] M. A. Maman, A. Rabani, F. Habbachi, F. Menai, A. Abdoulaye, et A. M'nif, « Characterization of two clay minerals of the Niger River Valley: Téra and Boubon », p. 7, 2017.
- [140] S. Haffane, O. Achak, et T. Chafik, « Etude de l'effet de purification et de modification d'une argile locale sur les propriétés structurales et texturales (Investigation of the effect of purification and modification of a local clay on its structural and textural properties) », *J Mater Env. Sci*, vol. 7, n° 2, p. 525-530, 2016.
- [141] A. Rabani, « Utilisation des matériaux argileux du Niger dans la dépollution des eaux contaminées par les insecticides pyréthrinoïdes. », *Ann. L'Université Abdou Moumouni*, p. 14-26, 2013.

- [142] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, et A. Srhiri, « Caractérisation physico-chimique d'une argile marocaine », *J Mater Env. Sci*, vol. 7, n° 5, p. 1741–1750, 2016.
- [143] L. Bouna, « Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux », Thèse, Université Cadi Ayyad, Marrakech, 2012.
- [144] J. R. Mache, « Minéralogie et propriétés physico-chimiques des smectites de Bana et Sabga (Cameroun). Utilisation dans la décoloration d'une huile végétale alimentaire », Thèse, Université de Liège, Belgique, 2013.
- [145] H. C. Helgeson, R. M. Garrels, et F. T. MacKenzie, « Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—II. Applications », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 33, n° 4, p. 455–481, 1969.
- [146] N. W. Thomas, « The physics of selecting ball clays », in *CFI- Ceramic Forum International*, 2008, vol. 85, p. E29–+.
- [147] S. Belmenaouar, « Recherche Bibliographique Sur La Valorisation De Métakaolin Dans Les Matériaux De Construction », Université Mohamed Boudiaf-M'sila, Master, 2016.
- [148] I. Horvath et G. Kranz, « A thermoanalytical study of high-temperature dehydration of kaolinites with various structural arrangements », *Silikaty*, vol. 24, n° 2, p. 149, 1980.
- [149] Thorez J, *practical identification of clay mineral*, Edition G. Lelotte, Dison, Belgique. 1976.
- [150] Charles N., Colin S., Gutierrez T., et Lefebvre G., « Kaolin et argiles kaoliniques Mémento », BRGM, France, Rapport final BRGM/RP-67334-FR, 2018.
- [151] P. Cambier, « Application de la spectrométrie d'absorption infrarouge à l'étude des minéraux argileux du sol », 1975.
- [152] V. t Farmer et J. D. Russell, « The infra-red spectra of layer silicates », *Spectrochim. Acta*, vol. 20, n° 7, p. 1149–1173, 1964.
- [153] J. Fripiat, « Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des minéraux argileux », *Bull. Groupe Français Argiles*, vol. 12, n° 7, p. 25–41, 1960.
- [154] B. E. Kpangni, « Etude des caractéristiques minéralogiques des argiles de Katiola : Applicabilité aux problèmes d'environnement en Cote d'Ivoire », Thèse, Université de Cocody, Abidjan-Cote d'Ivoire, 2009.
- [155] J. M. Avenard, J. Bonvallot, M. Latham, M. Renard-Dugerdil, et J. Richard, *Aspects du contact forêt-savane dans le centre et l'ouest de la Côte d'Ivoire: étude descriptive*. IRD Editions, 1974.

- [156] K. Traoré, « Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales », Thèse, Université de Limoges, 2003.
- [157] M. Koneshloo, « Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes », Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007.
- [158] R. Morel, *Les sols cultivés. 2e édition Lavoisier*. Paris, 1996.
- [159] *Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, vol. 2. Elsevier, 2006.
- [160] K. M. Oghenejohoh et E. O. Ohimor, « Effect of sodium hydroxide concentration on the physical properties of zeolite produced from local clay found in Nigeria's Niger Delta », *Eur. J. Sci. Res.*, vol. 56, n° 4, p. 445–452, 2011.
- [161] Á. Ibarra, I. Hita, M. J. Azkoiti, J. M. Arandes, et J. Bilbao, « Catalytic cracking of raw bio-oil under FCC unit conditions over different zeolite-based catalysts », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 78, p. 372-382, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.05.032.
- [162] F. Sun, « Caractérisation de revêtements de silicate de lanthane de structure apatite dopé au magnésium réalisés par projection plasma en vue d'application comme électrolyte de pile à combustible de type IT-SOFC », Thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2010.
- [163] N. Karimi, « Etude par diffraction des rayons X in situ des mécanismes d'oxydation de l'acier AISI 304 entre 800° C et 1000° C. Influence des dépôts sol-gel de lanthane et de cérium. Apport de la spectroscopie infrarouge à l'identification des oxydes mixtes », Thèse, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007.
- [164] K. Ouzaouit, « Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite », Thèse, Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [165] N. Rachedi et D. Saidi, « Analyse chimique et structurale des couches d'oxyde de molybdène sur l'acier inoxydable 304L obtenues par oxydation sous atmosphère d'oxygène », in *3ème Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Matériaux et Alliages (IC-WNDT-MI'12)*, p. 8, 2012.
- [166] F. Zibouche, N. Boudissa, A. Irekti, et M. T. Abadlia, « Géopolymérisation d'aluminosilicates. Influence des rapports Silice/Alumine », *J. Mater. Process. Environ. ISSN*, vol. 1, n° 2, p. 147-156, 2013.

- [167] F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, et H. Van Damme, « Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals », *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, n° 3-4, p. 453–458, 2009.
- [168] M. Murat et A. Bachiorrini, « Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin », *Bull. Minéralogie*, vol. 105, n° 5, p. 543–555, 1982.
- [169] N. Manal, A. Samdi, K. Elabassi, M. Gomina, et R. Moussa, « Recycling of industrial wastes, phosphogypsum and fly ash, in building materials|[Recyclage de déchets industriels, phosphogypse et cendres volantes, dans des matériaux de construction] », 2012.
- [170] L. Djoudi, « Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de lanthane, aluminium et nickel », Thèse, Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [171] B. Bakiz, « Étude de systèmes de matériaux évolutifs: interactions solides-gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbonates et oxydes à base de terres rares (La, Ce, Lu) », Thèse, Université du Sud-Toulon-Var, 2010.
- [172] M. Makhoul, « Identification des sites acides de Lewis des zéolithes Beta et Mordenite par modélisation et spectroscopie d'absorption de rayons X et Infrarouge », Thèse, Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2017.
- [173] D. B. Lukyanov, T. Vazhnova, N. Cherkasov, J. L. Casci, et J. J. Birtill, « Insights into brønsted acid sites in the zeolite mordenite », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 41, p. 23918–23929, 2014.
- [174] K. Góra-Marek, M. Derewiński, P. Sarv, et J. Datka, « IR and NMR studies of mesoporous alumina and related aluminosilicates », *Catal. Today*, vol. 101, n° 2, p. 131–138, 2005.
- [175] L. D. Eniya, O. Kenichi, N. Hiroyuki, et T. Eishun, « Electrocatalysis for dioxygen reduction by a μ -oxo decavanadium complex in alkaline medium and its application to a cathode [J] », *J. Power Sources*, vol. 130, p. 286–290, 2004.
- [176] A. Corma, V. Fornes, M. T. Navarro, et J. Perezpariente, « Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates », *J. Catal.*, vol. 148, n° 2, p. 569–574, 1994.
- [177] H. M. Zhang, Y. Shimizu, Y. Teraoka, N. Miura, et N. Yamazoe, « Oxygen sorption and catalytic properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ perovskite-type oxides », *J. Catal.*, vol. 121, n° 2, p. 432–440, 1990.
- [178] D. Meloni, S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, E. Rombi, et V. Solinas, « Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 215, n° 1-2, p. 55–66, 2001.

