

9/81

1ex

الدراسة لمرحلة العلوم الهندسية

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

BIBLIOTHÈQUE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET: ADSORPTION DES
NORMALES PARAFFINES SUR
TAMIS MOLECULAIRES TYPE 5A

Promoteurs S. E. CHITOUR
A. TYCZKOWSKI

Etudiant L. BOUMEHDI

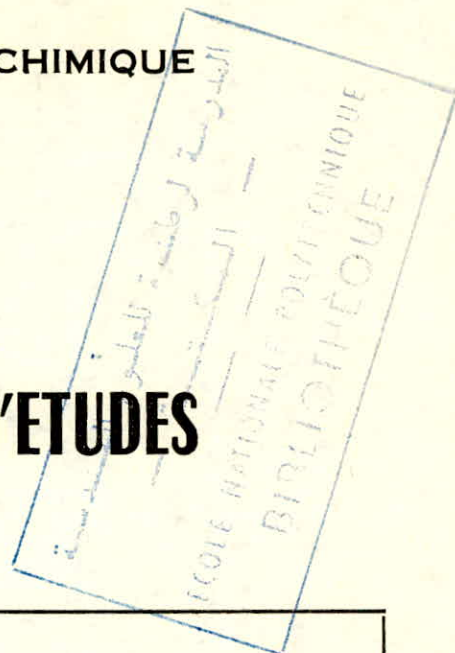
ANNEE : 1980/1981

(Février 1981)

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES




SUJET :

ADSORPTION DES NORMALES PARAFFINES
SUR TAMIS MOLECULAIRES TYPE 5 A

Promoteur S. E. CHITOUR
A. TYCZKOWSKI

Etudiant
L. BOUMEHDI

ANNEE : 1980/1981

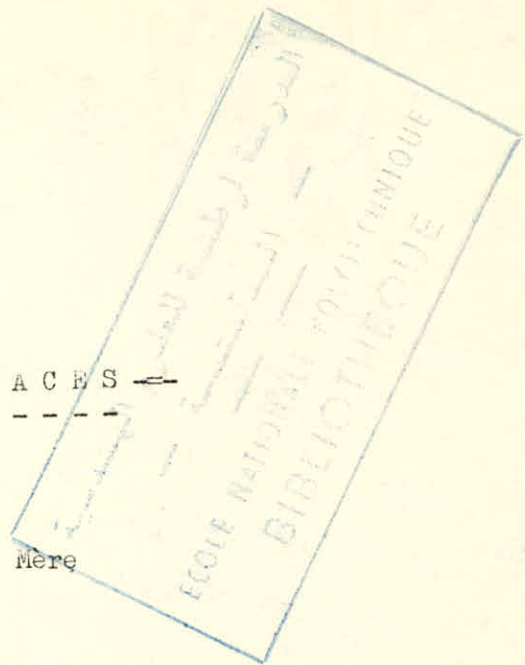
—  EDICACES —

A mon Père , A ma Mère

A mes Frères et Soeurs

A mes Amis

Et à tous ceux qui me sont chers



MEMBRES DU JURY

PRESIDENT :

Mr BELABBES Maître de conférences Vice Recteur à l'U.S.T.H.B.

EXAMINATEURS :

Mr SANDLE Maître de Conférences à l' E. N. P. A.

TYCZKOWSKI Maître de Conférence à l' E. N. P. A.

CHITOUR Professeur à l' E. N. P. A.

— R E M E R C I E M E N T S —

J'adresse mes sincères remerciements à Mr CHITOUR et à Mr TYCZKOWSKI qui ont proposé et suivi ce travail. Je tiens à remercier également Mr BELABBES pour avoir accepté d'assurer la Présidence du Jury et à Mr SANDLE d'en faire partie.

J'exprime aussi toute ma reconnaissance à tous ceux qui ont participé à ma formation et à tous ceux qui ont de près ou de loin contribué à l'élaboration de ce projet.

-- S O M M A I R E --

Introduction	1
<u>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	
I Les Adsorbants:	4
II Adsorption des n-Paraffines sur tamis moléculaires 5 A	9
III Desorption des n-paraffines	13
IV Les Procédés Industriels	17
V Aspects Analytiques de la Séparation des n-paraffines en Chromatographie en Phase Gazeuse.	22
<u>PARTIE THEORIQUE</u>	
<u>L'adsorption</u>	
I L'adsorption Physique des Gaz et des Liquides par les solides	26
<u>LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE</u>	
I Généralités	34
II Appareillage	34
III Théorie de la Chromatographie en phase Gazeuse.	34
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
I Etude de l'Adsorption du Mélange Binaire n C ₁₂ , C ₆ H ₆ en phase Liquide.	41
II Etude de l'Adsorption des Mélanges n C ₁₂ , C ₈ H ₁₀ ; n C ₁₄ , C ₈ H ₁₀ en phase liquide.	50
III Calcul du Coefficient Effectif de Diffusion au cours de l'Adsorption du n C ₁₂ en mélange avec le C ₈ H ₁₀ sur tamis moléculaires 5 A.	65
IV Détermination des Isothermes d'Adsorption.	71
V Séparation des normales paraffines dans les coupes pétrolières N° 18 et 35 par chromatographie en phase gazeuse.	87
CONCLUSION GÉNÉRALE.	90

INTRODUCTION

La pollution qui a été développée particulièrement par les industries chimiques et pétrolières est devenue actuellement l'un des problèmes fondamentaux de l'homme. Face aux besoins croissants de l'humanité, il a créé des outils actionnés par des sources d'énergie produites par des combustibles solides et synthétisé plusieurs produits polluant la biosphère.

