

24/87

1ex

وزارة التعليم و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

PREPARATION DES TAMIS MOLECULAIRES
MIXTES DE TYPE A (Na - Ca).
ESSAIS D'ADSORPTION DU BENZENE
ET n - OCTANE PAR THERMOGRAVIMETRIE

Proposé Par :

Mr R. BELABBES

Etudié par :

Melle Z. LAKROUM

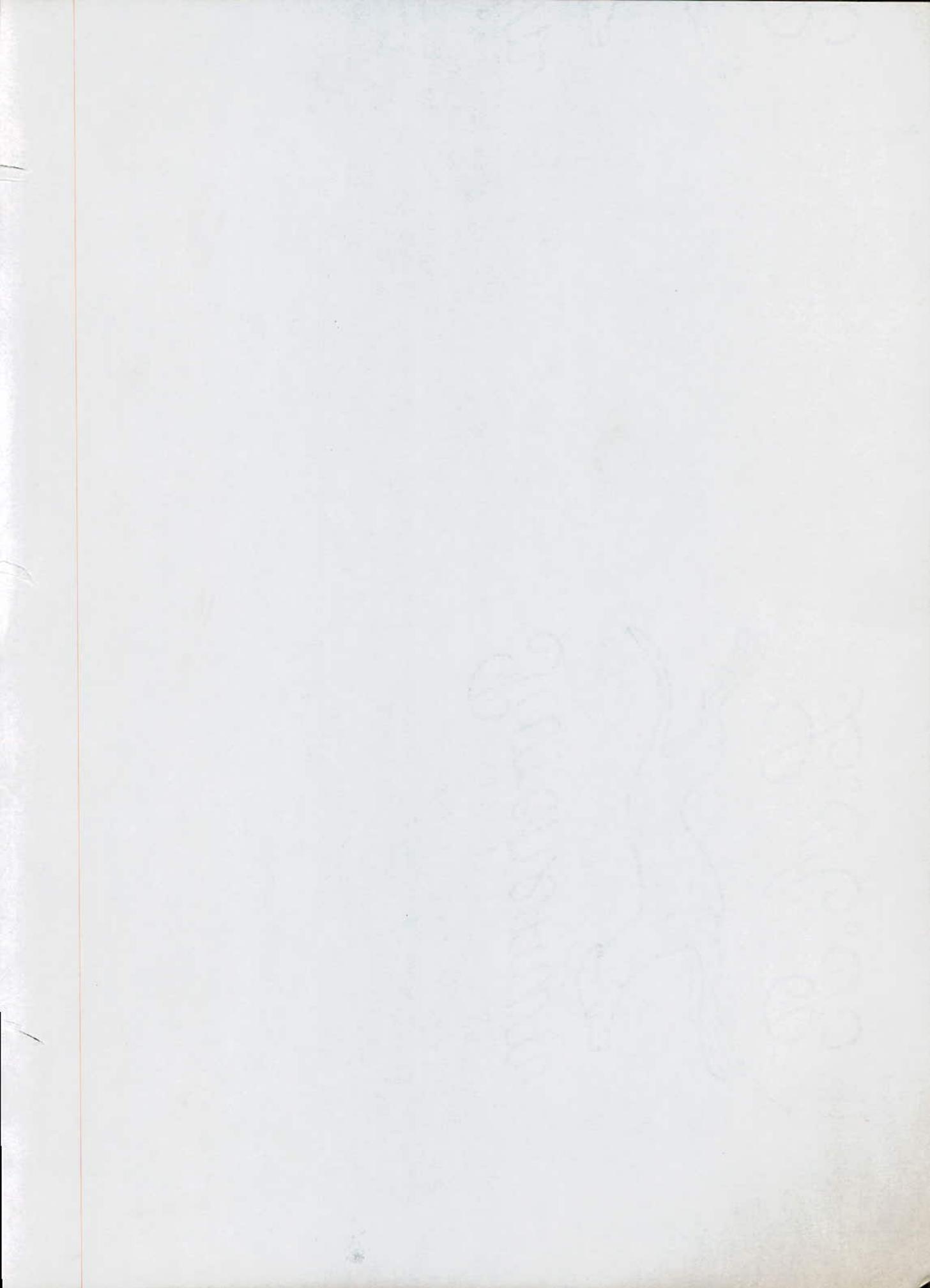
Dirigé par :

Mr R. BELABBES

Mme O. HAOUCHINE

PROMOTION :

Juin 87



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المركز الوطني للبحوث والدراسات
المكتبة - BIBLIOTHÈQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Département : ... Génie Chimique ...

Promoteur : M. R. BELABES, Mme O. HAOUCHINE

Elève Ingénieur : M^{elle} LAKROUM Zahia

الموضوع: تحضير أغشية جزئية مختلطة من نوع P-(Ca-Na). تجارب امتزاز البنزين (C₆H₆)
والن-أكتان (C₈H₁₈) بواسطة الترموغرافيا.

القسم الأول من عملنا، سمح لنا بالحصول على سلسلة أغشية جزئية
من نوع P-(Ca-Na) بواسطة تفاعل التبادل الأيوني.
القسم الثاني يهتم بدراسة تغيرات الخواص الامتزاجية لهذه
الأغشية الجزئية تبعاً لاختلافها على الكالسيوم (Ca) وذلك
بأختيار n-أكتان (C₈H₁₈) في الظروف البخارية كمتز للمقارنة.
هذه الامتزازات درست بواسطة الترموغرافيا باستخدام
المحلل الحراري B 70.

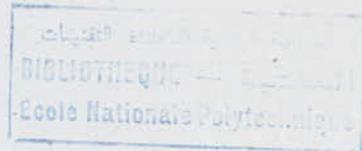
Subject : Préparation de tamis moléculaires mixtes de type A (Na-Ca) Essais d'adsorption du
benzène et n-octane par thermogravimétrie.

Résumé: La première partie de notre travail nous a permis d'obtenir une série de divers
tamis moléculaires mixtes de type A (Na-Ca) par réaction d'échange ionique.
La seconde partie a consisté en l'étude de la variation des propriétés d'adsorption
de ces tamis en fonction de leur teneur en calcium en choisissant le n-octane en
phase vapeur comme adsorbat témoin.
Les adsorptions ont été suivies par thermogravimétrie en utilisant un thermoanalyseur
B.70.

Subject : Préparation of type A mixed molecular sieves. Adsorption testing of benzene and
n-octane and thermogravimetry study of the process.

Abstract: Different type A mixed molecular sieves have been obtained using ion exchange
reactions.
On the second hand the influence of the calcium content on the adsorption property
of such molecular sieves has been investigated.
All the experiments were controlled with a B 70 thermoanalyser.

DEDICACES



Je dedie ce modeste travail

A mes tres chers parents

A mon frere lamara et sa famille

A mon frere chabane et sa famille

A ma soeur zina et ses enfants

A mon beau frere said

A toutes mes amies

A mes soeurs nadia , malika , fatia.

A tout ceux qui me sont chers(es)

=====
=====

Projet de fin d'étude
soutenu le 26 septembre 1987
devant les



M E M B R E S D U J U R Y

PRESIDENT : M^{me} R. DERRICHE Chargée de cours à l'ENP

PROMOTEURS : M^r R. BELABBES Professeur à l'ENP

M^{me} O. HAOUCHINE Maître assistante stagiaire à l'ENP

EXAMINATEURS : M^{me} A. MEFTI Chargée de cours à l'ENP

M^r A. TYCZKOWSKI Maître de conférence à l'ENP

M^{elle} N. ABSI Maître assistante à l'ENP

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département du Génie Chimique de l'école nationale polytechnique , sous la direction de Monsieur R. BELABBES ; professeur à l'ENP ; et Madame O. HAOUCHINE ; maitre assistante stagiaire au même établissement.

Je tiens à exprimer tout mes remerciements les plus affectueux et ma reconnaissance à M^r R. BELABBES pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigué et en particulier pour mon soutien moral .

J'adresse également mes remerciements à M^{me} O. HAOUCHINE pour avoir daigné volontier diriger ce travail .

Mes remerciements les plus vifs vont en outre , à l'adresse du président qui a bien voulu m'honorer de sa présence en vue de juger ce modeste travail de projet de fin d'étude .

Que : M^{me} A. MEFTI
M^r A. TYCZKOWSKI
M^{elle} N. ABSI

trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce même jury .

Je ne saurais oublier d'exprimer ma reconnaissance à toutes et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail , parmi lesquels il me plait de mentionner en particulier :

- M^r M. BENIDDIR Chef de département et maitre assistant stagiaire à l'ENP

- M^r K. BOUAMOUD maître assistant à l'ENP
- M^r AHMED ZAID
- M^{elle} N.S LOKBANI maître assistante stagiaire à B.EZZOUAR
- M^{elle} A. METICHE Technicienne supérieur à l'ENP
- M^{elle} Zahia Secrétaire du département à l'ENP



I/-	<u>HISTORIQUE</u>	-----	1
II/-	<u>INTRODUCTION</u>	-----	3
III/-	<u>ETUDE THEORIQUE</u>	-----	4
1)-	<u>GENERALITES SUR LES ZEOLITHES</u>	-----	4
1.1.	Définition	-----	4
1.2.	Propriétés physico-chimiques	-----	4
1.2.1.	Composition chimique		
1.2.2.	Caractéristiques structurales		
1.2.3.	Propriétés caractéristiques		
1.2.4.	Echange ionique		
1.2.5.	Propriétés sorptives		
1.3.	Etat naturel et préparation	-----	13
1.4.	Les principales utilisation	-----	17
1.5.	Les avantages des tamis moléculaires	-----	22
2)-	<u>L'ADSORPTION</u>	-----	24
2.1.	Introduction	-----	24
2.2.	Adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les solides	-----	25
2.2.1.	Isothermes d'adsorption		
2.2.2.	Théorie d'adsorption		
2.2.3.	Chaleur d'adsorption		
2.3.	Cinétique d'adsorption	-----	30
2.3.1.	Généralités		
2.3.2.	Interprétation diffusionnelle		
2.4.	Les facteurs influençant l'adsorption	-----	32
2.5.	La désorption	-----	33
IV/-	<u>ETUDE EXPERIMENTALE</u>	-----	38
-	<u>INTRODUCTION</u>	-----	38
-	<u>CHAPITRE - A - : PREPARATION ET ANALYSE DES TAMIS MOLECULAIRES (Na-Ca)</u>	-----	55

1)- Méthodes analytiques	-----	39
2)- L'appareillage	-----	39
3)- Les produits utilisés	-----	41
4)- Etude de la cinétique d'échange	-----	47

- CHAPITRE - B - : ETUDE DE LA VARIATION DES PROPRIETES
D'ADSORPTION SELECTIVES DES TAMIS
MOLECULAIRES EN FONCTION DU TAUX
D'ECHANGE EN CALCIUM PAR
THERMOGRAVIMETRIE ----- 64

1)- Appareillage	-----	64
2)- Produits utilisés	-----	67
3)- Expériences	-----	68
4)- Résultats expérimentaux	-----	69

V/- CONCLUSION ----- 73

PARTIE

THEORIQUE

I/ HISTORIQUE

L'Appellation "Zéolithe" appliquée aux aluminosilicates a été proposée par Gronsted, qui aux environs de 1760, observa que ces substances fumaient au soleil, d'où leur dénomination de "roches qui bouillent", de là l'origine du mot Zéolithe, de l'étymologie grecque : Zéo (Bouillir) et lithos (pierre) [4]

Du point de vue strictement historique, c'est à DAMOUR que revient l'originalité de travaux sur les zéolithes cristallines.[4]

En effet, en 1840 il signala que la réaction de deshydratation de ces zéolithes était une réaction réversible, et insista sur le fait qu'un chauffage même élevé ne perturbait ni la structure cristalline ni la forme de ces minéraux[4]. L'eau, en quelque sorte, ne participe pas à la structure de la zéolithe, mais s'y trouve comme "hôte" dans une structure cristalline. [2]

Depuis cette époque, ce furent plus de 40 zéolithes naturelles qui furent découvertes, étudiées et répertoriées.

Cependant, c'est surtout à partir de 1920 qu'apparurent des publications concernant l'étude de ces zéolithes naturelles.

En 1925, Weigel et Steinhof [3] mentionnent les propriétés de la chabazite à adsorber rapidement les vapeurs d'eau, d'alcool éthylique et méthylique ainsi que les vapeurs d'acide formique.

Par contre ils signalent l'exclusion de cette adsorption de l'éther, du benzène et de l'acétone .

En 1926, J.W MC BAIN [4] conclut que la chabazite activée ou deshydratée formait bien un "tamis moléculaire".

Vue l'importance prise par les tamis moléculaires, R.M BARRER (a) consacra exclusivement ses travaux à leur étude physique et chimique, et ceci dès 1930, contribuant ainsi avec l'aide de ses collaborateurs, à l'essor industriel que connaît aujourd'hui cette nouvelle discipline.

Un groupe de chercheurs de la compagnie "linde Company, Division of Union Carbide Corporation" commença, dès 1940 d'importants travaux qui aboutirent en 1950 à la préparation de zéolithes synthétiques, dont certaines se trouvent être analogues aux zéolithes naturelles telles la chabazite, la modernite, l'erionite, la faujasite et la gismondite, et d'autres de composition complètement nouvelle tels les tamis moléculaires de type A : "(3A; 4A; 5A)" et de type x: "(10x; 13x)".

II/- INTRODUCTION

Les zéolithes synthétiques plus connues sous le ^{nom} de tamis moléculaires , ne sont autres que des alumino-silicates d'alcalins ou d'alcalino-terreux .

Elles ont pris une importance sans cesse grandissante dans l'industrie pétrolière .

Leur application s'étend à pallier les difficultés que rencontrent certaines industries dans les manipulations souvent délicates et dangereuses de produits volatils ou malodorants en fixant ces composés sur les zéolithes appropriées .

Par ailleurs , le problème de la séparation des hydrocarbures et notamment l'obtention de normales-paraffines reste un sujet d'actualité .

Dans le cadre de ce travail , nous nous sommes intéressés à la préparation d'une série de tamis moléculaires mixtes de type A (Na-Ca) et à l'étude de l'adsorption du benzène et du n-octane sur ces tamis en phase vapeur par thermogravimétrie .

III/ ETUDE THEORIQUE

1- Généralités sur les tamis moléculaires

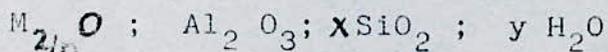
1.1. Définition

Les tamis moléculaires sont essentiellement des zéolithes déshydratées. Ce sont des aluminosilicates alcalins ou alcalinoterreux ayant une structure microporeuse uniforme, présentant des canaux et des cavités de dimensions régulières.

1.2. Propriétés physico-chimiques

1.2.1. Composition chimique

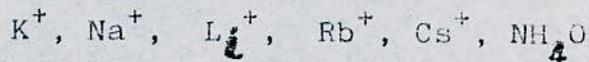
Les tamis moléculaires sont des cristaux poreux présentant une structure cristalline. Ils peuvent être représentés par la formule empirique suivante :



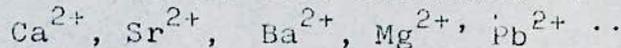
où : x et y sont généralement des valeurs comprise entre 2 et 10 suivant la nature du produit.

et : n représente la valence du cation M qui peut être 1 ou 2

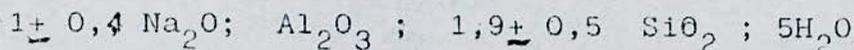
Si la valence est 1 ---- Les cations sont monovalents :



Si la valence est 2 ----- Les cations sont divalents :



Ainsi le tamis moléculaire sodique utilisé dans notre travail présente la composition chimique suivante :



1.2.2. Caractéristiques structurales

a) Caractéristiques générales

Les zéolithes synthétiques, plus connues sous le nom de tamis moléculaires, ne sont autres que des alumino-silicates qui possèdent des propriétés particulières dues à leur structure tridimensionnelle.