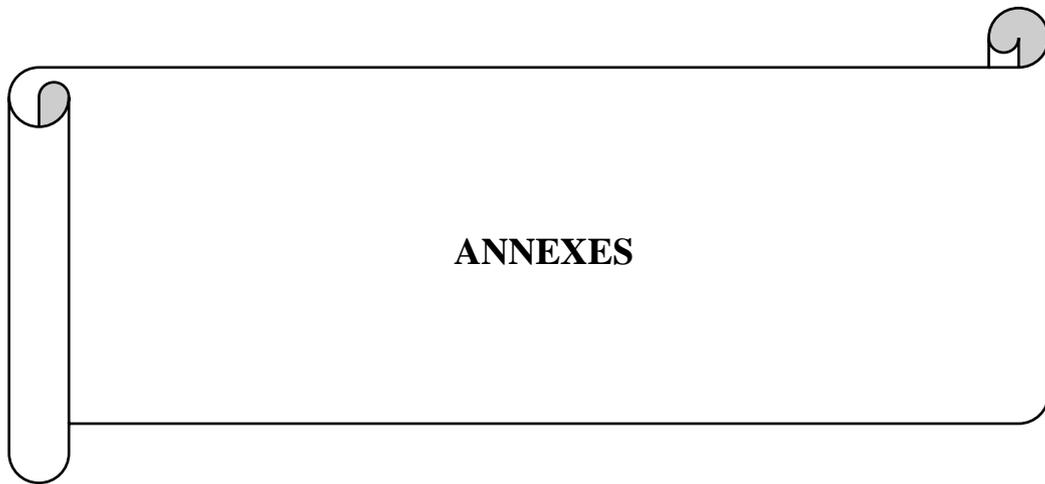
- [179] « Oxyde de Lanthane — Analyse des Gaz (STA-FT-IR) », *Netzsch Analyses & Tests*. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/materiaux-applications/inorganiques/oxyde-de-lanthane-analyse-des-gaz-sta-ft-ir/> (consulté le sept. 10, 2019).
- [180] A. Chahi, S. Petit, et A. Decarreau, « Infrared evidence of dioctahedral-trioctahedral site occupancy in palygorskite », *Clays Clay Miner.*, vol. 50, n° 3, p. 306–313, 2002.
- [181] S. Callière, S. Hénin, et M. Rautureau, *Minéralogie des argiles. Structures et propriétés physico-chimiques*. Masson, Paris, 1982.
- [182] C. Blanco, F. González, C. Pesquera, I. Benito, S. Mendioroz, et J. A. Pajares, « Differences between one aluminic palygorskite and another magnesian by infrared spectroscopy », *Spectrosc. Lett.*, vol. 22, n° 6, p. 659–673, 1989.
- [183] N. N. Binitha et S. Sugunan, « Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 93, n° 1-3, p. 82–89, 2006.
- [184] J. Pan, C. Wang, S. Guo, J. Li, et Z. Yang, « Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol », *Catal. Commun.*, vol. 9, n° 1, p. 176–181, 2008.
- [185] J. T. Klopogge, E. Mahmutagic, et R. L. Frost, « Mid-infrared and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged montmorillonite », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 296, n° 2, p. 640–646, 2006.
- [186] M. Nieminen, « Inorganic Chemistry Publication Series », *Hels. Univ. Technol.*, n° 1, 2001.
- [187] B. A. Goodman, J. D. Russell, A. R. Fraser, et F. W. D. Woodhams, « A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite », *Clays Clay Miner.*, vol. 24, n° 2, p. 53–59, 1976.
- [188] K. Xiang, R. Pandey, J. M. Recio, E. Francisco, et J. M. Newsam, « A theoretical study of the cluster vibrations in Cr₂O₂, Cr₂O₃, and Cr₂O₄ », *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, n° 5, p. 990–994, 2000.
- [189] G. V. Chertihin, W. D. Bare, et L. Andrews, « Reactions of laser-ablated chromium atoms with dioxygen. Infrared spectra of CrO, OCrO, CrOO, CrO₃, Cr(OO)₂, Cr₂O₂, Cr₂O₃ and Cr₂O₄ in solid argon », *J. Chem. Phys.*, vol. 107, n° 8, p. 2798–2806, 1997.
- [190] F. Ruiz, J. R. Martínez, et J. González-Hernández, « A simple model to analyze vibrationally decoupled modes on SiO₂ glasses », *J. Mol. Struct.*, vol. 641, n° 2-3, p. 243–250, 2002.

- [191] H. Liu, H. Zhao, X. Gao, et J. Ma, « A novel FCC catalyst synthesized via in situ overgrowth of NaY zeolite on kaolin microspheres for maximizing propylene yield », *Catal. Today*, vol. 125, n° 3–4, p. 163-168, 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.05.005.
- [192] Andy Connelly, « BET surface area », *Andy Connelly*, 2017. <https://andyjconnelly.wordpress.com/2017/03/13/bet-surface-area/> (consulté le sept. 02, 2019).
- [193] V. Baglin, « Mesure de la rugosité de surfaces techniques à l'aide de la méthode BET », 1997.
- [194] F. Villiéras, R. Leboda, B. Charmas, F. Bardot, G. Gerard, et W. Rudzinski, « High resolution argon and nitrogen adsorption assessment of the surface heterogeneity of carbosils », *Carbon*, vol. 36, n° 10, p. 1501–1510, 1998.
- [195] C. Moreau, « Les échanges thermiques dans la méthode BET (1960) », 1960.
- [196] L.-J. He, S.-Q. Zheng, et Y.-L. Dai, « An FCC Catalyst for Maximizing Gasoline Yield », *Kem. U Ind. Časopis Kemičara Kem. Inženjera Hrvat.*, vol. 66, n° 1-2, p. 9-15, 2017, doi: 10.15255/KUI.2016.028.
- [197] A. M. Ribeiro, H. F. Machado Júnior, et D. A. Costa, « Kaolin and commercial fcc catalysts in the cracking of loads of polypropylene under refinery conditions », *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 30, n° 4, p. 825–834, 2013.
- [198] L. He, S. Zheng, S. Ren, H.-X. Yu, et J. Zhang, « New resid FCC catalyst for maximizing gasoline yield », *Pet. Chem.*, vol. 57, n° 1, p. 60-65, 2017, doi: 10.1134/S0965544117010078.
- [199] Z. Zhang, Z. Liu, R. Feng, P. Liu, et Z. Yan, « The development of FCC catalysts for producing FCC gasoline with high octane numbers », *Appl. Petrochem. Res.*, vol. 4, n° 4, p. 379–383, 2014.
- [200] G. Book, « Compendium of chemical terminology », *Int. Union Pure Appl. Chem.*, vol. 528, 2014.
- [201] K. Miyazawa et S. Inagaki, « Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15 », *Chem. Commun.*, n° 21, p. 2121–2122, 2000.
- [202] F. Wahl, « Un environnement d'aide aux ingénieurs basé sur une architecture en tâches et sur un module de visualisation de courbes. Application à la conception de procédés de raffinage », Thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.
- [203] « Les types de pétrole ». http://www.guides.be/article/les_types_de_ptrole.html. (consulté le sept. 29, 2019).

- [204] M. R. Djokic *et al.*, « Combined characterization using HT-GC × GC-FID and FT-ICR MS: A pyrolysis fuel oil case study », *Fuel Process. Technol.*, vol. 182, p. 15-25, 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.10.007.
- [205] Coftier A, Boissard G, et Colombano S, « Additifs oxygénés et composés NSO dans les carburants : Jens Compte dans la gestion des sites pollués ? - Rapport final », BRGM, BRGM/RP-63966-FR, 2013.
- [206] F. Lannuzel, « Influence des aromatiques sur la stabilité thermique des pétroles dans les gisements », Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2007.
- [207] T. L. Potter, K. E. Simmons, et Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group, *Composition of petroleum mixtures*. Amherst, Mass.: Amherst Scientific Publishers, 1998.
- [208] « NF EN ISO 11504 - Septembre 2017 ». <https://www.boutique.afnor.org/norme/pr-nf-en-iso-11504/qualite-du-sol-evaluation-de-l-impact-du-sol-contamine-avec-des-hydrocarbures-petroliers/article/828602/fa050383> (consulté le sept. 30, 2019).
- [209] P. G. M. Kienhuis, N. Fitz, I. Tolosa, C. Blaga, et L. Peschier, « Chapter 8 - Paraffin Wax Spill Identification by GC–FID and GC–MS », in *Oil Spill Environmental Forensics Case Studies*, S. A. Stout et Z. Wang, Éd. Butterworth-Heinemann, p. 157-186, 2018.
- [210] P. G. M. Kienhuis, U. R. Kraus, et K. Kooistra, « Oil Spill Identification », in *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, et M. Miró, Éd. Oxford: Academic Press, p. 45-52, 2019.
- [211] R. I. Abdallah, N. M. Khalil, et M. I. Roushdy, « Monitoring of pollution in sediments of the coasts in Egyptian Red Sea », *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, n° 1, p. 133–151, 2016.
- [212] P. Leprince, P. Trambouze, et J.-P. Favennec, *Le raffinage du pétrole*, Technip Ophrys Editions., vol. 1. 1998.
- [213] J. Risher, « Toxicological profile for fuel oils », 1995.
- [214] CSR 4-1-05, « Spécifications auxquelles doivent répondre les produits pétroliers livrés par les raffineries françaises ». 2017, Consulté le: oct. 08, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.cpdp.org/fr/specifications-et-qualite-des-hydrocarbures>.
- [215] S. Lalaoui, « Caractérisation physico-chimiques des carburants des véhicules cas essence super et gazole. », Université Abderrahmane Mira-Bejaia, Master, 2015.
- [216] S. Colombano *et al.*, « Nature des produits pétroliers et origine du vieillissement : tentative de l'identification de la source via la prise en compte des impacts et l'analyse de l'âge approximatif des déversements », BRGM, BRGM/RP-64174-FR, 2014.