En effet, le développement rapide de l'emploi des détergents de synthèse s'est manifesté d'une manière spectaculaire sur l'environnement notamment sur les eaux usées. Les paraffines branchées, constituant les molécules des détergents ne sont pas biodégradables par les bactéries des eaux douces, et leur accumulation présente un danger pour la santé publique.

L'apparition des zéolithes synthétiques dans les années 50 a contribué considérablement à l'élaboration des procédés de séparation des hydrocarbures paraffiniques. Jusqu'à cette date, il était impossible de séparer des composés présentant des points d'ébullition voisins, par des techniques classiques telles que: la distillation, l'extraction par solvant et la cristallisation.

Ces zéolithes, communément appelés tamis moléculaires ont la particularité d'absorber sélectivement les normales paraffiniques ayant des diamètres effectifs inférieurs à celui des pores. Cette importante propriété qu'ils présentent leur permet donc de séparer les hydrocarbures normaux et cycliques et ainsi favoriser la fabrication des détergents biodégradables. Ces normales paraffines sont de même utilisées comme matières premières pour la production biochimique de protéines ou sont converties en oléifines non ramifiées et ensuite en alcools.

Le travail que nous avons effectué a consisté en premier lieu à étudier l'adsorption du nC_{12} et du nC_{14} en mélange avec le m-xylène sur tamis moléculaires 5 A en phase liquide.

Puis dans un deuxième temps, nous avons essayé d'évaluer le coefficient de diffusion interne au cours de l'adsorption du n-dodécane en utilisant une agitation magnétique.

Ensuite, nous nous sommes proposés d'établir les isothermes d'adsorption du n-dodécane et du n-tétradécane par une technique chromatographique et de les vérifier par la théorie de POLANYI.

Enfin, utilisant la chromatographie en phase gazeuse, nous avons tenté d'extraire par adsorption sur tamis moléculaires 5 A les

normales paraffines contenues dans les coupes pétrolières n° 18 et n° 36
obtenues à partir de la distillation atmosphérique du pétrole brut de
Guellala.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

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

La demande croissante des normales paraffines employées dans l'industrie chimique comme intermédiaires a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs. En effet, l'adsorption sélective des normales paraffines sur tamis moléculaires 5 A a fait l'objet de nombreux travaux et ainsi plusieurs manières de récupérer ces hydrocarbures ont été mises au point.

Du point de vue analytique, la chromatographie en phase gazeuse utilise comme phase stationnaire des tamis moléculaires de type 5 A pour les analyses quantitatives et qualitatives de certaines coupes pétrolières, se basant toujours sur la sélectivité que présentent ces adsorbants.

I LES ADSORBANTS

Cessent des corps dont la structure est telle qu'elle offre une surface considérable au contact de l'adsorbat et qui présentent une attraction spécifique vis à vis des forces moléculaires mises en jeu (11).

Les principaux adsorbants sont les suivants :

- terres décolorantes naturelles.
- terres décolorantes activées.
- Magnésie activée
- Noir animal.
- Charbons actifs.
- Alumine et bauxite activées.
- Gelo de silice.
- Tamis moléculaires.

Dans notre étude nous nous intéresserons qu'aux tamis moléculaires.

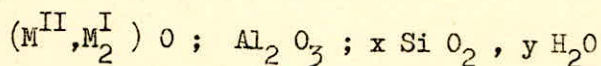
I.1 Les Tamis moléculaires :

I.1.1 Définition :

Les tamis moléculaires sont des zéolithes artificielles deshydratées c'est à dire des silico aluminates alcalins ou alcalino terreux à texture cristalline ayant une structure microporeuse uniforme (11)

I.1.2 Structure :

Les tamis moléculaires peuvent être représentés par la formule chimique générale :



M^I et M^{II} étant respectivement des cations divalents et monovalents (Ca, Sr, Ba, Mg, Na, K).

Les valeurs des coefficients x et y sont comprises entre 2 et 10 suivant la nature du produit.

Les tamis moléculaires disponibles, synthétiques comme naturels se différencient les uns des autres par le rapport Si/Al et par le type d'empilement des tétraédres formant le réseau cristallin. L'étude structurale des tamis moléculaires de type A et X a montré que ces zéolithes sont édifiées à partir d'un motif unité ((Sodalite)) contenant 24 ions (Si,Al) interconnectés avec 36 atomes d'oxygène. Pour le type 4 A et 5 A, ces unités sodalites sont arrangées dans un cube, où chaque unité sodalite est reliée à sa voisine par 5 ponts oxygène.

I.1.3. Préparation des tamis moléculaires :

I.1.3.1 Préparation des tamis moléculaires type A

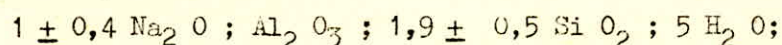
On effectue dans un premier temps le mélange en solution aqueuse des matières premières qui sont :

- La soude
- Le métasilicate de sodium.
- et l'aluminate de sodium.

en adoptant la composition molaire suivante :

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

Le mélange ainsi formé "mûrit" à température ambiante pendant plusieurs heures. Puis a lieu la cristallisation où la température est élevée progressivement jusque 100°C. Les cristaux sont alors récupérés par décantation et filtration. La composition chimique des tamis moléculaires type 4 A sera définie par la formule :



Le type 5 A est obtenu en réalisant l'échange des ions Na avec les ions Ca dans une solution de chlorure de calcium. Les tamis sont ensuite activés thermiquement à une température comprise entre 350 et 500 °C.