En effet, la réticulation dans l'espace de petites unités structurales de base (tétraédres AlO_4 et SiO_4) laisse libre au sein de la structure des réseaux de canaux de dimensions très régulières qui, généralement, communiquent entre eux. Chaque tétraédre est lié à ses voisins par la mise en commun d'un atome d'oxygène, de sorte que chaque ion Al^{3+} introduit en place d'un ion Si^{4+} , provoque une charge négative dans le réseau .

La compensation électrique est assurée par la présence des cations métalliques de valence (1 ou 2) provenant de la solution saline aqueuse. Ces ions dits compensateurs sont placés au voisinage des tétraédres porteur de charge négative AlO_4 . Comme ils ne participent pas à la structure, ils peuvent être facilement échangés.

L'eau intracristalline, qualifiée de "zéolithique" par D.W BRECK (5) , peut le plus souvent être extraite de manière continue et réversible. Ces molécules d'eau, occupent les interstices structuraux.

b)-Type de structure [6]

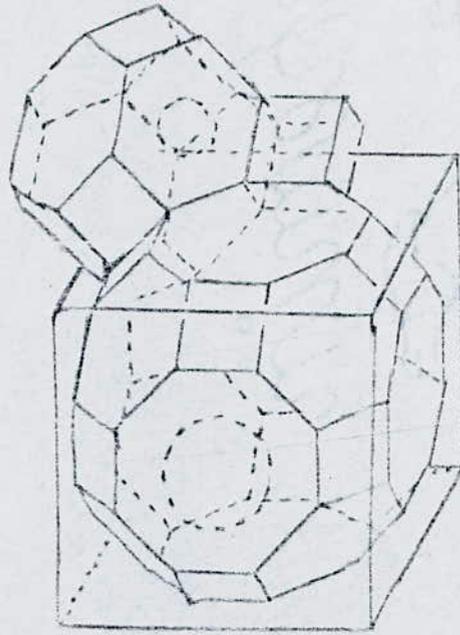
La structure cristalline de la charpente alumino-silicate résulte de l'assemblage de deux types de polyèdres; l'un est un arrangement cubique simple de huit tétraédres "D4R " , l'autre est un octaèdre tronqué appelé unité "Sodalite" contenant 24 ions (si, Al) interconnectés avec 36 atomes d'oxygène . Ces octaèdres occupent les angles d'un système cubique et renfermant une cavité de 6,6 Å .

Au centre du cube se trouve une large cavité sphérique de 11,4 Å fig 1

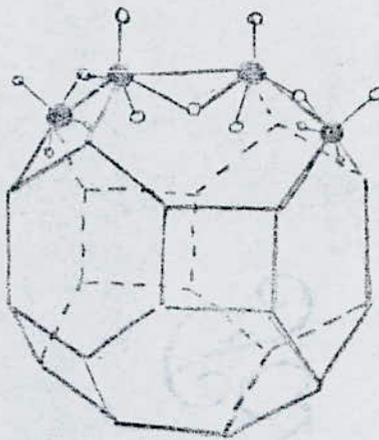
1.2.3. Les propriétés caractéristiques

Les zéolithes zynthétiques se présentent généralement sous forme de poudre blanche très fine, mais elles peuvent être colorées lorsque le cation alcalin ou alcalino-terreux de compensation est remplacé par celui d'un métal de transition. (5)

Représentation de La Structure
de La zéolithe "A"



Représentation de L'unité
"Sodalite"



- Si ou Al
- Oxygène

Figure N° 1.

L'édification du réseau cristallin constitué par un arrangement de tétraèdre AlO_4^- et SiO_4 fait apparaître au sein du solide un important réseau de canaux et de cavités.

Cette structure poreuse donne aux zéolithes une faible densité, un grand volume libre et une aire spécifique importante et leur confère un grand pouvoir adsorbant. Par ailleurs, le pouvoir adsorbant est caractérisé par sa sélectivité dimensionnelle, puisque seules les molécules ayant un diamètre inférieur aux diamètres des canaux peuvent pénétrer à l'intérieur du solide.

Cette sélectivité dimensionnelle d'adsorption est à l'origine du nom souvent donné aux zéolithes "tamis moléculaires". En liaison avec le pouvoir adsorbant, il convient de signaler le remarquable pouvoir catalytique de ces substances, pouvoir qui dépend essentiellement de la structure poreuse et de la nature des ions compensateurs.

Enfin, une autre réaction chimique, caractéristique des zéolithes, résulte de la possibilité d'échanger les cations compensateurs par d'autres cations dans les réactions dites d'échange ionique. (5) Ces sont des réactions de type qui font l'objet de ce travail.

1.2.4. Echange ionique

a)- Introduction [7]

L'opération d'échange d'ions sur un solide consiste à remplacer tout ou une partie des ions fixés sur la surface accessible de ce solide par d'autres ions fournis par une source extérieure.

Parmi les solides cristallins qui se prêtent facilement aux réactions d'échange ionique, figurent de nombreux aluminosilicates telles les zéolithes, l'argile, etc ...

La possibilité d'extraire les cations de compensation et de les remplacer par d'autres cations grâce à l'opération d'échange est un des caractères essentiels des zéolithes. Elle permet en effet d'ajuster celles-ci aux utilisations les plus diverses, tant en adsorption - séparation qu'en catalyse. L'échange cationique peut être réalisé de plusieurs manières.

- * Echange au contact d'une solution saline aqueuse (échange hydrothermique) ou dans un solvant non aqueux. .
- * Echange au contact d'un sel fondu. Exemple de tamis Ca - X au contact de nitrates de lithium, de Sodium et Rubidium fondus vers 350°C. .
- * Echange au contact d'un composé gazeux. Exemple de tamis H - Y , Na- y , H-M (Modernite) au contact d'acide chlorhydrique d'ammoniac ou de chlorure d'ammonium vers 250°C. .

L'échange hydrothermique est de loin le procédé le plus utilisé dans le cas des zéolithes et c'est à son étude que sera consacré le présent travail. .

Afin d'illustrer le mode opératoire de cet échange, il nous semble judicieux de choisir un exemple type. . L'échange des ions sodium par les ions alcalinoterreux est réalisé en prenant un poids connu de tamis moléculaire sodique auquel est ajoutée une solution de chlorure de l'ion à échanger. .

Le mélange est agité pendant un temps bien déterminé à température ambiante : .

La réaction d'échange s'écrit :



où A représente le site cationique du tamis moléculaire de type A. et M le métal alcalino - terreux. .

Les cristaux sont séparés par filtration , lavés puis séchés. Le filtrat est analysé par spectrophotométrie d'émission de flamme afin de déterminer le taux d'échange .

b)- Principe de la méthode de spectrophotométrie d'émission de flamme

La méthode de spectrophotométrie d'émission de flamme est une méthode qui repose sur la propriété fondamentale que possède la matière , de pouvoir absorber de la chaleur et de la restituer sous forme de radiation électromagnétique caractérisée par une longueur d'onde .

Nous savons qu'un atome possède un certain nombre de niveaux d'énergie quantifiés ou états stationnaires d'énergie .

Le niveau stationnaire stable , appelé état fondamental , possède l'énergie minimale ($E = 0$) prise comme référence .

Pratiquement , à la température ambiante tous les atomes sont dans leur état fondamental .

Le phénomène d'émission résulte du déplacement des électrons à la périphérie de l'atome .

Si on fournit donc de l'énergie à l'atome , il passera à un état excité . Les électrons se déplacent d'une orbite d'énergie E_i à une orbite d'énergie supérieure E_f correspondant à l'absorption d'un quantum d'énergie ($h\nu$) .

L'atome excité , par l'apport d'énergie est un atome instable, il se produit une transition spontanée des électrons de l'orbite d'énergie E_f vers une orbite d'énergie plus stable E_i . Cette énergie perdue par l'atome soit : ($E_f - E_i$) est libérée sous forme de rayonnement .

Il y'a émission d'une raie de fréquence ν , caractéristique de l'élément et telle que :

$$h\nu = E_f - E_i$$

où h désigne la constante de PLANCK

C'est cette émission de rayonnement à longueur d'onde fixe pour un élément qui est mise à profit en spectrophotométrie d'émission de flamme .

c)- Les facteurs influençant l'échange ionique (8)

Les échanges ioniques dépendent de plusieurs facteurs à savoir :

- du cation à fixer dépendant lui même de sa nature , son diamètre , sa charge et sa concentration dans la solution .
- de l'anion associé au cation à échanger .
- du sol vant aqueux ou organique .
- et enfin de la zéolithe qui elle dépend des caractéristiques structurales , de la masse du tamis et du temps d'échange .

d)- Cinétique d'échange ionique (7)

La cinétique d'échange ionique dans les zéolithes se rapporte à la mesure de la vitesse de diffusion des ions dans la phase solide . Son étude précise le protocole à suivre pour atteindre en pratique le taux d'échange désiré .

Il existe deux types d'études selon que la vitesse d'échange est mesurée directement ou indirectement .

La mesure directe est celle utilisée dans notre travail .

- Mesure directe

La méthode directe d'évaluation de la vitesse d'échange s'effectue en mettant les cristaux de zéolithes au contact de la solution contenant le cation à échanger, et en mesurant en fonction du temps, le taux d'échange.

Dans ces expériences, il est important de se placer dans les conditions où l'on observe effectivement la diffusion intracristalline et non une diffusion extracristalline à travers le film de solution non agité qui entoure les cristaux.

Dans le cas de la diffusion intracristalline, il a été démontré que le temps de demi-réaction s'écrit de la manière suivante :

$$t_{\frac{1}{2}} = k \cdot \frac{r_0^2}{D_Z} \quad (1)$$

où k représente un coefficient numérique adimensionnel (de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$) qui dépend des conditions initiales et de la forme des particules.

r_0 le rayon des particules. (cm)

et D_Z le coefficient de diffusion dans la zéolithe (cm^2/s)

Pour la diffusion extracristalline, le temps de demi-réaction prend la forme suivante:

$$t_{\frac{1}{2}}' = k' \frac{r_0 \cdot e \cdot (A_Z)}{D_S \cdot A_S} \quad (2)$$

où k' désigne un coefficient numérique adimensionnel (de l'ordre de 0,2) dépendant de la forme des cristaux

e l'épaisseur du film non agité

A_z la concentration du cation considéré dans la zéolithe

A_s celle dans la solution

et D_s le coefficient de diffusion dans la zéolithe .

Il y' a diffusion intracristalline à la condition que

$$t_1' \ll t_1$$

En pratique , on ne peut agir que sur deux paramètres : la concentration que l'on a intérêt à choisir élevée et le rayon r_0 qui doit être suffisamment grand . Une bonne agitation est dans tout les cas nécessaire .

- Mesure indirecte

La mesure indirecte de la cinétique d'échange ionique se ramène à déterminer la mobilité des ions dans la zéolithe , cette mobilité déterminant la vitesse de diffusion .

La mesure de la mobilité de ces ions s'effectue par conductimétrie électrique selon un dispositif décrit par D.W BRECK .

D'après cet auteur , la conductibilité électrique présentée par les zéolithes est une conductibilité ionique et la réalité du transfert de masse est démontré dans une expérience où l'on assure le passage du courant électrique dans une zéolithe contenant initialement des ions Ag^+ placée entre deux électrodes , l'une de Zinc , l'autre d'Or : il y' a dissolution de l'électrode de Zinc et dépôt d'Argent sur l'électrode d'Or (27) .

1.2.5- Propriétés sorptives (9)

Une des propriétés les plus caractéristiques des tamis moléculaires , avec la propriété d'échange ionique , est l'adsorption préférentielle qu'ils présentent vis à vis de certains liquides , gaz ou vapeurs .

En effet , les propriétés sorptives des gaz tels que:Oxygène, azote , gaz rares et normales-paraffines sont des propriétés sélectives selon le type de tamis moléculaires .

La pénétration des molécules gazeuses étant conditionnée par la dimension d'ouverture des pores , les propriétés d'adsorption doivent donc varier , pour un adsorbat donné, en fonction de la texture et de la structure de l'adsorbant .

1.3- Etat naturel et préparation des tamis moléculaires

1.3.1- Etat naturel des zéolithes (5)

Les zéolithes existant à l'état naturel dans les roches basaltiques et les sédiments . Les zéolithes naturelles possèdent souvent des impuretés ; les cations de compensation y sont très divers et les canaux et cavités peuvent être partiellement obstrués par une phase amorphe .

Pour répondre à des impératifs industriels , les utilisateurs font appel à des variétés de zéolithes synthétiques parfaitement pures qui ne sont autres que des aluminosilicates préparés par précipitation sous forme de gel ; alors que les tamis moléculaires sont

obtenus par cristallisation de silico-aluminates semblables aux produits naturels mais de porosité contrôlée .

1.3.2- Préparation des tamis moléculaires

La préparation des tamis moléculaires nécessite les matières premières suivantes : aluminat de sodium , silicate de sodium , et hydroxyde de sodium .

La composition chimique initiale de ces matières premières diffère selon le type de tamis désiré .

- Méthode de préparation

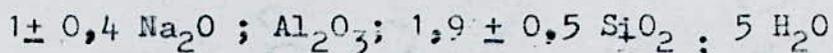
La première étape consiste à mélanger en solution aqueuse , les matières premières . La seconde étape est une opération de mûrissage du mélange réactionnel , à température ambiante , pendant plusieurs heures (environ 16 à 48h) . La troisième étape est l'étape de cristallisation où la température est portée progressivement à 60 , 100°C et y est maintenue pendant plusieurs heures . Durant ce temps , la solution est agitée de façon énergique . Cette opération est suivie d'une filtration permettant la séparation des cristaux de tamis moléculaires des eaux mères . Les cristaux retenus subiront alors un lavage . (10)

a)- Fabrication du tamis moléculaire de type A (9)

Les tamis de type A sont synthétisés à partir des matières premières citées ci-dessus prises dans les proportions suivantes :

$$0,5 < \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1,3 ; 1,3 < \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} < 3,0 ; 50 < \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} < 200$$

Le tamis moléculaire au sodium de type 4A ainsi fabriqué a la composition chimique suivante :



Ce tamis moléculaire de type 4A peut être transformé en un tamis de type 5A , en réalisant un échange des ions Na^+ par des ions Ca^{2+} . Une opération identique faite avec le potassium permet d'obtenir le type 3A .

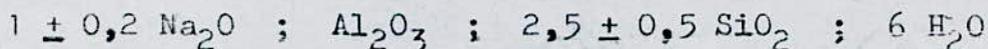
Les tamis ainsi définis peuvent être activés thermiquement par chauffage à une température comprise entre $350 \text{ - } 500^\circ\text{C}$. Cette activation provoquera leur déshydratation sans modifier leur structure .

b)- Fabrication des tamis moléculaires de type X (5)

La composition molaire varie dans les proportions ci-après :

$$3 < \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} < 5 ; 1,2 < \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} < 1,5 ; 35 < \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} < 60$$

Les tamis de type 13X ont la composition chimique suivante :



Par échange d'ions en solution aqueuse de chlorure de calcium , nous pouvons préparer le tamis de type 10X .

L'activation est réalisée de façon identique à la précédente .

Quelques caractéristiques de ces tamis sont résumées dans le tableau I .

TABLEAU I / CARACTERISTIQUES DES TAMIS MOLECULAIRES

DESIGNATION	3A	4A	5A	10 x	13 x
NATURE DU CATION	K	Na	Ca	Ca	Na
GRANULOMETRIE	Poudre cristalline : 0,5 - 5 mm Granules cylindriques : 1,6 - 3,2 mm				
MASSE VOLUMIQUE GLOBALE (g / cm ³)	0,75	0,70	0,70	0,60	0,60
CHALEUR SPECIFIQUE à (40° C) (cal / g °C)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
VOLUME DES CAVITES (cm ³ / g)	0,28	0,28	0,28	0,35	0,35
SURFACE INTERNE (m ² / g)	700 à 800				
SURFACE EXTERNE (m ² / g)	3 à 10				
DIAMETRE DES PORES (Å)	3	4,2	5	8	10
MOLECULES ADSORBEES	H ₂ O	H ₂ O CO ₂ SO ₂ H ₂ NH ₃ Alcools inférieurs	n- paraffines Alcools Aléfines	Aromatiques I _{so} - Paraffines Naphtenès Iso-alcools	
PRINCIPALE UTILISATION	Adsorption	Adsorption	Adsorption	Adsorption catalyse	Adsorption catalyse

1.4-Les principales utilisations industrielles

Les tamis moléculaires présentent une grande affinité pour l'eau ainsi qu'un caractère d'adsorption sélectif puissant . Ces propriétés leur assurent d'importantes applications industrielles telles que :

- le séchage des liquides et des gaz
- la purification
- la séparation

1.4.1- Le séchage

Les premières applications réalisées dans ce domaine furent en particulier la dessiccation de gaz de raffinerie . Plusieurs procédés de dessiccation sont apparus pour l'amélioration des procédés de raffinage .