- [217] H. J. Lovink et L. A. Pine, *The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphta Formation*. Editions Technip, 1990.
- [218] M. L. Poutsma, « Zeolite Chemistry and Catalysis », *ACS Monogr.*, vol. 171, p. 437, 1976.
- [219] P. B. Venuto et E. T. Habib Jr, « Fluid catalytic cracking with zeolite catalysts », 1979.
- [220] B. W. Wojciechowski et A. Corma, « Catalytic cracking: Catalysts, chemistry, and kinetics », 1986.
- [221] M. Guisnet, D. Bartholomef, et C. Marcilly, « Le transfert d'hydrogène en catalyse hétérogène », *Actual. Chim.*, n° 1, p. 50–55, 1991.
- [222] O. Diels et K. Alder, « Synthesen in der hydroaromatischen Reihe », *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 460, n° 1, p. 98-122, 1928, doi: 10.1002/jlac.19284600106.
- [223] O. Diels et K. Alder, « Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, IV. Mitteilung: Über die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an arylierte Diene, Triene und Fulvene (Mitbearbeitet von Paul Pries) », *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.*, vol. 62, n° 8, p. 2081-2087, 1929, doi: 10.1002/cber.19290620829.
- [224] O. Diels et K. Alder, « Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, V. Mitteilung: Über Δ^4 -Tetrahydro-o-phthalsäure (Stellungnahme zu der Mitteilung von E. H. Farmer und F. L. Warren: Eigenschaften konjugierter Doppelbindungen (VII) », *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.*, vol. 62, n° 8, p. 2087-2090, 1929, doi: 10.1002/cber.19290620830.
- [225] O. Diels et K. Alder, « Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. III. Mitteilung: Synthese von Terpenen, Camphern, hydroaromatischen und heterocyclischen Systemen. Mitbearbeitet von den Herren Wolfgang Lübbert, Erich Naujoks, Franz Querberitz, Karl Röhl, Harro Segeberg », *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 470, n° 1, p. 62-103, 1929, doi: 10.1002/jlac.19294700106.
- [226] J. W. Ward, « Applied Industrial Catalysis », *Leach BE*, vol. 3, p. 271–392, 1984.
- [227] G. Smith, *Catalysis in Organic syntheses 1977*. Elsevier, 2012.
- [228] P. Sivan, G. C. Datta, et R. R. Singh, « Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment, maturity and secondary migration in the oils of Cambay Basin, India », *Org. Geochem.*, vol. 39, n° 11, p. 1620–1630, 2008.
- [229] Y. C. Tang et M. Stauffer, « Formation of pristene, pristane and phytane: kinetic study by laboratory pyrolysis of Monterey source rock », *Org. Geochem.*, vol. 23, n° 5, p. 451–460, 1995.

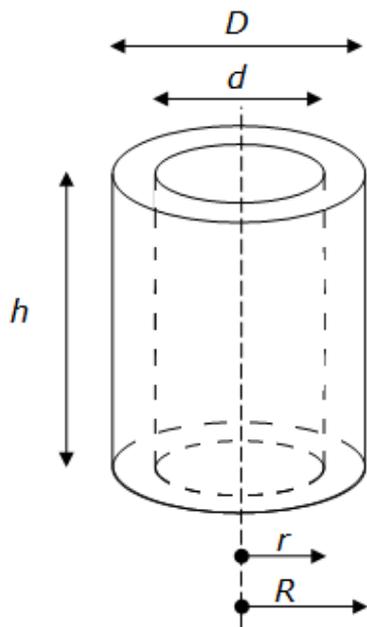
- [230] M. Misselwitz, J. Cochran, C. English, et B. Burger, « Fingerprinting Crude Oils and Tarballs Using Biomarkers and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography », *Restek Corp.*, p. 14, 2013.
- [231] L. B. Christensen et T. H. Larsen, « Method for determining the age of diesel oil spills in the soil », *Groundw. Monit. Remediat.*, vol. 13, n° 4, p. 142–149, 1993.
- [232] L. Bai, J. Smuts, J. Schenk, J. Cochran, et K. A. Schug, « Comparison of GC-VUV, GC-FID, and comprehensive two-dimensional GC–MS for the characterization of weathered and unweathered diesel fuels », *Fuel*, vol. 214, p. 521-527, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.11.053.
- [233] R. B. Gaines, G. S. Frysinger, M. S. Hendrick-Smith, et J. D. Stuart, « Oil spill source identification by comprehensive two-dimensional gas chromatography », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 12, p. 2106–2112, 1999.



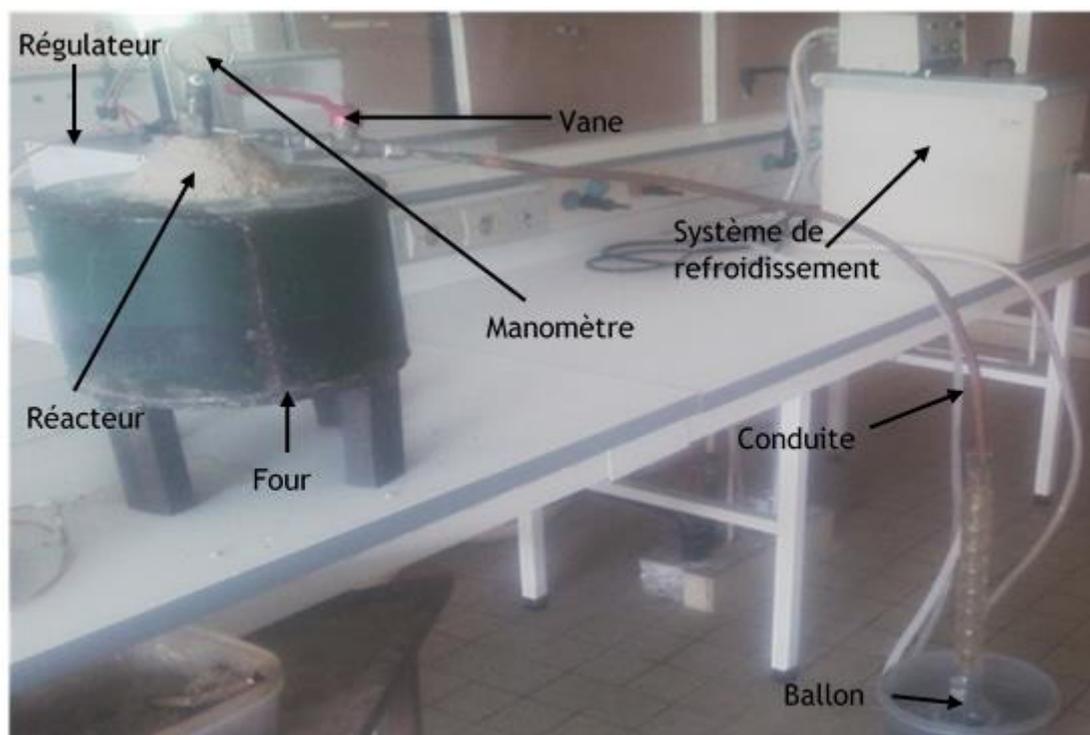
ANNEXE 1 : Différents paramètres et quantités utilisées dans l'élaboration des catalyseurs

Paramètres	Valeurs
Quantité d'argile (g)	15
Quantité d'oxyde (g)	0,55
Quantité de silice (g)	4
Rapport quantité d'acide / quantité d'argile	2,5

ANNEXE 2 : Réacteur du craquage



ANNEXE 3 : Installation de craquage catalytique



ANNEXE 4 : Résultats bruts CG-DIF du résidu

	Compound Name	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]
42	DCM	6,468	7427,707	2143,092
56	n-C6	9,798	82947,968	6151,762
377	n-C20	79,545	26,793	6,389
388	n-C21	81,645	33,560	8,655
400	n-C22	83,662	83,165	14,543
412	n-C23	85,645	149,114	22,687
424	n-C24	87,667	237,169	38,809
435	n-C25	89,787	549,775	74,238
449	n-C26	92,083	821,105	107,073
462	n-C27	94,670	1090,275	125,662
478	n-C28	97,632	1149,087	127,439
508	n-C29	101,120	1449,409	123,438
548	n-C30	105,213	1167,297	90,668
599	n-C31	110,072	1086,909	67,740
645	n-C32	115,927	658,220	42,434
	Total		141734,067	15434,091