I.1.3.2 Préparation des tamis moléculaires type X :

Les matières premières et les conditions opératoires sont les mêmes que celles utilisées pour la fabrication des tamis de type A, seulement la composition molaire des constituants change à savoir :

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

Les tamis 13 X ont la composition chimique suivante :

$$1 \pm 0,2 \text{ Na}_2\text{O} ; \text{Al}_2\text{O}_3 ; 2,5 \pm 0,5 \text{ Si O}_2 ; 6,2 \text{ H}_2\text{O}.$$

Les tamis moléculaires se présentent sous forme de poudre cristalline ou de granulés obtenus en agglomérant la poudre avec un liant inerte.

L'argile, grâce à ses propriétés liantes particulières, est le matériau de choix. La teneur en argile de l'agglomérat ne doit pas dépasser 20 % afin de ne pas trop abaisser la capacité d'adsorption du produit. (12)

I.1.4 Propriétés des tamis moléculaires :

Les zéolithes synthétiques présentent deux principales propriétés à savoir :

- L'échange d'ions qu'elles réalisent avec des électrolytes en solution d'une manière réversible et
- L'adsorption préférentielle présentée vis à vis de certains liquides, gaz ou vapeurs.

Le caractère sélectif est dû bien sûr à la structure cristalline de la zéolithe. En effet, les pores de tamis ont une ouverture fixée (3,4,5 ou 13 Å dans les types les plus connus) et ne peuvent adsorber que des molécules ayant des dimensions critiques inférieures. C'est le cas précisément des normales paraffines dont le diamètre effectif maximal, n'excédant pas 4,9 Å, peuvent être insérées dans les pores des tamis de type 5.Å.

Les principales caractéristiques de certains tamis moléculaires sont résumées dans le tableau N° 1.

I.1.5. Applications des tamis moléculaires :

L'affinité pour l'eau, ainsi que le caractère sélectif d'adsorption présentés par les tamis moléculaires, leur ont permis trois importantes applications industrielles qui sont :

- La déshydratation
- La purification
- et la séparation.

I.1.5.1. La déshydratation : (12)(1)

Les premières applications de séchage des gaz utilisant les tamis moléculaires ont été la déshydratation du gaz naturel et de l'air. Aujourd'hui, la déshydratation par tamis moléculaires est presque exclusivement utilisée pour :

Désignation	3 A	4 A	5 A	10 X	13 X
Nature du cation	K	Na	Ca	Na	Ca
Diamètre effectif des pores	3	4.2	5	8	10
Molécules adsorbées	H ₂ O	H ₂ O CO ₂ SO ₂ H ₂ NH ₃ Alcools inférieurs	N-paraffines Alcools Oléfines linéaires	Aromatiques Iso-paraffines Naphtènes Iso-alcools	

TABLEAU N° 1

- La production cryogénique des gaz naturels liquéfiés
- Le traitement des gaz utilisés pour la récupération de l'éthane.
- Le séchage des gaz de craquage, préalable au fractionnement à basse température.

Les tamis moléculaires ont également trouvé d'importantes applications dans la déshydratation des produits liquides tels que les matières premières utilisées dans les unités d'alkylation ou d'isomérisation, les condensats de gaz naturels, le kérosène, les solvants et les aromatiques.

I.1.5.2. La purification : (11)

Les tamis moléculaires sont couramment utilisés pour purifier les courants gazeux contenant du CO_2 , H_2S .

On peut citer les exemples suivants de purification de gaz

- Extraction du CO_2 de l'air, de l'azote, de l'éthylène destiné à la polymérisation.
- Désulfuration du gaz naturel.
- Elimination de NH_3 de gaz de recuit.

En phase liquide la purification peut s'effectuer dans les cas suivants :

- désulfuration du propane liquide par tamis moléculaires (13X)
- Elimination d'impuretés n-paraffiniques dans les hydrocarbures aromatiques.

I.1.5.3. La séparation

a - Séparation des gaz

La séparation porte sur les mélanges où les composants considérés sont en proportions appréciables. Si les molécules de ces composants ont des dimensions critiques différentes permettant ou non, suivant les dimensions des pores, leur adsorption, la séparation resultera du choix des tamis moléculaires. Dans le cas où les composants sont de dimensions voisines, la séparation dépendra de la possibilité d'une adsorption préférentielle.

b - Séparation des Hydrocarbures :

La séparation des hydrocarbures peut s'effectuer soit en phase vapeur, soit en phase liquide. Une application importante dans ce domaine est la séparation d'hydrocarbures normaux adsorbables par tamis moléculaires 5 A. d'hydrocarbures à chaînes ramifiées non adsorbables.

Cette technique présente un grand intérêt dans la fabrication de détergents du fait de l'importance des hydrocarbures normaux pouvant être détruits par les micro organismes de l'eau. Il en est de même de l'emploi d'iso hydrocarbures pour l'améliorations de l'indice d'octane des carburants.

Donc de nombreuses industries sont concernées par les techniques nouvelles des tamis moléculaires :

Ce sont en particulier :

- Les industries des hydrocarbures et l'industrie pétrolière.
- L'industrie du caoutchouc (comme fixateurs des accélérateurs)
- Les industries des détergents, cosmétiques et parfums.
- L'industrie des insecticides.
- L'industrie des encres et peintures. (13)

II. ADSORPTION DES NORMALES PARAFFINES SUR TAMIS MOLECULAIRES 5 A

II.1 Séparation des paraffines

Souvent avant de faire passer une charge ou une fraction pétrolière sur tamis moléculaires, il est nécessaire de lui faire subir certains traitements ayant pour fin de séparer les aromatiques et les défines et ainsi ne récupérer que les paraffines. Le diagramme N° 1 schématise les différentes opérations appliquées à un échantillon donné.

