

6/83

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

Lex



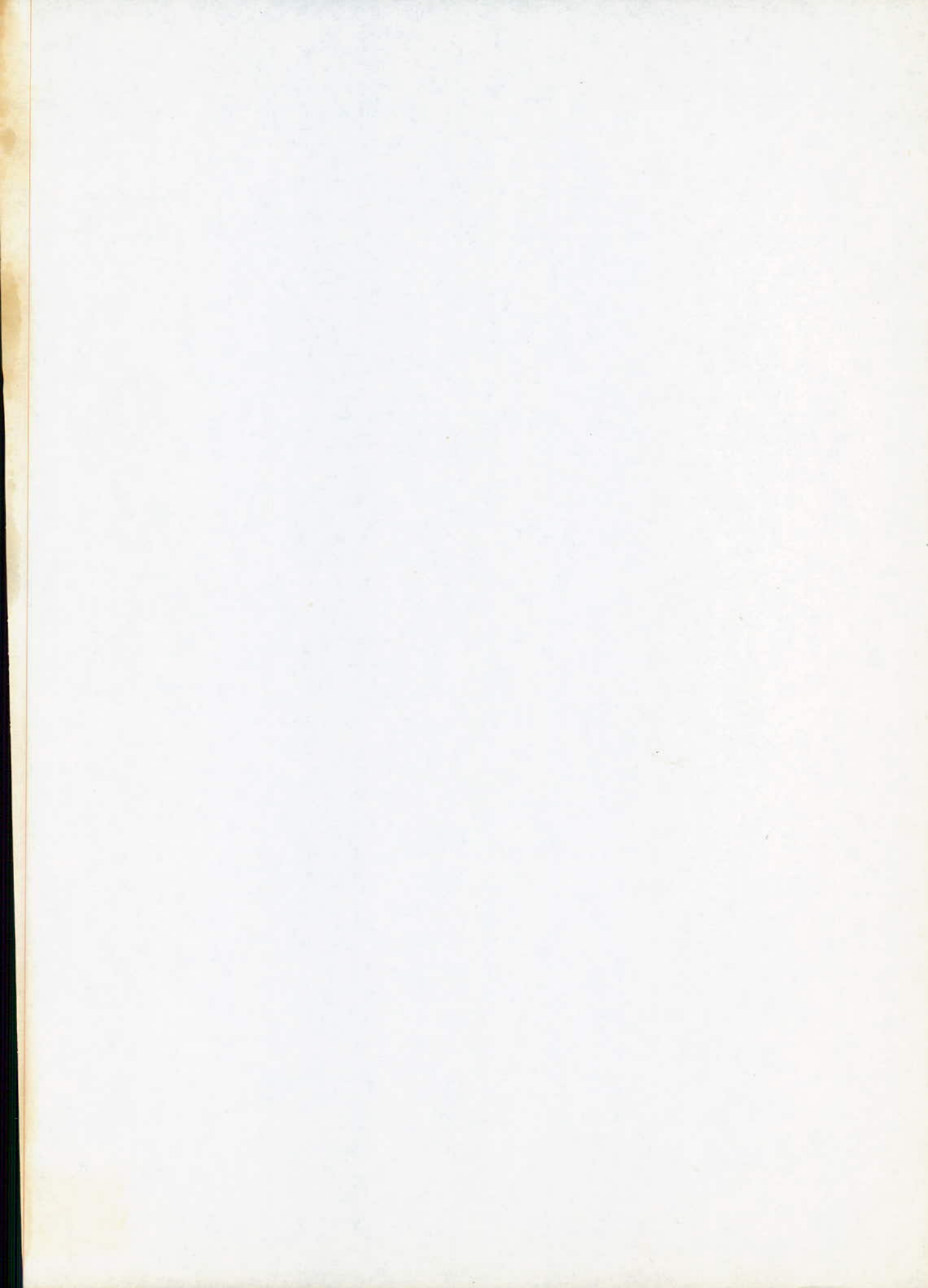
PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet : TAMIS MOLECULAIRES MIXTES DE  
TYPE A.

Préparation, Analyse, Essais d'adsorption de  
m. paraffines.

Proposé par : R. BELABBES Etudié par : F. HAMDI

Promotion : Janv 83.



D E D I C A C I E S

À la mémoire de mon grand-père

à mon père

à Dada Roudine et Dahmane

à ma mère, à mon grand-oncle

à mes frères et sœurs

et à tous ceux qui ne sont chers.

(à tous ceux qui se donneront  
la peine de lire).-

M E N B R E S D U J U R Y  
\*\*\*\*\*

PRESIDENT:

Monsieur CHITOUR

PROFESSEUR

EXAMINATEURS:

Madame DENRICHE

Maitre Assistante

Monsieur OBRETIENOV

Professeur

Monsieur TYCZKOWSKI

Maitre de Conférence

Monsieur BELAJSES

Maitre de Conférence.

Je remercie M. Rendon BELABES, qui a proposé et guidé ce travail et en particulier pour son soutien moral.

Je remercie M. CHITOUR pour l'amabilité avec laquelle il a accepté de presider le jury, ainsi que Mme. DERRICHE, M. **FYCKOWSKI** et M. ODEENOV pour avoir accepté d'en faire partie.

Je profite de l'occasion pour remercier tous les enseignants qui ont contribué avec dévouement à ma formation, ainsi que tous mes camarades de promotion.

De même j'adresse mes remerciements à Mme. JANDI H., M. BEN-MAHMOUCHE qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.--

## P L A N

### INTRODUCTION

#### CHAPITRE A : GENERALITES SUR LES ZEOLITES

- I Préparation des zéolites moléculaires
- II Propriétés des zéolites moléculaires
  - II - 1 structure
  - II - 2 Adsorption
  - II - 3 Echange d'ions
- III Avantages des zéolites moléculaires
  - III - 1 Régénération et catalyse
  - III - 2 Procédés industriels
  - III - 3 Séparation des hydrocarbures.

#### CHAPITRE B : Travaux antérieurs sur les zéolites moléculaires mixtes.

- Etude de l'aspect catalytique
- Etude de l'aspect sorptif

#### CHAPITRE C: Etude expérimentale.

- I Zéolites moléculaires mixtes
  - I.1 - Préparation
  - I.2 - Analyse
- II Adsorption de mélanges binaires en phase liquide
- III. Adsorption en phase gazeuse

### BIBLIOGRAPHIE

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

Vu l'importance que prennent les hydrocarbures normaux dans les différentes industries (pétrolière, caoutchouc, détergents, insecticides), il est souvent nécessaire de les séparer des hydrocarbures à chaîne ramifiée.

Dans l'impossibilité de séparer des composés à points d'ébullition voisins par des techniques classiques telles que la distillation, l'extraction par solvant et la cristallisation, les industriels ont fait appel aux zéolithes.

Les zéolithes sont des aluminosilicates alcalins ou alcalino-terreux dotés de propriétés physico-chimiques remarquables grâce à leur structure cristalline et microporeuse. Leurs propriétés sorptives très spécifiques varient selon la dimension des pores du tamis, qui elle-même varie avec la nature de l'ion alcalin ou alcalino-terreux.

En effectuant des échanges d'ions partiels, on améliore ces propriétés sorptives, et cela en diminuant ou en augmentant l'ouverture des pores. Nous obtiendrons ainsi des tamis moléculaires mixtes.

Le travail que nous avons effectué a consisté en premier lieu à préparer des tamis moléculaires mixtes, puis déterminer le taux d'échange par des analyses en photométrie de flamme.

Puis dans un deuxième temps, nous avons essayé d'étudier la capacité d'adsorption des tamis moléculaires mixtes en phase liquide pour les mélanges binaires  $C_{12}$ -nX,  $C_{16}$ -nX,  $C_{18}$ -nX., en utilisant la refractométrie comme méthode d'analyse.

Puis en dernier lieu, nous avons essayé d'étudier la sélectivité d'adsorption des différents tamis préparés. Comme méthode d'analyse la chromatographie en phase gazeuse sera utilisée, la phase stationnaire dans la colonne sera constituée par le tamis.

## I

### CHAPITRE A : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES.

Le nom de zéolithe a été donné à certaines substances minérales par Gronsted en 1756. Celui-ci a remarqué qu'en les chauffant, ces derniers donnaient l'apparence de bouillir et de fondre (zéo=bouillir, lithos = pierre).

Du point de vue strictement historique, c'est à Demoubr que revient l'originalité des travaux sur les zéolithes cristallines. En effet en 1840, il signala d'une part la réaction de deshydratation de ces zéolithes, comme étant une réaction réversible et d'autre part, insista sur le fait qu'un chauffage même élevé ne perturbait ni la configuration cristalline, ni la forme de ces minéraux. Dès lors il donnait le départ à des recherches multiples, concernant les zéolithes naturelles, et en particulier la chabazite, l'heulandite et l'alalcite

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 dans la littérature scientifique de nombreuses publications concernant l'étude de ces zéolithes naturelles.

En 1925, weigel et steinhof mentionnent les propriétés de la chabazite à absorber rapidement les vapeurs d'eau, d'alcool méthylique et éthylique ainsi que les vapeurs d'acide formique. Par contre, ils signalent comme étant complètement exclus de cette absorption l'éther, le benzène et l'acétone.

En 1926, j w mc bain non seulement reconnut l'importance de ces résultats, mais en plus, en insistant sur la valeur de ces dernières, en conclut que la chabazite activée ou deshydratée formait bien un tamis moléculaire.

Un chercheur britannique R.M. BARRER, consacra exclusivement ses travaux à l'étude physico-chimique des tamis moléculaires depuis 1930 et contribua ainsi à l'essor industriel des zéolithes.

Un groupe de chercheurs de la linde company division of union carbide corporation commença dès 1940, d'importants travaux qui aboutirent en 1950 à la préparation de zéolithes de synthèse, dont certaines se trouvent être analogues à celles que l'on trouve à l'état naturel, mais d'autres furent par contre de composition complètement nouvelle.

En 1959, la Davidson Chemical Division of w. r. Grace and co entreprit elle aussi, la fabrication des aluminosilicates cristallins sous la domination commerciale de "Microtrops". (I)



Les zéolithes synthétiques ont fait l'objet de nombreuses recherches. Aussi vouloir entreprendre une synthèse de résultats accumulés dans le domaine serait extrêmement délicat.

Bien que la situation des brevets concernant la fabrication des tamis moléculaires ne soit pas encore éclaircie, nous exposerons brièvement une méthode classique de préparation.

### I - PREPARATION DES TAMIS MOLECULAIRES. (2)

La méthode classique de préparation diffère quelque peu selon le type de tamis désiré, en ce sens que la composition chimique est différente pour chacun des cas. Mais le paramètre important qui aide à déterminer la brevabilité d'un procédé est le choix des matières premières dont les plus usuelles sont la soude, le méta-silicate de sodium et l'aluminate de sodium.

Dans la fabrication, deux problèmes se distinguent : le mélange des matières premières en solution aqueuse, puis le mûrisage du mélange réactionnel à température ambiante, pendant un temps donné et en dernier lieu la cristallisation où la température est élevée progressivement à 100° c puis maintenue pendant des heures.

Par un chauffage, les tamis moléculaires sont activés (350°C - 500°C), la deshydratation s'opère sans que la structure cristalline ne soit modifiée. Puis la poudre de tamis moléculaires est mélangée à l'argile (agent liant) tel que ses propriétés sorptives soient aussi sélectives que celles du tamis moléculaire. Après extension de la pâte, le tamis moléculaire est obtenu sous forme cubique, sphérique ou sous forme de bâtonnets.

La composition molaire des différents constituants fait différencier les différents types de tamis moléculaires (Tableau n°I)

type A: Composition  $0,5 \left\langle \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \right\rangle \left\langle 1,3 \right\rangle ; 1,3 \left\langle \frac{\text{NA}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \right\rangle \left\langle 3 \right\rangle ; 50 \left\langle \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NA}_2\text{O}} \right\rangle \left\langle 200 \right\rangle$

Type X : composition  $3 \left\langle \frac{\text{SiO}_2}{\text{AL}_2\text{O}_3} \right\rangle \left\langle 5 \right\rangle ; 1,2 \left\langle \frac{\text{NA}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \right\rangle \left\langle 1,5 \right\rangle ; 35 \left\langle \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NA}_2\text{O}} \right\rangle \left\langle 60 \right\rangle$

Type I3 X: Composition  $\text{I}^+ 0,2 \text{NO}_2\text{O} ; \text{Al}_2\text{O}_3 ; 2,5^+ 0,5 \text{SiO}_2 ; 6,2 \text{H}_2\text{O}.$

La structure des zéolithes étant particulièrement ouverte et peu dense, les ions sodium peuvent y être facilement remplacés par d'autres ions comme le calcium, en échangeant NA par CA, on passe du type 4 A au 5 a, par l'échange de NA par K on obtient le type 3 A.

Tableau n° I

Designation	3A	4A	5A	10X	13X
Nature du cation	K	Na	Ca	Ca	Na
granulométrie	Poudre cristalline granulés cylindriques 0,6 ~ 5 $\mu$ 1,6 ~ 3,2 mm				
Mass volumique globale (g/cc)	0,75	0,7	0,7	0,6	0,6
Chaleur spécifique (à 40°C)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
Volumé des cavités (cm <sup>3</sup> /gr)	0,28	0,28	0,28	0,35	0,35
Surfaces internes (m <sup>2</sup> /gr)	700 à 800				
Surfaces externe (m <sup>2</sup> /gr)	3 à 10				
Diamètre des pores (Å)	3	4,2	5	8	10
Molécules Adsorbées	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> Alcals Inférieurs	N. paraffines Alcals Olfines linéaires	Aromatiques Isoparaffines Naphthalènes Isoalcools	
Principale utilisation	Adsorption	Adsorption	Adsorption	Adsorption-catalyse	Adsorption-catalyse

Cependant "BARRER" réalisa directement la préparation du tamis au potassium sans passer par le type 4 A. Il obtient le type G de formule chimique:  $0,9K_2O$ ;  $Al_2O_3$ ;  $2,3 SiO_2$ ; 3 à 4  $H_2O$  en chauffant vers  $150^\circ C$  un mélange de potassé, d'acide silicique et l'Alumine en solution aqueuse.

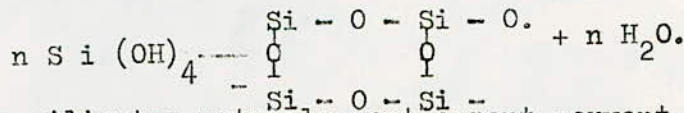
Bien que la préparation des zéolithes soit diversifiée et complexe, elle conduit néanmoins à des produits dont la structure est bien définie et elle est responsable de propriétés d'échange d'ions et de propriétés srptives particulières.

## II - PROPRIETES DES TAMIS MOLECULAIRES

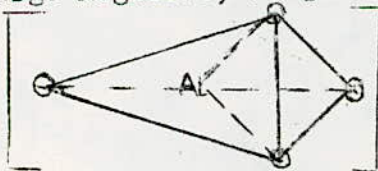
Parmi les adsorbants les plus fréquents, comme les charbons actifs, l'Alumine activée, le gel de silice, les zéolithes présentent l'avantage de ne pas être amorphes et ceci grâce à leur structure cristalline.

### II. I STRUCTURE DES ZEOLITHES (2)

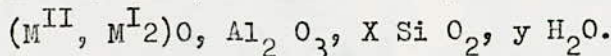
Les silicat es naturels peuvent se former à partir de l'acide silicique (acide faible)  $Si(OH)_4$  de structure tétraédrique, qui par élimination d'eau peut donner le  $SiO_2$  quartz.



Les silicates naturels contiennent souvent de l'Aluminium ou d'autres métaux. Dans ces composés, l'Aluminium occupe la place d'un atome de si au centre d'un tétraèdri formé par les quatres atomes d'oxygène. Ces tétraèdres contenant un atome d'Aluminium, portent une charge négative, vu que la valence de l'Aluminium est (+3) et celle du silicium (+4). Cette charge négative est compensée par des ions métalliques comme  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  etc... qui occupent dans le cristal des sites entre les tétraèdres. Le cristal n'étant pas chargé



on trouve une relation directe entre le nombre d'atomes d'Aluminium et le nombre d'atomes de métaux alcalins ou alcalino-terreux dans la formule chimique des silicates. Nous pouvons conclure donc que les zéolithes synthétiques (plus connus sous le nom de tamis moléculaires) ne sont autres que des Alumino-silicates d'alcalins ou d'alcalino-terreux hydratés qui peuvent être représentés par la formule générale:



( $M^{II}$ ,  $M^I$ ) étant respectivement des cations divalents et monovalents ( $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Mg$ ,  $Ra$ ,  $K$ ). Les valeur des coefficients X et y peuvent varier de 2 à 10 suivant la nature du produit.

Le rapport  $(M^{II}, M_2I) O/Al_2O_3$  étant de l'ordre de l'unité, les silico-aluminates cristallisés sont constitués de tétraèdres  $SiO_4$  ou  $AlO_4$  reliés à 4 autres tétraèdres par mise en commun de 4 atomes d'oxygène des sommets.

BROUSSARD et SCHOEMAKER en étudiant les structures cristallines des tamis moléculaires 4 A, 5 A et 13 X (tableau n°I) sous leurs formes hydratées, montrèrent que ces trois types de zéolithes sont édifiées à partir d'un motif appelé unité "SODALITE", contenant 24 ions (si-al) interconnectés avec 36 atomes d'oxygène.

Dans les tamis 4A et 5 A, ces unités sodalites sont arrangées dans un simple cube, où chaque unité sodalite est reliée à sa voisine par 5 ponts oxygène.

D'après BRECK, il existe 3 types de sites dans les zéolithes X, Y et deux dans les zéolithes de type A (figure n°I). Comme c'est l'aspect sorptif et non catalytique qui nous intéresse, nous nous intéresserons aux zéolithes de type A. Cette structure cristalline entraîne à l'intérieur du réseau la formation d'un grand nombre de canaux et de pores dont les dimensions sont constantes pour un tamis donné et qui se remplissent d'eau à l'état libre.