ANNEXE 5 : Résultats bruts CG-DIF du pr1

	Compound Name	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]
30	C3	4,392	18,094	8,304
33	i-C4	4,782	82,483	41,895
34	n-C4	4,852	128,512	67,806
40	i-C5	5,657	184,026	89,979
44	n-C5	6,105	489,345	221,765
58	2,2-dmb	8,088	370,003	134,134
59	2,3-dmb	8,130	70,364	31,566
62	2-mp	8,682	155,731	51,725
63	3-mp	8,962	539,460	131,206
66	n-C6	9,545	868,369	263,004
76	Myclo-C5	11,080	171,236	44,763
79	2,4-dmp	11,453	44,973	9,608
82	2,2-dmp	11,818	17,352	3,898
87	2,2,3-tmb	12,833	280,821	58,396
92	Benzene	13,630	117,636	24,098
96	3,3-dmp	14,310	146,294	27,084
97	Cyclo-C6	14,590	80,101	15,306
103	2-mh	15,660	278,344	52,671
104	1,1-dmcp	16,060	24,538	4,542
107	3-mh	16,897	155,933	22,352
109	1-cis,3-dmcp	17,273	552,227	90,033
113	1-trans,3-dmcp	18,090	31,272	4,894
114	1-trans,2-dmcp	18,467	105,969	17,214
115	2,2,4-tmp	18,657	209,349	25,880
116	n-C7	18,918	1305,717	192,237
132	1,1,3-tmcp	23,572	98,342	12,136
133	2,2-dmh	24,038	84,597	5,960
139	1-trans,2-cis,4-tmcp + 1-cis,2-trans,3-tmcp	27,487	74,639	4,185
141	3,3-dmh	27,910	274,053	26,976
142	1-trans,3-cis,4-tmcp	28,275	399,355	35,840
144	Toluene	29,583	186,257	15,880
171	n-C8	37,073	1419,668	265,811
211	n-C9	45,310	1437,466	349,197
240	n-C10	50,648	1424,001	368,578
266	n-C11	54,830	1524,253	371,958
285	n-C12	58,438	1540,584	379,292
302	n-C13	61,708	1798,215	380,075
320	n-C14	64,735	2055,582	430,202
325	n-C15	67,565	2117,723	400,955
327	n-C16	70,225	1872,745	376,658
330	nor-Pri	71,543	735,112	116,229

337	n-C17	72,758	1953,773	372,189
338	Pri	72,990	638,894	109,327
349	n-C18	75,160	1708,575	350,325
351	Phy	75,485	550,637	89,216
364	n-C19	77,442	1656,258	326,657
376	n-C20	79,632	1406,655	290,435
388	n-C21	81,717	1206,923	254,250
397	n-C22	83,730	1233,469	223,529
407	n-C23	85,700	1175,978	181,162
415	n-C24	87,713	1096,707	147,288
424	n-C25	89,812	930,570	143,342
431	n-C26	92,097	692,303	117,625
444	n-C27	94,632	619,365	93,229
452	n-C28	97,543	445,362	60,916
463	n-C29	100,972	342,807	43,148
475	n-C30	104,990	199,437	21,567
498	n-C31	109,838	129,579	11,581
518	n-C32	115,643	67,121	5,233
	Total		129859,876	20476,089

ANNEXE 6 : Résultats bruts CG-DIF du pr2

	Compound Name	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]
27	C3	4,372	14,141	7,007
28	i-C4	4,618	23,196	13,280
30	n-C4	4,837	171,666	95,827
35	i-C5	5,653	306,938	152,135
38	n-C5	6,112	739,406	349,748
49	2,2-dmb	7,883	76,625	28,074
50	2,3-dmb	7,963	52,103	19,198
52	2-mp	8,135	764,978	241,125
56	3-mp	8,740	279,240	94,422
59	n-C6	9,630	1382,051	422,776
68	2,2-dmp	11,093	8,162	2,575
69	Myclo-C5	11,187	331,848	87,273
71	2,4-dmp	11,572	89,358	17,560
74	2,2,3-tmb	11,950	19,305	4,137
79	Benzene	12,978	388,914	81,773
82	3,3-dmp	13,518	17,641	3,171
84	Cyclo-C6	13,788	195,980	35,524
89	2-mh	14,953	369,505	73,520
91	1,1-dmcp	15,207	20,311	3,958
94	3-mh	15,890	525,806	101,852
96	1-cis,3-dmcp	16,447	96,965	17,595
97	1-trans,3-dmcp	16,772	85,216	14,506
98	1-trans,2-dmcp	17,125	228,192	29,570
104	2,2,4-tmp	18,962	269,065	33,712
105	n-C7	19,267	2168,086	277,439
117	Myclo-C6	21,717	496,323	59,161
122	1,1,3-tmcp	23,958	175,371	22,888
126	2,2-dmh	24,775	175,820	20,712
128	ECyclo-C5	25,832	52,652	6,013
135	2,4-dmh	28,423	472,701	45,620
136	1-trans,2-cis,4-tmcp + 1-cis,2-trans,3-tmcp	28,797	689,677	68,187
138	2,3,4-tmp	30,152	322,466	24,702
141	Toluene	31,278	475,041	42,704
167	n-C8	37,302	2468,405	401,982
206	n-C9	45,398	2544,419	524,966
234	n-C10	50,690	3261,130	588,083
258	n-C11	54,857	3334,345	612,443
275	n-C12	58,458	3290,812	623,720
291	n-C13	61,733	4893,328	648,322
307	n-C14	64,763	6205,372	746,238
323	n-C15	67,590	4335,010	663,955

338	n-C16	70,245	4226,162	599,859
345	nor-Pri	71,547	1485,841	216,038
352	n-C17	72,760	3134,869	502,508
353	Pri	72,987	1218,395	187,580
365	n-C18	75,147	2306,949	407,307
367	Phy	75,475	989,127	131,148
380	n-C19	77,430	1976,121	349,668
392	n-C20	79,613	2124,161	307,433
403	n-C21	81,702	1620,718	260,956
412	n-C22	83,715	1698,579	238,328
421	n-C23	85,683	1381,678	209,421
429	n-C24	87,702	1538,590	182,977
438	n-C25	89,797	1604,171	183,265
445	n-C26	92,085	1122,100	155,899
457	n-C27	94,632	985,206	121,234
467	n-C28	97,553	708,867	77,526
480	n-C29	100,970	478,763	50,024
495	n-C30	105,008	284,758	22,946
513	n-C31	109,833	171,317	11,047
	Total		296782,234	40729,733

ANNEXE 7 : Résultats bruts CG-DIF du pr5

	Compound Name	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]
28	C3	4,373	26,412	12,136
31	i-C4	4,760	90,836	46,301
32	n-C4	4,828	156,279	82,159
39	i-C5	5,862	228,698	104,272
41	n-C5	6,070	552,852	250,454
54	2,3-dmb	8,032	485,765	149,020
55	2,2-dmb	8,247	1,290	0,286
58	2-mp	8,620	167,809	56,314
59	3-mp	8,897	635,690	163,301
61	n-C6	9,470	997,143	306,666
71	Mcyclo-C5	10,987	188,032	48,992
73	2,2-dmp	11,352	46,053	9,096
80	2,4-dmp	12,717	273,781	55,225
81	2,2,3-tmb	12,942	71,520	15,569
85	Benzene	13,500	150,483	28,322
87	3,3-dmp	14,165	173,544	33,158
88	Cyclo-C6	14,440	78,108	15,469
93	2-mh	15,505	314,799	61,912
95	2,3-dmp	16,058	45,778	8,424
97	1,1-dmcp	16,718	161,847	23,954
98	1-cis,3-dmcp	17,092	738,032	119,943
101	1-trans,2-dmcp	17,887	27,514	4,240
102	1-trans,3-dmcp	18,272	102,736	16,284
103	2,2,4-tmp	18,447	173,359	21,428
104	n-C7	18,720	1561,277	223,279
113	Mcyclo-C6	21,122	292,119	35,951
119	1,1,3-tmcp	23,273	113,834	14,872
122	2,2-dmh	24,028	123,869	14,264
125	ECyclo-C5	25,070	24,716	2,885
131	2,4-dmh	27,508	282,364	26,522
132	1-trans,2-cis,4-tmcp + 1-cis,2- trans,3-tmcp	27,877	497,122	41,921
133	2,3,4-tmp	29,150	238,585	18,952
136	Toluene	30,433	303,294	21,925
160	n-C8	36,913	1762,637	297,599
200	n-C9	45,253	1829,302	413,757
229	n-C10	50,618	2344,446	468,911
254	n-C11	54,815	2438,546	495,750
272	n-C12	58,430	2428,135	512,009
289	n-C13	61,705	2982,876	512,474
308	n-C14	64,735	3779,289	588,341
324	n-C15	67,567	3270,867	533,826

339	n-C16	70,227	3377,596	532,596
347	nor-Pri	71,538	1180,027	166,089
354	n-C17	72,755	2947,814	501,423
355	Pri	72,978	960,122	151,185
367	n-C18	75,145	2480,093	443,666
369	Phy	75,460	792,361	119,371
381	n-C19	77,430	2121,893	387,469
393	n-C20	79,605	2062,578	330,003
405	n-C21	81,688	1498,110	265,808
414	n-C22	83,693	1261,677	202,876
423	n-C23	85,653	1481,795	150,825
430	n-C24	87,665	962,373	110,685
439	n-C25	89,760	1098,217	92,996
445	n-C26	92,025	629,008	66,951
453	n-C27	94,567	638,362	50,645
461	n-C28	97,482	407,162	30,638
473	n-C29	100,898	381,298	20,454
483	n-C30	104,933	187,656	9,833
497	n-C31	109,753	93,127	4,674
	Total		200904,223	29532,630

ANNEXE 8 : Propriétés des principaux hydrocarbures pétroliers (Fingas, 2013)

Propriété	Unité	Essence	Diesel	Pétrole brut		Mazout intermédiaire	Mazout lourd n°6
				Léger	Lourd		
Viscosité	mPa.s ¹ (15 °C)	0,5	2,0	5 à 50	50 à 50 000	1 000 à 15 000	10 000 à 50 000
Point d'écoulement	°C	-	-35 à -10	-40 à 30	-40 à 30	-10 à 10	5 à 20
Densité	kg / m ³ (15 °C)	0,72	0,84	0,78 à 0,88	0,88 à 1,00	0,94 à 0,99	0,96 à 1,04
Densité API	degré API	65	35	30 à 50	10 à 30	10 à 20	5 à 15
Solubilité dans l'eau	mg/l	200	40	10 à 50	5 à 30	10 à 30	1 à 5
Point d'éclair	°C	-35	45	-30 à 30	-30 à 60	80 à 100	> 100
Tension interfaciale	mN/m ² (15 °C)	27	27	10 à 30	15 à 30	25 à 30	25 à 35

¹ La viscosité se mesure en milli pascal/seconde (mPa.s).