Une autre méthode visant le même but à été mise au point par J.V BRUNNOCK (14) Elle consiste à mélanger l'échantillon avec du chlorure de méthylène chaud dans la proportion de 1 : 10.

La solution obtenue est ensuite portée à - 32°C à l'aide d'un bain cyogénique pendant 30 mn. Ainsi les paraffines cristallisent et sont récupérées par filtrations et lavées avec du chlorure de méthylène porté à - 32°C. Enfin, elles sont dissoutes avec du tétra chlorure de carbone chaud et isolées de ce dernier solvant sous vide à 100°C.

II.2 Separation des normales paraffines sur tamis moleculaires 5 A

Les tamis moléculaires étant très avides d'eau, il est nécessaire de les activer avant chaque operation d'adsorption. Cette activation est réalisée généralement sous vide (0,5 - 1 mmHg) et à haute temperature 300 - 350°C pendant 4 heures.

L'adsorption des normales paraffines sur tamis moleculaires peut être effectuée suivant deux méthodes:

- La première consiste à refluer la fraction pétrolière en presence d'un solvant durant plusieurs heures (4 - 17h) en adoptant les proportions suivantes :

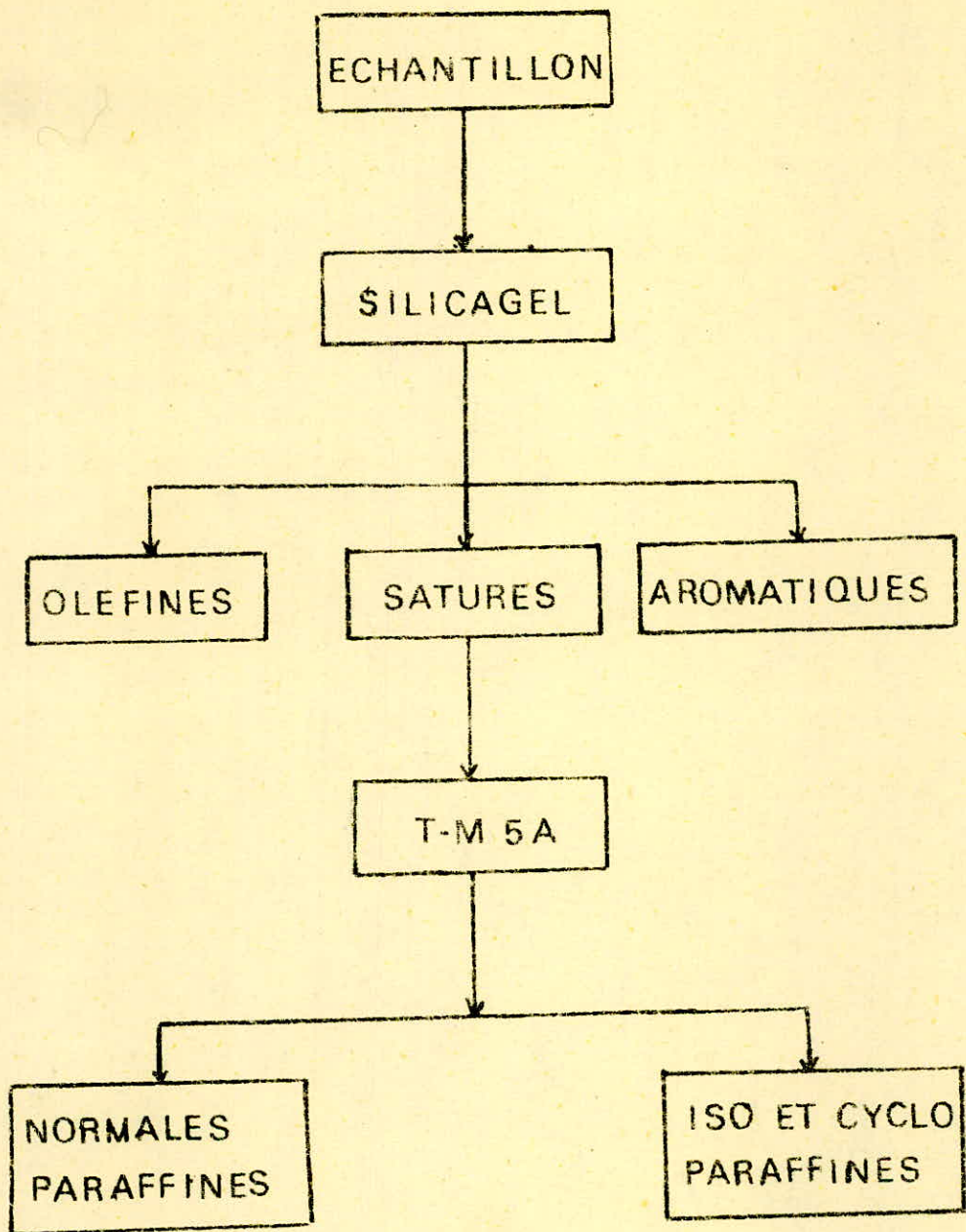


DIAGRAMME N° 1

Fig. 1

Rapport échantillon tamis moléculaire : 1 : 10.

2g d'échantillon avec 100 ml de solvant.

Tandis que dans la deuxième procédure, la coupe étudiée est mélangée seule avec les tamis moléculaires et ainsi portée à haute température (200°C) jusqu'à obtention de l'équilibre d'adsorption.

A la suite de ces deux traitements les tamis sont lavés avec un solvant (iso-octane, benzène) puis filtrés sous vide et ceci dans le but d'éliminer les molécules non adsorbées de leur surface externe.

Le solvant est ensuite évaporé ne laissant qu'un résidu contenant les hydrocarbures cycliques et ramifiés.