Il en découle de cette description d'une part, que le déficit de valence de l'aluminium créant ainsi un anion, confère aux tamis moléculaires la propriété d'échange d'ions, d'autre part la présence de pores et de canaux sont responsables de propriétés sorptives intéressantes.

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

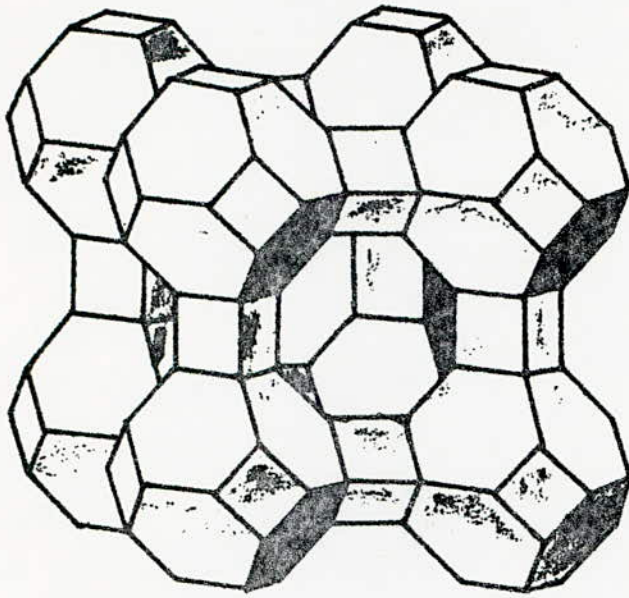
## II. 2 - L'ADSORPTION - (3) (4)

L'adsorption est un phénomène par lequel les molécules d'un fluide se concentrent spontanément sur une surface solide, sans qu'intervienne aucune modification chimique.

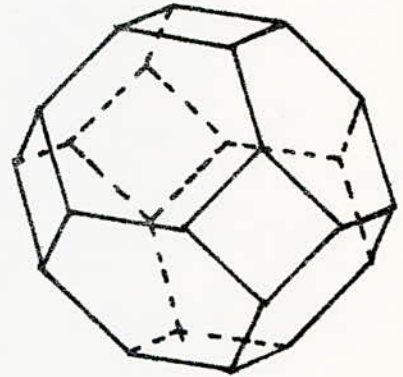
Il existe deux types d'adsorption qui diffèrent par leur nature et par les énergies mises en jeu.

- L'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals.
- L'adsorption chimique ou chimisorption activée.

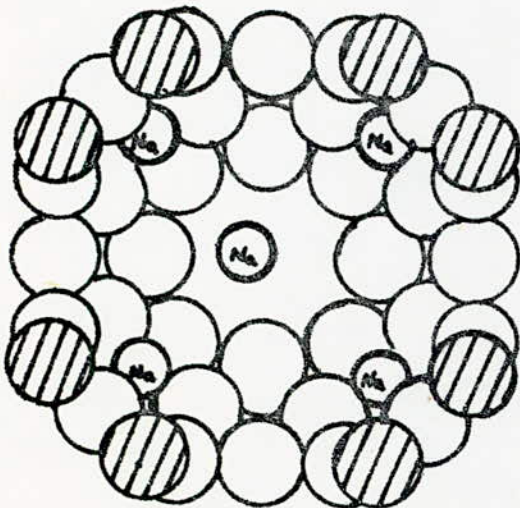
Pour des adsorbants classiques, la nature de l'adsorption est déterminée aisément, le choix est bien délicat à définir avec les tamis moléculaires. La pénétration des molécules gazeuses étant conditionnée par la dimension d'ouverture des pores, les propriétés d'adsorption doivent donc varier pour un adsorbat donné, en fonction de la texture et de la structure de l'adsorbat.



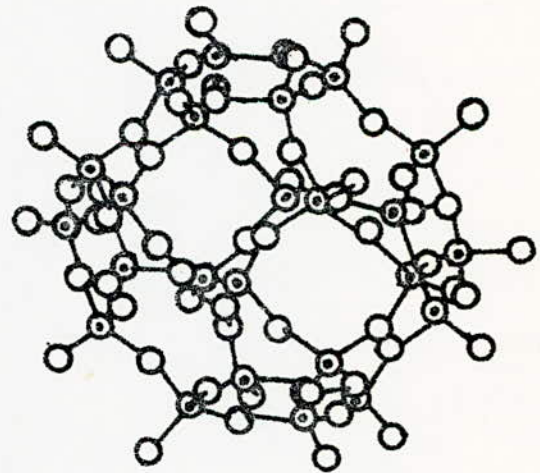
Structure d'une zeolithe A



Sodalite



Coupe à travers la cavité d'une zeolithe 4A



- Oxygène
- ⊙ Aluminium ou silicium

Cuboctaèdre de base de la zeolithe A

## II. 2. I - EQUILIBRE D'ADSORPTION D'UN MELANGE.

### - Mélange gazeux binaire

Si un constituant est inerte, on utilise les mêmes lois que pour un corps pur mais avec la pression partielle du corps pur actif. Si les deux constituants s'adsorbent la variance est 3 (P,T,V).

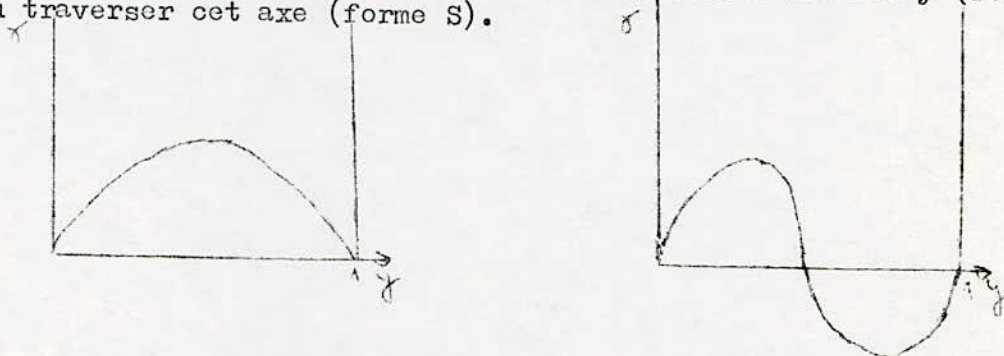
### - Mélange liquide binaire

La variance est 3. On définit une adsorption relative

$$= N_0 (Y_0 - Y)$$

$N_0$ : nombre de moles d'un mélange binaire placé au contact d'une masse unité d'adsorbant.

$Y$ : fraction molaire du constituant I après adsorption et équilibre. Une isotherme d'adsorption sera la courbe représentative des variations de  $Y$  avec la composition du liquide à l'équilibre. Cette isotherme peut être tout entière du même côté de l'axe des  $y$  (forme S) ou traverser cet axe (forme S).



Ces types d'isothermes se rencontrent fréquemment avec les mélanges d'hydrocarbures.

## II. 2. 2. - Cinétique de l'adsorption. (3).

Pour les adsorbants poreux, l'adsorption se produit seulement après que l'adsorbat ait eu le temps de se répandre à travers les pores dans le cas des tamis moléculaires, la cinétique dépend de la taille des molécules. C'est ainsi que BARRER, en comparant le diamètre critique des molécules et le diamètre des pores des zéolithes, avait proposé du point de vue cinétique une classification des molécules.

- Molécules très rapidement adsorbées tels que  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ;
- Molécules lentement adsorbées tels que les n-alcanés
- molécules totalement exclues: aromatiques et isoparaffines

Mais en fait la cinétique d'adsorption dépend de la structure cristalline de chaque zéolithe.

L'étude cinétique en phase liquide montre que différents, processus physiques sont mis en jeu pour aboutir à la sorption de certaines molécules :

- Diffusion externe du soluté dans la phase liquide
- Diffusion interne dans le réseau zéolithique (migration en surface)
- Diffusion interne dans les pores
- Processus d'adsorption proprement dit (réaction de surface).

En conclusion, plusieurs types d'adsorption peuvent intervenir simultanément ou successivement dans le processus réel. D'autre part les théories telles que celles énoncées par FREUNDLICH, LANGMUIR, et BRUNAUER-EMMET-TELLER, font appel à la notion de recouvrement de surface et dans le cas des zéolithes (et de tous les adsorbants microporeux) cette notion perd tout sens physique.

Il est possible d'améliorer les propriétés d'adsorption des zéolithes en jouant sur les facteurs géométriques (dimensions des ouvertures) et ceci grâce à leur propriété d'échange d'ions.

### II. 3 ECHANGE D'IONS

Les zéolithes synthétiques réagissent de manière réversible avec les électrolytes en solution en échangeant des ions, sans manifester ni gonflement ni dissolution lors de l'échange.

Les ions de compensation (alcalins ou alcalino-terreux) qui se trouvent au voisinage des ouvertures, réduisent le diamètre libre de ces dernières. En remplaçant l'ion de compensation par un ion de plus grand rayon ionique, le diamètre libre est réduit. De même nous pouvons augmenter le diamètre libre en remplaçant l'ion de compensation par un ion plus petit, ou un cation ayant même rayon ionique, mais possédant une charge double. Ainsi le nombre total de cations de compensation diminue et les ouvertures sont débloquentées (5).

Les échanges cationiques dépendent de plusieurs facteurs, à savoir le cation à fixer (sa nature, son diamètre, sa charge et sa concentration dans la solution), de l'anion associé au cation de la solution, du solvant aqueux ou organique (nature et volume) et enfin de la zéolithe (caractéristiques structurales et masse du tamis et du temps d'échange).

Comme il a été signalé précédemment, à l'aide de cette propriété d'échange on a pu synthétiser le tamis 5 A à partir du 4 A.

#### - AVANTAGES DES ZEOLITHES

#### - REGENERATION ET CATALYSE

L'un des avantages des tamis moléculaires réside dans le fait que ces derniers peuvent être régénérés et réutilisés, compte tenu d'un léger abaissement d'efficacité, mais qui devient rapidement constant.

Cette régénération se fait en trois étapes: désorption, purge et refroidissement.

La désorption peut s'effectuer de deux manières: 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.

Il est à noter que ces trois opérations peuvent se combiner en une seule.

L'activation de la zéolithe se fait dans la gamme de température 300-500°C, la destruction à 800°C et la fusion à 900°C.

Les propriétés des zéolithes permettent un vaste champ d'applications industrielles. Adsorbants puissants, les zéolithes sont utilisées pour le séchage des fluides, pour la dépollution des gaz industriels, et surtout pour la séparation des différents hydrocarbures dans l'industrie pétrolière. C'est aussi des catalyseurs exceptionnels pour les opérations de cracking. 90% des installations de craquage du pétrole utilisent aujourd'hui des zéolithes. La présence d'une certaine acidité constitue l'un des intérêts essentiels des zéolithes en catalyse de craquage. La modification dans une zéolithe du nombre et de la force des sites acides, et de la nature de ces centres (BRONSTEDT ou Lewis), change considérablement les propriétés catalytiques. On peut obtenir de telles transformations en faisant varier le rapport Al/Al+Si, une diminution de ce dernier amène une diminution du nombre de sites acides et une augmentation de leur force acide, ce facteur étant très favorable à la catalyse de craquage (3).

Des transformations similaires peuvent être obtenues en modifiant la teneur en cations d'une zéolithe, ou la nature de ces cations. Pratiquement tous les cations alcalins (Na, K,...), alcalino-terreux (Ca, Mg,...) ou de terres rares (La,...) ont été introduits dans les zéolithes. Ainsi STEINBERG et collaborateurs (6) ont étudié l'influence des propriétés chimiques superficielles de la zéolithe Ca NaY sur le remplacement de Ca<sup>2+</sup> par les ions SE, <sup>3+</sup> tandis que Dimitrov et collaborateurs (7) ont étudié eux les caractéristiques catalytiques, thermiques et acides de la zéolithe Ca Mn Y. Nous reviendrons plus en détail sur ces travaux dans le chapitre B.

L'effet de tamis moléculaire des zéolithes est couramment utilisé pour la séparation d'hydrocarbures. Un grand nombre de procédés est disponible pour l'obtention des paraffines, le plus important en tonnage traité étant le procédé MOLEX du UOP, pour les xylènes le procédé PAREX de UOP.



### III - 2 - PROCEDES INDUSTRIELS

Les principaux procédés industriels diffèrent dans le choix de la phase (vapeur ou liquide) et dans la méthode de désorption (par variation de pression ou par déplacement). Comme charge, ils utilisent des coupes kerosène et gas oil et opèrent généralement suivant trois étages: l'adsorption des normales paraffines sur le tamis moléculaires le déplacement des hydrocarbures non adsorbés, et la désorption des normales paraffines.

Les procédés commerciaux visant à récupérer les hydrocarbures normaux reposent sur 6 variables: la phase, le procédé de désulfuration, le degré d'adsorption, la vitesse spatiale horaire et l'agent de désorption.

#### - La phase.

Les procédés d'adsorption sur tamis moléculaire peuvent travailler soit en phase liquide, soit en phase vapeur.

En phase liquide, l'avantage est que la consommation d'énergie est moindre, par contre une opération de lavage étant nécessaire, l'opération ne permet pas un mouvement adéquat des composés à travers les lits de tamis moléculaires.

#### - Procédé de désulfuration:

Les coupes provenant du pétrole brut, telle que le kerosène et le gas oil, contiennent des traces de composés soufrés, qui s'adsorbent fortement. Pour pallier à ce problème les procédés industriels ont le choix entre 2 solutions : soit installer une unité de désulfuration, soit déplacer les composés soufrés par chauffage à haute température, ce qui permet par la même occasion d'éliminer le coke et les molécules extra longues non désorbées.

#### - Degré d'adsorption - désorption

L'adsorption et la désorption sont très rapides au début du cycle, ainsi il est avantageux de réduire le temps nécessaire à cette opération, mais ceci affecte la V.VH.

#### - Vitesse spatiale horaire V V H

La vitesse de désorption augmente généralement avec la V V H, ce qui favorise l'utilisation d'un long et étroit lit d'adsorbant. Le compromis entre l'intérêt d'adopter un cycle court et de grandes VVH résulte dans l'optimisation des lits dans le rapport longueur sur diamètre de  $I/I$  à  $2/I$ .

#### - Température

Les hautes températures ont l'avantage d'augmenter la vitesse de transfert de matière mais d'un autre côté elle favorisent le cracking et réduisent les capacités d'adsorption des lits.

Il y a cependant une température optimale à laquelle cette capacité atteint un maximum. Elle se situe entre 600 et 635° F pour les coupes kerosène et s'étend jusqu'à 750° F pour les coupes gas oil.

- Agent de désorption

La capacité d'adsorption d'un lit augmente avec l'efficacité de désorption. Les plus part des procédés utilisent des agents de désorption qui sont légèrement moins adsorbables que les n paraffines produits.

Les procédés commerciaux peuvent être divisés en trois groupes: le premier est représenté par ceux utilisant la phase liquide, le second par ceux utilisant la phase vapeur avec un agent de purge moins adsorbable que les n. paraffines à désorber, et le troisième par ceux utilisant la phase vapeur avec un agent de purge plus adsorbable que les n paraffines à désorber.

Le tableau suivant regroupe quelques caractéristiques de certains procédés.

PROCEDE	! Nombre de carbones !	Phase	! Agent de	!
	! dans le produit !		! purge	!
MOLEX	! I2 - I5	! Liquide !	!	!
ENSON	! II - I5	! Vapeur !	! N H <sub>3</sub>	!
SHELL	! ---	! " !	! C <sub>5</sub> - C <sub>8</sub>	!
T S F	! IO - I5	! " !	! "	!
B.P	! II - I7	! " !	! "	!
ISOSIV	! 9 - I8	! " !	! C <sub>6</sub>	!

Seul le procédé MOLEX utilise la phase liquide, il emploie un système ingénieux dans lequel une pompe de recyclage prend le liquide au bas de la colonne remplie de lits de tamis moléculaires et le réinjecte par le haut. De cette manière le liquide est constamment en mouvement dans la colonne et sa composition peut être changée par addition ou prélèvement de différents composés liquides en amont et en aval des lits d'adsorbants.

Dans le procédé ISOSIV, la charge est chauffée à 700° F sous 40 psi. Pour empêcher la condensation capillaire ils ajoutent suffisamment de nC<sub>6</sub>. Le mélange en phase vapeur passe dans un adsorbateur où les normales paraffines à haut poids moléculaires sont sélectivement adsorbées

Quant les tamis approchent la saturation, la charge alimente un autre adsorbent et le lit est lavé avec du  $\text{N C}_6$  pour éliminer les hydrocarbures non adsorbés. Le débit du  $\text{N C}_6$  est ensuite augmenté pour entraîner la plus grande partie des normales paraffines adsorbées. Le mélange qui en résulte est séparé dans un dehexaniser.

La séparation des hydrocarbures représente un des problèmes les épineux de l'industrie chimique. Les procédés les plus perfectionnés apportés dans les techniques de la distillation ne permettent pas de séparer les composés à points d'ébullition voisins ou forment des mélanges azéotropiques. L'apparition des zéolithes et la découverte de leurs propriétés sorptives vint pallier à ce problème.

### III. 3 - Etude de diverses méthodes de séparation

#### III. 3-I - Séparation des différents hydrocarbures

BOULET et collaborateurs (8) décrivent une séparation par chromatographie liquide sur gel de silice.

Le silicagel (200-300 mesh) est activé avant son utilisation pendant 4 heures à l'étuve à une température de  $140^\circ\text{C}$ , puis mis dans une colonne de 1m de long et 30 cm de diamètre il est mouillé avec du  $\text{N}$  - pentane, hauteur utile 55 à 60 cm). 25 ou 30 grammes d'échantillon sont introduits. L'élution des aromatiques s'effectue à l'aide du benzène, et est suivie d'une mesure de l'indice de réfraction. L'élimination du solvant s'effectue par une simple distillation pour les coupes légères, ou par un évaporateur rotatif pour les coupes lourdes. La qualité de la séparation des différentes fractions est vérifiée par UV pour les saturés, ou spectrométrie de masse pour les aromatiques.