² La tension interfaciale se mesure en milli newtons/mètre (mN/m).



COMMUNICATIONS



VALORISATION DU RESIDU DE CRAQUAGE DU PETROLE : CAS DU BRUT DU NIGER

Abdoulaye D.M. Oumarou, Yao Kouassi Benjamin ¹

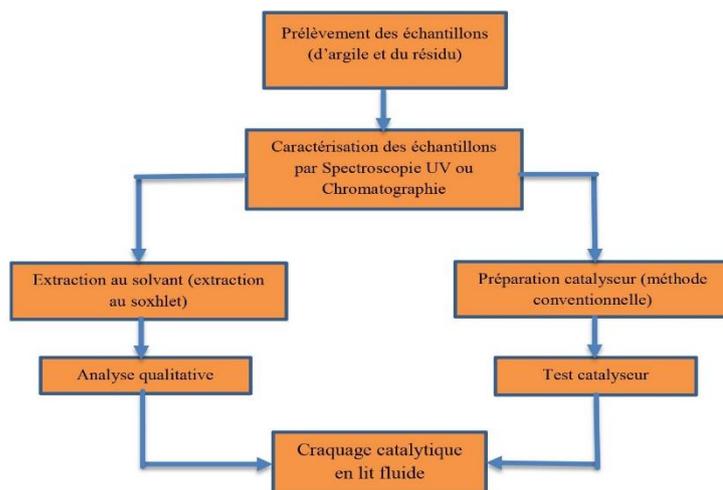
¹ Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), INP-HB de Yamoussoukro

INTRODUCTION

Ces travaux parlent de la valorisation du résidu lourd du pétrole nigérien par un nouveau catalyseur à base d'argile. A l'état actuel, la filière de traitement en raffinerie du pétrole brut nigérien, s'arrête au craquage catalytique où elle génère un résidu lourd appelé slurry oil non valorisé.

Dans ces travaux, nous allons procéder au traitement de ce résidu lourd avec un nouveau catalyseur à base d'argile nigérienne pour fabriquer des produits plus légers tels que le Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL), l'essence et le diesel. Le catalyseur qui sera synthétisé dans le cadre de cette recherche, aura des performances équivalentes à celles des catalyseurs industriels.

METHODOLOGIE



Il serait question d'abord de caractériser le résidu et l'argile. Puis, modifier la composition chimique du résidu en éliminant les composés lourds. Ensuite, fabriquer le nouveau catalyseur à base d'argile par la méthode de préparation des catalyseurs conventionnels. Enfin, passer à l'opération du craquage catalytique.

RESULTATS ATTENDUS

Ces travaux permettront d'apporter une contribution dans la connaissance des caractéristiques des argiles nigériennes. Elles pourront aussi contribuer à réduire l'émission du CO₂ sur l'environnement en valorisant le résidu.

REFERENCES

Rana MS, Sámano V, Ancheyta J, Diaz JAI. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*. 2007;

Zerlia T, Pinelli G. Asphaltenes determination in heavy petroleum products by partial least squares analysis of u.v. data. *Fuel*. 1992;

Eyssautier J, Barré L, Levitz P, Espinat D. Caractérisation et Modélisation des Asphaltènes en Conditions Réactionnelles d'Hvdrotreatment. 2012.

DOCTORIALES CONJOINTES



Du 29 Mai au 02 Juin 2017

ELABORATION DES CATALYSEURS POUR LE CRAQUAGE DU PETROLE

Abdoulaye D.M. Oumarou, Yao Kouassi Benjamin¹, Diarrassouba Mouctar²

¹ *Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), INP-HB de Yamoussoukro – Cote d'Ivoire*

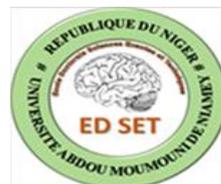
² *Département Génie chimie Agro-Alimentaire (GCAA), INP-HB de Yamoussoukro – Cote d'Ivoire*

RESUME

Ce travail concerne l'élaboration des catalyseurs performants dans le cadre du craquage catalytique à lit fluide d'un résidu pétrolier. La matière de base qui est utilisée pour la fabrication de ces catalyseurs est l'argile, à la laquelle on ajoutera d'autres constituants tels que la silice et les oxydes. Dans ce travail nous avons effectué un plan d'expérience afin de déterminer les proportions des constituants qui donneront les meilleurs catalyseurs. Les catalyseurs élaborés seront activés à l'acide chlorhydrique (HCl). Une analyse physico-chimique permettra d'évaluer l'activité de ces catalyseurs. Les résultats attendus de ce travail seront, la détermination des catalyseurs les plus acides pour l'opération du craquage catalytique.

Mots clés : argile, catalyseur, craquage catalytique

**JOURNEES DES ECOLES DOCTORALES DE
L'UNIVERSITE ABDOU MOUMOUNI DU 11 AU 13
DECEMBRE 2017**



**FABRICATION DE CATALYSEURS SEMI-SYNTHETIQUES POUR LE
CRAQUAGE DU PETROLE**

**ABDOULAYE Dan Makaou Oumarou, Soumahoro GUEU, KOUASSI Konan Edmond,
YAO Kouassi Benjamin**

*Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies
Nouvelles (LAPISEN), INP-HB de Yamoussoukro – Cote d'Ivoire*

RESUME

Cette étude concerne l'élaboration de nouveaux catalyseurs semi-synthétiques pour le craquage catalytique à lit fluidisé d'un résidu pétrolier. La matière de base utilisée pour la fabrication de ces catalyseurs est une argile nigérienne, à laquelle d'autres constituants ont été ajoutés. L'analyse de la fraction argileuse par la diffraction des rayons X (DRX) et l'infrarouge (IR) a montré qu'elle est formée essentiellement des smectites. Les catalyseurs ont été activés à l'acide chlorhydrique (HCl). Un plan d'expérience a été établi afin de déterminer les facteurs qui influencent la fabrication des meilleurs catalyseurs. Les principaux facteurs influents sont : le type d'argile, le type de silice et le type d'oxyde utilisés. L'activité catalytique des catalyseurs ainsi fabriqués, a été comparé à celle d'un catalyseur industriel. Les résultats ont indiqué des valeurs pouvant atteindre jusqu'à 57 mEq/g d'acide à la surface des catalyseurs élaborés. Tandis que, celle du catalyseur industriel est de l'ordre de 40 mEq/g.

Mots clés : argile, catalyseur, craquage catalytique, plan d'expérience

DOCTORIALES 2018 INP-HB



ETUDE D'UN RESIDU PETROLIER POUR UNE EVENTUELLE VALORISATION

*ABDOULAYE DAN MAKAOU Oumarou ; KOUASSI Konan Edmond ; YAO Kouassi
Benjamin*

*Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies
Nouvelles (LAPISEN), URMI 58, INP-HB de Yamoussoukro*

oumar_abdoulav@yahoo.fr

La demande de produits pétroliers à forte valeur ajoutée comme le distillat moyen, l'essence et le gasoil, augmente, tandis que celle de produits à faible valeur, comme le mazout et les produits à base de résidus, diminue. La connaissance des caractéristiques physico-chimiques d'un résidu est indispensable pour sa valorisation. C'est une démarche qui permet de prévoir les possibilités ou non de sa transformation en d'autres produits plus légers. Ainsi, en fonction de sa composition, le résidu peut être orienté vers des unités tels que l'hydrocraquage, la cokéfaction, le craquage catalytique ou d'autres unités qualifiées. C'est dans ce sens que le présent travail parle de la caractérisation d'un résidu pétrolier du Niger en vue de sa valorisation. Des paramètres physico-chimiques ont été déterminés : la densité, le carbone résiduel, les teneurs en métaux et en soufre et la distillation ASTM. Ensuite, une comparaison des paramètres a été effectuée entre le résidu étudié et d'autres résidus provenant de l'Algérie et du Koweït. La densité déterminée a atteint la valeur de 1,0056 kg/L, donc supérieure à celles des autres résidus. La valeur du carbone résiduel est de 4,7% de la masse totale du résidu. C'est une valeur moyenne par rapport à celles des autres résidus. Le point d'ébullition initial du résidu caractérisé est observé à 289,5 ° C, alors qu'il est respectivement de 320 et 391 ° C pour les résidus Algérien et Koweïtien.