De cette façon, le poids des normales paraffines adsorbées est déduit par simple différence entre le poids de la charge et celui du résidu.

Dans le tableau N° 2 nous avons résumé les conditions opératoires adoptées par certains chercheurs.

Pour O'CONNOR, BUROW et NORRIS (15) la vitesse d'adsorption dépend du poids moléculaire. Si le poids moléculaire augmente, la vitesse d'adsorption diminue.

Quand 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.

Quand 10g d'adsorbant sont disponibles pour chaque g de soluté, 98 % de C₃₂ sont adsorbés en 4 heures mais quand on utilise une proportion de 30 : 1, le soluté est complètement adsorbé en 1,5 heure.

O'CONNOR et NORRIS (16) ont pu déterminer la teneur en normales paraffines dans les distillats pétroliers allant de 100g à 600°F en faisant passer, à travers une colonne remplie de tamis moléculaires, l'échantillon suivi de l'éluant (iso-pentane) afin de déplacer les hydrocarbures non adsorbés. L'excès de l'éluant a été éliminé par évaporation sous vide à température ambiante et l'estimation des normales paraffines a été effectuée par pesée de la colonne avant et après adsorption.

CHEEN et LUCK (17) ont constaté que le temps nécessaire à l'adsorption des normales paraffines contenues dans une coupe gasoil lourd pouvait être réduit en augmentant la température à 200°C. La séparation des normales paraffines nC₂₂ et nC₃₆ a été accomplie en deux heures.

SISTA et SRIVASTAVA (18) ont jugé nécessaire d'effectuer l'adsorption des normales paraffines en deux étapes.

Auteurs	ACTIVATION			ADSORPTION			
	T: (°C)	P (mm Hg)	Temps (h)	Echantillon	Solvant	Temps (h)	T: d'adsorption (°C)
O'CONNOR NORRIS	450	5	6	Coupe 100-650°F	Isopentane	2	-
O'CONNOR NORRIS BURROW	250	1-5	6	Paraffines C ₂₀ - C ₃₂	Isooctane	4	-
CHEN LUCKI	-	-	-	Coupe gasoil P.F. > 900°F	750octane	17	-
					-	2	200
BRUNNOCK	-	-	-	Coupe P.F. > 371°C	Benzene	48	-
HANNA MAHMOUD	-	-	-	Coupe 300-500°C	Benzene	48	-
SISTA SRIVASTAVA	300	0,5-1	-	Coupe naphta 200-470°C	-	2	Ambiante puis à 150-200

TABLEAU N° 2

A temperature ambiante, plusieurs normales paraffines issues de fractions à bas point d'ébullition, restent en phase vapeur sous pression réduite et sont ainsi adsorbées sur tamis moléculaires.

Pour accélérer l'adsorption des normales paraffines plus lourdes, il a fallu augmenter la température jusqu'à 200°C.

NELSON, GRIMES et HEINRICH (19) ont de leur côté examiné l'aspect quantitatif de l'adsorption de plusieurs hydrocarbures normaux à différentes températures. L'adsorption du n.pentane a été déterminée à 0,25 et 100°C, donc les normales paraffines plus lourdes sont logiquement retenues à des températures supérieures à 100°C (100 T 200°C).

Des résultats expérimentaux concernant l'adsorption de différentes normales paraffines en phase liquide sur tamis moléculaires 5 A ont été exposés par DE SANTSIS, SANTIS et TOLA (20). Ils ont étudié l'influence du nombre d'atomes de carbone, de la température et des solvants sur la capacité et la sélectivité de ces adsorbants.

Les concentrations du soluté en phase liquide ont été mesurées au moyen de l'indice de réfraction et la quantité fixée sur les tamis a été déterminée par bilan de matière :

$$L_0 X_0 = L X + S Y.$$

où L et L₀ : sont respectivement les quantités de solution avant et après adsorption.

X₀ et X : sont respectivement les fractions en poids de la normale paraffine au début et à l'équilibre.

S : quantité de tamis moléculaire sec.

Y : fraction en poids de la normale paraffine présente sur les tamis moléculaires à l'équilibre.