Si l'échantillon est une coupe assez lourde ( $\text{C}_{17} - \text{C}_{19} \dots \text{C}_{23} - \text{C}_{25}$ ), on utilise du  $\text{N}$  heptane (au lieu du  $\text{n}$  pentane) et l'élution avec le benzène donne lieu à un anneau jaune correspondant aux aromatiques, qui sera poussé par l'acétone.

Il est souvent nécessaire de séparer les hydrocarbures saturés des non saturés. SOULAGES et BRIEVA (9) proposent, pour la coupe naphta de point final inférieur à  $200^\circ\text{C}$ , la chromatographie en phase gazeuse, avec comme phase stationnaire des tamis moléculaires type I3X. Les auteurs ont utilisé une colonne de 5m X 0,5 de diamètre, un détecteur FID et comme gaz vecteur de l'azote. La méthode est dite rapide 12 minutes pour une coupe  $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ .

Pour le même but plusieurs brevets anglais existent (I). Pour la séparation du mélange (25% heptane 75% isooctane) le tamis 5 A est utilisé. 98,9% d'heptane pour 1,1% d'isooctane sont récupérés par élution à l'aide d'un courant d'hydrogène.

## II

De même pour le mélange en quantité égale de  $C_3H_6$  et  $C_3H_8$ , on récupère 89,6% de  $C_3H_6$  pour 10,4 de  $C_3H_8$ . La désorption se fait dans ce cas à l'aide d'un hydrocarbure possédant un plus grand nombre d'atomes de carbone que l'oléfine adsorbée, dans le cas du mélange précité ce sera le  $C_5H_{12}$ .

B. JMAIR et M. SHAMAIENGAR (I) rapportent avoir séparé des carbures aromatiques sur des tamis moléculaires de la linde-company du type IOX et I3X. un brevet américain signale qu'après passage à travers un tamis I3X du mélange d'isomères méta et para du crésol, ils obtiennent un enrichissement très intéressant en isomère méta. Un brevet allemand rapporte par contre la séparation d'un mélange d'hydrocarbures par passage sur des lits de zéolithes dont les diamètres varient de 4 à 11 Å. Le traitement s'effectue par passages successifs de ce mélange sur des colonnes de tamis de diamètre de plus en plus importants. On peut séparer les paraffines autrement que sur les tamis moléculaires 5 A, et ceci par cristallisation. BRUNNOCK et collaborateurs (IO) ont dissout la fraction d'hydrocarbures dans du chlorure de méthylène chaud dans le rapport solvant/échantillon de 10/1. Le mélange est maintenu dans un bain cryogénique à la température de  $-35^{\circ}C$  pendant 30 minutes. Les paraffines cristallisent, elles sont filtrées et lavées avec du chlorure de méthylène. Ensuite les paraffines sont dissoutes dans du tétrachlorure de carbone chaud et isolées par distillation.

### III. 3.2 Séparation des n paraffines par tamis moléculaires 5 A.

L'adsorption des n paraffines peut avoir lieu en phase liquide soit par percolation soit par contact et filtration, et en phase gazeuse par chromatographie en phase gazeuse.

L'insertion des n paraffines dans les tamis moléculaires 5 A, par contact et filtration, est effectuée à reflux en présence d'un solvant (isooctone ou benzène).

La récupération des n paraffines se fait soit par destruction des tamis moléculaires par HF, soit par déplacement des n- paraffines par le n. pentane.

Avant leur utilisation, les tamis moléculaires 5 A sont activés sous vide pendant 4h à une température de  $400^{\circ}C$ . L'introduction de l'échantillon et du solvant se fait dans le rapport 4 gr d'échantillon pour 100 ml de solvant, et le rapport échantillon tamis moléculaires est de 1/10. Le mélange est mis à reflux jusqu'à l'équilibre d'adsorption. Après filtration et lavage des tamis avec le même solvant puis séchage, les tamis sont détruits par HF à chaud, avec agitation. On rajoute un solvant organique pour extraire les n. paraffines, une phase organique et une phase aqueuse se forme. La phase organique séparée est passée sur une colonne de carbonate de sodium lavée au benzène, puis sur une colonne de gel de silice activé. Ainsi les n. paraffines sont récupérées. La réalisation des différents auteurs est mentionnée dans le tableau n°2.

Tableau n° II

Auteurs	Echantillon	Solvant	temps de contact	température d'adsorption
O'CONNOR et NORRIS	Coupe 100 ~ 650° F	Isopentane	2 h	—
O'CONNOR BROWN et NORRIS	Paraffines C <sub>20</sub> -C <sub>32</sub>	Isooctane	4 h	—
CHEN et LUCK	Gasoil de P.F. > 900° F	Isooctane	17 h 2 h	200°C
J. V. BRUNNOCK	Coupe de P.F. 374°C	benzene	48 h	—
HANNA et MAWTOUS	Coupe 300 ~ 500°C	benzene	30 min	-32°C
KARIMOVA KACHIMOV	Coupe 350-400°C	Is-octane	—	270°C

La séparation par percolation consiste à faire passer à travers une colonne de tamis moléculaires type 5 A un échantillon (généralement une coupe d'hydrocarbures saturés) en présence d'un éluant qui entraînerait les hydrocarbures non adsorbés.

O'CONNOR et NORRIS (II) étudient une coupe 100°F - 600°F en utilisant comme éluant de l'isopentane pendant 2 heures. La teneur en n. paraffines est déterminée par pesée de la colonne avant et après adsorption. Pour récupérer les n. paraffines, ils effectuent une extraction avec du n. pentane. L'évolution de l'extraction peut être contrôlée périodiquement en déterminant le pourcentage des hydrocarbures désorbés. Le temps de désorption augmente avec le poids moléculaire. Le n. pentane est ensuite séparé par simple distillation.

CHEN et LUCK (I2) ont constaté que le temps nécessaire à l'adsorption des normales paraffines contenues dans une coupe gas oil lourd pouvait être réduit en augmentant la température à 200°C. La séparation des normales paraffines  $n_{C_{22}}$  et  $n_{C_{36}}$  a été accomplie en 2 heures.

NELSON, GRINES et HEINRICH (I3) indiquent que l'adsorption des n. paraffines est bonne à une température de 100°C pour les fractions dont l'intervalle de température est 60°F - 400°F.

Pour une coupe 200°C - 470°C SISTA et SRIVASTAVA (I4) proposent d'effectuer l'adsorption en deux temps: une heure à température ambiante, et une autre heure à température élevée (200°). A température ambiante, seuls les n. paraffines légères sont adsorbées, afin d'accélérer l'adsorption des n. paraffines plus lourdes, il faut chauffer à environ 200°C pendant une heure.

Pour O'CONNOR, EUROW et NORRIS (I5), la vitesse d'adsorption dépend du poids moléculaire. Si le poids moléculaire, et la concentration de la solution sont gardés constants, la vitesse d'adsorption dépend de la quantité d'adsorbant disponible. Plus importante est la quantité d'adsorbant, plus grande est la vitesse d'adsorption.

En chromatographie en phase gazeuse, le tamis moléculaire 5 A est utilisé comme phase stationnaire pour la séparation des n. paraffines BRENNER et COATES (I6) ont étudié la séparation des n. paraffines de  $C_3$ - $C_{16}$ , d'un mélange de naphthènes, d'aromatiques et d'isoparaffines dans un domaine de température allant de 60 à 180°C. Cette colonne de tamis moléculaires 5 A de 20cm de longueur est placée en série avec une colonne de 50 feet de longueur, remplie de oxydiproprionitrile sur chromosorb 30-60 mesh, à la température de 81°C.

WITHAM (I7) utilise la même méthode pour la séparation des n. paraffines jusqu'à  $C_{16}$  à 164°C. Il utilise 2 colonnes, l'une de longueur 2 mètres remplie de 26% de silicone et de sil o cel 30-60 mesh, l'autre de 11 cm de longueur remplie de tamis moléculaires 5A 30-60 mesh et 1,6% de squalane. Le gaz vecteur est de l'hydrogène.

BARRALL et BAUMANN (18) ont étudié les n. hydrocarbures allant jusqu'à  $C_{20}$  en présence d'hydrocarbures branchés. Ils ont utilisé les mêmes colonnes de WITMAN, la température de la colonne à silicone est de  $270^{\circ}C$ , celle de la colonne à tamis moléculaires varie de  $185$  à  $290^{\circ}C$ . Lorsque la concentration en n hydrocarbures est inférieure à 35%, ils ont utilisé une programmation de température de  $180$  à  $270^{\circ}C$  à raison de  $2^{\circ}C/mm$  et ce pour avoir une bonne séparation.

La détermination des n. hydrocarbures se fait par mesure des aires des chromatogrammes correspondant aux 2 colonnes.

$$\% \text{ n hydrocarbures} = 100 - \frac{\text{aire du graphe 2} \times F \times 100}{\text{aire du graphe I}}$$

avec graphe 2 chromatogramme correspondant à la colonne de silicone  
graphe I de tamis

$$F = \frac{\text{Aire du pic du decylbenzène sur silicone}}{\text{" " " " " " tamis 5A}}$$

VEYSSIERE et COINTOT (19) étudièrent les hydrocarbures gazeux l'éthane, le propane, le n butane et leurs mélanges binaires.

Les isothermes d'adsorption par la zéolithe 5 A ont été déterminées par thermogravimétrie. Le dégazage des échantillons se fait à  $380^{\circ}C$  sous  $10^{-2}$  torr, pendant plusieurs heures. La masse des échantillons utilisée est de 100mg.

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 couplé à une chromatographie en phase gazeuse. Pour tous les gaz, les isothermes sont du type I. Le volume des micropores calculé à l'aide de l'équation de DUBININ est  $0,25 \text{ cm}^3/\text{gr}$ . MORFIMER et LUKE (20) citent une méthode pour les échantillons complexes. L'échantillon est élué à travers une colonne pour obtenir un chromatogramme complet et ensuite il est de nouveau élué à travers la même colonne précédée en série par une colonne de tamis moléculaires type 5A, le deuxième chromatogramme ne représente que les hydrocarbures non linéaires. Le pourcentage en n. paraffines est déterminé par différence entre les aires des deux chromatogrammes. Cette méthode est satisfaisante pour la détermination des n. paraffines jusqu'à  $C_{24}$ .

Les auteurs citent également les travaux de BRUNNOCK (21) qu'ils améliorent pour réduire le temps d'une manipulation qui était de 4 jours environ à 2 ou 4 heures. Ils utilisent comme échantillon un distillat I70 -  $500^{\circ}F$  et effectuent leurs analyses en deux temps: l'adsorption des n. paraffines en phase vapeur dans un micro-adsorbent contenant 400mg de tamis moléculaires type 5A en présence d'un gaz

vecteur l'azote et récupération des n.paraffines par destruction des tamis moléculaires 5A par HF à 40%. L'excès d'acide est neutralisé par l'hydroxyde de potassium et les n.paraffines sont extraites par l'isooctane et analysés par chromatographie en phase gazeuse.



## CHAPITRE B -- TRAVAUX ANTERIEURS SUR LES TAMIS MOLECULAIRES MIXTES

Une grande variété d'absorbants et de catalyseurs peut être obtenue à partir de zéolithes "de base", à la suite de modification de la teneur en cations. Cela a constitué tout un domaine de recherches en chimie appliquée, dont nous donnerons quelques exemples.

### I -- Etudes de l'aspect catalytique

L'activité et la sélectivité des catalyseurs sont en permanence déterminées par la manière et la quantité de l'échange de cations. Ces derniers peuvent causer la formation de sites acides, qui de leur côté peuvent agir comme sites actifs de catalyseurs. La zéolithe *may* a fait l'objet de certaines recherches dans ce domaine.

Dans le but d'améliorer les propriétés catalytiques, STEINBERG et collaborateurs (6) ont cherché à savoir si les échanges consécutifs d'ions  $Ca^{2+}$  et  $Se^{3+}$  sur la zéolithe *may* provoquaient un déplacement des ions  $Se^{3+}$  dans les larges cavités, et comment influeraient-ils sur les qualités chimiques superficielles ?

D'une zéolithe "Linde" *may* de rapport  $SiO_2/Al_2O_3 = 4,85$ , traitée pendant trois heures avec  $Ca(NO_3)_2$ , différentes zéolithes *canay* de degrés d'échange variables ont été établies. Puis de la zéolithe *canay*, après traitement d'une solution de nitrate, différentes zéolithes  $Ca$  *se may* ont été synthétisées. Ils ont établi la répartition des degrés d'acidité avec la titration du *n*-butylamine. Par l'absorption de la pyridine et l'oxyde de carbone, ils ont étudié l'influence de l'échange d'ions sur les groupes hydroxides par spectrométrie I.R. Ils ont constaté qu'au cours de l'échange, la concentration des groupes hydroxides double approximativement, ce qui entraîne une augmentation de l'acidité. Ils ont observé de même que lorsque l'équivalent de 25 % des ions  $Ca^{2+}$  de la zéolithe *canay* ont été échangés par des ions  $Se^{3+}$ , les cations sont dirigés vers les larges cavités.

Dans le même but, DIMITROV et collaborateurs (7) ont utilisé la zéolithe *may* mais de rapport  $SiO_2/Al_2O_3 = 5,74$ . Cette zéolithe a été traitée par la solution 0.1N  $MnCl_2$  et  $(CH_3COO)_2$ . Le taux d'échange est déterminé après chaque analyse de la structure des échantillons reste inchangée après l'échange ionique. Ils se sont basés sur l'alkylation du cumène pour étudier l'activité catalytique. Pour l'analyse des catalyseurs ils ont utilisé la chromatographie. Ils ont conclu que l'introduction des cations  $Ca$  et  $Mn$  dans la structure des zéolithes *y* s'accompagne d'une augmentation de l'acidité et d'une augmentation de la concentration des centres cationiques. De plus, dans les réactions d'alkylation du cumène, par les modifications de  $Mn$  l'activité catalytique est meilleure, par contre la stabilité thermique est meilleure pour des modifications de  $Ca$ .

## II - ETUDE DE L'ASPECT SORPTIF

L'étude des variations des propriétés d'absorption en fonction des ions présents dont les zéolithes biconiques fournit des renseignements intéressants pour leur application.

R. MAACHI (22), après avoir synthétisé une gamme de dix tamis moléculaires mixtes compris entre les types 3 A et 4 A, effectua des dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique et d'émission de flammes, afin de déterminer la composition des tamis mixtes préparés. Elle dosa le potassium restant et le sodium apparu dans la solution (KCl) d'échange où a séjourné le tamis moléculaire 4 a, puis elle effectua le dosage de Na, K, Al, si dans la solution chlorhydrique provenant de l'attaque de HCl des tamis mixtes ou 4 a.

Elle étudia la variation des propriétés sorptives de ces différents tamis en fonction du pourcentage de potassium par thermogravimétrie. Les adsorbats étudiés sont: l'eau, le méthanol et l'éthanol. Pour l'eau et le méthanol les isothermes sont de type I, et la vitesse d'adsorption augmente avec la température. La quantité d'eau adsorbée diminue progressivement avec l'augmentation du taux de potassium du tamis mixte, la quantité de méthanol adsorbée diminue très rapidement lorsque le taux de K des tamis moléculaires passe de 0 à 25%. La quantité d'éthanol adsorbée est nulle lorsque le tamis contient un taux de K supérieur à 5%.

Elle étudia de même l'influence de la présentation des tamis moléculaires sur la cinétique d'adsorption.

La vitesse initiale d'adsorption varie de façon très importante avec la présentation du tamis, elle est plus grande pour le tamis en poudre. Par contre la valeur de l'énergie d'activation dépend assez peu de la présentation du tamis, mais varie notablement avec la nature de la vapeur adsorbée, l'énergie est plus grande quand la molécule est plus petite, mais elle diminue lorsque le taux de potassium du tamis moléculaire augmente.

En dernier lieu MAACHI étudia la variation des propriétés sorptives des gaz éthylène et gaz carbonique, par la chromatographie en phase gazeuse. Elle constata que l'adsorption était irréversible aussi pour le gaz carbonique que pour l'éthylène sur le tamis 4 A, et sur les tamis moléculaires mixtes allant jusqu'à une teneur en K de 21% pour  $\text{CO}_2$  et 10% pour  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Par contre l'adsorption est irréversible pour les tamis moléculaires mixtes de teneur en potassium dépassant 21% pour  $\text{C}_2\text{H}_4$  et 10% pour le  $\text{CO}_2$ .

L'air n'était pas adsorbé sur les tamis moléculaires mixtes contenant 10% de k. Le temps de retention relatif des solutés retrécit au fur et à mesure que le taux en potassium du tamis est élevé, et de même avec la température de la colonne.

E.M. CHIKHI (23) continua le travail de R. MACHII. Il prépara une gamme de six tamis mixtes de taux d'échange sensiblement égaux à ceux de sa collègue. Il étudia aussi l'influence de la variation du taux d'échange sodium - potassium des tamis moléculaires de type A sur les propriétés sorptives de ces derniers vis à vis des adsorbats:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$  s. Les mêmes méthodes d'analyse ont été utilisées, la chromatographie en phase gazeuse lui a permis de mesurer la chaleur d'adsorption, et la thermogravimétrie de déterminer la capacité d'adsorption en fonction de la pression d'adsorbat et la cinétique d'adsorption. Il constata que pour que la capacité d'adsorption vis à vis de l'eau diminue notablement, il faut un taux d'échange élevé les différents tamis mixtes préparés adsorbent le  $\text{CO}_2$  d'une façon très différente selon le taux d'échange en potassium.

Ainsi lorsque le taux d'échange croît, la capacité d'adsorption est réduite, le coefficient de diffusion diminue d'une manière très importante, et dès que le taux d'échange atteint 30%, le  $\text{CO}_2$  ne s'adsorbe plus. Pour l'acétylène et l'éthylène dès que nous travaillons avec un tamis moléculaire à 9% de potassium échangé, il n'y a plus d'adsorption.

Après l'insertion du potassium dans la zéolithe 4a, des chercheurs ont insérés ca puis mg dans la zéolithe sodique.