- procédé de séparation des composés sulfureux
- procédé de cracking sélectif
- procédé de catalyse sélective de déshydratation
- procédé de séparation des hydrocarbures

Les industries des détergents , cosmétiques et parfums sont également concernées par les techniques nouvelles des tamis moléculaires pour le séchage des matières premières .

En phase liquide , les tamis moléculaires sont par ailleurs utilisés pour la dessiccation industrielle des huiles de transformateurs , des hydrocarbures , des divers alcools , de l'ammoniac liquide , des cétones , des éthers , des esters , des amines diverses , ainsi que des solvants halogénés . (1)

1.4.2- La purification

Les tamis moléculaires , adsorbants puissants , permettent de purifier les gaz ou l'air en adsorbant les impuretés qui y sont présentes telles que les composés soufrés , le CO_2 , etc.....
La purification peut être effectuée aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide. (11)

1.4.3- La séparation (1)

L'apparition des zéolithes et la découverte de leurs propriétés d'adsorptions sélectives amenèrent de profondes répercussions dans les principales industries en particulier l'industrie du pétrole .

Cette adsorption sélective est basée sur quatre propriétés principales à savoir :

- un diamètre des molécules adsorbées inférieur ou égal au diamètre des pores ou canaux des tamis moléculaires .
- une grande capacité d'adsorption pour une faible quantité d'adsorbant .
- une grande affinité pour les composés organiques saturés .
- une affinité prononcée pour les molécules polaires .

a)- Séparation des hydrocarbures

Un mode de fractionnement d'hydrocarbures en phase gazeuse sur tamis moléculaires a été déjà signalé . (12)

De telles séparation peuvent être également effectuées par adsor-

ption sélective en phase liquide .L'industrie pétrolière met en oeuvre cette technique pour séparer les aromatiques , les paraffines, les oléfines et les naphtènes comme l'indique la figure (2) .

Les études concernant les tamis moléculaires de type 5A sont basées sur l'adsorption sélective des normales-paraffines . Ces normales-paraffines adsorbées seront récupérées en utilisant le procédé de " DESORPTION " . Il consiste à faire passer sur le lit adsorbant un hydrocarbure ayant un diamètre inférieur ou égal à celui de l'hydrocarbure adsorbé . Les adsorbants doivent être choisis de telle manière qu'ils puissent être facilement séparés des hydrocarbures adsorbés .

Les hydrocarbures qui sont généralement utilisés sont : le butane , le pentane , l'hexane , et l'heptane . La récupération de ces normales-paraffines par tamis moléculaires 5A est surtout utile pour la fabrication des détergents bio-dégradables . (12)

- Adsorption des normales-paraffines

Les hydrocarbures à chaîne droite utilisés par VEYSSIERE et COINTOT sont (13) : l'éthane , propane , n-butane et leurs mélanges binaires .Les isothermes d'adsorption par les tamis de type 5A ont été déterminées par thermogravimétrie à l'aide d'une thermobalance . Les tamis étant avides d'eau , il est donc nécessaire de les activer avant chaque opération d'adsorption . Cette activation est généralement réalisée sous vide (0,5-imm Hg) et à haute température (350 - 500 °C) .La désorption totale des tamis peut être réalisée à une température (380 - 400 °C) sous une pression inférieure à 10^{-4} mm Hg pendant plusieurs heures.Ce

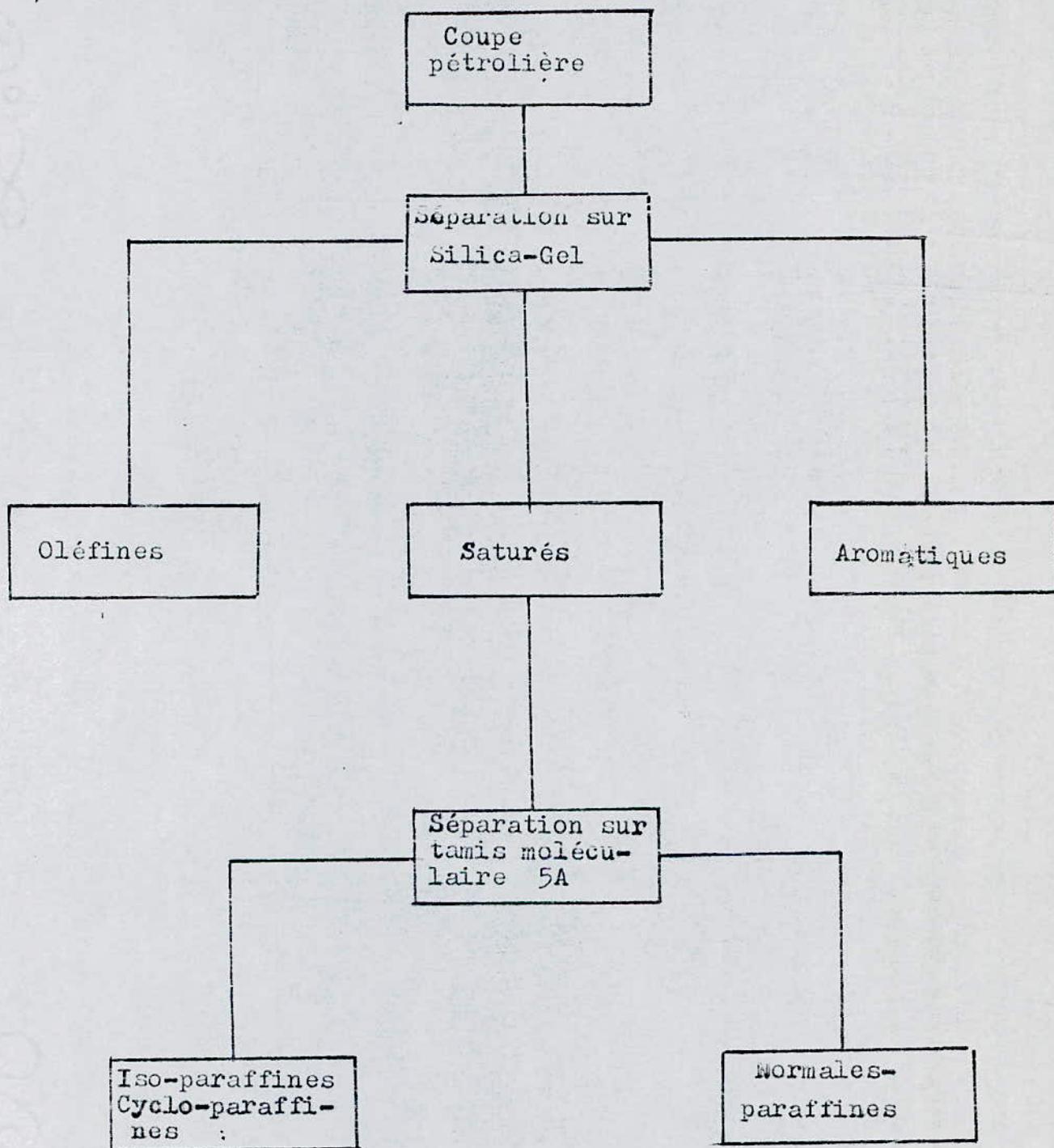


figure (3) : Technique de séparation des hydrocarbures

traitement thermique ne provoque aucune modification du réseau cristallin des tamis .

Afin d'éviter l'influence des phénomènes de diffusion au sein du tamis et pour que le chauffage soit homogène l'épaisseur de l'échantillon dans la nacelle ne dépasse pas 3mm (ce qui correspond à une masse d'environ 100 mg de tamis) .

L'adsorption des mélanges binaires en vue de la détermination des compositions des phases gazeuses et adsorbées se fait à l'aide d'un appareil volumétrique couplée à une chromatographie en phase gazeuse .

Les conditions expérimentales permettant d'obtenir les isothermes d'adsorption pour les hydrocarbures purs cités ci-dessus , sont mentionnées sur le tableau II .

Pour tous ces hydrocarbures , les isothermes sont du type-1- .

hydrocarbures	Domaine de température (°C)	Domaine de pression (mm Hg)
éthane	- 77 à + 20	0 - 400
propane	-77 à + 60	0 - 400
n-butane	- 35 à + 80	0 - 400

Tableau . II .

b)- Séparation des gaz

La séparation des gaz porte sur les mélanges où les constituants à adsorber sont en quantité appréciable . Lorsque les molécules de ces constituants présentent des diamètres différents , il est nécessaire de choisir un tamis moléculaire convenable afin d'assurer une bonne séparation . Mais si les diamètres moléculaires sont pratiquement voisins , la séparation se fera par adsorption sélective . Lun des constituants ayant un diamètre inférieur ou égal à celui des pores ou canaux des tamis employés sera adsorbé en quantité plus importante que l'autre constituant .

1.5- Avantages des tamis moléculaires

Un des plus conséquents avantages des tamis moléculaires réside dans le fait que ces derniers peuvent être régénérés et réutilisés , compte tenu d'un léger abaissement d'efficacité . La régénération de ces tamis se fait en trois étapes : désorption , purge et refroidissement .

-La désorption peut être effectuée soit par chauffage à 300°C , à l'aide d'un gaz servant à l'entraînement , le composé adsorbé étant récupéré ensuite par refroidissement , soit par déplacement de ce dernier au moyen d'un autre fluide .

La purge s'effectue aux environs de 200 à 300°C au moyen d'un gaz quelconque non adsorbable réduisant la pression partielle de l'adsorbat dans la phase vapeur . (1)

L'activation des tamis moléculaires se fait entre 300 et 500°C . A partir de 800°C , il y a destruction de la structure du tamis ,

suivie d'une fusion aux environs de 900°C .

D'autre part , les propriétés des tamis moléculaires permettent un vaste champ d'applications industrielles .

2- L'adsorption

2.1- Introduction (14)

L'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes ou les molécules d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance, ce qui revient à dire qu'ils se concentrent à l'interface (surface de séparation des deux phases en présence) .

L'adsorption est un phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur .

Suivant la nature des phases contiguës , on peut distinguer cinq types d'interfaces : Gaz-Solide ; Liquide-Solide ; Gaz-Liquide ; Liquide-Liquide ; Solide-Solide .

Il ne sera examiné que les formes d'adsorption se rapportant aux deux premiers types d'interfaces , à savoir l'adsorption des gaz ou liquides par les solides .

L'adsorption par un solide peut être décrite comme étant le phénomène d'enlèvement des molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide .

Tout phénomène d'adsorption entraîne une diminution de l'énergie libre du système et est exothermique .

Lorsque la variation d'énergie est faible , on a une adsorption physique . Dans le cas contraire , on a à faire à une adsorption chimique .

a- L'adsorption chimique

L'adsorption chimique est en général plus lente et très sensible à la température .

Le terme d'adsorption activée est parfois utilisé pour désigner ce type plus lent d'adsorption , car la vitesse d'adsorption s'accroît fréquemment avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur correspondante à une énergie d'activation considérable. L'intérêt de l'adsorption chimique réside surtout dans ses relations avec la catalyse .

b- L'adsorption physique .

L'adsorption physique se caractérise par une réversibilité rapide ; non seulement le gaz est adsorbé vivement par le solide mais il est désorbé aisément si l'on réduit brusquement la pression de l'adsorbat .

- Application de l'adsorption physique

Parmi les applications nombreuses de l'adsorption physique on peut citer les suivantes : Séparation des gaz et des vapeurs , récupération des solvants , dessiccation des gaz et liquides , chromatographie, protection contre les gaz et les vapeurs toxiques, purification en phase liquide .

En outre , l'adsorption physique présente une importance fondamentale en catalyse hétérogène , en particulier dans l'étude de la structure physique des catalyseurs des points de vue surface et structure poreuse (diamètre et volume des pores) .

2.2- Adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les solides . (4) (18)

2.2.1- Isothermes d'adsorption

Selon la classification établie par BRUNAUER il existe cinq types d'isothermes .Ces courbes isothermes indiquent la variation du volume de gaz ou de vapeur adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction de la pression partielle à température constante donnée . figure (3) .

Les isothermes de type-1- (isotherme de LANGMUIR)sont celles rencontrées notamment avec les solides microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 25 Å. Le palier correspond à la saturation .

Dans le cas des tamis moléculaires , nous avons à faire à des isothermes d'adsorption de type - 1 - .

2.2.2- Théorie d'adsorption .

Diverses équations ont été proposées pour définir la relation existant entre le développement de l'adsorption et la pression du gaz ou de la vapeur à adsorber . Parmi ces équations nous citons celles de FREUNDLICH ,de LANGMUIR et de BRUNAUER, EMMETT et TELLER plus communément appelée B.E.T .

a- Equation de FREUNDLICH .

$$\frac{X}{m} = K \cdot P^{\frac{1}{n}}$$

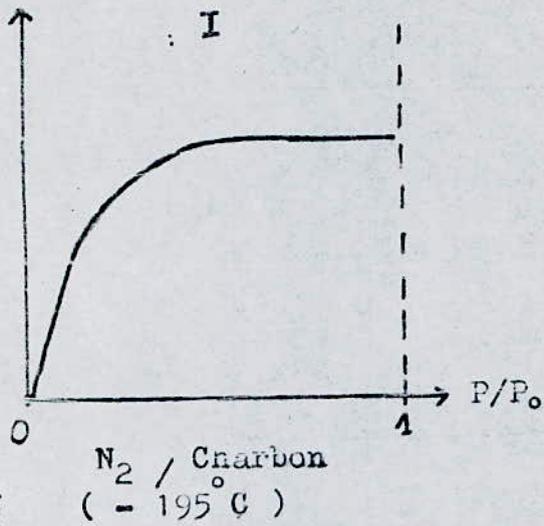
avec X : nombre de gramme de substance adsorbée .

m : nombre de gramme de substance adsorbante .

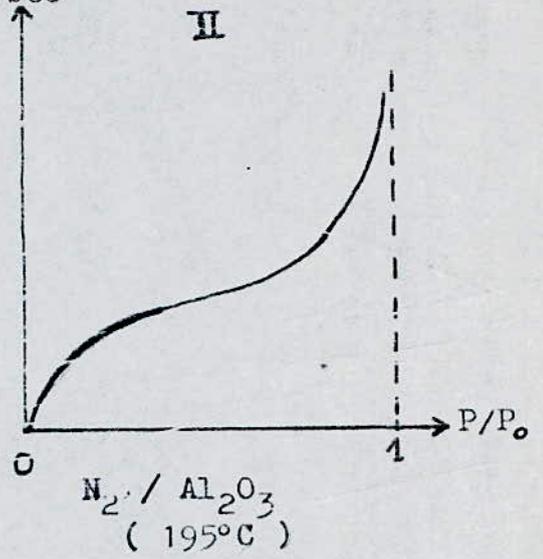
P : pression du gaz ou de la vapeur .

K et n : constantes caractéristiques du gaz et de l'adsorbant (n < 1) .