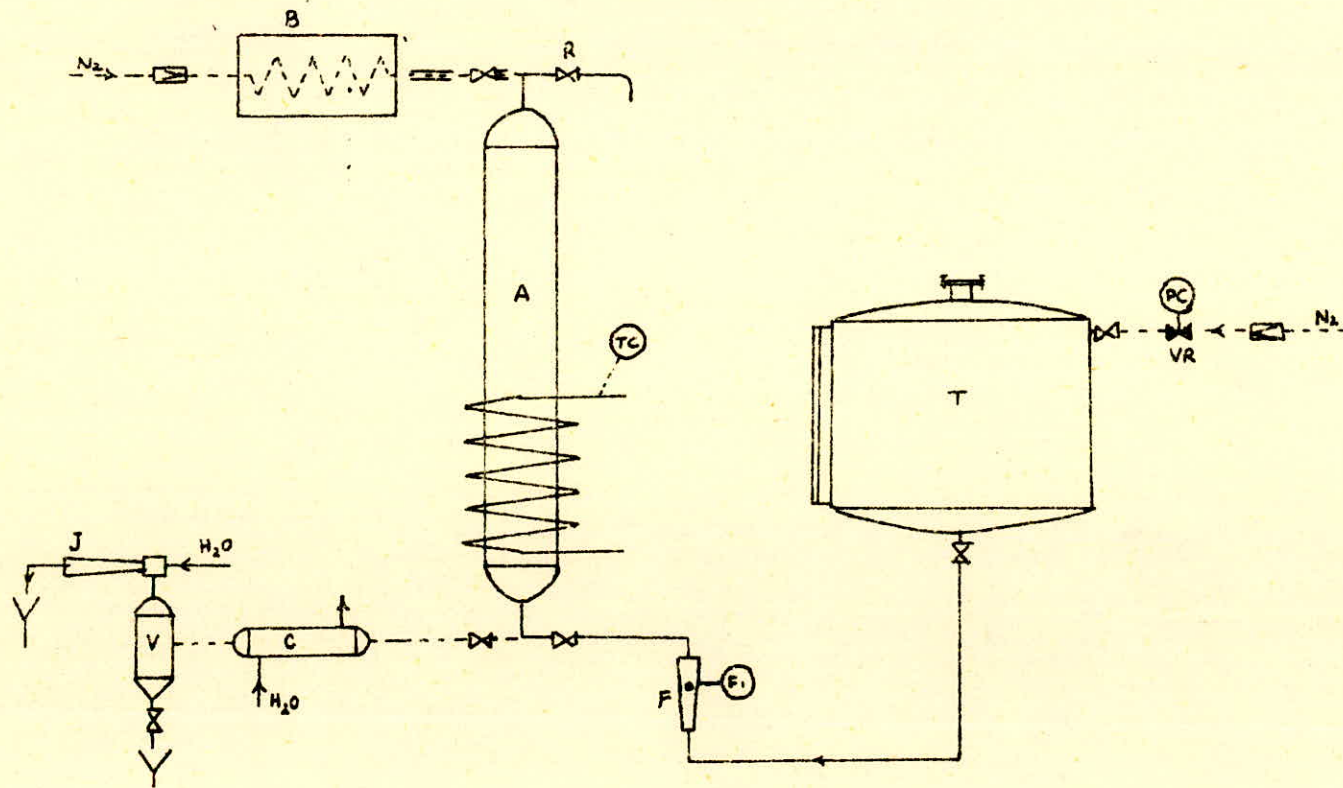
Et enfin, DE SANTSIS, MANCA et TOLA (21) ont étudié l'adsorption dynamique du C₆, C₇, C₉ et C₁₂ en solution avec le benzène sur tamis moléculaires 5 A 1/16".

Les concentrations utilisées varient entre 1 - 5% en poids pour un débit de 5 - 35 cm³/min à température ambiante, comme agent de désorption ils utilisent de l'azote pur. D'après les résultats obtenus, ils ont pu conclure que le plus important mécanisme de transfert a été enregistré pour le C₉. En ce qui concerne le C₁₂ la résistance de la zéolithe devient trop importante. Le schéma de l'installation utilisée est donnée en page (14).

III DESCRIPTION DES NORMALES PARAFFINES.

L'opération qui consiste à extraire les substances fixées sur un adsorbant est appelée désorption.

Schéma de l'appareillage utilisé par
DE SANTIS, MANCA, et TOLA



- A : colonne d'adsorption
- B : four
- C : condenseur
- F : débitmètre
- J : ejecteur
- R : valve
- T : réservoir d'alimentation
- V : récipient de collect
- VR : valve régulatrice de pression

Fig.2

La désorption des normales paraffines peut être effectuée suivant plusieurs méthodes.

III. 1 Désorption en phase liquide :

Elle se fait par extraction avec un composé choisi en fonction de son diamètre et de ses caractéristiques physiques permettant de la séparer aisément du composé à récupérer. Ce composé est généralement un hydrocarbure, qui au contact des tamis moléculaires entre dans ses cavités et forme une phase contenue avec la surface externe. Ceci permet aux normales paraffines de diffuser de façon continue dans la solution externe jusqu'à ce que leur concentration d'équilibre soit obtenue.

L'évolution de l'extraction peut être contrôlée périodiquement en évaluant le pourcentage d'hydrocarbures désorbés.

Dans ce cadre citons les travaux de O'CONNOR, NORRIS et BURROW (15) qui ont utilisé cette méthode et, comme agent de désorption le n-pentane. Ce dernier a été séparé par filtration puis distillation.

Il faut tout de même noter que dans ce cas, la vitesse de désorption est très lente. Pour récupérer 95 % des normales paraffines adsorbées il a fallu 17 jours.

Puisque l'adsorption sur tamis moléculaires est un processus physique où les normales paraffines sont piégées dans les cavités de l'adsorbant, la destruction du réseau les libérera facilement et permettra leur récupération.

La grande proportion de silice contenue dans les tamis moléculaires avec l'action connue de l'H.F sur cet oxyde, a été trouvée suffisante pour détruire le réseau cristallin. Cette méthode utilisant l'H.F comporte plusieurs étapes.

- Filtration et lavage des tamis moléculaires avec une solution de benzène chaud.
- Extraction des tamis moléculaires avec du benzène dans un soxhlet pendant 48 heures afin d'évacuer les produits non adsorbés de la surface externe, puis séchage.
- Traitement des tamis moléculaires avec de l'H.F (20 g de tamis moléculaires pour 40 ml de solution d'H.F 50 %).
- Récupération des normales paraffines sous forme de couche surnageant la solution.
- Traitement des normales paraffines avec du CCl_4 bouillant
- Filtration des normales paraffines.

HANNA et MAHMOUD (22) ont adopté cette procédure pour la détermination de la teneur en normales paraffines dans les fractions pétrolières distillant entre 300 et 500 °C.