La zéolithe na mg a fût l'objet de plusieurs recherches.

WEINZE et collaborateurs (24) ont étudié d'abord l'adsorption du mélange n hexane-ammoniac sur la zéolithe na ca, et ont constaté que quel que soient les paramètres l'ammoniac sera de préférence adsorbé. Après cela ils ont étudié l'équilibre d'adsorption du mélange binaire n decane- $\text{NH}_3$  sur la zéolithe na mg à pour différentes gammes de température, compositions et pressions partielles. La zéolithe utilisée est sous liant et contient 24, 54 % en poids d'eau. La quantité des composés adsorbés est obtenue par analyse du désorbat. La détermination de l'ammoniac se fait par titrage. La non idéalité thermodynamique du système a été prouvée, ainsi qu'une certaine compétition d'adsorption entre les molécules de  $\text{NH}_3$  et le n decane et plusieurs sites d'adsorption.

De même VOCT et collaborateurs (25) se sont intéressés à l'échange de cations  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  dans les zéolites  $Ca$ , et à la localisation des cations  $Mg^{2+}$  dans les échantillons hydratés par spectrométrie I R.

Les recherches à l'infra rouge sur l'adsorption du  $CO$  et de la pyridine sur la zéolithe  $Mg$  montrent que jusqu'à un degré d'échange d'environ 60%, aucune action d'échange du cation  $Mg^{2+}$  avec le  $CO$  et éventuellement la pyridine n'est démontrable. Les ions  $Ca^{2+}$  de la zéolithe  $Ca$  et  $Mg^{2+}$  de la zéolithe  $Mg$  préfèrent occuper les positions SI de la zéolithe  $Y$ , positions plus sélectives pour  $Ca^{2+}$  que pour  $Mg$ . Pour cela dans la zéolithe  $Ca$ , les ions  $Ca^{2+}$  dirigent les ions  $Mg^{2+}$  vers les positions des grandes cavités.

ROETHE et collaborateurs (26) ont étudié le comportement de la diffusion des alcanes dans les zéolites  $Mg$  aux hautes températures. Aux températures 523 et 750 K, une transition d'un état de basse température à un état de haute température a été observé. Ils interprètent ce phénomène comme un changement de la configuration des cations dans les cavités sous l'influence des molécules adsorbées. A l'état d'équilibre thermique, certains changements de position des cations bloquent le passage des cavités, et ainsi modifient le caractère sorptif des zéolites 4A et 5A.

Les molécules étant des systèmes susceptibles de se déformer sous l'effet des mouvements normaux des atomes (rotation, vibration) et de l'environnement, elles diffusent et réagissent plus rapidement dans les canaux et cavités de la zéolithe.

Pour ROETHE le coefficient de diffusion diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne paraffinique, et augmente avec l'augmentation de pression, et est indépendant du degré de saturation des zéolites.

VAULITIS (27) étudia la diffusion du  $n$  pentane,  $n$  octane et  $n$  décane dans la zéolithe 5A. Il constata que la diffusivité de ses hydrocarbures augmentent beaucoup avec la concentration, mais compte tenu de la nonlinéarité de l'équilibre isothermique, les coefficients de diffusivité sont essentiellement indépendants de la concentration.

ETUDE EXPERIMENTALE

---

## Chapitre C

## I TAMIS MOLECULAIRES MIXTES de TYPE A :

## preparation et Analyse

I. PREPARATION

Le present travail consiste en la préparation d'une série de tamis moléculaires mixtes qui serviront à une étude d'adsorptions sélectives .

Le rétrécissement des pores est directement lié, à l'augmentation du rayon du cation, nous avons donc cherché à préparer par échanges d'ions une gamme de tamies moléculaires à différents taux d'échange, susceptibles d'adsorber de façon spécifique certaines molécules .

Nous parlerons de l'échange du sodium par le calcium, le processus est le même pour les autres échanges effectués Na-Ng Na - Ca, Ca - Mg

L'échange des ions sodium par les ions alcalino-terreux est réalisé en mélangeant, un poids connu de tamies moléculaire sodique à une solution de chlorure de l'ion à échanger pendant un temps déterminé , à température ambiante et pression atmosphérique .

Les cristaux obtenus sont séparés par filtration, lavés à l'eau permutée pour éliminer les ions non échangés par le tamis puis séchés à l'étuve pendant plusieurs heures. ( 27 )

La poudre de tamis étant tres fine, nous utiliserons le verre fritté n°3 pour séparer les cristaux de la phase liquide.

.../...

## Chapitre C

## I TAMIS MOLECULAIRES MIXTES de TYPE A :

preparation et Analyse

I. PREPARATION

Le present travail consiste en la préparation d'une série de tamis moléculaires mixtes qui serviront à une étude d'adsorptions sélectives .

Le rétrécissement des pores est directement lié, à l'augmentation du rayon du cation, nous avons donc cherché à préparer par échanges d'ions une gamme de tamies moléculaires à différents taux d'échange, susceptibles d'adsorber de façon spécifique certaines molécules .

Nous parlerons de l'échange du sodium par le calcium, le processus est le même pour les autres échanges effectués Na-Ng, Na - Ca, Ca - Mg

L'échange des ions sodium par les ions alcalino-terreux est réalisé en mélangeant, un poids connu de tamies moléculaire sodique à une solution de chlorure de l'ion à échanger pendant un temps déterminé , à température ambiante et pression atmosphérique .

Les cristaux obtenus sont séparés par filtration, lavés à l'eau permutée pour éliminer les ions non échangés par le tamis puis séchés à l'étuve pendant plusieurs heures. ( 27 )

La poudre de tamis étant tres fine, nous utiliserons le verre fritté n°3 pour séparer les cristaux de la phase liquide.

.../...

## Produits utilisés :

- eau demineralisée 15 ms/cm
- Tamis moléculaire 4A en granulés
- Tamis moléculaire 5A en granulé 60-80 mesh
- Chlorure de calcium pour analyse MERCK  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( M = 147 )
- Chlorure de cerium pour analyse MERCK  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (M=372, - 61 )
- Chlorure de Magnesium pour analyse MERCK  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - (M= 203,31 )

## Mode opératoire

Le tamis initial utilisé (4A) est réduit en poudre avant son utilisation pour éliminer le liant plus facilement .

Nous plaçons un poids donné (1 à 10 gr ) de tamis 4A dans un erlen , nous additionnons une certaine quantité de chlorure de calcium correspondant au taux d'échange souhaité, et 150 CC d'eau permutée pour le deuxième essai la masse étant supérieure à 10 gr nous avons mis 250 CC ). Une agitation est maintenue pendant un certain temps, à température ambiante, la vitesse d'agitation étant maintenue constante. Après la décantation nous filtrons sur verre fritté, les cristaux sont lavés trois fois à l'eau permutée.

Le produit obtenu est séché à l'étuve (110°C ) pendant 4h.

Il est à remarquer que les temps d'échange ont été choisis suffisamment longs dans le but d'avoir un taux d'échange total.

.../...



Cependant, n'étant pas le cas, nous avons fait varier successivement les paramètres : temps d'échange et rapport massique Tamis sur chlorure, tout en maintenant l'autre constant .

Dans le tableau n° 1 nous résumons le mode de préparation de nos différents tamis .

Nous noterons par I tous les tamis résultant de l'échange avec le chlorure de calcium , par II ceux résultant de l'échange avec le chlorure de magnésium, par III ceux résultant de l'échange avec le chlorure de cerium .

Tableau n° 1

## Mode de Préparation des différents tamis

Tamis initial	masse de Tamis gr	chlorure utilisé (gr)	temps d'échange (h)	rapport Tamis chlorure	Nom
		$\text{CaCl}_2$			
4A	10,26	7,65	57	1,34	$I_1$
4A	67,60	36,66	62	1,84	$I_2$
4A	10,80	29,37	81	0,48	$I_3$
$I_2$	13,54	32	86	0,42	$(I_2)_1$
		$\text{MgCl}_2$			
5A	3,57	2,87	89	1,24	$II_1$
$I_2$	0,33	1,91	66	0,17	$II(I_2)_1$
$I_2$	0,35	1,76	66	0,19	$II(I_2)_2$

.../...

Tamis initial	masse de tamis (gr)	chlorure utilisé	temps d'échange (h)	rapport tamis chlorure	Nom
I <sub>2</sub>	0,38	0,77	66	0,5	II(I <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
4A	3,019	7,67	48	0,39	II <sub>2</sub>
5A	3,22	CaCl <sub>2</sub> 3,21	48	0,99	III <sub>1</sub>
5A	4,55	12,28	60	0,37	III <sub>2</sub>
I <sub>2</sub>	10,79	10,01	18	1,07	III(I <sub>2</sub> ) <sub>1</sub>
I <sub>2</sub>	10,12	5,52	24	1,83	III(I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
I <sub>2</sub>	10,08	2,44	51	4,13	III(I <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
I <sub>2</sub>	6,61	10,43	60	0,63	III(I <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>
4A	2,25	12,04	48	0,18	III <sub>3</sub>

Pour étudier la variation du taux d'échange en fonction du temps, nous faisons 3 essais d'échange: le tamis sodique 4A avec le chlorure de calcium, puis le chlorure de magnésium, ensuite le tamis mixte préparé Na-Ca ( I<sub>3</sub> ) avec le chlorure de magnésium .

Le rapport massique Tamis moléculaire/chlorure est de 0,5 pour les trois essais ; pour contrôler l'influence du temps sur l'échange, nous faisons des prélèvements de 1ml à la surface de la solution après une décantation de quelques minutes. Le premier prélèvement est fait après 2 h d'échange, puis les prélèvements seront espacés jusqu'à 72 h .

Pour étudier la variation du taux d'échange en fonction du rapport Tamis/chlorure, nous avons fait de même que précédemment des essais pour les échanges 4A-CaCl<sub>2</sub> , 4A-MgCl<sub>2</sub> et Na-Ca(I<sub>2</sub>)-MgCl<sub>2</sub> .

.../...

Pour chaque type d'échange trois essais, de rapport Tamis/chlorure respectivement 0.5 - 1 - 1.5 , sont fait, un seul prélèvement est fait sur chaque essai après 24 h d'échange pour les 2 premiers échanges, et après 30h pour l'échange au magnésium du Tamis mixte. Ainsi nous étudierons l'influence du rapport tamis/chlorure sur l'échange en maintenant le temps constant .

2 autres essais ont été fait , pour les échanges respectifs  $4A-CaCl_2$  et  $4A-MgCl_2$  , en maintenant le rapport tamis/chlorure constant et égal à 0.5 , et en contrôlant l'échange par des prélèvements pour des temps d'échange inférieures à 2h. Nous contrôlerons l'échange ainsi pour des temps assez courts ( $< 2h$ )

#### II Analyse des tamis moléculaires mixtes

L'analyse des différentes solutions se fera par spectrophotométrie de flamme, afin d'atteindre la composition des tamis mixtes préparés .

Il est à rappeler que la spectrophotométrie de flamme est une méthode d'analyse qui repose sur la propriété fondamentale que possède la matière, de pouvoir absorber de la chaleur et de la restituer dans certaines conditions sous forme de radiation .

Le principe de cette technique est le suivant :

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, prise comme origine  $E_0=0$ . A la température ordinaire, tous les atomes sont dans leur état fondamental.

.../...

Si on fournit de l'énergie à l'atome, il peut passer à un état excité :

les électrons se déplacent d'une orbite d'énergie  $E_i$  à une orbite d'énergie  $E_f$  correspondant à l'absorption d'un quantum  $h\nu$

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  $\nu$ , caractéristique de l'élément et telle que  $h\nu = E_f - E_i$ . c'est cette émission qui est utilisée dans la spectrométrie de flamme

#### Appareillage :

L'Appareil utilisé est un photomètre de flamme EPPENDORF

Il se compose de trois ensembles fonctionnels dont le premier est un bloc d'Alimentation, de réglage et de contrôle des gaz

La nature du carburant influe beaucoup sur la couleur de la flamme et sa température. Pour le dosage des métaux alcalins, il est préférable d'utiliser du propane et du butane, et pour les alcalins-terreux de l'acétylène à l'exception du magnésium qui fait appel à l'hydrogène. Le carburant habituel est l'oxygène de l'air comprimé.

Le bloc nébuliseur - brûleur que fait passer l'élément à l'état de vapeur atomique.

Enfin le bloc de sélection optique et de mesure constituera le détecteur. la lumière émise par la flamme est captée à travers une fenêtre circulaire par un condenseur optique, elle traverse

.../...

ensuite un filtre et est transformée enfin en énergie électrique au niveau du détecteur . La sélection optique est assurée par des filtres interférentiels à bande étroite dont la sélectivité est comparable à celle d'un monochromateur .

L'amplificateur est obtenue à l'aide d'un photométripli-  
cateur ; le signal recueilli par ce dernier est dirigé sur un galvanomètre à miroir dont le spot apparaît sur l'échelle de lecture .

Pour nos expériences le combustible est le butane commercial, la pression de l'air est  $50 \text{ Kg/cm}^2$  et celle du gaz est 190 mm d'eau

#### Resultats experimentaux :

Nous avons d'abord tracé des courbes d'étalonnage pour le calcium et le sodium ( courbes 1 et 2 )

Pour cela nous préparons une solution mère de chlorure de calcium (respectivement de sodium ) de concentration moyenne, connue, donnant un maximum de déviation du spot lumineux, puis nous procédons à des dilutions successives de manière à avoir un étalonnage pour toute une gamme de concentrations

Tableaux n° 2 courbes d'étalonnage

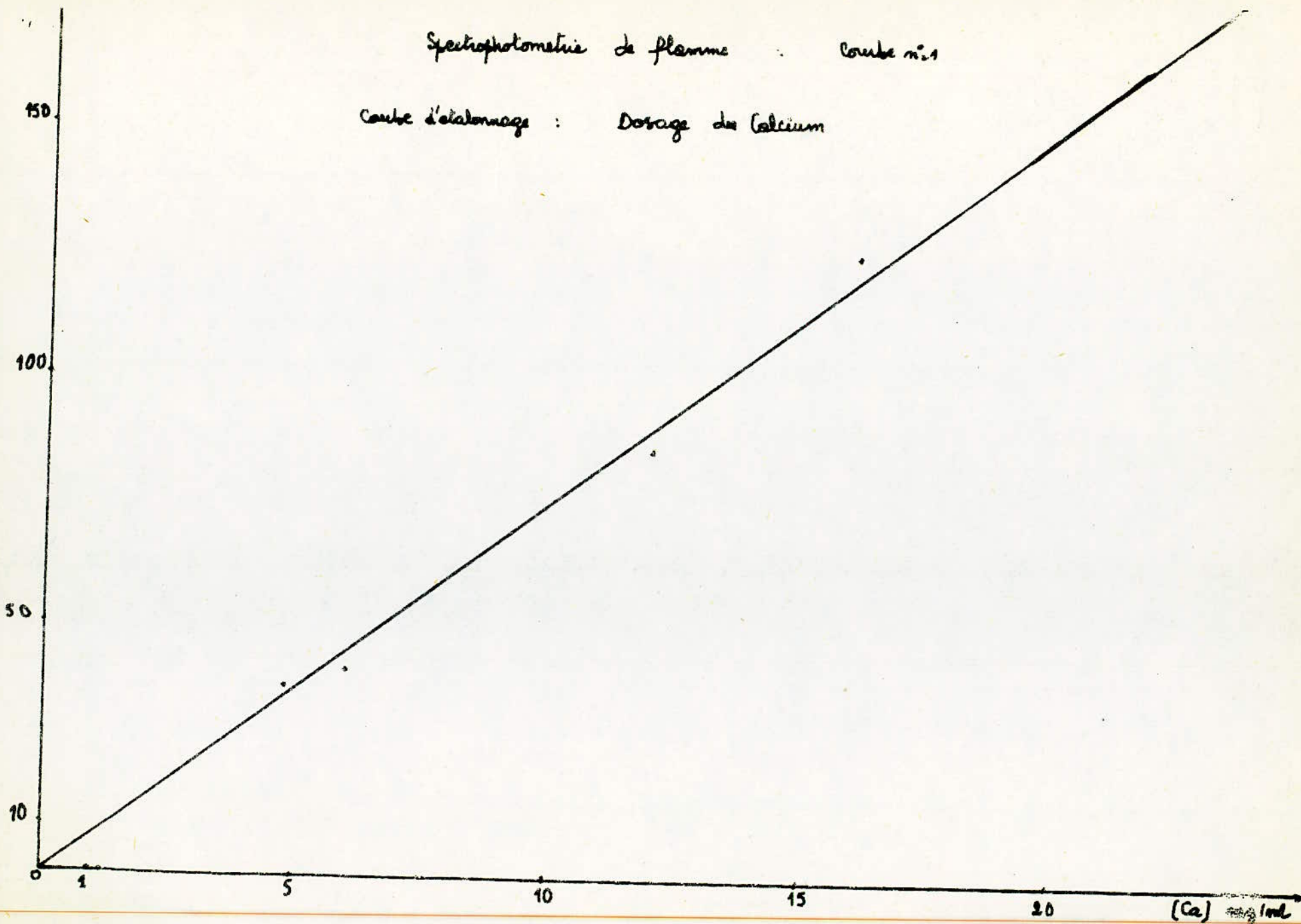
(Ca)mg/ml	23,90	15,93	11,95	7,97	5,98	4,78
Deflexion	180	125	85	60	41	38