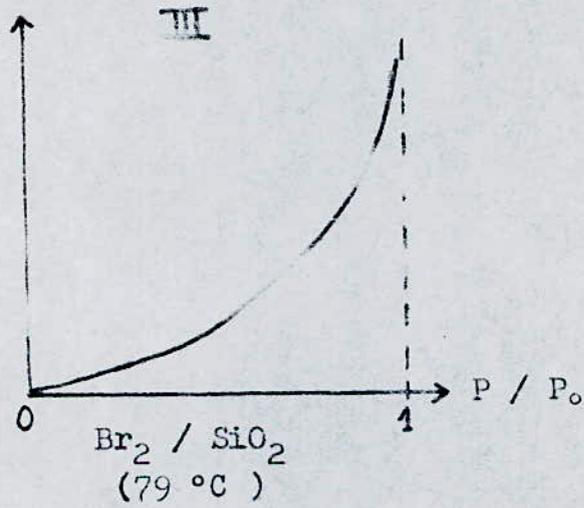
Qtité adsorbée



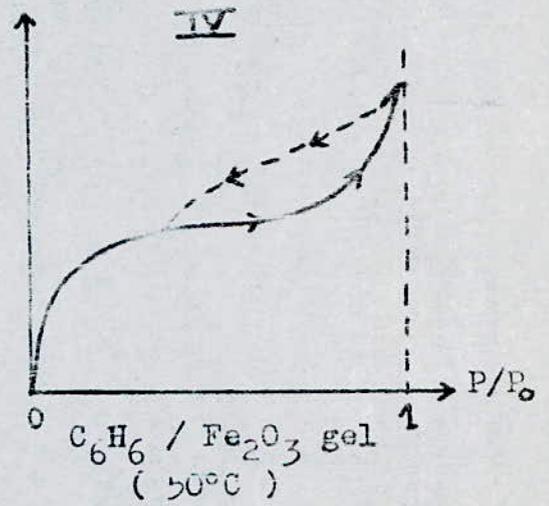
Qtité adsorbée



Qtité adsorbée



Qtité adsorbée



Qtité adsorbée

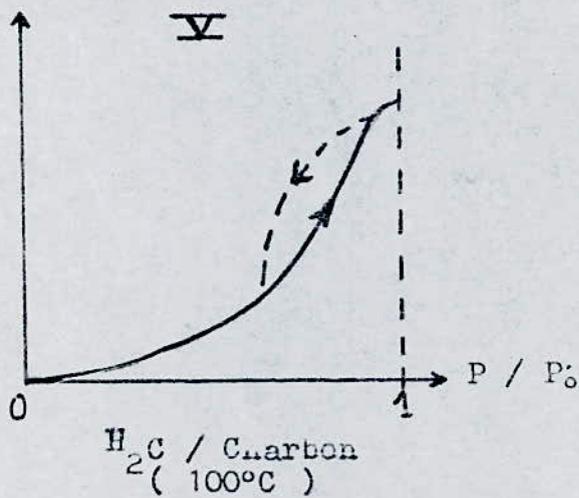


figure (3) : Isothermes d'adsorption

b- Equation de LANGMUIR

$$\frac{V}{V_m} = \frac{a.p}{a.p + b}$$

où V représente la quantité du gaz adsorbé
et V_m la quantité de gaz nécessaire pour recouvrir
l'adsorbant d'une couche monomoléculaire
et a, b des constantes .

c- Equation de BRUNAUER, EMMETT, TELLER (B.E.T)

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

avec V : volume total d'adsorbant
 V_m : volume de gaz nécessaire pour recouvrir l'adsorbant
d'une couche monomoléculaire .
 C : caractéristique du gaz (constante) .
 P : pression d'équilibre d'adsorption .
 P_0 : pression saturante de l'adsorbat .

Les isothermes de type-1- font l'objet de notre travail .
En effet , l'équation de LANGMUIR a été prise en considération
pour étudier ce type d'isotherme où la saturation est attribuée
à la formation d'une couche monomoléculaire sur l'adsorbant .

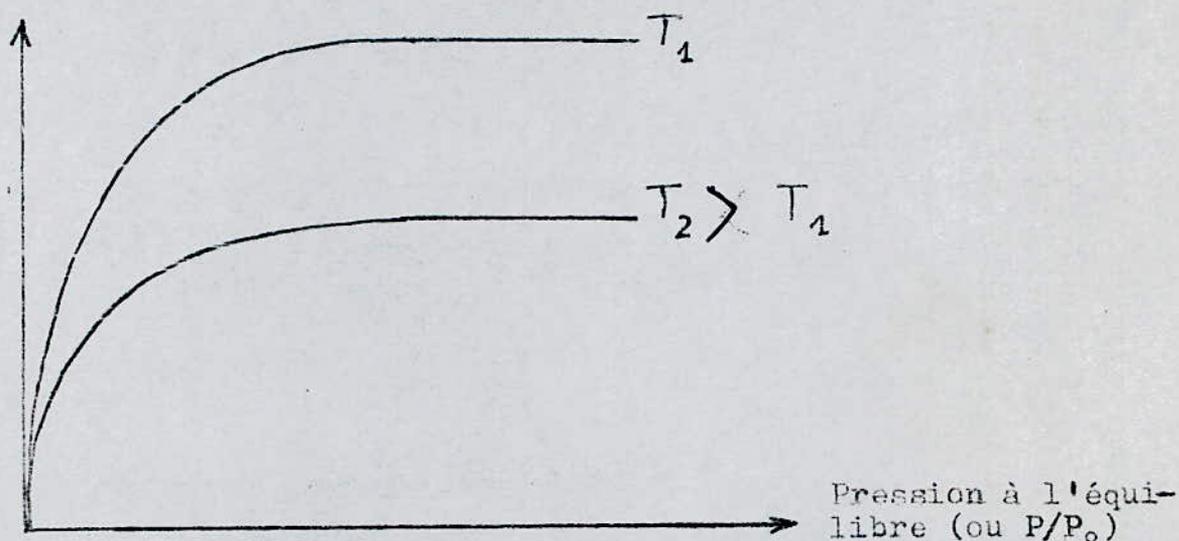
Cette théorie repose sur deux hypothèses importantes :

- l'adsorption se produit sur des centres d'adsorption
déterminés .

- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, c'est-à-dire que la solidité du lien d'une molécule donnée avec un centre actif donné n'est conditionnée que par la nature de la molécule et du centre.

La quantité de gaz ou de vapeur adsorbée par le solide dépend essentiellement de la pression, de la température, de la nature du gaz et enfin de la nature de l'adsorbant.

Quantité adsorbée



L'adsorption d'une molécule dépend en partie de sa polarité et de sa polarisabilité.

Plus la molécule est polaire, plus elle ^{est} adsorbée fortement.

2.2.3- Chaleur d'adsorption

Que l'adsorption soit physique ou chimique, le processus est toujours exothermique ($\Delta H < 0$). Ce fait est en accord avec les prévisions thermodynamiques.

Un gaz ou une vapeur au contact d'un solide conduit à une adsorption qui sera accompagnée d'une diminution d'énergie libre ($\Delta G < 0$) et d'entropie ($\Delta S < 0$) car le fluide (gaz ou vapeur) perd sa mobilité en se fixant sur le solide .

Par conséquent , d'après la relation de la variation d'enthalpie libre :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ΔH doit être négatif , le processus d'adsorption est donc exothermique .

2.3- Cinétique d'adsorption

2.3.1- Généralités

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide , l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide .

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage on accroît la vitesse .

La plupart des auteurs ont considéré que la diffusion était l'étape limitante de la cinétique d'adsorption sur les tamis moléculaires .

En effet , la diffusion des gaz ou des vapeurs a lieu en fait , à travers des canaux constitués par des pores .

le diamètre de ces canaux varie avec la teneur en calcium du tamis moléculaire mixte . (14)

2.3.2- Interpretation diffusivelle (15)

La diffusion d'une espèce chimique est le mouvement que prennent les particules de cette espèce par suite de l'existence d'un gradient de concentration .

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être donc décomposé en étapes successives ; chacune d'elles pouvant contrôler le phénomène global dans les conditions données .

1) Diffusion externe : Elle correspond au transfert du soluté au sein de la phase fluide jusqu'au voisinage de la surface externe de la particule .

2) Diffusion interne : Cette étape se développe dans la phase fluide contenue à l'intérieure des pores . Ce type de diffusion est plus complexe que la diffusion externe en phase fluide .

3) Réaction de surface : Celle-ci correspond à la fixation du soluté sur toute la surface du solide .

4) Migration en surface : Cette dernière étape traduit une diffusion des molécules adsorbées à la surface du solide .

Les étapes <2> et <4> se développent en parallèle . Leur existence essentielle provient du fait qu'elles s'effectuent à l'intérieur des phases différentes .

L'étape de réaction de surface est toujours considérée comme très rapide et sa contribution à la résistance globale au processus d'adsorption peut être négligée .

L'agitation réduit d'une manière considérable l'épaisseur de la couche de diffusion , ce qui permet l'accroissement du gradient de concentration et par conséquent le flux de transfert massique .

2.4- Les facteurs influençant l'adsorption (16) (17)

Les équilibres d'adsorption sont fonction de la pression , ou de la concentration des solutés et de la température .

Cependant , le paramètre fondamental qui gouverne l'équilibre d'adsorption , puisque les grandeurs relatives des chaleurs d'adsorption dégagées au cours de ce processus varient suivant que la surface est polaire , non polaire ou ionique , est la nature de l'adsorbat qui lui dépend essentiellement du point d'ébullition et de dimension des molécules .

2.4.1- La nature de l'adsorbat

Les propriétés physiques de l'adsorbat telles que le point d'ébullition, la taille ou dimension moléculaire ainsi que la polarité peuvent influencer la sélectivité .

1)- Le point d'ébullition

Sur une surface donnée , la sélectivité croit progressivement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée donc avec la valeur du point d'ébullition .

2)- Dimension des molécules

Les pores des adsorbants peuvent adsorber ou rejeter des adsorbats selon que le diamètre des molécules est inférieur ou supérieur à celui des pores .

Si nous prenons comme exemple les tamis moléculaires de type 5A , nous voyons qu'ils adsorbent les molécules : H_2O , N_2 , O_2 ,

les normales-paraffines , mais exclut complètement les paraffines branchées , les hydrocarbures aromatiques et d'autres molécules similaires .

2.5- La désorption (14)

L'extraction des substances fixées sur un adsorbant , processus inverse de l'adsorption est appelée désorption .

Les moyens provoquant la désorption utilisent : soit la diminution de la pression du gaz ou de la vapeur adsorbée , soit l'augmentation de la température , soit un composé non adsorbable , soit le déplacement par un composé plus adsorbable que le composé à décrire , soit le déplacement par un composé moins adsorbable que l'autre .

Ainsi , par un chauffage sous vide à température élevée , l'adsorbant relâche presque complètement l'adsorbat . Il est en général difficile d'éliminer les dernières traces de l'adsorbat de cette manière , pourtant le chauffage sous vide vers 400°C se montre très efficace , si toutefois l'adsorbat ne réagit pas chimiquement avec l'adsorbant .

Dans la pratique , il est bien souvent impossible de travailler à la température élevée par suite du risque de décomposer la substance adsorbée . Dans de tels cas , on procède à la désorption en mettant en oeuvre un autre gaz , ou de la vapeur d'eau , qui déplace la substance à éliminer en se fixant sur l'adsorbant .

Théoriquement , à même température , les courbes d'adsorption et de désorption devraient se superposer .

En réalité , il n'en n'est pas ainsi et le phénomène est appelé

phénomène d'hystérésis . figure (4)

Cette hystérésis est généralement associée à la condensation capillaire . L'adsorption a lieu sur les parois des pores et , à partir d'une certaine épaisseur de film , un pont peut se former dans le pore et la condensation capillaire peut alors se produire ; quand le pore est rempli , la branche d'adsorption de l'isotherme est complétée . La désorption ne peut avoir lieu , qu'à partir des ménisques existant aux extrémités des pores remplis , et la pression doit être abaissée assez fortement pour provoquer ce phénomène .

Si nous prenons comme exemple : adsorption-désorption d'azote sur charbon actif à (-195°C) , nous obtenons la courbe suivante montrant le phénomène d'hystérésis .

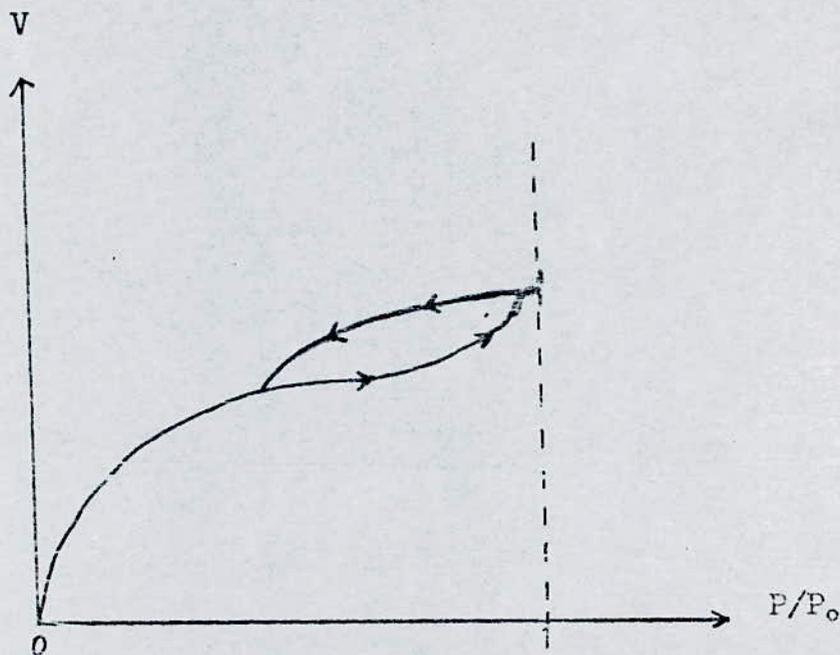


figure (4) : Adsorption-désorption d'azote sur charbon actif à (-195°C)

Où V: volume adsorbé

$\frac{P}{P_0}$: le rapport de la pression d'équilibre d'adsorption
à la pression saturante de l'adsorbat .

2.5.1- La désorption en phase vapeur des normales-paraffines

Les méthodes les plus fréquemment utilisées sont les suivantes :

- _ désorption par élévation de température .
- _ désorption par diminution de pression ,
- _ désorption par un composé non adsorbable .
- _ désorption par déplacement utilisant un composé plus adsorbable que celui à désorber .
- _ désorption par déplacement utilisant un composé moins adsorbable que celui à désorber .

a)- Désorption par élévation de température

L'élévation de température favorise énormément la désorption des normales-paraffines .

En pratique , cette élévation de température est limitée , surtout si la charge à traiter est une coupe kérosène ou gaz-oil .

Si l'adsorption et la désorption sont réalisées en phase vapeur , la température doit être assez haute pour garder les composés à l'état de vapeur , et assez basse pour éviter les réactions de craquage .

Cette méthode de désorption reste utilisable lorsque le domaine de température est restreint .

b)- Désorption par diminution de pression

La réduction de pression favorise également la désorption des normales-paraffines fixées sur tamis moléculaires de type 5A . On notera que les variations de pression ont peu d'effet sur la capacité d'adsorption des tamis calciques (5A) vis à vis des molécules lourdes .

c)- Désorption par un composé non adsorbable

Le passage continu d'un gaz non adsorbable tel que l'azote à la température ambiante à travers l'adsorbant , diminue la pression partielle des normales-paraffines dans l'atmosphère . Ceci entraîne le transfert des hydrocarbures des tamis vers le gaz pour établir un équilibre .

Toutefois cette méthode présente deux inconvénients :

- Elle est applicable uniquement aux normales-paraffines à faible poids moléculaire .
- La récupération des normales-paraffines à partir du gaz se révèle difficile .

d)- Désorption par déplacement utilisant un composé plus adsorbable que celui à désorber

Cette technique est l'une des méthodes les plus formellement utilisées donnant a priori d'excellents résultats ; elle est généralement délaissée à cause de son effet sur l'efficacité de l'étape ultérieure d'adsorption .

e)- Désorption par déplacement utilisant un composé moins adsorbable que celui à désorber

Au cours de cette méthode de désorption , deux phénomènes peuvent se produire .

- déplacement des normales-paraffines par l'agent de désorption , vu que ce dernier est en excès .
- transfert des normales-paraffines du tamis vers l'extérieur par diffusion .

Cette méthode est de loin la plus utilisée dans l'industrie pétrolière .

PARTIE EXPERIMENTALE

I N T R O D U C T I O N

L'objectif de notre travail est d'étudier en premier lieu la cinétique d'échange ionique et l'influence de la concentration de la solution aqueuse de chlorure de calcium sur le taux d'échange des ions sodium par les ions calcium .