KERBOUB et DIBOUN (23) ont de leur part suivi le plan de travail qui suit :

- Mélange de 10,5 g de tamis moléculaires, 70 cc HF à 24 % et 25 cc de C_6H_6 .
- Chauffage avec agitation durant 20 mn.
- Ajout de 100 cc de C_6H_6 pour 40 g de tamis puis chauffage pendant 30 mn.
- Décantation à chaud (apparition de deux phases).
- Passage de la phase organique à travers une colonne de carbonate de Na afin d'éliminer de la solution.
- Passage de la solution obtenue sur silicagel activé.

III.2 Désorption en phase vapeur.

Il y a principalement 5 méthodes utilisant la phase vapeur pour la désorption des normales paraffines sur tamis moléculaires.

- Désorption par élévation de température
- Désorption par diminution de pression.
- Désorption par un composé non adsorbable.
- Désorption par déplacement utilisant un composé plus adsorbable que le composé à désorber.
- Désorption par déplacement utilisant un composé beaucoup moins adsorbable que le composé à désorber.

III.2.1. Désorption par élévation de température.

L'élévation de température du lit d'adsorption favorise la désorption des normales paraffines.

En pratique, cette élévation de température est limitée par plusieurs facteurs, plus particulièrement lorsque la charge à traiter est une coupe kérosène ou gasoil.

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

Ainsi l'intervalle de température admissible devient souvent étroit, donc cette méthode de désorption reste utilisable.

III.2.2 Désorption par diminution de pression

La désorption des normales paraffines des tamis moléculaires peut aussi être accomplie en réduisant la pression dans le récipient.

En diminuant la pression de vapeur des normales paraffines adsorbées dans l'atmosphère entourant le lit de tamis, la capacité d'adsorption de l'adsorbant est réduite pour maintenir un équilibre entre les hydrocarbures normaux ^{la capacité} présents dans ces deux phases.

Cependant les variations de pression ont peu d'effets sur la capacité d'adsorption des tamis vis à vis des molécules lourdes.

III.2.3 Désorption avec un composé non adsorbable.

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

Toutefois cette méthode présente deux inconvénients :

- Applicable uniquement pour les normales paraffines à faible poids moléculaire.

- Récupération des normales paraffines à partir du gaz se révèle difficile.

III.2.4. Désorption par déplacement utilisant un composé plus adsorbable que le composé à desorber.

D'excellents résultats ont été obtenus avec cette technique. Cependant, cette méthode de désorption est généralement délaissée à cause de son effet sur l'efficacité de l'étape ultérieure d'adsorption.

III.2.5. Désorption par déplacement utilisant un composé moins adsorbable que le composé à desorber.

C'est de loin, la méthode la plus utilisée industriellement. Au cours de cette désorption il se produit deux phénomènes.

- Transfert des normales paraffines du tamis vers l'extérieur par diffusion.

- Déplacement des normales paraffines par l'agent de désorption vu que ce dernier est en excès dans l'atmosphère au dessus du lit.

IV LES PROCÉDES INDUSTRIELS

Actuellement plusieurs procédés industriels sont disponibles ils diffèrent principalement dans le choix de la phase (vapeur ou liquide) et dans la méthode de désorption (par variation de pression ou par déplacement).

Ils utilisent comme charge des coupes kérosène et gasoil et opèrent généralement suivent 3 étapes. (25)

- Adsorption des normales paraffine sur T.M.
- déplacement des H.C. non adsorbés
- désorption des normales paraffines.

Les paraffines normales obtenues sont utilisées comme matières premières dans la fabrication de détergents biodégradables, de plastifiants, d'alcools et de protreïnes synthétiques.

Les isoparaffines sont récupérées de leur côté afin d'améliorer l'indice d'octane des essences.

Tous les procédés commerciaux visant à récupérer les H.C normaux reposent sur 6 variables qui sont : (25)

- Phase
- Procédés de désulfuration
- Degré adsorption - désorption
- V. V. H
- Temperature
- Agent de déplacement des H.C adsorbés.

IV.1 La phase

Les procédés d'adsorption sur T.M peuvent travailler soit en phase liquide, soit en phase vapeur.

L'opération en phase liquide présente l'avantage de ne pas consommer beaucoup d'énergie et donc demande des matériaux de constructions assez communs pour les installations.

Son inconvénient est qu'elle ne permet pas un mouvement adéquat des composés à travers les lits de T.M et nécessite en plus une opération de lavage afin d'évacuer les composés non adsorbés qui restent entre les grains de l'adsorbant.

IV.2 Les procédés de désulfuration :

Les coupes Kérosène et gasoil provenant du pétrole brut contiennent des traces de composés soufrés. Ces derniers sont fortement adsorbés et ne peuvent être pratiquement désorbés par aucun moyen. Pour pallier à ce problème, les procédés industriels ont le choix entre deux solutions :

- Installation d'une unité de désulfuration
- Déplacement des 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. Afin de ne pas endommager la structure des T.M par élévation de température, ils utilisent des gaz de combustion pauvres en oxygène.

IV.3 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 affecté la V.V.H.

IV.4 La 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 V.V.H résulte dans l'optimisation des lits dans le rapport longueur sur diamètre de

$$\frac{1}{1} \quad \text{à} \quad \frac{2}{1}$$

IV.5. La température

Les hautes températures ont l'avantage d'augmenter la vitesse de transfert de matière mais d'un autre côté elles 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 Kérosène et s'étend jusqu'à 750°F pour les coupes gasoil.

IV.6 L'agent de désorption

Des expériences ont montré que la capacité d'adsorption d'un lit augmente avec l'efficacité de désorption.

Un débit optimum de ~~purge~~ a été calculé, permettant une désorption satisfaisante.

Plusieurs composés montrent différentes efficacités dans la désorption des normales paraffines.