(Na)Mg/ml	22,50	18	15	11,25	9	7,5	4,5
Déflexion	760	565	460	330	250	210	120

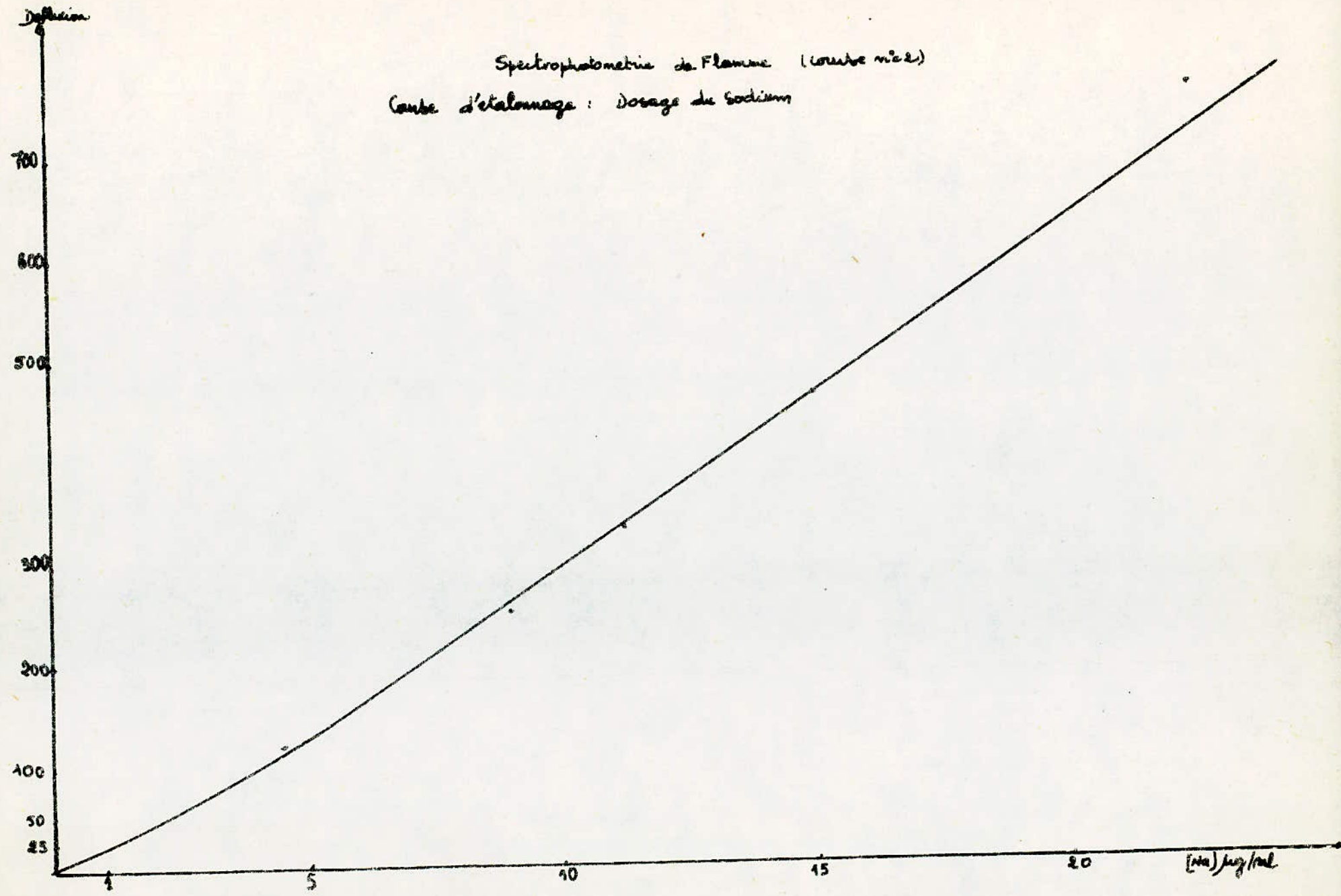
.../...

Spectrophotométrie de flamme : Courbe n°1

Courbe d'étalonnage : Dosage du Calcium



Spectrophotométrie de Flamme (couche mince)  
Courbe d'étalonnage : Dosage du Sodium



Dans les solutions d'échange le sodium est présent aux côtés du calcium. Nous savons que dans la flamme, le sodium exalte l'émission de ce dernier en réduisant son ionisation. La représentation de l'effet de cette exaltation était nécessaire.

Pour mesurer l'exaltation du sodium sur le calcium, nous prenons une solution <sup>20ml</sup> de chlorure de calcium de concentration connue (exemple 4 mg/ml) qui donnera une certaine deflexion (40). Puis en rajoutant à la solution 20ml d'une solution de sodium de concentration connue (4 essais ont été fait avec (Na) 10 µg/ml - 20 µg/ml - 40 µg/ml - 60 µg/ml), on mesurera au fur et à mesure la deflexion, celle-ci présente un palier (60) à partir d'une certaine concentration ainsi l'exaltation est de  $\frac{60-40}{40} = 50\%$

Nous ferons des analyses analogues pour l'exaltation du calcium par le sodium.

Nous résumons dans les tableaux n° 3 les résultats obtenus pour l'exaltation du sodium et du calcium (courbes n° 3)

Tableaux n° 3. Deflexion observées pour l'exaltation :  
 a) du sodium sur le calcium      b) du calcium sur le sodium

(Ca) mg/ml	.3	1;5	4	(Na) µg/ml	7	9	13
0	2	10	40	0	140	250	400
10	5	18	50	4	230	400	500
20	7	22	55	12	330	500	580
40	9	30	60	24	430	580	620
60	10	35	60	40	480	610	620

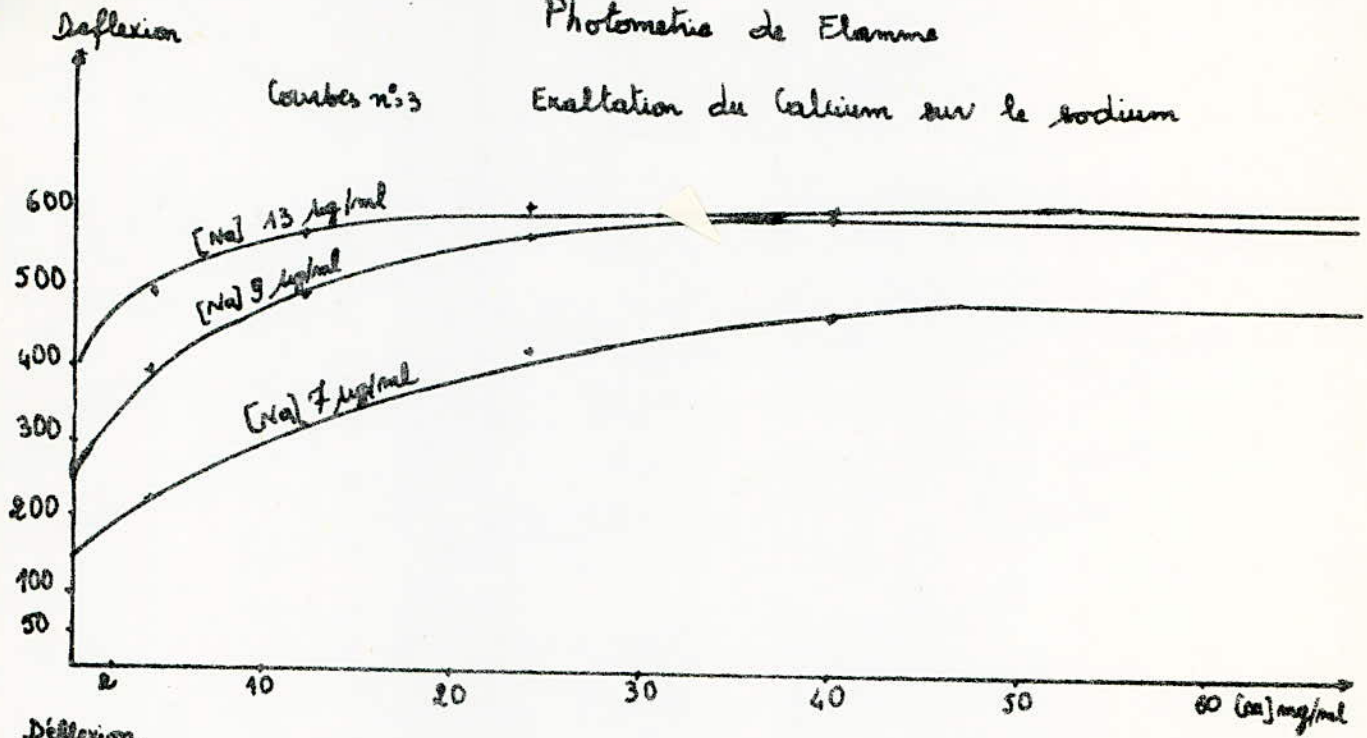
.../...



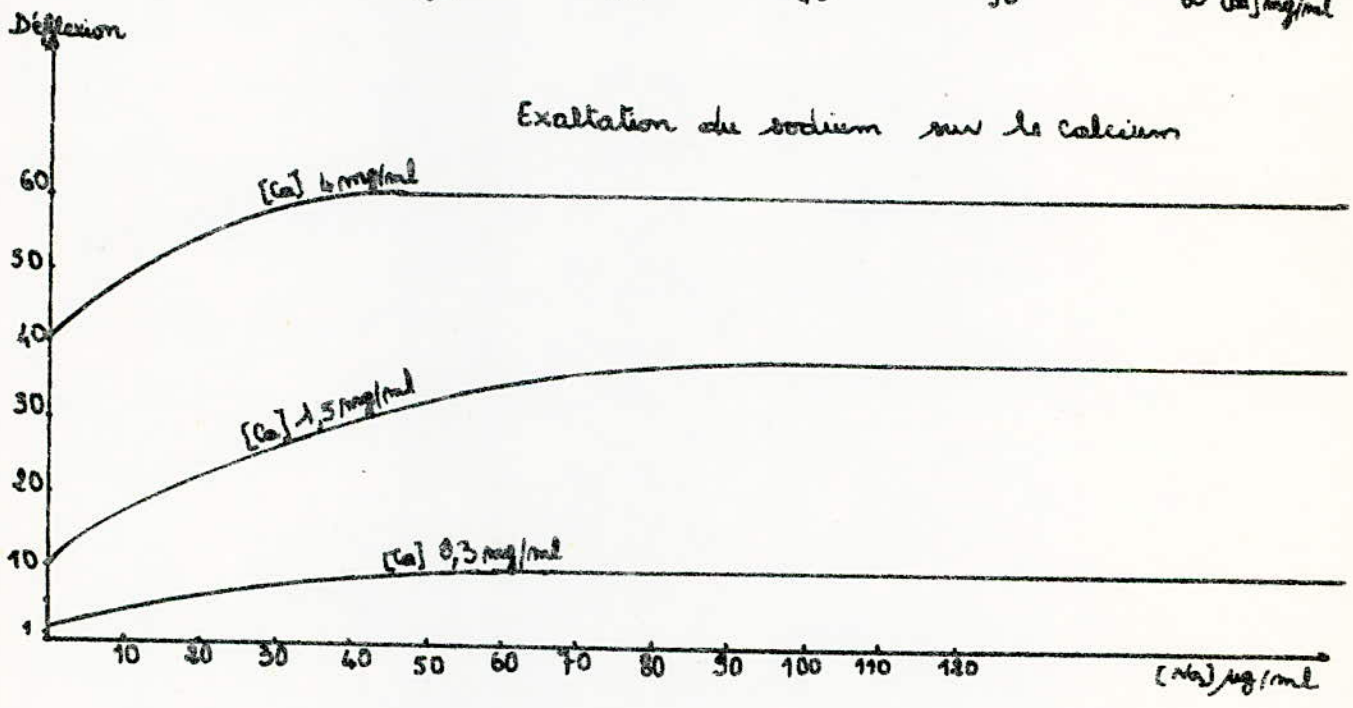
# Photométrie de Flamme

## Exaltation du Calcium sur le Sodium

Courbes n°3



## Exaltation du Sodium sur le Calcium



En s'appuyant sur les courbes représentant les tableaux n°3 , pour toute la suite de notre travail, nous admettrons que le sodium exalte le calcium à 50 %, et le calcium le sodium à 55 %

Possédant les courbes d'étalonnage et d'exaltation, nous pouvons facilement analyser les solutions d'échange des différents tamis .

Le tableau n° 4 résumera l'échange d'ions effectué avec le chlorure de calcium .

Après la solution d'échange, la solution de lavage de volume 3 x 150ml sera analysée. Après avoir corrigé la deflexion, due à l'exaltation, nous nous sommes reportés à la courbe d'étalonnage, nous déduisons ainsi la quantité de calcium échangée. Puis nous nous référons à la quantité de calcium échangée si l'échangé était total ( 100 ). Sachant qu'un ion gramme de calcium prendrait la place de 2 ions grammes de sodium, nous calculons le pourcentage d'échange . Nous donnons un exemple de calcul pour le premier tamis mixte Na-Ca ( I1)

La déflexion lue ( 37,5 ), est corrigée de l'exaltation ( $\times \frac{2}{3}$ ) puis reportée sur la courbe d'étalonnage donne une concentration de 3,7 mg/ml pour la solution d'échange, cette valeur est multipliée par le facteur de dilution (15) puis par le volume (150) donne 0,825gr de Ca , nous faisons de même pour la solution de lavage de 3x150ml de volume qui contient 0,81 gr de Ca. La quantité totale de Ca ( 0,825 + 0,81 ) = 1,635 gr Ca.

.../...

est celle présente dans la solution après échange

De la quantité de chlorure de calcium mise initialement ( 7,65 gr ), nous tirons la quantité de calcium en grammes (  $\frac{7,65 \times 40,08}{147} = 2,087$  ) avant l'échange le tamis 4A a 20 %

de calcium, 365 étant la masse molaire du tamis hydraté et sachant qu'1 ion Ca remplace 2 ions  $\text{Na}^+$ , la quantité de calcium échangée si l'échange était total sera  $10,26 \times 0,8 \times \frac{40,08}{365} = 0,90$  gr

le taux de Ca dans le tamis sera calculé par le rapport

$$\frac{\text{gr Ca fixés}}{\text{gr Ca fixés si l'échange est total}}$$

$$\frac{2,087 - 1,635}{0,90} = 50,22$$

le tamis  $I_2$  échangé contient 64 mg de Ca par gramme de tamis cette valeur permet de calculer la quantité de calcium échangée pour un taux de 100 %, lorsque le tamis initial est ( $I_2$ )

Tableau n° 4 Analyse de solutions d'échange d'ions par le calcium .

Nom	Dilution	Deflexion lue	(Ca) mg/ml	Ca(gr) après Ech	Ca gr Avant Ech	Cagr pour 100%	% Ca
$I_1$	1,5	37,5	5,5				
				1,635	2,087	0,90	50,22
$I_1$ lav	-	20	1,8				
$I_2$	2,5	90	20				
				5,700	9,996	5,94	72,32
$I_2$ lav	-	68	6				

.../...

Nom	Dilu- tion	Defle- xion lue	Ca mg/ ml	Ca(gr) Après L'Ech	Ca(gr) avant L'ech	Ca(gr) pour 100%	% Ca
I <sub>3</sub>	5	54,8	25		5,720	6,099	0,95
I <sub>3</sub> Lav	-	49,5	4,38				40
(I <sub>2</sub> ) <sub>1</sub>	2	18	30		8,1	8,72	0,87
(I <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> Lav	-	7	8				71,83

Nous constatons bien que l'échange n'est pas total - le taux maximal, obtenu pour un rapport tamis/chlorure minimal, est de 70 % Ca

En refaisant un autre échange avec un tamis déjà échangé nous augmentons le taux d'échange .

De manière analogue nous avons analysée la solution d'échan-ge par le chlorure de magnesium, cette analyse est resumée au tableau n° 5

Il est à remarquer qu'il n'y a que pour les dernières solu-tions qu'une dilution a été nécessaire (250 fois). Le dernier tamis étant préparé à partir du tamis 4A, le taux d'échange a été calculé par rapport au sodium

Tableau n° 5 Analyse des solutions d'échange d'ions par le magnesium .

Nom	Deflexion	(Ca)mg/ml	Ca gr Apr L'Ech	Ca gr 100%	% Ca
II <sub>2</sub>	0,25	0,225	33,75	418,22	<b>91,93</b>
II(I <sub>2</sub> ) <sub>1</sub>	0,6	0,07	10	21	<b>52,4</b>

.../...

Nom	Deflexion	Ca/mg/ml)	Ca gr Après L'éch	Ca gr 100 %	% Ca
II(I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,5	0,05	7,5	22,26	66,31
II(I <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0,7	0,086	13	24,67	47,31
		Na	Na	Na	% Na
II <sub>2</sub>	69,75	2,2	138,75	330	57,95
II <sub>2</sub> Lav	43,5	1,5			

Les calculs sont analogues à ceux du tableau n° 3 sauf pour le dernier tamis où l'échange sera calculé comme suit

$$\frac{\text{gr Na restant dans le tamis}}{\text{gr Na dans le tamis initial}}$$

Nous constatons, d'après les valeurs du taux d'échange, que le magnésium s'échange plus avec le sodium (II<sub>2</sub> 40 % Mg), qu'avec le calcium (10 % Mg) Par contre l'échange du magnésium avec le tamis moléculaire mixte Na-Ca est meilleur.

Dans le tableau n° 6 c'est l'échange en cerium qui sera représenté. pour la dernière solution une dilution de 250 fois a été nécessaire pour analyser le taux de sodium.

Il est à remarquer qu'ici aussi l'échange du calcium par le cerium est légèrement meilleur (10 %) que l'échange du sodium par le cerium.

Le meilleur échange avec les tamis mixtes est obtenu pour le rapport tamis/chlorure le plus faible.

.../...

Tableau n° 6

Nom	Deflexion	(Ca) mg/ml	Ca gr apr Echan,	Ca gr pour 100%	% /Ca
III <sub>1</sub>	4	0,25	37,5	359	89,55
III <sub>2</sub>	2	0,15	30,75	508,42	93,95
III <sub>2</sub> Lav	0,2	0,025			
III(I <sub>2</sub> ) <sub>1</sub>	1,5	0,02	16,32	690,56	97,64
III(I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,5	0,18	41,5	647,68	93,60
III(I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	0,025			
III(I <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	3,5	0,22	44,25	645,12	93,14
III(I <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Lav	0,2	0,025			
III(I <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	1	0,075	13,5	423,04	96,8
III 3	15	0,0825	13,625	247	94,5
III <sub>3</sub> Lav	8	0,025			

Les analyses permettant d'étudier la variation du taux d'échange en fonction du temps seront resumées dans le tableau n° 7 (courbes n° 4 )

Les échantillons préparés ont tous un rapport tamis/chlorure égal à 0,5, et les solutions d'échange ont été diluées 200 FOIS .