La seconde étape consistera en la préparation d'une série de tamis moléculaires mixtes Na-Ca présentant des pourcentages d'échange différents qui serviront à une étude en phase gazeuse d'adsorption sélective de normale-paraffines par la méthode de thermogravimétrie .

Nous avons choisi comme normale-paraffine le n-Octane .

CHAPITRE - A -

PREPARATION ET ANALYSE DES TAMIS

MOLECULAIRES MIXTES (Na-Ca)

1)- Méthodes analytiques

Des dosages effectués par spectrophotométrie d'émission de flamme nous ont permis de calculer le taux d'échange . Les mesures thermogravimétriques permettront l'étude d'adsorption sélective des normales-paraffines .

2)- L'appareillage

Pour effectuer les dosages en sodium et en calcium , nous avons utilisé comme appareillage un photomètre à flamme de type ANA - 10BL (OSAKA) .

Cet appareil est composé d'un corps principal de type 10 BL , et d'un compresseur utilisé pour comprimer l'air nécessaire à la vaporisation de l'échantillon et à la combustion du gaz naturel produisant la flamme excitatrice .

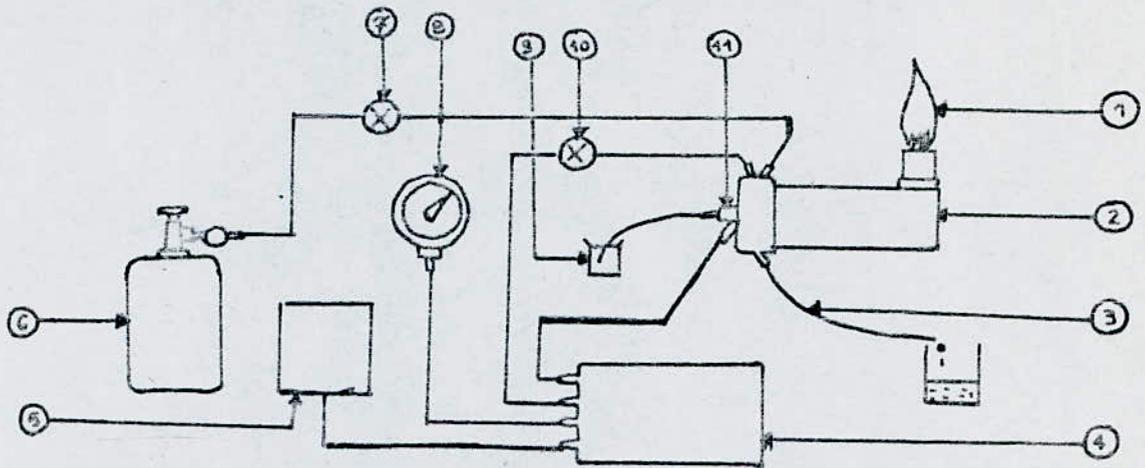
Le corps principal renferme : le nébuliseur , le brûleur , le sélecteur d'élément , le détecteur et l'amplificateur .

Le panneau avant comporte : l'indicateur à lecture directe , le levier du sélecteur , la fenêtre de contrôle de flamme et les organes de commande .

- Mécanisme de fonctionnement :

a)- Système de nébulisation et de combustion

figure(1) systeme de nébulisation et de combustion



Légende :

- ① - Brûleur.
- ② - Chambre de mélange.
- ③ - Tube de drain.
- ④ - Bouteille de régulation de pression.
- ⑤ - Pompe.
- ⑥ - Bonbonne de gaz de Propane.
- ⑦ - Soupape de pression de gaz (Vanne).
- ⑧ - Manomètre.
- ⑨ - Echantillon.
- ⑩ - Soupape de régulation de pression d'air.
- ⑪ - Nébuliseur.

En effet , de l'air comprimé fourni par le compresseur entre dans la bouteille de régulation de pression ; une partie de cette air traverse le nébuliseur situé à l'avant de la chambre de mélange pour aspirer et vaporiser l'échantillon . La plus grande partie de l'air restante traverse la vanne de régulation de pression pour aller vers la chambre de mélange et réaliser la combustion du gaz naturel . La figure (1) montre le mécanisme de fonctionnement de ce système de nébulisation et de combustion .

b)- Système électrique

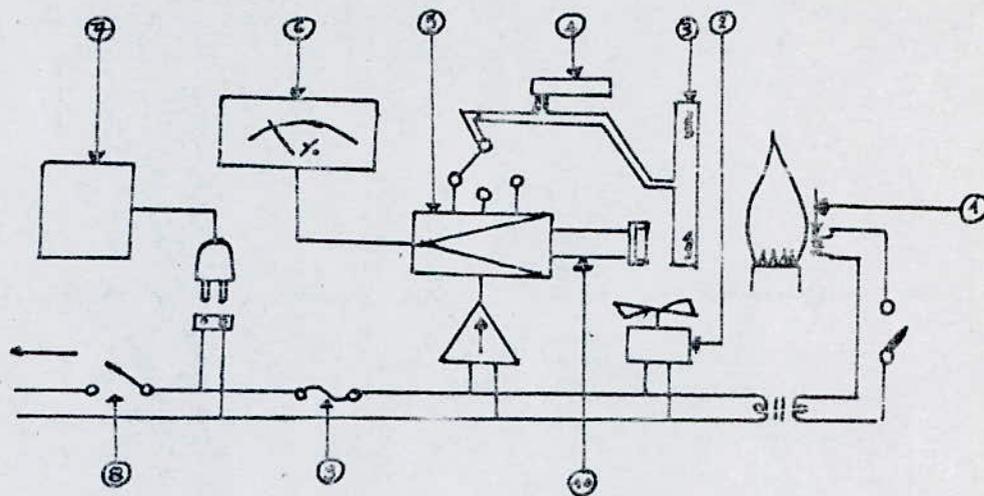
La lumière fournit par la flamme est convertie en un signal électrique au moyen d'une photocellule au silicium . Après avoir été amplifié à l'aide d'un circuit intégré (IC) , le signal atteint le cadran de lecture . Le ventilateur situé sous la photocellule **est destiné** à refroidir cette dernière et le filtre , aidant ainsi à réduire toute variation ou détérioration des caractéristiques de la photocellule , à stabiliser son fonctionnement et à prolonger sa durée de vie. (figure 2) .

- Les performances et specification

- . limites de detection : - 0,03 ppm pour Na, K, et Li
- 0,3 ppm pour Ca
- . gaz utilisé : gaz naturel
- . pression d'air : 0,7 Kg/Cm²

3)- Les produits utilisés

Figure (2) Systeme électrique



Légende :

- ① - Chauffage .
- ② - Ventilateur .
- ③ - Filtre .
- ④ - Levier du Selecteur .
- ⑤ - Amplificateur .
- ⑥ - Indicateur .
- ⑦ - Pompe .
- ⑧ - Source d'alimentation Secteur .
- ⑨ - Source d'alimentation Stabilisée .
- ⑩ - Photo . cellule .

a)- Eau

L'objet de notre travail est de doser les ions alcalins ou alcalino-terreux tels que (Ca^{2+}) et (Na^+) .

Pour cela , il est préférable d'utiliser une eau déminéralisée afin de réduire au maximum l'introduction de ces cations .

L'eau déminéralisée est une eau de très grande pureté de conductivité égale à $2.10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

L'appareil utilisé pour sa préparation est un déminéraliseur de type OSK . 6510 .

b)- Les sels

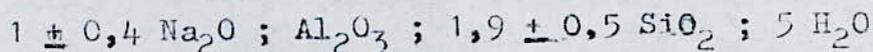
→ Le chlorure de calcium dihydraté 98% , ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ,

M = 147,02 . PROLABO

- Le chlorure de sodium , (NaCl) , M = 58,50 . PROLABO .

c)- Tamis moléculaires

Le tamis moléculaire NK 10AP de la firme CECA a été utilisé sous forme de poudre blanche de formule chimique :



de poids moléculaire : M = 365

et de densité : d = 0,5

Le tamis moléculaire sodique ainsi utilisé présente un excès de sodium provenant de la soude ayant servi à sa préparation . Afin d'éliminer ces traces de sodium , nous devons effectuer une série de lavages pour approcher le plus possible la formule chimique de ce tamis sodique :



4) Etude de la cinétique d'échange

Les courbes d'étalonnage en sodium et en calcium sont indispensables pour la détermination de la quantité de cations présents dans les solutions d'échange et dans les eaux de lavage .

Pour tracer ces courbes d'étalonnage , nous disposons d'une solution mère respectivement de chlorure de sodium et de chlorure de calcium de concentration moyenne correspondant au maximum de déviation de l'aiguille . Ensuite nous procédons à des dilutions successives de manière à pouvoir tracer les courbes d'étalonnage représentées par les figures (3) et (4) .

Les résultats expérimentaux obtenus sont regroupés dans les tableaux (I) et (II) .

Le phénomène d'exaltation mutuelle des ions nous a conduit à déterminer des courbes d'exaltations afin de corriger les valeurs lues de déflexion .

Dans les solution d'échange , le sodium est présent aux côtés du calcium . Aussi , dans la flamme le sodium exhale l'émission de ce dernier en réduisant son ionisation ; la représentation de l'effet de cette exaltation est fortement indispensable . Pour mesurer cette exaltation du sodium sur le calcium , nous procédons de la manière suivante .

10 ml d'une solution de chlorure de calcium de concentration connue 0,195 g / l représentant 0,053 g/l en ion calcium indique une certaine déflexion égale à 28,50 ; en ajoutant à cette solution 10 ml d'une solution de chlorure de sodium de concentra-

Tableau - I -

Courbe d'étalonnage en sodium

Concentration en NaCl (mg/l)	10,6	7,0	6,3	4,2	2,6
Concentration en Na ⁺ (mg/l)	4,0	2,7	2,4	1,6	1,0
Déflexion (%)	92	63	58	38	24

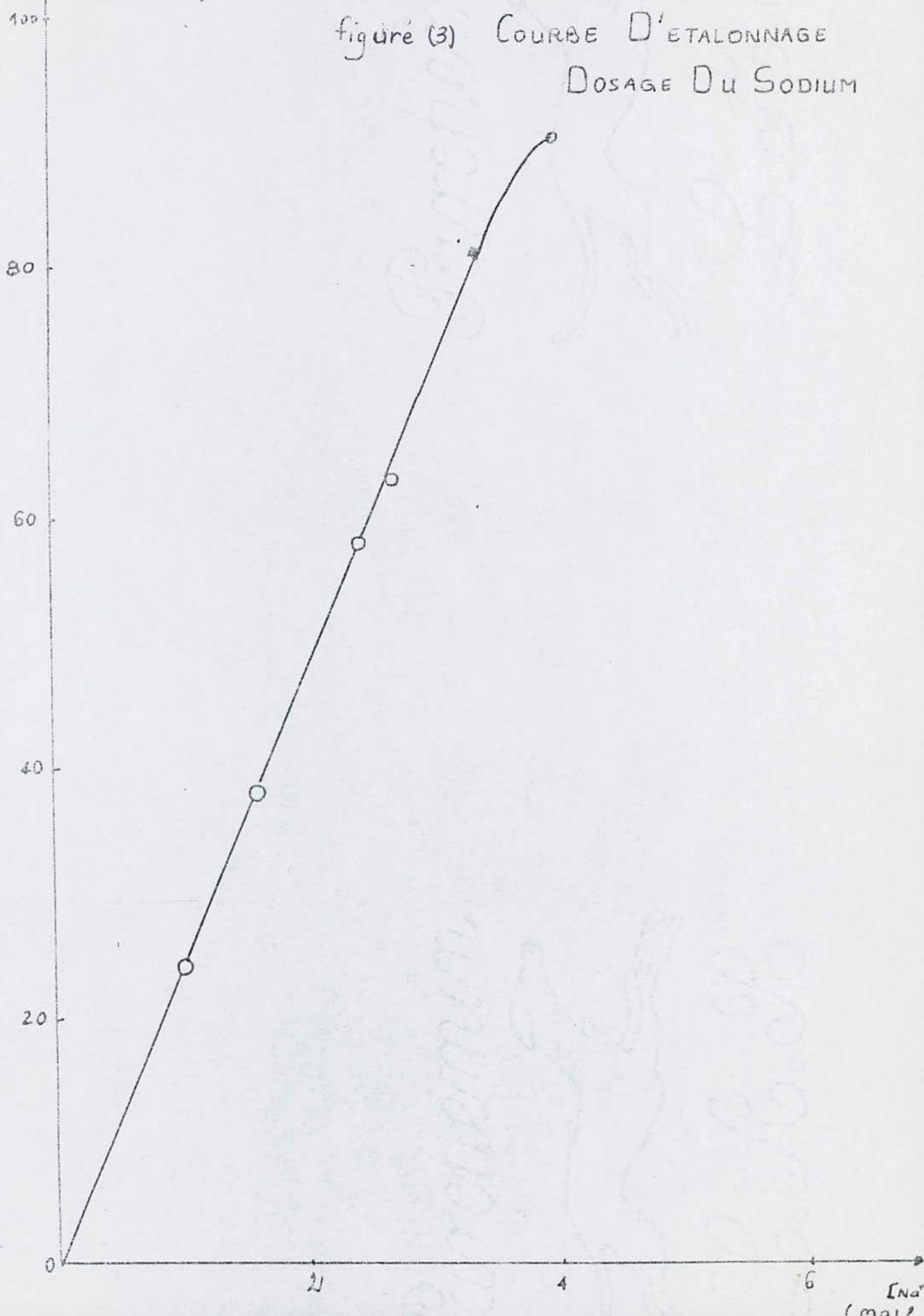
Tableau - II -

Courbe d'étalonnage en calcium

Concentration en CaCl ₂ (mg/l)	312,0	173,0	98,7	43,2
Concentration en Ca ²⁺ (mg/l)	85,0	47,1	26,9	11,8
Déflexion (%)	96	53	32	14

Deflection (%)

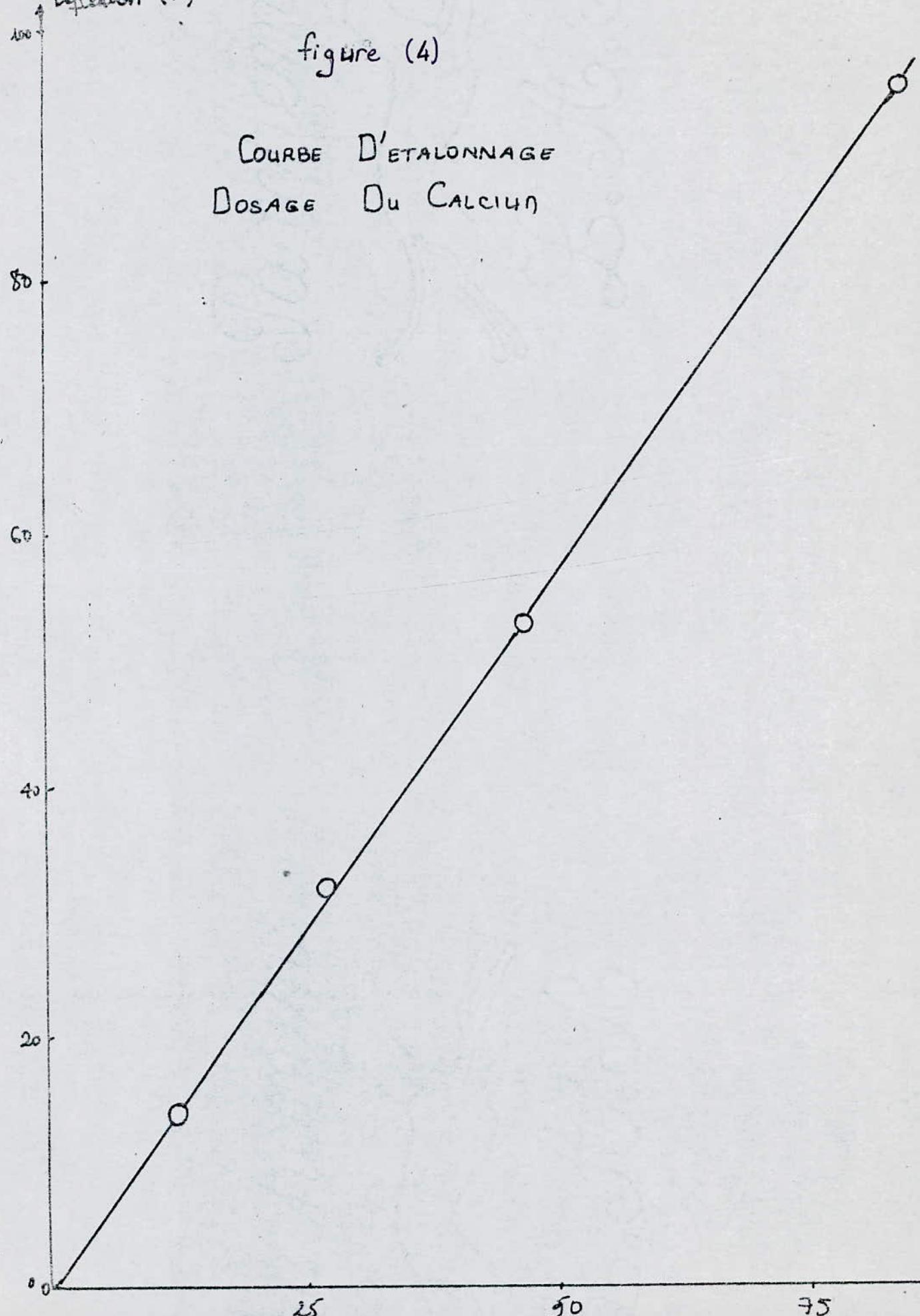
Figure (3) COURBE D'ETALONNAGE
DOSAGE DU SODIUM



Deflexion (%)

figure (4)

COURBE D'ETALONNAGE
DOSAGE DU CALCIUM



tion en sodium égale à 0,029 g/l l'indicateur affiche une valeur de déflexion égale à 36 .