Mots clés : Résidu, Caractérisation, Distillation ASTM

PUBLICATION

Journal of Materials and
Environmental Sciences
ISSN : 2028-2508
CODEN : JMESC

J. Mater. Environ. Sci., 2019, Volume 10, Issue 7, Page 582-589

<http://www.jmaterenvironsci.com>

Copyright © 2019,
University of Mohammed Premier
Oujda Morocco



Mineralogical and morphological characterization of a clay from Niger

O.D.M. Abdoulaye¹, B.K. Yao^{1*}, A.M. Ahmed², K. Adouby¹, D.M.K. Abro¹, P. Drogui³

¹Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN),
Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny de Yamoussoukro BP 1093, Côte d'Ivoire

²Université Boubakar BA de Tillabéri, BP 175, Niger

³Institut National de la Recherche Scientifique (INRS Eau Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la
Couronne, Québec City, Canada

Received 22 April 2019,
Revised 24 July 2019,
Accepted 25 July 2019

Keywords

- ✓ Clay Characterization,
- ✓ X-rays diffraction,
- ✓ EDS
- ✓ SEM
- ✓ ICP-AES

benjamin.yao@inphb.ci;
Phone: +22507 80 05 19;
Fax: +225 30 64 04 06.

Abstract

A clay of the Tahoua region (sedimentary basin of Iullemeden, Niger) was characterized in order to evaluate its ability to be used as catalysts manufacturing for oil cracking. Analysis of the clay fraction by X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) and Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) was performed for this purpose. The results showed that this clay is composed of an irregular interlayer mineral composed of three (3) different Smectite/Illite/Chlorite sheets and 46.3% of kaolinite quantified by FITYK software with diffraction intensities correction factors. The pseudo-hexagonal morphology characteristic of kaolinite and illite was also revealed by SEM coupled with EDS. Moreover, Inductively Coupled Plasma – atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) investigations indicated the presence of free quartz in the sample. The specific surface area (SSA) and the Cation-exchange capacity (CEC) was also determined and are respectively 15.26 m²/g and 6.36 meq/100g. The loss on ignition value is 16.1%.

1. Introduction

Last decades, catalysts have become more and more used in the petroleum refining industry [1]. A catalyst is a substance that increases the rate of a chemical reaction, without being neither consumed nor produced [2, 3]. Catalytic cracking catalysts are solids and possess acidic properties. They are composed of a supporting matrix which is the major component and zeolite. The matrix are consisted of different constituents such as aluminosilicates and additives that are solid compounds added to improve its properties (combustion promoters, metal oxides ...) [4, 5, 6]. The matrix of modern catalysts for catalytic cracking are generally made of 60 to 85 wt% of synthetic and natural components and 40 to 15 wt% of zeolite. The natural component is clay such as kaolinite, bentonite, etc. The synthetic component is amorphous silica or alumina silica [7].

Due to their abundance in nature, their specific surfaces, the presence of electrical charges on their surfaces and especially the cation exchange capacity interfoliar, clays are increasingly inciting much interest for catalytic application in the petroleum refining industry especially [1, 8]. Clays are widely used as catalyst and catalyst supports for a wide range of processes namely catalytic cracking, hydrocracking, reforming, isomerization, hydrogenation and alkylation. The most generally used in the manufacture of catalysts are kaolin and montmorillonite [1]. In fact, catalysts giving mainly high octane gasoline in petroleum industry have been produced from clays composed of halloysite, montmorillonite and kaolinites [9], so that the quantity of kaolin used annually for production of petroleum cracking catalysts was estimated at more than 200,000 tons [10].

The refractory nature of kaolin is also suitable for many applications [11]. Therefore, many clayey catalysts are used at high pressures and high temperatures. Then, the understanding of the clay composition and nature are necessary for their valorization.

The objective of this work is to determine the mineralogical and morphological characteristics of a clay from Tahoua (Niger) for its possible use in the manufacture of industrial catalysts.

2. Material and Methods

2.1. Sampling

The crude clay sample studied (sample B) in this work was collected in Tahoua region (14° 53' 40'' N, 5° 15' 52'' E) of Niger (Figure 1).



Figure 1: Location of sampling site

The extraction of the clay fraction lower than 2 microns (sample A1) was realized according to the protocol of Médard Thiry *et al.* (2013) [12]. A carbonate test is performed to facilitate the suspension of the clayey particles. After saturation of sample A1, with ethylene glycol for 12 hours and drying, sample A2 is obtained. Then, the sample were heated in an oven at 500 °C for 4 hours to obtain the A3 one.

2.2. Experiments

The X-Ray Diffraction (XRD) diagrams for all samples was recorded through a D8 ADVANCE Bruker diffractometer piloted by EVA software for minerals identification. FITYK software was used for the quantification of the clay fraction based on Thorez J (1976) intensities correction factors [13].

Infrared (IR) spectroscopy was performed in Attenuated Total Reflectance (ATR) mode with a Fourier Transform Bruker Alpha spectrometer equipped with a diamond crystal in the range of wavelengths from 400 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} [14]. The specific surface (SSA) S was also determined by isothermal adsorption of acetic acid [15] given by equation (1):

$$S(\text{m}^2\text{g}^{-1}) = Q_0 \times s \times A \quad (1)$$

where A is Avogadro's number ($= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), the capacity Q_0 is the maximum adsorption capacity (mol / g) and s is the area occupied by an acetic acid molecule (i.e. 21 \AA^2) [16].

The measurement of the cation exchange capacity (CEC) which indicates the exchange of cations between the clay and the free ions in aqueous solution is performed by colorimetric quantitative analysis [16, 17].

The elementary chemical composition of the crude sample and the clay fraction A1 was conducted through ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy).

Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) experiments were also performed.

Results and discussion

The test of carbonate content of the sample B gives a negative result indicating an easy extraction of clay fractions lower than 2 μm , A1.

3.1. X-Ray Diffraction

Figure 2 depicts the XRD pattern recorded with the crude clay (B). In Figure 2, the intense peak appearing around 26.78 $^{\circ}$ is characteristic of quartz [19, 20]. The presence of smectite is indicated by the peak located at 6 $^{\circ}$ [21, 22]. Others peaks at 12.5 $^{\circ}$ and 25 $^{\circ}$ are relative to kaolinite [19, 23, 24]. Figure 3 shows the results of mineralogical composition studies by XRD of the sample clay fraction (A1), treated with ethylene glycol (A2) and heated to 500 $^{\circ}\text{C}$ (A3).

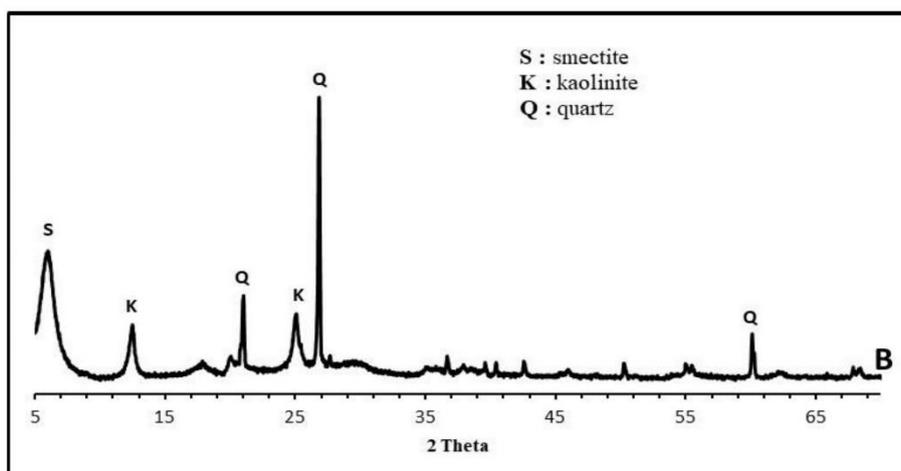


Figure 2: X Ray diffraction diagrams of the crude clay (B)

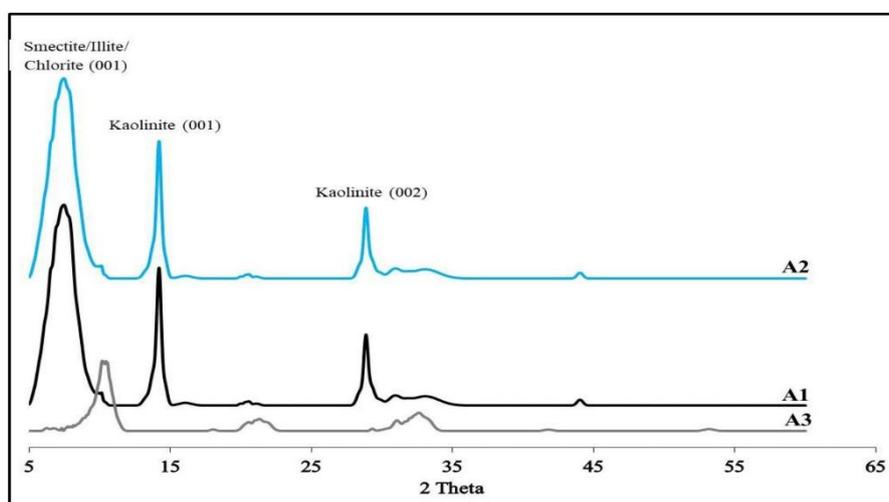


Figure 3: X-Ray Diffraction diagram of the clay fraction (A1), treated with ethylene glycol (A2) and heated at 500 $^{\circ}\text{C}$ (A3).