.../...

le taux d'échange est calculé par le rapport -

$$\frac{\text{quantité de Na restant dans le tamis}}{\text{quantité de Na initiale}}$$

Pour le dernier échange, la correction due à l'exaltation est nécessaire .

Tableau n° 7

échange Na - Ca Na avant l'échange 270 mg

temps	2	4	8	24	30	48	55	72
Deflexion	65	48	50	62	52	55	52	52
% Na	33,33	24,70	25,3	30,86	27,16	27,77	27,16	27,16

échange Na - Mg Na avant l'échange 418mg.

temps	2	4	8	24	30	48	55	72
Deflexion	12	200	380	380	365	350	360	350
% Na	7,91	51,83	91,7	91,7	87,3	83,7	87,72	33,7

échange (Na.Ca) - Mg Na avant l'échange 155mg

temps	2	4	8	24	30	48	55	72
Deflexion	15	22,5	18	30	37,5	30	30	30
% Na	12,36	15,05	12,9	20,4	22,58	20,4	20,4	20,4

Les courbes tracées à l'aide de ces résultats indiquent que le taux d'échange augmente au cours du temps puis atteint un palier .

Dans le tableau N°8 (courbe n°5 ) la variation du taux d'échange en fonction du rapport tamis- chlorure est représentée

.../...

taux d'échange

Variation du taux d'échange en fonction du temps (Lorcha n°6)

- 1. Na on Mg
- 2. Na on Ca
- 3. Na on Ce

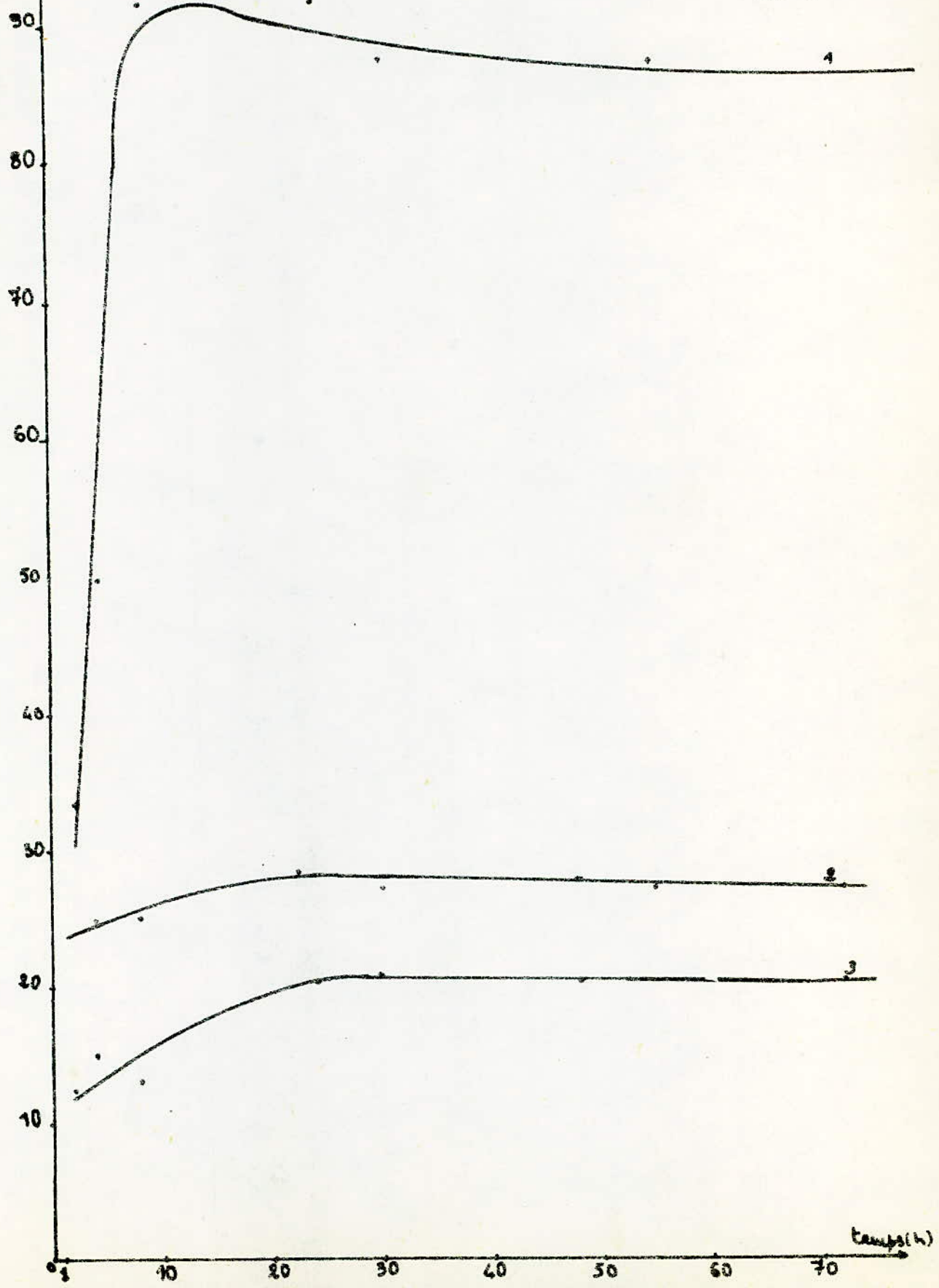




Tableau n° 8

rapport Tamis/chlorure	echange Na-Ca	echange Na-Mg	echange (Na-Ca) -Mg
0,5	39,2	80	21
1	27,6	42	10
1,5	22	39,6	8

Nous constatons que le taux d'échange est meilleur pour un rapport tamis chlorure minimal

Les resultats obtenus pour l'échange pendant un temps inferieur à 2 h, ne donnent pas une variation reguliere du taux d'échange, on en conclut que l'équilibre n'est pas atteint avant 2 h .

#### Conclusion

D' une manière générale nous n'avons pu effectuer d'échange total.

Dans le but d'obtenir un tamis 5A , à partir du tamis 4A, nous n'avons obtenu qu'un tamis à 70 % en Ca .Ni l'augmentation de la concentration de la solution de chlorure, ni l'augmentation du temps de sejour du tamis dans celle-ci n'améliore le taux d'échange; cependant de dernier est amélioré en répétant l'échange sur un tamis mixte déjà préparé, sous toutefois atteindre l'échange total

Le magnesium, de charge double de celle du sodium, s'échange avec ce dernier jusqu'à l'obtention d'un tamis à 60 % en magnesium.

.../...

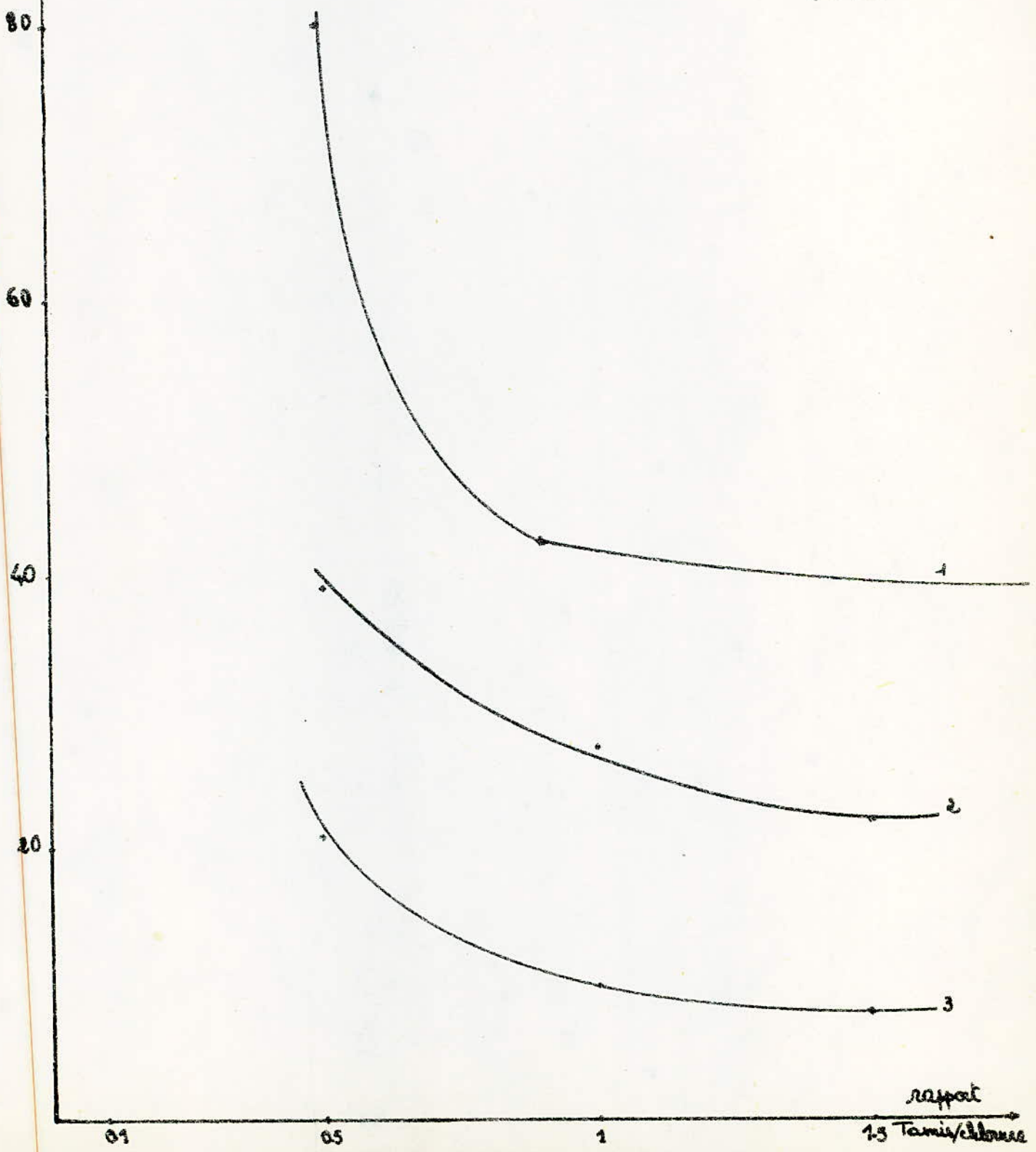
°s d'Échange

### Courbes n° 5

Influence du rapport massique Tamis/charbon sur la teneur d'échange

Courbe % d'éch:  $f(\text{rapport Tamis/charbon})$

- 1. NaOH
- 3. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 2. NaCl



De même charge que le calcium, mais de rayon ionique plus petit ( $Mg:0,65\text{Å}$  ,  $Ca : 0,99 \text{Å}$  ) , le magnésium s'échange difficilement avec le calcium: le taux d'échange atteint est de 10% en  $Mg$  . Par contre l'échange du Magnésium est assez bon avec les tamis mixtes Na-Ca, la teneur en calcium étant moindre .

Il apparait d'après ces resultats qu'il est possible d'obtenir un tamis Ca-Mg avec un taux d'échange élevé, en échangeant successivement plusieurs fois le tamis mixte (Na-Ca)-Mg avec le magnésium, et ceci dans le but d'agrandir les cavités du tamis.

Les taux d'échange en cerium obtenus sont faibles. Ils sont sensiblement meilleurs pour l'échange du cerium avec le sodium, que pour l'échange avec le calcium . Du fait de la différence de charge, l'encombrement stérique est beaucoup plus réduit dans le cas de l'échange avec le tamis 4A, que dans le cas de l'échange avec le tamis 5A. Malheureusement les taux d'échange en cerium n'ont pu être déterminés pour les tamis mixtes, car dans les solutions d'échange, uniquement le calcium a été analysé.

Sachant que le sodium du tamis mixte Na-Ca aurait pu s'échanger, le taux d'échange en cerium pourrait être meilleur que celui supposé .

Le taux d'échange augmente avec le temps et atteint un palier au bout d'un temps optimal. Ce temps est variable selon la nature de l'échange (il est de 24h pour les échanges Na-Mg et Na-Ca, et de 30h pour l'échange (Na-Ca)-Mg). Le taux d'échange est maximal pour un rapport Tamis/chlorure minimal .

.../...

Pour obtenir donc un échange d'ions maximal, il faudrait que le temps de séjour du tamis dans la solution de chlorure de l'ion à échanger soit optimal et le chlorure très en excès.

Nous signalons que la flamme du photomètre n'étant pas acéthylnique, l'Eppendorf possède un seuil minimal de détection

Malgré les corrections apportées à l'exaltation, nos mesures ne sont pas très précises, il aurait fallu appuyer nos résultats par d'autres méthodes d'analyse telle que l'Absorption atomique .

## II Adsorption de mélanges binaires en phase liquide

Nous avons essayé d'étudier les capacités d'adsorption que possèdent les tamis 5A et les tamis mixtes échangés partiellement au sodium, envers les mélanges binaires tels que  $C_{12}$ -mx,  $C_{16}$ -mx,  $C_{18}$ -mx, Bz-mx.

Étant donné que les tamis moléculaires sont très hygroscopiques, une activation est nécessaire avant chaque opération d'adsorption, afin d'éliminer les molécules d'eau présentes dans les cavités. Ce processus nécessite une basse pression et une haute température. Nous avons activés nos tamis dans le sorptomètre à 300°C sous 1 mm de Hg pendant 4 heures.

Une fois les tamis moléculaires activés, nous leur avons ajouté 20 ml d'un mélange binaire sous pression atmosphérique et à température ambiante (20°C).

Comme méthode d'analyse nous avons adopté la refractométrie.

Les courbes d'étalonnage donnant l'indice de réfraction en fonction de la composition du mélange ont été préalablement tracées (courbes n°6 Tableau n°9).

Après avoir pris l'indice de réfraction du mélange avant adsorption, nous suivons l'évolution de l'indice au cours du temps en faisant des prélèvements.

Nous laisserons la solution en contact de l'adsorbat pendant plusieurs heures vu que le processus est lent.

.../...

Pour ne pas faire varier le volume réactionnel, nous prélevons juste quelques gouttes nécessaires à la mesure d'indice

% C16	100	66	50	35	14,28	0
n <sub>20</sub>	1,4350	1,4580	1,4652	1,4760	1,4868	1,4970

% C12	100	50	25	20,75	16,25	0
n <sub>20</sub>	1,4222	1,4591	1,4770	1,4818	1,4851	1,4970

% Bz	0	46	50	65	80	100
n <sub>20</sub>	1,4970	1,4978	1,4986	1,4990	1,4996	1,5012

melange C<sub>12</sub>- mx .

1 gramme de tamis activé trempé dans 20ml d'une solution à 6 % de n C12 dans le méta-xylène

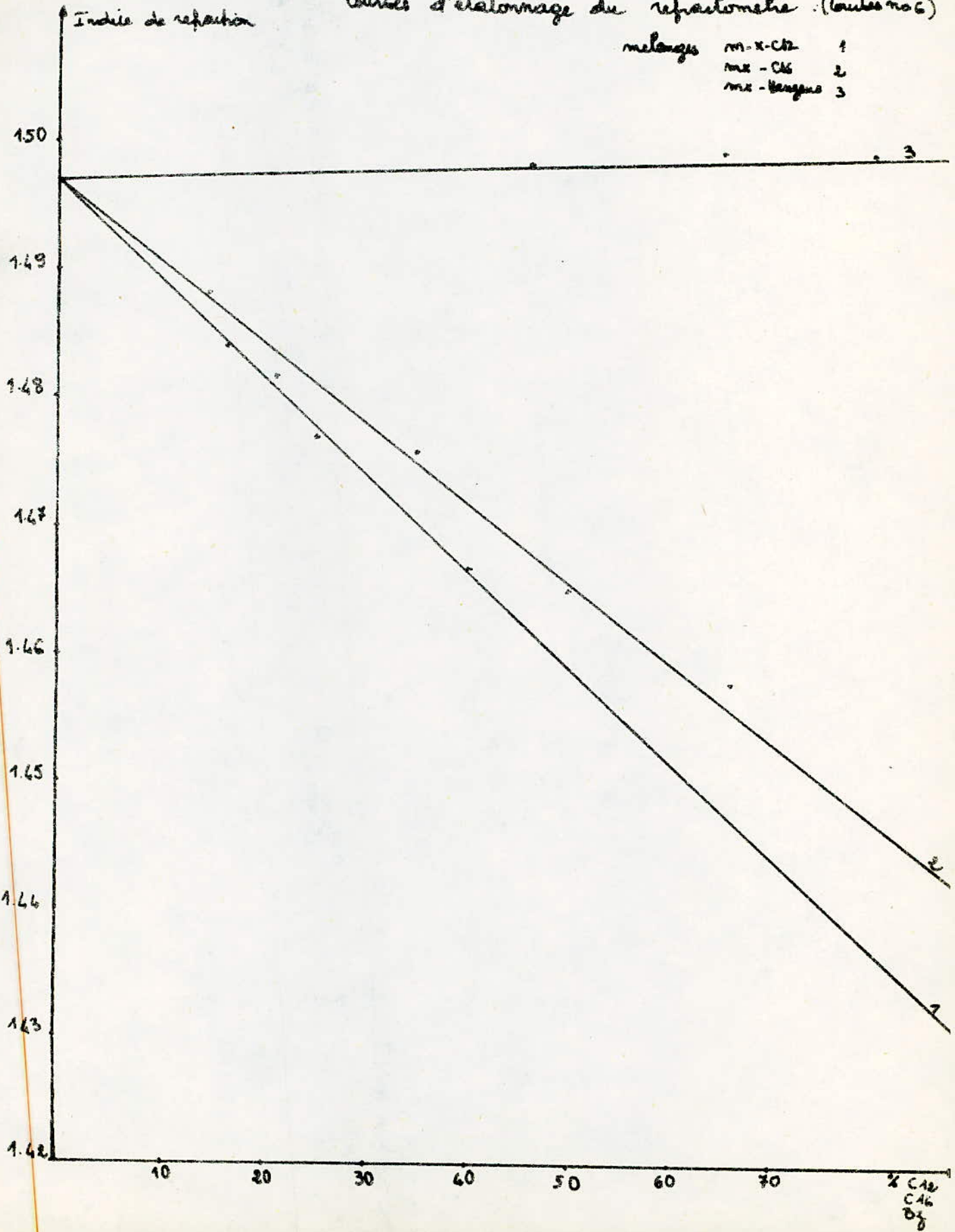
Après avoir relevé les indices de réfraction, nous nous reportons aux courbes d'étalonnage pour en déduire le pourcentage de C<sub>12</sub> adsorbé, puis nous déterminerons la masse (mg) adsorbée de nC<sub>12</sub> par gramme de tamis ( $\frac{x}{m}$ ) la densité du C<sub>12</sub> étant 0,749 et la masse molaire 170

Les résultats obtenus pour le tamis 5A et le tamis mixte I<sub>2</sub> (Na-Ca), et pour le tamis 4A servant de témoin, sont résumés dans le tableau n°=10.