Nous avons effectué plusieurs essais à diverses concentrations de chlorure de sodium .

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau III-a

Ainsi l'exhaltation calculée de la manière suivante : $\frac{D_f - D_i}{D_i} \times 100$ a conduit à une exhaltation du sodium sur le calcium de 65% .

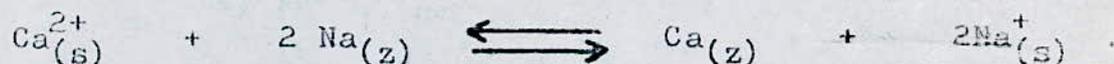
La même procédure a été appliquée pour mesurer l'exhaltation du calcium sur le sodium .

Les résultats de cette dernière portés dans le tableau III-b ont permis de trouver un taux d'exhaltation de 68 % .

Les courbes représentatives de ces effets sont données dans les figures (5-a) et (5-b) .

a)- Protocole d'échange ionique

Les réactions d'échanges ionique en l'occurrence échange sodium par calcium dont nous désirons suivre la cinétique peuvent se traduire par l'écriture suivante :



Où : $\text{Ca}_{(s)}^{2+}$ désigne le cation en solution

$\text{Na}_{(z)}$ le sodium du tamis sodique 4A

$\text{Ca}_{(z)}$ le cation échangé du tamis 4A

$\text{Na}_{(s)}^+$ les ions sodium mis en solution à la suite de l'échange .

L'échange des ions sodium par les ions calcium est obtenu en

Tableau -III- : Etude de l'effet d'exaltation

a- Exaltation du sodium sur le calcium

$$[\text{CaCl}_2] = 0,195 \text{ mg/l} \quad \text{soit} \quad [\text{Ca}^{2+}] = 53 \text{ mg/l}$$

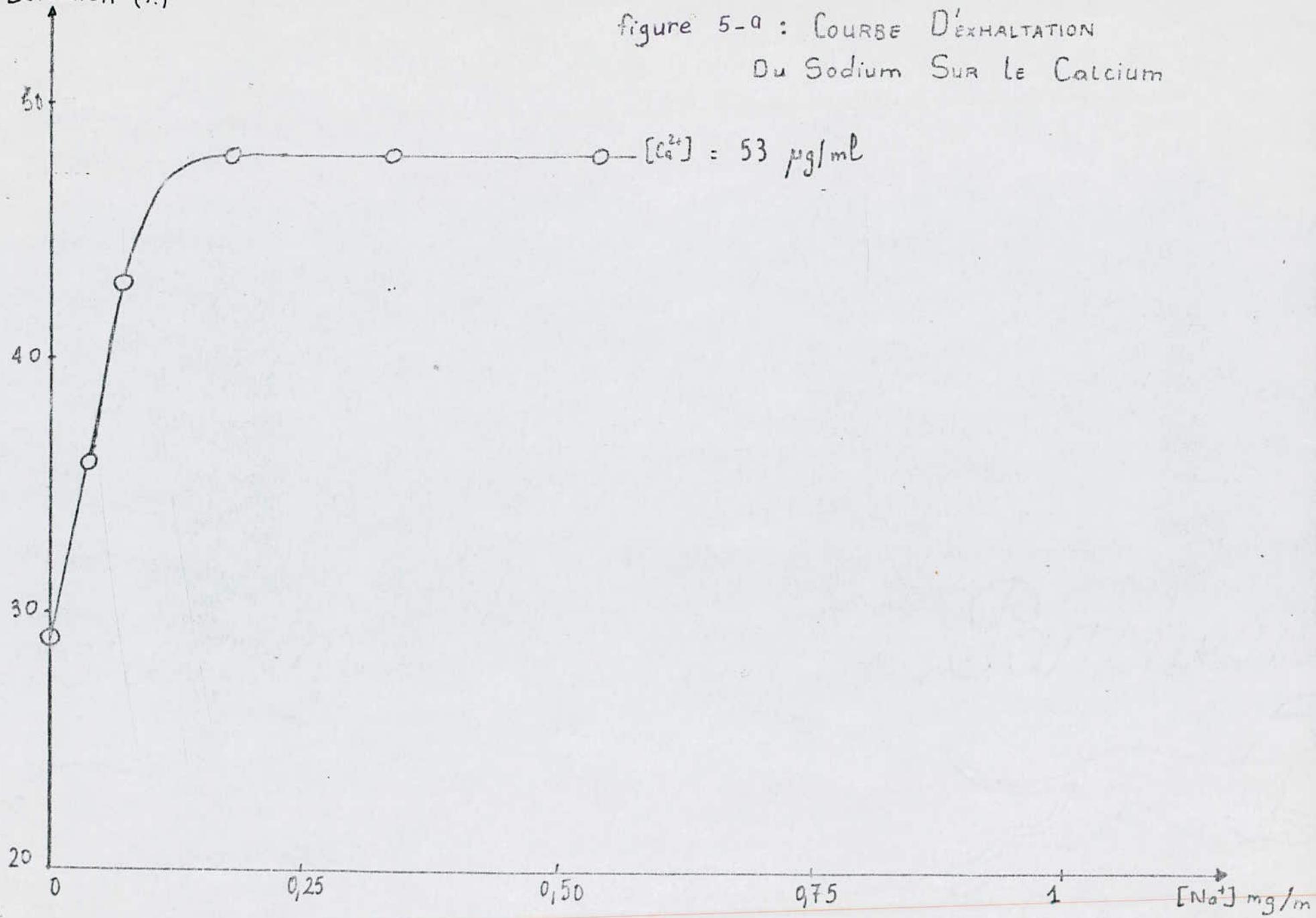
Concentration en Na^+ (mg/l)	0	29	70	175	331	533
Déflexion (%)	28,5	36	43	48	47	47

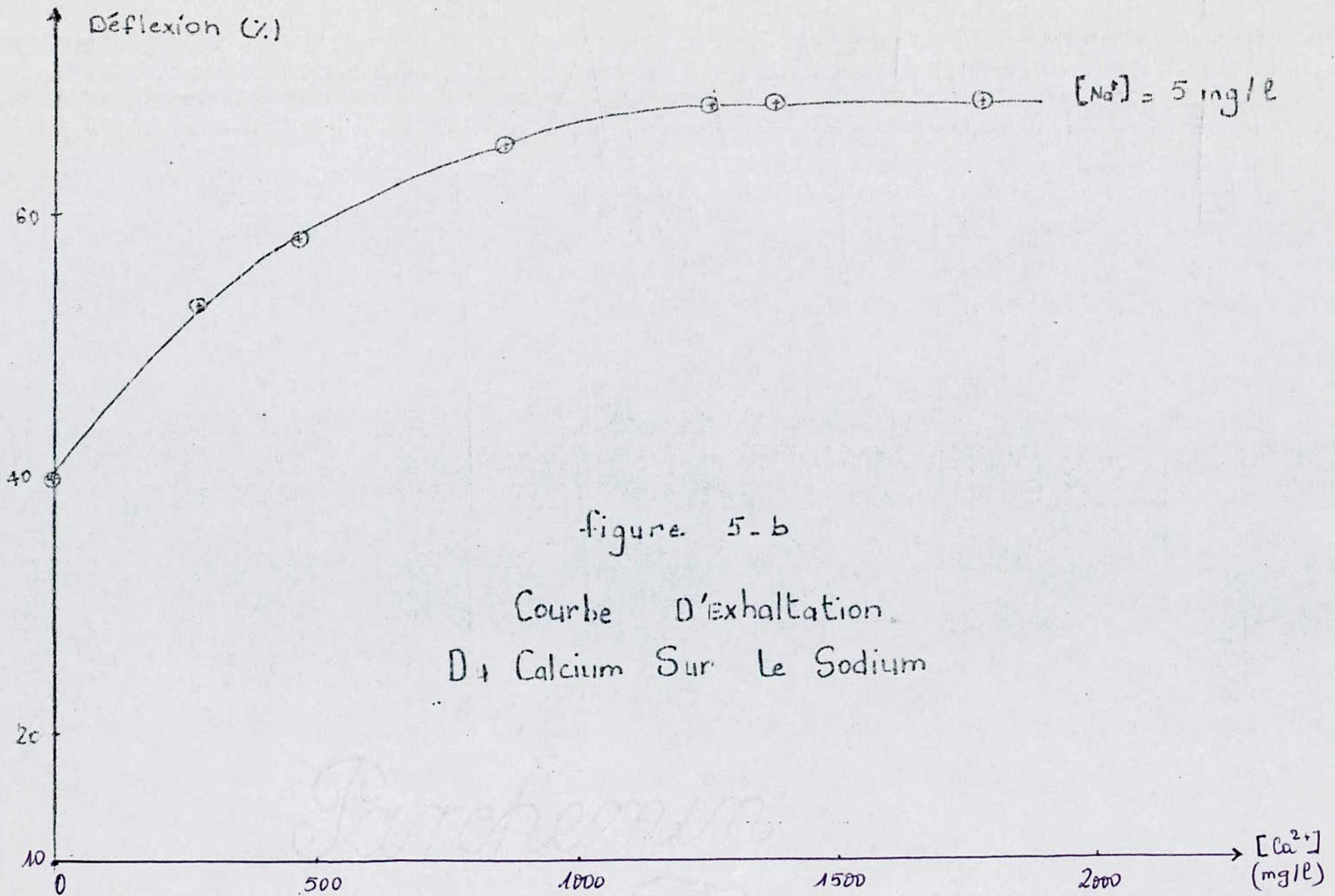
b- Exaltation du calcium sur le sodium

$$[\text{NaCl}] = 13 \text{ mg/l} \quad \text{soit} \quad [\text{Na}^+] = 5 \text{ mg/l}$$

Concentration en Ca^{2+} (mg/l)	0	279	482	876	1275	1400	1800
Déflexion (%)	40	53	58.	65	68	68	68

figure 5-a : COURBE D'EXHALTATION
DU SODIUM SUR LE CALCIUM





mélangeant un poids connu de tamis moléculairesodique à une solution de chlorure de calcium de concentration connue . Le tamis est laissé au contact de cette dernière pendant un temps déterminé, à température ambiante et pression atmosphérique .

Les cristaux obtenus sont séparés par filtration, lavés à l'eau déminéralisée afin d'éliminer les ions non échangés par le tamis , puis séchés à l'étuve à 110°C .

b)- La cinétique d'échange

L'étude de l'évolution cinétique de la réaction consiste donc en la mesure de la quantité d'ions calcium (Ca^{2+}) fixés sur le tamis 4A en fonction du temps de contact ou temps de réaction . Pour ce faire , nous devons effectuer des dosages de ces ions tout en utilisant la méthode analytique décrite précédemment qui n'est autre que la spectrophotométrie d'émission de flamme , méthode déjà utilisée dans des expériences analogues .

Pour établir la courbe de la cinétique d'échange, nous disposons d'une série de béchers dans lesquels nous introduisons d'égales quantités de tamis 4A , puis nous ajoutons des quantités égales de chlorure de calcium (calculée au préalable) 0,0805 g qui ont été mélangées avec un même volume d'eau égal à 80 ml . Les tamis sont laissés au contact de la solution pendant des temps variables . Les cristaux récupérés après filtration sont conservés , alors que la solution d'échange obtenue est analysée par spectrophotométrie de flamme pour doser le sodium et le calcium .

Afin de déterminer la quantité de calcium présent dans la solution d'échange , nous nous sommes référés à la courbe d'étalonnage .

En vue de calculer le taux d'échange , nous avons supposé que l'échange s'effectuait par l'implantation d'un ion Ca^{2+} sur deux sites négatifs voisins , libérés par les ions Na^+ . Nous entendons par site négatif les tétraèdres AlO_4^- porteurs de charge négative dans la charpente alumino-silicate . Nous supposons donc que l'échange est total .

Un exemple de calcul de taux d'échange est exposé ci-après pour le premier tamis moléculaire mixte .

La déflexion lue sur l'échelle (ex : 2,15) est corrigée par le taux d'exaltation soit environ $2/3$; ce qui donne une valeur de 1,45 . Celle-ci reportée sur la courbe d'étalonnage donne une valeur de concentration égale à 1,77 mg/l . En tenant compte de la dilution (150) et du volume de solution (80 ml) , nous déterminons la quantité de calcium restante soit 21,20 mg pour l'exemple pris .

La quantité de calcium fixée par le tamis est déterminée par la quantité de calcium introduite initialement si l'échange était total , diminuée de la quantité de calcium restante dans la solution d'échange .

Aussi , le taux d'échange (% Ca^{2+}) s'exprimera par le :

$$\% \text{Ca}^{2+} = \frac{\text{Qtté de Ca}^{2+} \text{ fixée par le tamis} \times 100}{\text{Qtté de Ca}^{2+} \text{ fixée par le tamis si l'échge était total}}$$

Exemple d'application :

- La quantité totale introduite initialement en Ca^{2+} :

$$Q_0 = \frac{0,0806 \cdot 10^3 \times 40,08}{147,02} \times \frac{100}{100} = 21,97 \text{ mg}$$

- Le taux d'échange pour le premier tamis :

$$\% \text{Ca}^{2+} = \frac{21,97 - 21,20}{21,97} \times 100 = 3,50$$

Les résultats expérimentaux sont portés dans le tableau IV .
La figure (6) représente la courbe cinétique d'échange .

Commentaire :

D'après la courbe cinétique de la figure (6) , nous constatons que pour des temps petits , le taux d'échange est relativement faible puis augmente jusqu'à atteindre le maximum d'équilibre d'échange . Au delà du temps de contact maximum , le taux diminue . Le phénomène d'échange est donc réversible .