Comparing XRD diagrams, from B to A1, it is noticed that the peaks related to quartz disappear due to purification indicating the efficiency of the purification method used. Quartz (SiO_2) is identified as an impurity [11]. Besides, spectra A1 and A2 show characteristic peaks of kaolinite, smectite and illite. Then, the clay fraction is composed of an irregular interlayer mineral of three (3) different Smectite/Illite/Chlorite sheets and a single mineral Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) as reported by Mouna and co-workers [19, 23, 24, 25].

The heat treatment causes kaolinite dehydrolysis. The two Kaolinite characteristic peaks previously present in the sample A1 and in the sample treated with ethylene glycol A2, disappear after heat treatment at 500°C (A3). Similar results proving the presence of kaolinite in the sample were obtained by other authors [24, 25].

The quantification of the clay fraction based on intensities correction factors gives 46.3 wt.% and 53.7 wt % for kaolinite and interbedded smectite/illite/chlorite respectively [13]. This This kaolin content suggests possible uses for the manufacture of catalysts.

3.2. Infrared Spectroscopy (IR)

The infrared spectrum of the clay fraction A1 is depicted in Figure 4. The absorption bands between 600 and 1200 cm^{-1} correspond with the interatomic bonds Si-O and Al-O and indicate the aluminosilicate nature of sample [26]. The bands at 468 and 525 cm^{-1} are respectively attributed to the deformation vibrations of Si-O-Mg and Si-O-Al bonds [8]. The bands located at 700 ; 810 and 935 cm^{-1} are related to the deformation vibration Al-Al-OH groups of smectite [27]. In the spectrum kaolinite presence is indicated by four absorption bands namely 695 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 1112 cm^{-1} and 1012 cm^{-1} [28].

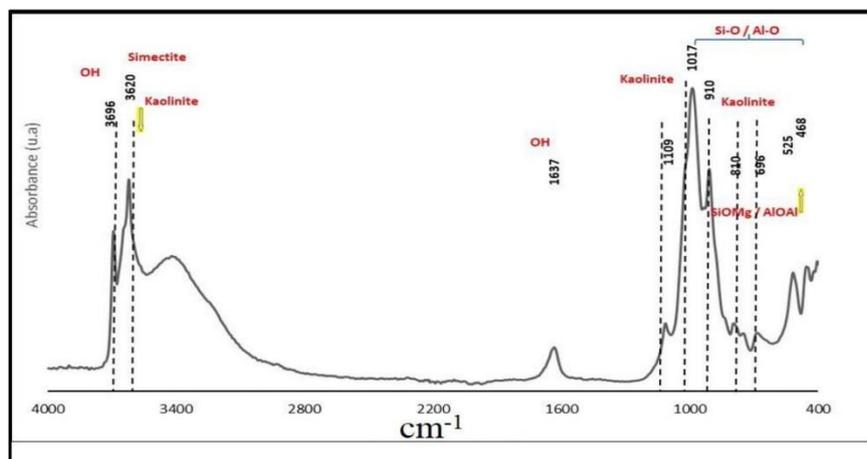


Figure 4: IR spectrum of the clay fraction

Besides, the bands around 1017 and 1109 cm^{-1} are characteristic of Si-O bond and the deformation bonds of hydroxyl appears at 1637 cm^{-1} [29, 30].

The adsorption bands at 3620 and 3696 cm^{-1} are characteristic of phyllosilicates such as smectite, illite and kaolinite. These bands also reflect the presence of the hydroxyl OH groups of clayey minerals [28]. Thus, the infrared results are in a good agreement of those of XRD.

3.3. Chemical composition

The results of the elemental chemical analysis of samples B and A1 conducted with ICP-AES are shown in Table 1. According to Table 1, silica is predominant into the tested samples (B, A1). The ICP-AES analysis also indicate that the sample studied is low in leachable metals (Pb, As, Zn). High concentrations of these metals in the natural kaolin negatively affect catalyst performance. Thus, the chemical composition of the clayey fraction makes it an

excellent raw material for producing zeolite for catalysis after further purification to improve its catalytic properties.

Table 1: Chemical composition of samples

Samples	Weight % of the elements									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
B	56.1	19.3	3.22	1.57	1.66	0.97	0.064	0.6	0.21	0.0093
A1	49	23.5	4.1	2.19	1.35	1.76	0.45	0.93	0.3	0,008

The Silica to Alumina ratio of different samples and the loss on ignition are given in Table 2.

Table 2: SiO₂ / Al₂O₃ Ratio and loss on ignition

Samples	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	loss on ignition %
B	2.91	15.1
A1	2.09	16.1

SiO₂/Al₂O₃ ratios of 2.91 and 2.09 obtained respectively for samples B and A1, are higher than those of standard kaolinite reported to be in the range of 1.73 and 1.8. Likewise, the loss on ignition (LOI) values are relatively high compared to standard kaolinite i.e. 14% [31]. LOI represents the weight of hydroxyl, organic materials and other volatile component contained in the clay samples [32]. These SiO₂/Al₂O₃ ratios and LOI values are probably due to an abundant quartz contents and interbedded mineral smectite/illite/chlorite [20] and the presence of free quartz in the samples studied [19, 29]. The pH of the clay fraction (A1) is 7. Thus, A1 is neutral according to pedological referential [34].

Clays are phyllosilicates characterized by cation exchange capacity (CEC). The CEC of this clay fraction (A1) being 6.36 meq/100g is within the Kaolinite range [18]. However, Maman and coworkers (2017) found higher CEC values respectively 8.2 and 8.4 mEq / 100g for two kaolinite samples studied. Then, This CEC value can be explained by the abundance of quartz impurity [35, 36].

The specific surface area determined is 15.26 m²/g. This value agreed with SSA of kaolinite [37, 38]. An acid activation can increase this specific surface area for a good catalyze [39].

3.4. Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Analysis (SEM-EDS)

SEM images of the clay fraction are shown in Figure 5. This SEM imaging of clay fraction (A1) depicts a typical structure of conventional kaolinite. The weakly resolved structures are probably due to the presence of other crystalline structures as impurities in the sample [23]. The pseudo-hexagonal and stratified structure of kaolinite is observed in Figure 5 (a) [10, 24].

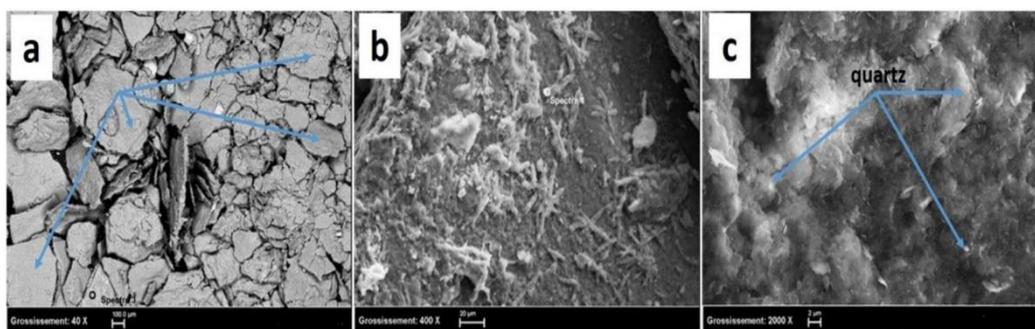


Figure 5: SEM Images of clay A1 at different magnifications 100 μm (a), 20 μm (b) and 2 μm (c).

Micrographs (b) and (c) on Figure 5 show that clay particles form rod-shaped with irregular contours. This morphology is characteristic of kaolinite and illite poorly crystallized [33]. In fact, these results confirm the XRD, IR and ICP-AES analyzes. The Energy Dispersive Spectrum of sample A1 is presented in Figure 6 below.