.../...

Curves d'étalonnage du réfractomètre (courbes n°s)

mélanges m-x-Cl<sub>2</sub> 1  
 m-x-Cl<sub>6</sub> 2  
 m-x-Benzène 3



	n <sub>C<sub>12</sub></sub> 1,4222		n solution 6% C <sub>12</sub> 1,4920		n mx 1.4970	
Tamis	5A		I <sub>2</sub> (Na-Ca)		4A	
Temps (h)	n <sub>20</sub>	x/m	n <sub>20</sub>	x/m	n <sub>20</sub>	x/m
0,25	1,4922	0,22	1.4920	0	1.4920	0
0,5	1.4924	0,44	1.4920	0	"	
0,75	1,4924	"	1.4923	0,26	"	
1	1,4924	"	1,4924	0,44	"	
t	1.4924	"	1.4924	0,44	"	

Tableau n°10

L'indice de réfraction augmente très légèrement , de manière plus rapide pour le tamis 5A, mais il se stabilise très vite. Il reste constant pour le tamis 4A, indiquant ainsi que ce dernier n'a rien adsorbé .

de 5,29 mg de n C<sub>12</sub> uniquement 0,44mg ont été adsorbé, soit environ 8% de la masse initiale de n C<sub>12</sub>

Un autre essai est fait avec une solution concentrée 50% en C<sub>12</sub> (n<sub>20</sub> = 1,4590) sur un tamis 5A, et un tamis mixte échangé au cerium

temps	5A n <sub>20</sub>	III(I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Wa-Ca-Ce) n <sub>20</sub>
0,54	1,4590	1,4590
t	..1,4592	1,4591

.../...



Après un temps très long l'indice de réfraction varie très légèrement.

La solution de  $C_{12}$  est trop concentrée

Nous avons refait un essai avec une solution diluée à 2%  $C_{12}$  ( $n_{20}$  1,4950) pour mieux noter la variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps courbe n°7 )

Tamis temps (h)	5A		$I_2$ (Na-Ca)	
	$n_{20}$	x/m	$n_{20}$	x/m.
0,25	1,4952	0,22	1,4950	0
0,5	1,4960	0,88	1,4960	0,88
1	1,4962	1,06	1,4960	0,88
1,5	1,4962	1,06	1,4960	0,88
t	1,4962	1,06	1,4960	0,88

Tableau n° 11

La capacité d'adsorption du tamis 5A est meilleure que celle du tamis mixte envers le  $n C_{12}$  .

melange C16-mx

Une solution de 10% de  $nC_{16}$  dans le méta-xylène est mise en contact d'un gramme de tamis .

.../...

nC16  
1,4350

n melange C16-mx  
1,4904

n mx  
1,4970.

Tamis temps h	5A		I <sub>2</sub> (Na-Ca)	
	n <sub>20</sub>	x/m	n <sub>20</sub>	x/m
0,25	1,4908	1,011	1,4906	0,77
0,75	1,4908	1,011	1,4906	0,17
t	1,4908	1,011	1,4906	0,17

Tableau n°12

Nous avons refait un essai avec une solution plus diluée dans l'espoir que la variation d'indice soit plus significative

La solution utilisée est de 3% en C16 , d'indice 1,4958

Tamis temps h	5A		I <sub>2</sub> (Na-Ca)	
	n <sub>20</sub>	x/m	n <sub>20</sub>	x/m
0,25	1,4958	0	1,4958	0
1	1,4960	0,67	1,4958	0
t	1,4960	0,67	1,4958	0

Tableau n°13.

Avec la très légère variation de l'indice, nous ne pouvons conclure.

Neanmoins nous constatons que la capacité d'adsorption du C16 est plus faible que celle du C<sub>12</sub>.

melange C<sub>18</sub>-mx .

L'essai est toujours fait avec une solution à 10% en C18 dans le metaxylène et un gramme de tamis

.../...

$n_{20}^{C18}$  $n_{20}$  melange $n_{20}$  mx

1,4895

1,4970

Tamis	5A	I <sub>2</sub> (Na-Ca)
temps <sub>h</sub>	$n_{20}$	$n_{20}$
0,25	1,4899	1,4897
1	1,4899	1,4997
t	1,4899	1,4997

Tableau n°14

Il y a adsorption du C18, mais aucune exploitation des résultats n'est possible

melange Benzene metaxylène

Les aromatiques en general ne s'adsorbent pas sur le tamis 5A . Le benzene étant une molécule plane ,s'adsorbe par contre sur le tamis 5A.

Nous avons verifié cela, et étudié la capacité d'adsorption de quelques tamis mixtes

un gramme de tamis trempé dans 20ml d'une solution à 50% en benzene dans le métaxylène

$n_{20}$  Benzene  
1,5004

$n_{20}$  solution 50%Benzene  
1,4982

$n_{20}$  metaxylene  
1,4970

.../...

Tamis	5A	Ia(Na-Ca)	II <sub>2</sub> (Na-Mg)	III <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Na-Ce)
t (h)	1,4970	1,4970	1,4974	1,4980
$\frac{x}{m}$ (mg/g)	112,80	112,80	74,46	22,56

Tableau 15

Le benzene s'adsorbe apparemment sur tous les tamis, cependant le tamis échangé au cerium est celui qui adsorbe le moins

Un autre essai est fait avec le tamis 5A pour suivre l'évolution de la capacité d'adsorption avec le temps, avec la même concentration en Benzene(50%)

temps	n <sub>20</sub>	x/m
0,25	1,4978	33,8
1	"	"
1,5	"	"
2	1,4976	45
2,5	1,4974	65/4
3	1,4971	101,5
t	1,4971	101,5

Tableau 16.  
(courbe n°7)

mélange Benzène-mx

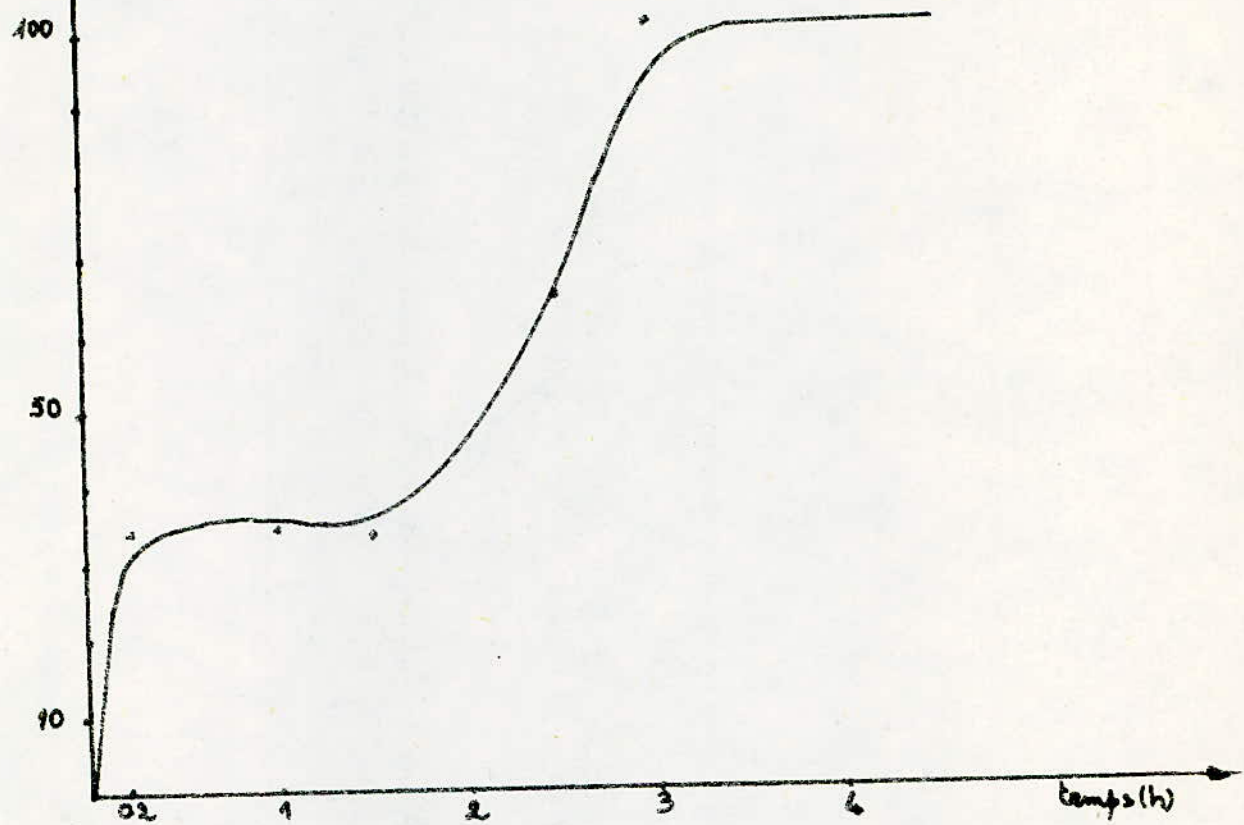
Les urées ne s'adsorbent pas sur le tamis 5A. Le benzène étant une molécule plus, s'adsorbe au contraire sur le tamis 5.

.../...

$\frac{X}{m} \text{ mg de benzène adsorbé}$   
 $\frac{m}{m_0} \text{ par g de terrain}$

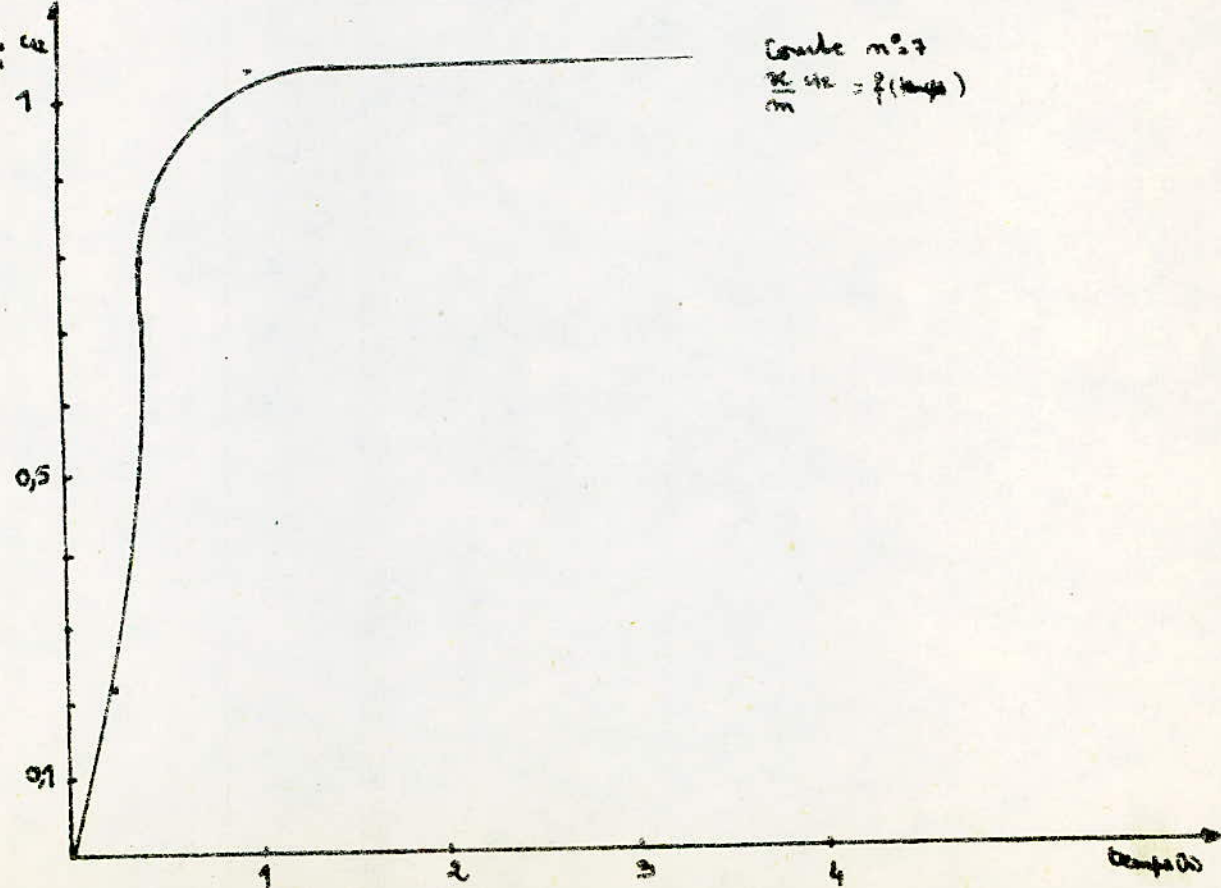
Courbe n° 8

$\frac{X}{m} = f(\text{temps})$



$\frac{X}{m}$

Courbe n° 7  
 $\frac{X}{m} = f(\text{temps})$



Sur la courbe n° 8, nous avons représenté la masse de benzene adsorbé(mg) par gramme de tamis en fonction de temps.

Nous constatons que le tamis adsorbe une certaine masse qui reste constante pendant longtemps, puis le tamis continue à adsorbé.

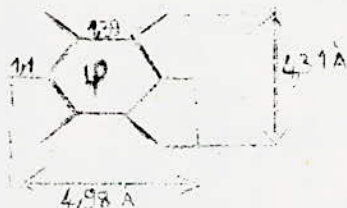
Nous pensons que c'est dû à l'agitation.

En comparant cette courbe avec la courbe n° 9, nous constatons que la masse de benzene adsorbée est nettement plus importante que celle d'un  $C_{12}$  adsorbée .

#### CONCLUSION

La cinetique d'adsorption du  $C_{12}$  est lente. La capacité d'adsorption du tamis 5A envers le  $nC_{12}$  augmente avec la diminution de la concentration.

La cinetique d'adsorption du  $C_{16}$  et  $C_{18}$  est encore plus lente que celle du  $C_{12}$  .Ceci est prévisible étant donné que la vitesse d'adsorption depend du poid moléculaire , si ce dernier augmente la cinetique d'adsorption diminue



Vu ses dimensions , la molécule de benzene s'adsorbe bien sur le tamis 5A ainsi que sur les tamis mixtes préparés .

En remplaçant l'ion de compensation par un ion plus petit ou par un ion possédant une charge double, on augmente le diamètre libre de la molécule.

.../...

La preparation des tamis mixte est faite dans ce but ; les rayon ioniques respectifs sont  $\text{Na}^+$  0,95 Å,  $\text{Mg}^{2+}$  0,65 Å ,  $\text{Ce}^{3+}$  1,01Å

De ce fait les cavités des tamis mixtes etant plus grandes, la capacité d'adsorption des tamis mixtes envers les paraffines ou le benzene devrait être plus grande que celle du tamis 5A.

Ce n'est pas le cas de nos experiences. Nous pouvons interpreter ce resultat de differentes manières .

La méthodes utilisée n'étant pas très precise, la variation des indices de réfraction étant très faible , les resultats trouvés peuvent être erronés .

De plus MAACHI ( 21 ) constata que la présentation des tamis moléculaires influençait la cinétique d'adsorption. Comme le tamis 5A utilisé est en granulés, et les tamis mixtes en poudre nous ne pouvons comparer l'adsorption sur tamis 5A avec celle sur tamis mixtes.

Roethe ( 24 ) de son côté a constaté que sous l'influence des molécules adsorbées, la configuration des cations change dans les cavités.

certaines changements bloquent le passage des cavités et modifient ainsi le caractère sorptif . Cela pourrait expliquer la faible capacité d'adsorption de nos tamis .

Toutefois, à l'aide de la methode utilisé, nous ne pouvons qu'avoir une idée sur le phénomène complexe d'adsorption des tamis mixtes.

Nous aurions mieux étudié le phénomène en utilisant comme méthode la chromatographie en phase gazeuse. Sur une colonne SE 30

.../...

nous analysons le melange binaire avant adsorption et après adsorption, et par l'aire des pics nous determinerons la quantité de produit adsorbé. Nous aurions pu ainsi étudier la compétition d'adsorption du benzene et du  $nC_{12}$ , qui n'a pu être effectuée par refractometre.



### III Adsorption en phase gazeuse .

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physique d'Analyse et de séparation des constituants d'un mélange

Sur la figure n°2 nous avons schématisé le chromatographe en phase gazeuse

Il comprend un four à température réglable, à l'intérieur duquel sont disposés le détecteur et la colonne, remplie de tamis moléculaire ou d'un autre adsorbant. En série avec l'injecteur, la colonne et le détecteur, est placée une bouteille de gaz comprimé (Hélium).

Les quantités discontinues de soluté sont introduites par l'injecteur

Le détecteur utilisé est à catharomètre. Les résistances de ce dernier sont montées dans un pont de WHEATSTONE. Lorsque le catharomètre est traversé par la vapeur, le pont de WHEATSTONE est déséquilibré, et on enregistre ainsi en continu ce phénomène avec un enregistreur potentiométrique.