En effet , D.W.BRECK (7) indique que la cinétique d'échange ionique dans les zéolithes est régie par un processus de diffusion . En fait , le problème posé par l'interprétation théorique de la cinétique d'échange reste à priori très complexe dans la mesure où le milieu dans lequel évoluent les ions n'est pas invariable . En effet des changements du champ électrique dans l'échangeur et de force ionique dans la solution interviennent .
Au cours de l'échange ionique entre la solution saline et la phase solide échangeuse d'ions , les réactions peuvent se décomposer en cinq étapes: (32) (g)

- transfert des ions contenus dans la solution vers la

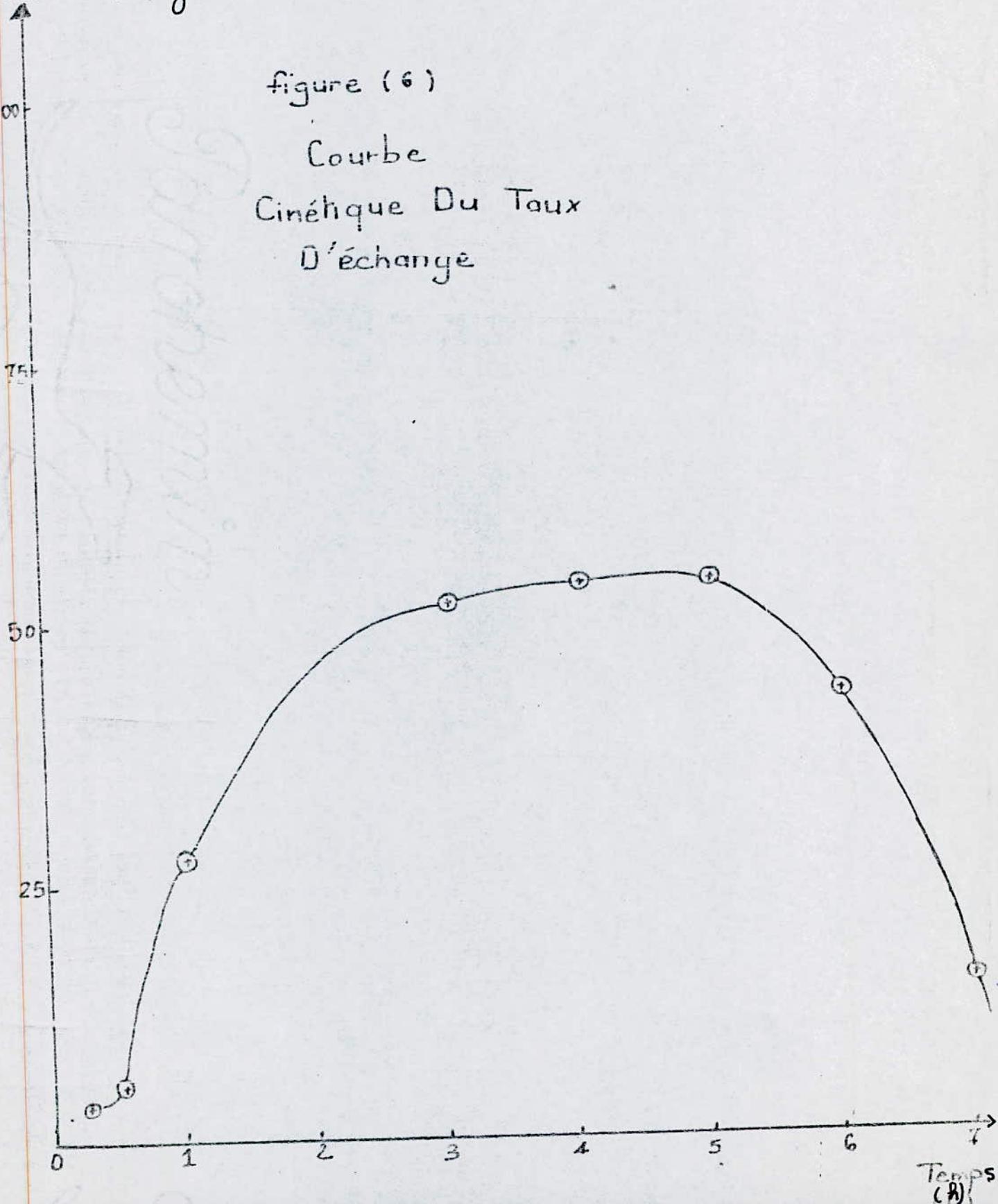
Tableau -IV- Cinétique d'échange

Facteur de dilution	Deflexion corrigée		Concentration (mg/l)		qté dans 0,001(mg)		temps de contact (h)	taux d'échange % Ca ²⁺ calculé	Nom du tamis
	Na	Ca	Na	Ca	Na	Ca			
150	23,0	1,45	169	265	13,5	21,20	1/4	3,50	t ₁
100	33,0	2,20	174	261	13,9	20,88	1/2	4,96	t ₂
100	36,6	1,80	190	200	15,2	15,98	1	27,26	t ₃
100	37,3	1,41	194	132	15,5	10,58	3	51,84	t ₄
100	38,0	1,32	197	127	15,8	10,10	4	53,66	t ₅
100	38,6	1,20	200	125	16,0	9,98	5	54,57	t ₆
100	31,0	1,70	161	155	12,9	12,38	6	43,65	t ₇
100	26,6	2,11	139	230	11,1	18,38	7	16,34	t ₈

Taux d'échange (% Ca)

figure (6)

Courbe
Cinétique Du Taux
D'échange



surface du solide .

- diffusion de ces ions au sein du solide .
- échange entre ces ions et ceux déjà présents dans le solide .
- diffusion des ions libérés au sein du solide vers la surface .
- transfert des ions libérés au sein de la solution à partir de la surface du solide .

La diffusion intracristalline des ions dans le solide a fait l'objet de nombreux travaux aussi bien dans le cas des zéolithes que dans le cas des résines .(32) (1)

La figure (6) , montre que l'équilibre d'échange ionique est atteint à un taux de 54,57 % ; ceci montre bien que l'échange ionique du sodium par le calcium ainsi réalisé n'est pas total ; afin d'améliorer le taux d'échange , nous avons envisagé deux possibilités . La première consiste à faire varier la concentration de la solution du chlorure de calcium .

Nous disposons d'une série de béchers dans lesquels nous introduisons des quantités égales de tamis moléculaire sodique 4A , nous ajoutons des solutions de chlorure de calcium de concentration différentes .

Nous résumons les résultats obtenus selon le tableau V .

La deuxième possibilité envisagée consiste à effectuer un autre échange sur un tamis déjà échangé .

Partant des échantillons récupérés pendant l'étude de la cinétique d'échange , nous avons réalisé un deuxième échange en plaçant les tamis n° 4 , 5 et 6 au contact d'une solution saturée de chloru-

Tableau -V- Influence de la concentration de la solution
de chlorure de calcium sur le taux d'échange

$[CaCl_2]$ (g/l)	Facteur de dilution	déflexion corrigée "Ca" (%)	$[Ca^{2+}]$ (mg/l)	qtté de "Ca" dans la solution d'échange (mg)	temps de contact (h)	% Ca
8,00	500	0,33	182	1,82	3,5	91,71
5,33	400	1,00	280	4,20	3,5	80,83
4,00	400	1,66	520	10,40	3,5	52,66
4,00	400	1,33	480	9,60	5	56,30
1,33	250	1,00	175	10,50	5	52,21
1,00	100	1,20	132	10,60	5	51,75
0,500	100	1,66	130	20,80	5	5,32

re de calcium de concentration (0,08 g de CaCl_2 / 80 ml d'eau soit 1 g/l) pendant des temps respectivement de 3 ,4 et 5 heures.

- Le taux d'échange a été calculé de la manière suivante pour le tamis (t_4) déjà échangé .

$$\% \text{Ca}^{2+} = \frac{\text{Qtté de Ca initiale} - \text{Qtté de Ca restante}}{\text{Qtté de Ca } \underline{\text{si}} \text{ l'échange était total}}$$

Exemple d'application : (tamis n° 4)

- Qtté de Ca initiale = 21,97 mg
- Qtté de Ca restante = 20,80 mg
- Qtté de Ca si l'échange était à (100 - 51,84) = 48,16%
= 21,97 $\frac{48,16}{100}$ = 10,58 mg

$$\% \text{Ca} = \frac{21,97 - 20,80}{10,58} \cdot 100 = 11,06 \%$$

- Le taux d'échange pour le tamis (t_4) :

$$\% \text{Ca} = 51,84 + 11,06 = 62,9 \%$$

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau VI

V- Lavage des tamis moléculaires mixtes Na-Ca et analyse

Nous avons effectué une succession ^{de lavage} des échantillons récupérés à la suite de l'étude cinétique afin d'éliminer les cations Ca^{2+} non échangés avec le tamis . Les eaux de lavage sont analysées par la méthode de spectrophotométrie d'émission de flamme en dosant le

Tableau -VI- Taux d'échange des tamis doublement
échangés

Tamis Initial non Lavé	Facteur de dilution	[CaCl ₂] (gr/l)	Deflexion corrigée "Ca" (%)	[Ca ²⁺] (mg/l)	qtté de "Ca" dans la sol d'échange (mgr)	Temps de Contact (h)	%Ca ²⁺	Tamis final non lavé
t ₄	400	1	1,66	260	20,8	3	62,9	(t ₄) ₄
t ₅	400	1	1,33	240	19,2	4	79,84	(t ₅) ₅
t ₆	400	1	1,33	240	19,2	5	80,75	(t ₆) ₆

sodium et le calcium ; quant aux cristaux obtenus , ils sont séchés à l'étuve à 110°C .

Les résultats expérimentaux figurent dans le tableau VII. Dans le tableau VIII nous regroupons les différents tamis moléculaires mixtes Na-Ca ainsi préparés .

22e Série

Désignation :

$(T_i)_i$: tamis doublement échangés après lavage.

$(t_i)_i$: tamis doublement échangés avant lavage.

T_i : tamis 1 fois échangé (après lavage).

t_i : tamis 1 fois échangé (avant lavage).

"i" : numéro du tamis mixte Na - Ca.

Tableau -VII- Analyse des eaux de lavage

Tamis mixtes non lavés	Volume V d'eau de lavage(ml)	Facteur de dilution	Deflexion corrigée(%)		Concentration (mg/l)		ottié dans V (mg)	
			Na	Ca	Na	Ca	Na	Ca
(t ₆) ₆	20	5	66,0	2,00	13,6	8,25	0,272	0,165
	20	10	32,5	1,16	13,3	8,00	0,266	0,160
(t ₅) ₅	20	5	65,3	1,66	13,55	8,00	0,271	0,160
	20	10	32,0	1,00	13,50	7,50	0,270	0,150
(t ₄) ₄	20	7	52,66	2,00	15,30	11,75	0,306	0,235
	20	10	36,60	0,66	15,20	4,00	0,304	0,080
(t ₃)	20	16	38,0	2,00	25,05	26,40	0,505	0,530
	20	15	42,66	0,33	25,05	3,00	0,501	0,060
(t ₇)	20	20	25,33	0,83	28,00	12,40	0,560	0,250
	20	18	27,33	0,33	20,16	3,60	0,400	0,072
(t ₈)	20	20	22,66	0,66	16,80	10,00	0,336	0,200
	20	18	14,00	0,33	10,47	3,60	0,210	0,072

Tableau -VIII- Préparation de la série de tamis
moléculaires mixtes Na-Ca

tamis mixtes Na - Ca avant lavage	qtté de "Ca" dans la solution d'échge (mg)	qtté de "Ca" dans l'eau de lavage (mg)	qtté totale de "Ca" après échange (mg)	% Ca	Tamis final après lavage.
(t ₆) ₆	19,2	0,325	19,525	79,06	(T ₆) ₆
(t ₅) ₅	19,2	0,310	19,510	77,82	(T ₅) ₅
(t ₄) ₄	20,8	0,315	21,115	60,00	(T ₄) ₄
(t ₃)	16,6	0,590	17,19	21,75	T ₃
t ₇	13,0	0,322	13,322	39,36	T ₇
t ₈	19,0	0,272	19,272	12,20	T ₈

CHAPITRE - B -

ETUDE DE LA VARIATION DES PROPRIETES
D'ADSORPTION SELECTIVES DES TAMIS
MOLECULAIRES EN FONCTION DU TAUX
D'ECHANGE EN CALCIUM PAR THERMOGRAVIMETRIE

La thermogravimétrie est une des méthodes physique que nous avons choisie pour suivre l'adsorption préférentielle des normales-paraffines par les tamis moléculaires 5A et les tamis moléculaires mixtes Na-Ca .

L'appareil de mesure le plus adapté est une balance à enregistrement continu de type B.70 qui joint aux qualités de précision et de fidélité d'une balance analytique , la possibilité d'enregistrer d'une façon continue le poids apparent de la substance dans les conditions de pression et de température .

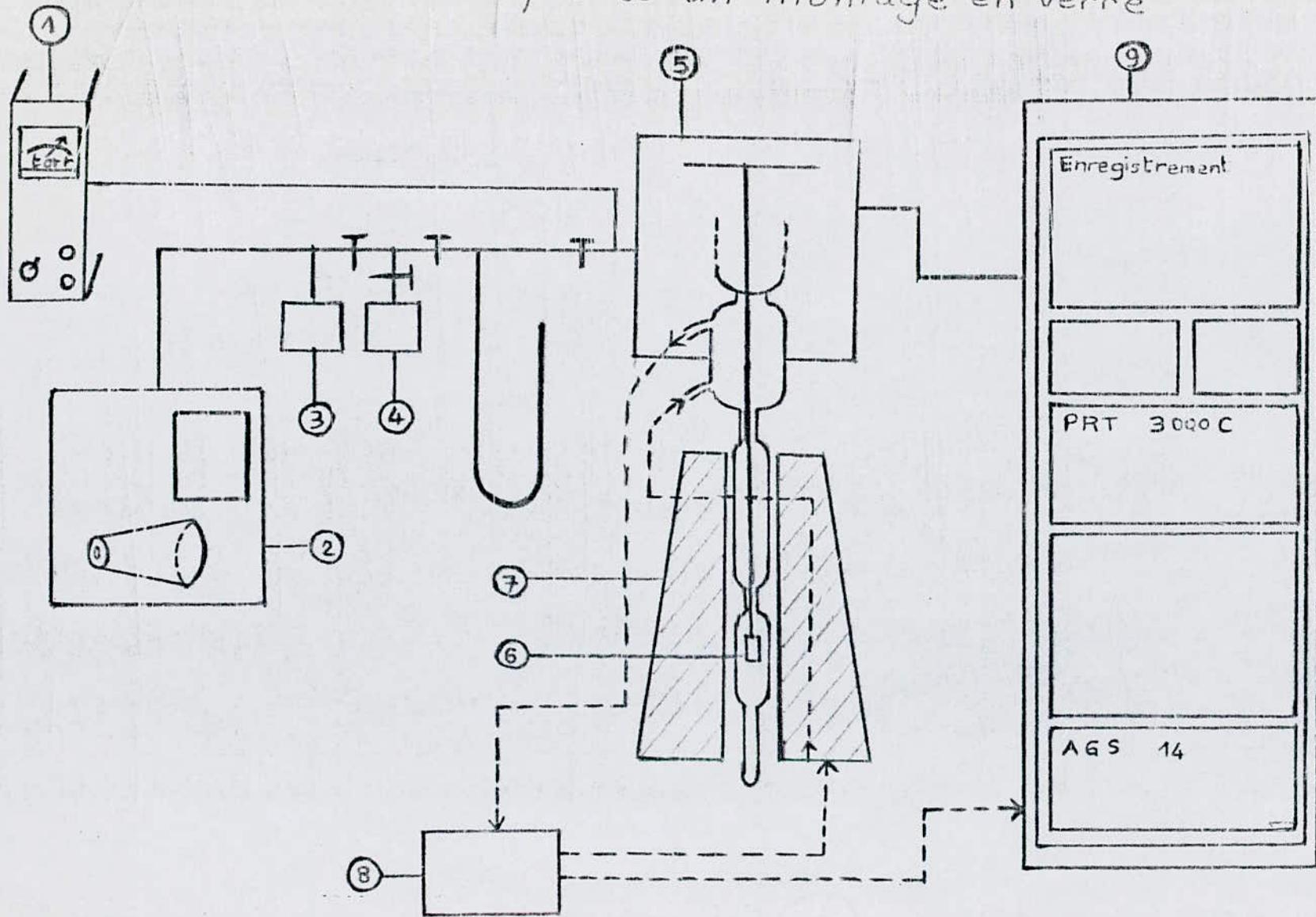
Le principal paramètre est la température d'où le nom de thermogravimétrie .