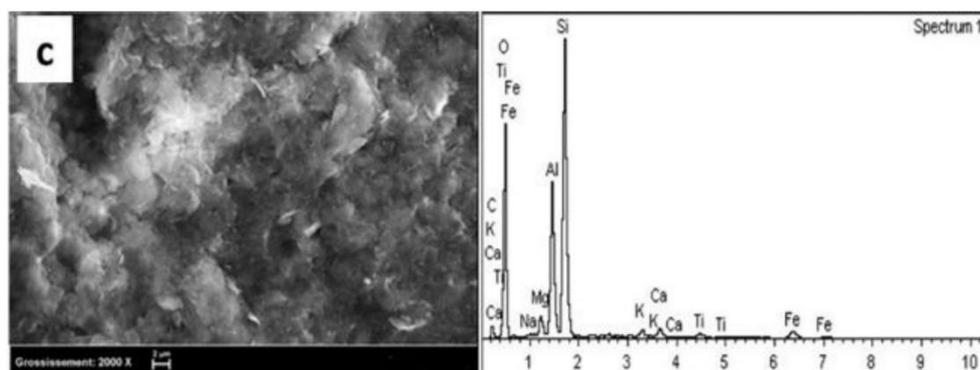


Figure 6: Energy Dispersive Spectrum of the clay fraction.

Small quartz grains are observed in Figure 6 as predicted by elemental analysis. Then the amount of quartz in the clay is characteristic of Tahoua clay. However, the mineralogical and morphological characteristics of this clay are suitable for catalysts manufacture.

Conclusion

The study undertaken here has dealt with the mineralogical and morphological characterization of a clay from Tahoua region in Niger. This clay is mainly composed of kaolinite 46.3 wt%, three different Smectite / illite / chlorite sheets with a high quartz proportion of about (49%). The kaolin character of the sample studied is confirmed by the X-Ray Diffraction and Infrared spectroscopy. The 6.36 meq / 100g CEC values, the specific surface area of 15.26 m² / g, the SiO₂/Al₂O₃ ratios of 2.09 and the loss on ignition value namely 16.1% of the clay fraction are closed to the standard values despite the presence of free quartz as impurity. The pseudo-hexagonal and stratified structure of kaolinite was also observed by Scanning Electron Microscopy. Altogether, the characteristics of the clay from Tahoua in Niger is a good candidate as a support in the manufacture of industrial catalysts for a petroleum catalytic cracking operation.

References

1. E.A. Emam, Clays as Catalysts in Petroleum Refining Industry, *ARPJ. Sci. Technol.* 3 (2013) 356–375.
2. W.Z. Ostwald, Referate Zeit, Über den Wärmewert der Bestandteile der Nahrungsmittel“. "À propos de la valeur calorifique des constituants de l'aliment". *Phys. Chem.* 15 (1894) 705–706.
3. J.J. Berzelius, Quelques Idées sur une Nouvelle Force Agissant Dans les Combinaisons des Corps Organiques, *Ann. Chim. Phys.* 61 (1836) 146–151.
4. A.A. Avidan, Chapter 1 Origin, Development and Scope of Fcc Catalysis, *Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier* 76 (1993) 1–39. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63824-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63824-0)
5. J. Scherzer, Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects, *Rev. Eng.* 31 (1989) 215–354. <https://doi.org/10.1080/01614948909349934>
6. P. Leprince, "Petroleum Refining. 3. Conversion Processes", p. 33. ISBN 2-7108-0730-0 Editions Technip. (1998) 688.

7. S. Al-Khattaf, M. Rahat Saeed, Abdullah Aitani, Michael T. Klein, Catalytic Cracking of Light Crude Oil to Light Olefins and Naphtha over E-Cat and MFI: Microactivity Test versus Advanced Cracking Evaluation and the Effect of High Reaction Temperature, *Energy & Fuels* 32, 5 (2018) 6189-6199, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b00691S.
8. O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, *Ph. D. Thesis. Univ. Limoges*. (2003) 162.
9. E.N. Njoka, O. Ombaka, J.M. Gichumbi, D.I. Kibaara, O.M. Nderi, Characterization of clay from Tharaka Nithi County in Kenya for industrial and agricultural applications, *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 9 (2015) 228-243.
10. H.H. Murray, Applied Clay Mineralogy, Volume 2 1st Edition Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskites, Sepiolite, and Common Clays, *Elsevier*. Hardcover ISBN: 9780444517012 eBook ISBN: 9780080467870 (2006).
11. I.B. Messaoud, N. Hamdi, E. Srasra, The suitability of thermally activated red illite/kaolinitic clay as raw material for geopolymer binders, *J Mater Env. Sci.* 9 (2018) 946-954
12. M. Thiry, N. Carrillo, C. Franke, N. Martinea, Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes, *Ecol. Min. Fr. No : RT131010MTHI* (2013) 39.
13. J. Thorez, Practical identification of clay mineral, *Edition G. Lelotte, Dison, Belgique* (1976) 90
14. B.J. Dębska, B. Guzowska-Świder, Spectral Databases, Infrared, *Encycl. Anal. Chem.* (2006).
15. J. Avom, J.K. Mbadcam, M.R.L. Matip, P. Germain, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, *Afr. J. Sci. Technol.* 2 (2001) 1-7.
16. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
17. I. Mantiin, R. Glaeser, Fixation des ions cobaltihexammines par les montmorillonites acides, *Bull. Groupe Fr. Argiles.* 12 (1960) 83-88.
18. C. Bardon, Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux, *Rev. Inst. Fr. Pétrole.* 38 (1983) 621-626.
19. S. Barama, Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane, *Ph. D. Thesis. Univ. Sci. Tech. Houari Boumediene.* (2011) 314.
20. O. Zaki, A. Abdoulaye, D.L. Nomaou, P. Rumori, G.T. Palomino, I. Amadou, Caractérisation des Sols de Périmètres Irrigués de l'Ouest du Niger par Diffraction de Rayons X, *J. Soc Ouest-Afr Chim.* 26 (2008) 89-97. http://www.soachim.org/files/volume_26/10-O%20Zaki%20et%20al.pdf
21. L. Bouna, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine Marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, *Ph. D. Thesis. Univ. Toulouse.* (2012) 298. <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00002107/01/bouna.pdf>
22. J.R. Mache, Minéralogie et propriétés physico-chimiques des smectites de Bana et Sabga (Cameroun). Utilisation dans la décoloration d'une huile végétale alimentaire *Ph. D. Thesis. Univ. Liège.* (2013) 145. http://www.ages.ulg.ac.be/pdf/theses/these_jr_m.pdf
23. A. Rabani, Utilisation des matériaux argileux du Niger dans la dépollution des eaux contaminées par les insecticides pyréthrinoides, *Ann. Univ Abdou Moumouni.* 15 (2013) 14-26.
24. M.A. Maman, A. Rabani, F. Habbachi, F. Menai, A. Abdoulaye, A. M'nif, Characterization of two clay minerals of the Niger River Valley: Téra and Boubon, *J. Tun. Chem. Soc.* 19 (2017) 52-58.
25. M. Gourouza, A. Zanguina, I. Natatou, B. Anne, Caractérisation d'une argile mixte du Niger, *Sci. Struct. Matière.* 1 (2013) 29-39
26. P. Cambier, Application de la spectrométrie d'absorption infrarouge à l'étude des minéraux argileux du sol, (1975). <http://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:16827>
27. V.C. Farmer, J.D. Russell, The infrared spectra of layer silicates. *Spectrochim. Acta.* 20 (1964) 1149-1173.
28. P. Pialy, Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun): minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité, *Ph. D. Thesis. Univ. Limoges.* (2009) 147.
29. V.C. Farmer, Infrared spectra of minerals. *Mineralogical society, Mineralogical society. ISBN-13: 978-0903056052* (1974).
30. J. Fripiat, Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des minéraux argileux, *Bull. Groupe Français Argiles.* 12 (1960) 25-41. https://www.perscc.fr/doc/argil_0429-3320_1960_num_12_7_967

31. A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, A. Srhiri, Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay], *J Mater Env. Sci.* 7 (2016) 1741–1750.
32. A. Ksakas, K. Tanji, B. El Bali, M. Taleb, A. Kherbeche, Removal of Cu (II) Ions from Aqueous Solution by Adsorption Using Natural Clays: Kinetic and Thermodynamic Studies, *J Mater Env. Sci.* 9 (2018) 1075–1085.
33. M. Koneshloo, Caractérisation physico-chimique d'une argile marocaine, Ph. D. Thesis. *Ecol. Nat. Sup. Min. Paris.* (2007).
34. D. Baize, M.C. Girard, Référentiel pédologique. *Quae.* ISBN : 978-2-7592-0186-0 (2009) 435.
35. S. Mahmoudi, A. Bennour, A. Meguebli, E. Srasra, F. Zargouni, Characterization and traditional ceramic application of clays from the Douiret region in South Tunisia, *Appl. Clay Sci.* 127–128 (2016) 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.010>
36. A.V.O. Akowanou, M.P. Aina, S.E.R. Mahunon, B.K. Yao, Characterization of Clays from the “Sè” Region in the South of Benin Used to Make Ceramic Water Filters, *Am. J. Appl. Chem.* 5 (2017) 90. <https://doi.org/10.11648/j.ajac.20170506.11>
37. M H. Mohamed, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt, *Magister Mem. Univ. Kasdi Merbah Ouargla.* (2007)
38. S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Science*, 276 (2004) 47–52, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
39. G. Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques» *Magister Mem. Univ. FERHAT ABBAS- SETIF-I.* (2018) 197

(2019) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>