#### Principe de la méthode

La séparation est fondée sur la réalisation d'une suite continue d'équilibres entre deux phases l'une dite stationnaire contenue dans une colonne, composé d'un solide en grains, et à grande surface, doué de propriétés sorptives; la deuxième phase mobile constituée d'un gaz vecteur inerte.

Si l'on injecte un soluté à l'état vapeur à l'entrée de la colonne, le gaz vecteur de la phase mobile entraîne avec lui le soluté en l'obligeant à traverser la colonne. Le temps écoulé entre l'instant où a lieu l'injection et l'instant où sort le

.../...

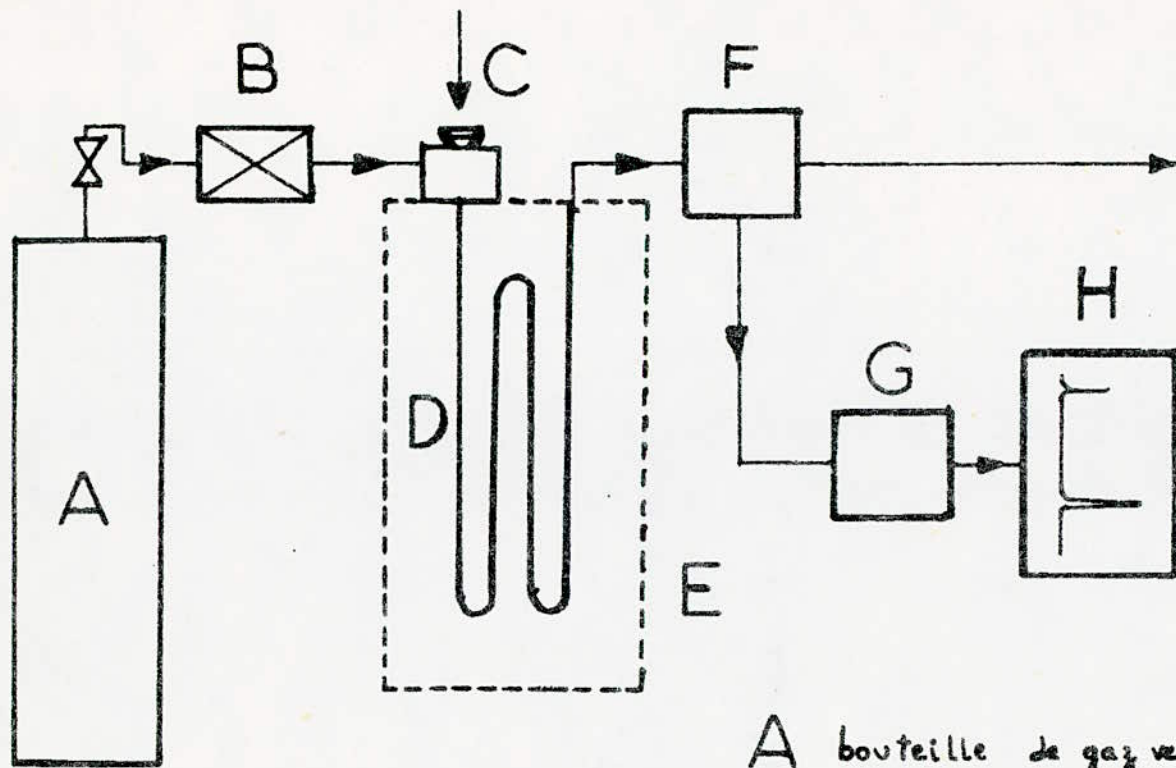


Figure 02

Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

- A bouteille de gaz vecteur
- B régulation et mesure de débit
- C chambre d'injection
- D Colonne de séparation
- E Four thermostaté
- F Détecteur
- G Amplificateur
- H Enregistreur

soluté de la colonne est le temps de rétention du soluté.

C'est de la colonne que dépend le succès des ~~r~~éparation  
Comme adsorbant on peut utiliser le charbon actif, le gel de silice, l'Alumine et enfin les tamis moléculaires.

Si la granulométrie du tamis moléculaires est resserée, la colonne est tres efficace, le tamis peut adsorber irreversiblement et selutivement certains composés organiques. Pour cela il faut purger la colonne à haute température avec un courant gazeux, ou bien activer le tamis avant le remplissage

L'utilisation des tamis moléculaires en temperature programmée permet d'analyser des mélanges d'hydrogène, oxygène, azote, methane, ethane, gaz carbonique et éthylène ainsi que des mélanges d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures legers

Cette technique est décevante quand il s'agit de dérivés fonctionnels même fortement ramifiés, ils sont à peu près complètement adsorbés sur les tamis moléculaires, probablement en surface, et ne donnent pas de pics ou des pics très retardés et deformés. Des difficultés se présentent aussi pour les composés peu ramifiés de hauts poids moléculaires (28)

Resultats experimentaux.

Dans le but d'étudier l'effet sorptif des tamis mixtes, nous les avons utilisé comme adsorbants dans une colonne à remplissage.

Le tamis séché à l'étuve pendant plusieurs heures, est introduit dans une colonne. Celle ci placée dans le four du chromatographe est préconditionnée pendant 12 h à une température

.../...

de 250°C et un débit de gaz vecteur de 5 ml/mn

Nous déterminerons les conditions opératoires en utilisant un tamis 5A, en injectant des n paraffines et un aromatique (paraxylène px)

essai A<sub>1</sub>

Nous avons rempli une colonne en acier inoxydable de longueur L=150cm, de diamètre 3 mm, avec 3gr de tamis 5A 60-80mesh. Les températures du détecteur et de l'injecteur sont de 150°C, le courant de filament a une intensité de 150 mA, le débit de gaz vecteur (Helium) est de 10ml/mn, la vitesse de l'enregistrement est de 30 in/h

Nous utiliserons le four à 3 températures différentes 80°-100°-120°C.

L'interupteur offset est sur None temps de retention des différents solutés :

soluté			C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>16</sub>
T°c	du four								
80	66°mn	6,30	Ads	Ads	Ads	Ads	Ads	Ads	Ads
100	4,33	4,72	Ads	Ads	Ads	Ads	Ads	Ads	Ads
120	3,54	3,31	Ads	Ads	Ads	Ads	Ads	Ads	Ads

Dans le tableau précédant les temps de retentions sont donnés en minutes. Nous avons constaté que les temps de retention du paraxylène et de l'éthylbenzene diminuaient avec l'augmentation de la température. L'élévation de la température favorise la désorption.

.../...

Les paraffines de  $C_6$  à  $C_{16}$  sont adsorbées, même l'oléfine lineaire n dodécène est adsorbée .

Une meilleur stabilité du detecteur est constatée à la temperature du four  $120^{\circ}C$ . Les paraffines étudiées ont une temperature d'ébullition élevée , la temperature de l'injecteur sera augmentée à cet effet à  $200^{\circ}C$ . Les corps injectés étant fortement adsorbés , la sensibilité du detecteur est augmentée .

Pour la suite de nos expériences nous avons choisi comme conditions: .

Débit de gaz vecteur  $10ml/mn$  ; temperature du détecteur  $300^{\circ}C$

Temperature du Four  $120^{\circ}C$  ; temperature de l'injecteur  $200^{\circ}C$

Le courant de filament sera maintenu à  $150mA$ , la vitesse de deroulement du papier  $15\text{ inch/h}$  .

#### essai A<sub>2</sub>

Avec la même colonne, dans les conditions operatoires precitées , toutes les paraffines injectées s'adsorbent , le temps de retention du paraxylene est de  $4,09\text{ mn}$  .

#### essai A<sub>3</sub>

Une autre colonne de mêmes dimensions que la precedente, est remplie de 3 grammes de tamis-mixte Na-Ca( $I_2$ ) préparé.

Après le préconditionnement, il a fallu un temps très long pour que le detecteur se stabilise. A toutes les injections faites aromatiques ou paraffines, le détecteur ne répond pas.

.../...

Le tamis 5A utilisé précédemment avait une granulométrie bien précise, ce n'est pas le cas pour les tamis mixtes préparés.

Pour vérifier si le problème vient de la granulométrie nous avons fait un essai en introduisant dans la colonne alternativement 1,5gr de tamis 5A, et 1,5gr de tamis mixte Na-Ca(I<sub>2</sub>), en prenant soin d'homogénéiser le remplissage .

essai A<sub>3</sub> 1,5gr de tamis 5A , 1,5gr de tamis I<sub>2</sub>

soluté	para x	C 12
t <sub>r</sub>	3,78 mn	2,60 h

s'il y' a eu réponse du détecteur, nous pouvons conclure que l'essai (A<sub>2</sub>) du tamis mixte a été négatif uniquement à cause de la granulométrie trop fine .

Le nC12 s'adsorbe, avec l'effet dynamique du gaz vecteur, il n'est désorbé qu'après 2h 30 environ.

D'autres essais ont été faites avec d'autres tamis mixtes (Na-Ce) et (Na-Mg) mais le même problème s'est posé .

Comme les résultats de l'essai(A<sub>3</sub>) ne peuvent pas être reproductibles vu que le mode de remplissage est aléatoire, nous avons arrêté là ces expériences .

Voyant que les paraffines s'adsorbaient fortement sur le tamis, pour mieux étudier le phénomène, nous avons pensé qu'il valait mieux raccourcir la longueur de la colonne de tamis.

Ainsi, des essais(B) sont faits avec 2 colonnes en série avec les mêmes conditions opératoires que les essais( A ).

.../...

Colonne en aval : L= 150cm  $\phi=3$ mm avec 0,2gr de tamis

Colonne en amont : L= 150cm  $\phi=150$ mm avec SE30% chromasorb.

essai B1 adsorbant de la première colonne:0,2gr de tamis 5A  
60-80 mesh .

soluté	parax	isooctane	C <sub>6</sub>	C <sub>16</sub>
t <sub>r</sub> (mn)	22,05	16,22	Ads	Ads

Pour augmenter la sensibilité du chromatographe, nous avons placé l'interrupteur offset sur CCW

essai B'1 0,2gr de tamis 5A en serie avec SE 30.

soluté	parax	Benzene	C <sub>6</sub> < - - - - > C <sub>16</sub>
t <sub>r</sub> (mn)	9,13	5,98	Ads

essai B<sub>2</sub> 0,2gr de tamis Na-Ca (I<sub>2</sub>)

L'essai est négatif , nous supposons que c'est pour la même raison (très faible granulométrie )

essai B<sub>3</sub> 0,2gr de (tamis Na-Ca + laine de verre) dans la colonne en aval .

De la laine de verre, ecrasée est mélangée en tamis Na-Ca pour relever la granulométrie.

soluté	para-x	Benzene	C <sub>6</sub> < - - - - > C <sub>16</sub>
t <sub>r</sub> (mn)	8,18	5,67	Ads

.../...

Les paraffines  $C_6$  ,  $C_7$  ,  $C_8$  ,  $C_9$  ,  $C_{12}$  s'adsorbent aussi bien sur le tamis 5A que sur les tamis mixtes .

Si le benzene est moins retenu que le paraxylene , nous puissions que c'est dû uniquement au gaz vecteur .

En conclusion pour mieux etudier la séparation des paraffines par les différents tamis mixtes préparés, il faut trouver un corps inerte qui puisse être utilisé comme support, ou bien prévoir un extrudeur utilisable juste après la préparation du tamis mixte .



### CONCLUSION GENERALE

Dans la première partie de notre travail, nous avons préparé différents tamis moléculaires mixtes de type A: Na - Ca, Na - Mg, Ca - Mg, (Na - Ca)-Mg, Na - Ce, Ca - Ce, (Na - Ca)-Ce. Les conditions optimales d'échange ont été déterminées. Nous avons obtenu un assez bon taux d'échange pour l'échange au calcium, un taux d'échange moyen pour le magnésium et faible pour le cerium. Cependant ayant utilisé comme méthode d'analyse uniquement la spectrophotométrie de flamme, il serait erroné de donner à priori la teneur en ions échangés des tamis mixtes. Nos résultats doivent être appuyés par la spectrométrie d'absorption atomique.

En phase liquide, nous avons étudié uniquement l'aspect qualitatif. Les paraffines et le benzène s'adsorbent sur le tamis 5A et les tamis mixtes préparés. Les indices de réfraction des constituants de nos mélanges étant rapprochés, une étude quantitative fût impossible à réaliser. La chromatographie en phase gazeuse aurait pu déterminer la capacité d'adsorption des différents tamis.

Comme phase stationnaire en chromatographie, le tamis 5A et (Na - Ca) préparé (mélangé à la laine de verre) adsorbent les paraffines de  $C_6$  à  $C_{16}$ . Nous suggérons à ceux qui poursuivront ce travail de prévoir un moyen afin de relever la granulométrie de la phase stationnaire.

## BIBLIOGRAPHIE

1. R. PETIT - R. FALLAUD

Les tamis moléculaires. Application à la séparation des hydrocarbures.  
Chim Anal vol46 Sept 64.

2. R. BELABBES - J.M. VERGNAND.

Produits et procédés. Chimie et Industrie. Génie-Chimique  
Vol 104 N°11 Juin 79.

3. D. BANTHOMIEUF.

Les zeolithes. Chimie du solide. La recherche n°114 Sept 80.

4. S.E. CHITOUR

Chimie Physique des phénomènes de surface 1979.

5. P. COLLIN.

Contribution à l'étude des zeolithes bioniques du type A et X  
Thèse de Docteur Ingénieur Juin 70.

6. STEINBERG - DOBROWSKI - MINACHEV - DMITRIEV - DILITROFF - POFOVA.

Influence des propriétés chimiques superficielles de la zeolithe Caax  
sur le remplacement de  $Ca^{++}$  par les ions  $RE^{3+}$ . Ze Anorg. Allg. Chem  
n°467. 1960.

7. DMITROV - POFOVA - ILADENOV.

Caractéristiques catalytiques, thermiques et acides des zeolithes  
Ca Mxy Geterog Katal (Sofia).

8. BOULET - GUICHARD - LOUBET - MENRION - FOLET - RAYNAL - ROUCACHE -  
CORNU - ULRICH.

Revue de l'I.F.P Mars 1960.

9. SOULAGE - BRIEVA.

Journal of chromatographie, 10, 1974.

10. BRUNNOK

Séparations and distributions of n-paraffines from pétroléum heavy  
distillates by moléculaire sieve adsorption and gas chromatography.  
Anal Chem vol38, n°12, NOV 66.

11. O'CONNOR - NORRIS.

"Moléculaire sieve adsorption"

Anal. Chem, vol 32, n°6, 1960.

12. CHEN LUCK.  
Determination of n-paraffines in gas oil by moléculaire siene adsorption  
Anal. Chem, vol 42, n°4, April 1970.
13. NELSON - GRILLES - MEINRICH.  
Determination of normal paraffines and normal olefines in petroleum  
distillate.  
Anal. Chem vol 29, n°7, July 57.
14. SISTA SRIVASTAVA.  
Molecular siene adsorption méthode for determination of n-paraffines in  
 $C_{12} - C_{32}$  pétroleum distillates.  
Anal. Chem, vol 40, n°11, sept 1976.
15. O'CONNOR, BUROW et NORRIS.  
Determination of normal paraffines in  $C_{20}$  to  $C_{32}$  paraffin waxes by  
molecular siene adsorption.  
Anal. Chem, vol 34, n°1, January 1962.
16. BRENNER - COATES.  
Nature (May 17, 1958) vol 181.
17. WHITMAN.  
Use of molecular sieves in gas chromatography for the determination of  
the normal paraffines in petroleum fractions.  
Nature, n°4632, August 9, 1958.
18. BARRALL - BAUMANN.  
Gas chromatographic analysis of normal and brauched chain hydrocarbons  
in the ronge  $C_7$  to  $C_{20}$  using molecular sieve.  
J. of. G.C August 1964.
19. VEYSSIERE COINTOT.  
Adsorption en phase gazeuse d'hydrocarbures et leurs mélanges binoires  
"par la zeolithe 5A"  
Brell.Soc.Chim.Fr, n°5 - 6, 1975.
20. MORTIMER - LUKE.  
The determination of normal paraffines in petroleum products.  
Anal. Chim acta 38(1967).

21. R. MACHI.

Variation des propriétés sorptives de tamis moléculaires de type A avec leur teneur en sodium et en potassium.

These de Doctorat 3eme cycle Janvier 1978.

22. M. CHIKHI.

Selectivité de l'adsorption sur des zeolithes de type A partiellement échangées avec K.

These de Doctorat 3eme cycle Juillet 1978.

23. FEINZE - BULOW - SCHIRMER.

Gemischadsorptions Gleichgewichte für das System n-Decan-ammoniats/Na-Azeolith

L.Phys.Chimie, Leipzig 258 (1977).

24. RÖTKE - FIEDLER - GELBIN.

Abnormality in the diffusion behavior of n-alkanes in Na type A zeolites at higher temperatures.

Bev-Bunsenges. phys. Chem (E.Ges) Tome 03. 1979.

25. VOGT - BREMER - REUSCHETILOWSKI - SCHOEDEL - KANAZIREV - BORISOVA.

Studies on oxide catalysts.

L.Anorg. Allg. Chem (G.D.R) (469). 1980.

26. VAVLITIS - RUTHVEN - LONGHILL.

La sorption du n-pentane, n-octane et du n-décane dans lazeolithe synthétique 5A.

J.COLLOID. Interface Sci 1981 (Eng)

27. MANGE - THOMAS - BYRAUD.

Bull Soc.Chim Fr n°10. 1979. (3375).

28. TRANCHANT.

La chromatographie en phase gazeuse.

29. RAFIN.

Technique de l'ING G.C J 2730.

30. WUITHIER.

Le pétrole . Raffinage et Génie-Chimique T1 1972.

31. AMARI: Projet de fin d'études Juin 78.

32. BENBARKAT: Projet de fin d'études Juin 80.

33. BOUMEHDI: Projet de fin d'études Février 81.