1)- Appareillage

L'appareillage utilisé pour réaliser les manipulations d'adsorption et de cinétique d'adsorption est un thermoanalyseur du type Ugine - Eyraud B.70 de la société française SETARAM , auquel est annexé un montage en verre représenté sur la figure (7) .

- Une balance électronique Ugine - Eyraud modèle B.70

Figure (7) : Schema d'un ensemble thermoanalyseur 1370 couplé à un montage en Verre



LEGENDE

- ① jauge à vide
- ② circuit à vide primaire et secondaire
- ③ piège à azote liquide
- ④ ampoule de soluté
- ⑤ balance B 70
- ⑥ nacelle (produit)
- ⑦ four 1000 °C
- ⑧ pompe à eau
- ⑨ baie de mesure

à enregistrement continu , équipée d'un certain nombre d'éléments mobiles qui sont disposés dans une enceinte étanche au vide dont les caractéristiques sont les suivantes :

- . Charge nominale : 100 grammes
- . Sensibilité à vide : 10^{-5} gramme
- . Précision de mesure : 10^{-6} (fidélité/charge nominale)
- . Fonctionnement sous vide : jusqu'à 5.10^{-6} torr
- . Fonctionnement sous pression : jusqu'à 0,2 bar relatif

- Un four 1000 °C de diamètre 50

équipé de deux thermocouples Nickel-Chrome , Nickel allié destinés respectivement à la régulation de la température du four et à la mesure de celle-ci (température maximum d'utilisation en régime permanent : 1000 °C) .

- Une chambre d'analyse

composée de trois parties principales :

- . Chambre d'analyse réalisée en quartz , plonge à l'intérieur du four .
- . Tube intérieur en quartz de petit diamètre .
- . La chambre en pyrex .

- Un régulateur programmeur de température du four

(P.R.T 3000 C - SETARAM)

- Un ensemble BAUDOUIN

permettant de faire le vide constitué

- a . d'une pompe primaire à palettes à deux étages

- b)- d'une pompe à vide secondaire à diffusion d'huile refroidie par eau .
- c)- d'une jauge à vide thermique de Pirani (10^{-3} torr) et d'une jauge Penning à ionisation à cathode froide (10^{-5} torr) .
- d)- d'un piège à azote liquide .

- Un système de robinets à vide

pour introduire les vapeurs d'adsorbat dans le tube laboratoire contenant la nacelle et le tamis moléculaire .

Les pressions de vapeur d'adsorbat fixées à l'aide d'un cryostat pouvant travailler entre -20 et 25 °C .

- Un enregistreur à six voies

permettant de suivre la perte ou la prise de poids et la température .

2)- Produits utilisés

les produits utilisés sont les suivants :

- a)- n-octane PROSYNTH dont les caractéristiques sont les suivantes :

- . $d = 0,70$
- . $M = 114,23$
- . $T_{éb} : 124 \pm 126$ °C

- b)- benzène PRO ANALYSE dont les caractéristiques sont les suivantes :

- . $d = 0,88$
- . $M = 78,11$

- Tamis moléculaires 5A NK 20 AP en poudre (CECA), et tamis moléculaires mixtes Na-Ca fabriqués au laboratoire à partir de tamis 4A NK 10 AP par échange ionique .

3)- Expériences

Nous avons réalisé les opérations d'adsorption du benzène et du n-octane en phase vapeur sur nos tamis à la température ambiante de l'adsorbat et de l'adsorbant .

Avant chaque opération d'adsorption , le tamis est activé à une température de 350 °C , sous une pression résiduelle de 10^{-2} torr pendant 10 à 15 minutes .

Les différentes étapes suivies pendant l'expérience sont les suivantes :

- a)- Dégazage : Cette opération a été réalisée pendant environ 2 heures afin d'éliminer au maximum les molécules de gaz fixées sur les parois au niveau de la rampe .
- b)- Chauffage : Celle-ci est réalisée pendant 1 heure 30 minutes suivant deux programmations différentes .
- c)- Refroidissement : jusqu'à la température ambiante .
- d)- Adsorption : Quant à cette dernière étape , elle s'effectue à la température ambiante de l'adsorbant de 29 °C , et à la pression de vapeur de l'adsorbat de 16,57 mm Hg .

La pression de vapeur du n-octane en fonction de la température a été calculée avec la relation suivante :

$$\log_{10} P = 7,37200 - \frac{1587,81}{230,07 + t}$$

Où t s'exprime en °C
et P s'exprime en mm Hg

(Hand-Book of physics and chemistry) dont le domaine de validité est compris entre -20 °C et 40 °C .

Afin d'éviter l'influence des phénomènes de diffusion au sein de la poudre et pour que le chauffage soit homogène , l'épaisseur du tamis dans la nacelle ne dépasse pas 3 millimètre ; ceci correspond à une masse d'environ 100 mg .

4)- Résultats expérimentaux

Afin d'étudier les propriétés sorptives des tamis moléculaires nous avons effectué un essai d'adsorption du benzène sur tamis 5A et quatre essais d'adsorption du n-octane sur les tamis respectivement 5A , (T₅)₅ , T₇ et T₃ .

Nous avons constaté que le benzène ne s'adsorbait pas en phase vapeur .

Les résultats obtenus au cours de l'adsorption du n-octane sur les tamis cités ci- dessus sont rassemblés dans le tableau - IX - .

Tableau - IX - Pourcentage du n-octane adsorbé à
température ambiante (t = 29 °C)
et une pression de vapeur de
(P_{vap} = 16,57 mm Hg)

% Ca	Nom du tamis	Masse de l'échantillon (mg)	Qtté adsorbée (mg)	Qtté du n-C ₈ adsorbée (%)
100,00	5A	97,5	5,125	5,25
77,82	(T ₅) ₅	83,7	2,730	3,26
39,36	T ₇	100,0	2,062	2,06
21,75	T ₃	95,6	0,125	0,13

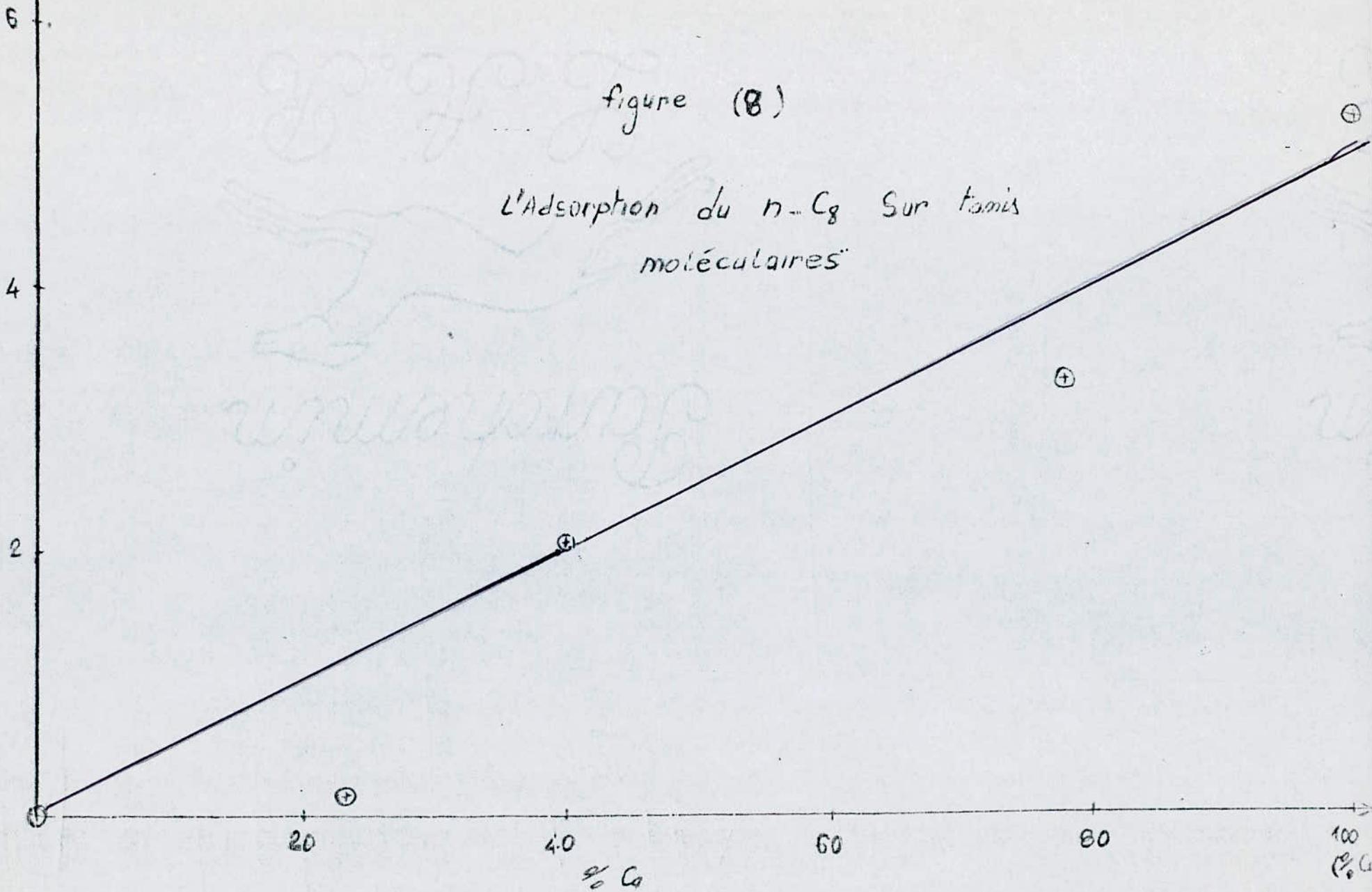
Nous représentons sur la figure (8) la variation de la quantité de vapeur du n-octane adsorbée par les tamis moléculaires ainsi étudiés en fonction du pourcentage de calcium qu'ils contiennent.

La quantité fixée augmente sensiblement de manière linéaire avec le pourcentage de calcium contenu dans le tamis . Ceci montre bien que l'adsorption des vapeurs d'alcanes normaux par les tamis moléculaires présente un caractère spécifique lié à la structure microporeuse des tamis . La parfaite géométrie des pores conduit à une sélectivité des adsorbats , seules les molécules ayant un diamètre inférieur au diamètre des canaux du tamis moléculaire sont adsorbées .

Quantité de n-C₈ adsorbée (%)

figure (8)

L'Adsorption du n-C₈ Sur tamis
moléculaires



V/- CONCLUSION

La réaction d'échange ionique nous a permis d'obtenir des tamis moléculaires mixtes de type A à différentes teneurs en sodium et calcium .

Nous avons pu suivre également la vitesse globale d'échange en mesurant , par photométrie de flamme , les concentration de sodium et calcium des solutions .

Le but de ce travail consistait tout d'abord à vérifier l'adsorption du benzène et du n-octane sur le tamis 5A .

Par la suite la diminution du diamètre des cavités de ce tamis 5A par réaction d'échange ionique partiel avec du sodium aurait permis la séparation d'un mélange binaire n-paraffines - benzène .

L'essai d'adsorption du benzène sur le tamis 5A n'a pas été concluant , vue la précision de la mesure jugée insuffisante .

Cependant , nous avons préparé par réaction d'échange ionique une série de tamis moléculaires mixtes de type A de différentes teneurs en sodium et calcium .

Nous avons pu suivre également la vitesse globale d'échange en mesurant , par photométrie de flamme , les concentrations de sodium et calcium des solutions .

Nous avons soumis les tamis préparés à des essais d'adsorption du n-octane en phase vapeur en utilisant un montage d'adsorption couplé à un thermoanalyseur du type B 70 Ugine - Eyraud .

Les résultats expérimentaux ont montré que la capacité d'adsorption du tamis 5A diminuait lorsque celui-ci subissait un échange partiel avec du sodium . Ceci confirme bien la diminution du diamètre de certaines cavités du tamis 5A . On

constate que la variation est quasi linéaire . Il reste cependant à améliorer tout le montage expérimental que l'activation des tamis par l'utilisation d'un vide poussé à 400 °C durant une dizaine d'heures .

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - R.PETIT - R.PALLAUD
Les tamis moléculaires . Application à la séparation
des hydrocarbures .
Chim. Anal. Vol. 46 ; n° 9 ; Sept 1974
- (2) - R.M.BARRER - C.C.BRATT
J. Phys. Chem. Solids 1959
- (3) - O.WEIGEL and STEINHOF - Z.KRIST
61 , 125 , 1925
- (4) - J.W.McBain
Colloid Symposium Monograph , 4 , 7 ; 1926
- (5) - L.OULD KADDOUR
Thèse de troisième cycle , chim. Phys. Oran 1978
- (6) - S.PRASENJIT
Molecular sieve zeolites .
Transactions of the Indian Ceramic Society
Z . A. 776 511 , Vol. XXXVI (5) , Sept - Oct 1977
- (7) - E.FREUND - C.MARCILLY
Echange ionique dans les zéolithes .
Rev. I.F.P , France 1972
- (8) - R.MAACHI
Thèse de doctorat troisième cycle
Chim. Phys. Lyon 1978
- (9) - R.BELABBES - J.M.VERGNAUD
Tamis moléculaires : Préparation et propriétés .
Chim. Ind. Génie - Chimique , Vol. 104 , n° 11
Juin 1971
- (10) - P.MOLLARD
PCUK . Techniques de l'ingénieur
J. 6020 - 2493

- (11) - R.BLIN - G.POULENC - G.PALLIER
L'adsorption au service du génie - chimique
Inf. Chim., n° 35 , Août - Septembre 1974
- (12) - R.PAPIN
Adsorption : Techniques de l'ingénieur , J. 2734
- (13) - J.G.O'CONNOR - M.S.NORRIS
Molecular sieve adsorption
Anal. Chem. Vol. 32 , n° 6 , 1960
- (14) - R.PAPIN
Adsorption : Techniques de l'ingénieur , J. 2730
- (15) - C.LAGUERIE
Notes de cours d'adsorption , IGC TOULOUSE - 9 -
- (16) - S.G.T. BHAT R et D
Centre Indian Petrochemicals Corporation Limited Borda
391 346 CBA ABE of Indians , Vol. 29 , n° 3
Mars 1978
- (17) - R.PAPIN
Adsorption : Techniques de l'ingénieur , J. 2732
- (18) - S.E.CHITOUR
Chimie physique des phénomènes de surface
Ed. O.P.U. - Alger 1979
- (19) - F.C.NACHO
Ion exchange technology
Ed. Academic Press
- (20) - E.FREUND
Thèse : Sci.- Phys. , Paris 1974
- (21) - P.WUITHIER
Le pétrole , raffinage et génie - chimique
Tome - 1 - , Ed. Technip , 1972

- (22) - G.A.RANJAN
Thèse : Doctorat - ingénieur
Chim. Phys. , Paris 1978
- (23) - D.W.BRECK
Zeolite molecular sieve .
Ed. John Wiley and Sons , New York 1974
- (24) - P.CAULLET - J.L.GUTH - R.WEY
Bulletin de la Soc. chim. de France Juillet-Août 1981
- (25) - S.J.GREGG - K.S.W.SING
Adsorption surface area and porosity
London Academic Press 1967
- (26) - F.C.NACHOD - J.SCHUBERT
Ion exchange technology
Ed. Academic Press INC , New - York 1956
- (27) - D.W.BRECK - U.S.PATENT
n° 3 054 657 , 1962
- (28) - A.BENBARKAT
Contribution à l'étude des tamis moléculaires de type 5A
P.F.E. , E.N.P Juin 1980
- (29) - L.BOUMEHDI
Adsorption des normales-paraffines sur tamis moléculaires
de type 5A
P.F.E. E.N.P. Février 1981
- (30) - F.HANDI
Tamis moléculaires mixtes de type A , préparation et
analyse , application à la séparation des hydrocarbures
P.F.E. E.N.P. Janvier 1983
- (31) - M.HADJADI
Tamis moléculaires mixtes de type 5A , échange et adsorption
P.F.E E.N.P Janvier 1984
- (32) - W.A. SENKE - H.BLISS
Chem. England Prog. 1950