Les gaz non adsorbables comme l'azote désorbent sous pression partielle réduite tandis que certains composés polaires, qui sont plus fortement adsorbés que les H.C normaux peuvent pénétrer dans les pores des T.M et désorber par déplacement.

La plupart des procédés utilisent des agents de désorption qui sont légèrement moins adsorbables que les n. p produites.

Les procédés commerciaux peuvent être divisés en 3 groupes

- ceux utilisant la phase liquide
- ceux utilisant la phase vapeur avec un agent de purge moins adsorbable que les n.p à désorber

- ceux utilisant la phase vapeur avec un agent de purge plus adsorbable que les n. p à désorber.

Le tableau suivant regroupe quelques caractéristiques de certains procédés.

Procédé	nombre de carbone dans le produit	Phase	Agent de purge
Molex	12 - 15	Liquide	—
Enson	11 - 15	Vapeur	NH ₃
SHELL	—	"	C ₅ - C ₈
T.S.F	10 - 15	"	"
B.P	11 - 17	"	"
ISO SIV	9 - 18	"	C ₆

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 T.M 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'adsorbant.

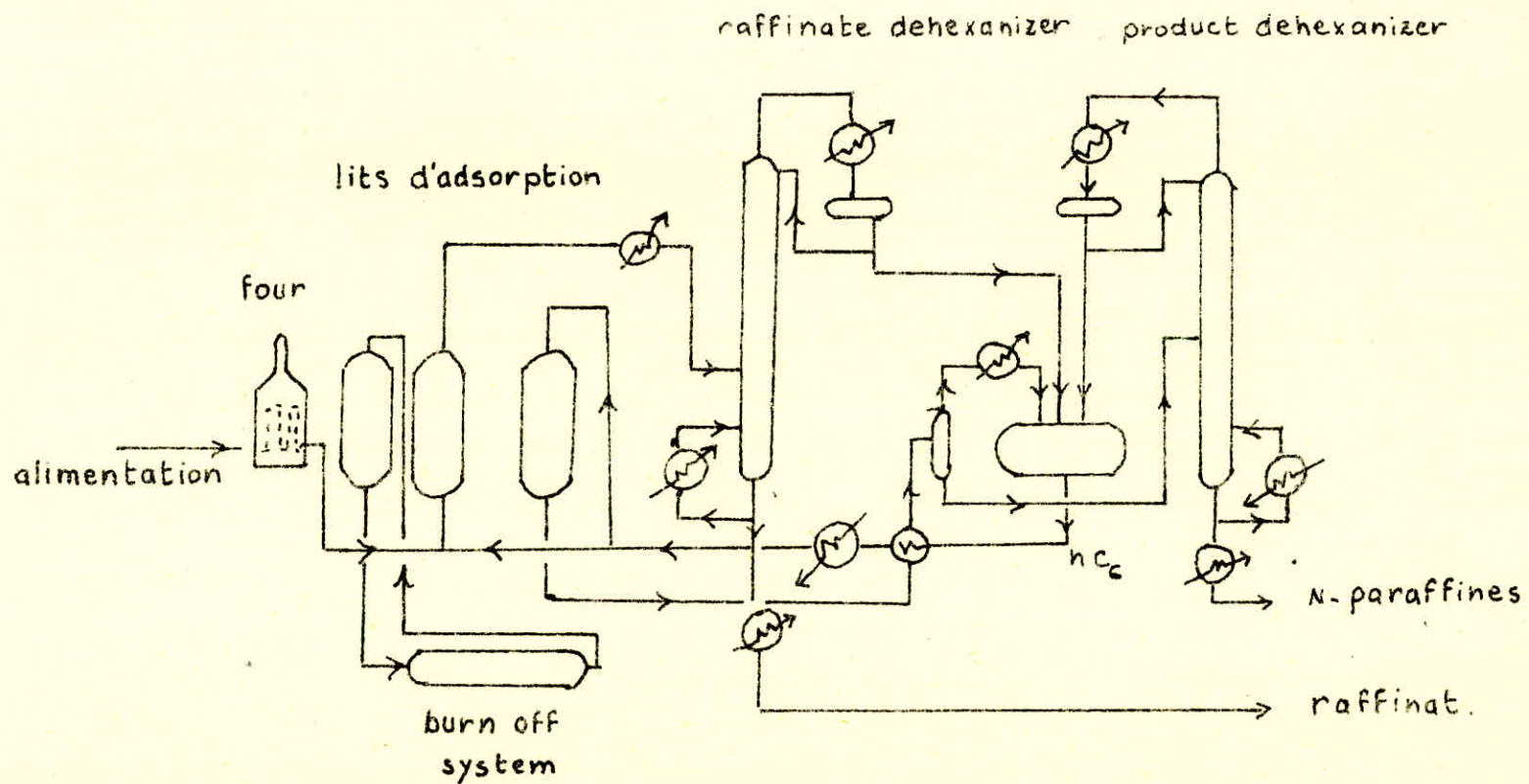
Dans ce qui suit nous présentons quelques données sur le procédé ISO-SIV. (27) La charge est chauffée à 700°F sous 40 pSia. Pour empêcher la condensation capillaire ils ajoutent suffisamment de nC₆. Le mélange en phase vapeur passe dans un adsorbant où les normales paraffines à haut poids moléculaires sont sélectivement adsorbées.

Quand les tamis approchent la saturation, la charge alimente un autre adsorbant et le lit est lavé avec du nC₆ pour éliminer les H.C non adsorbés.

Le débit du nC₆ est ensuite augmenté pour entraîner la plus grande partie des normales paraffines adsorbées.

Le mélange qui en résulte est séparé dans un "dehexaniser" et l'agent de désorption est recyclé.

Le dépôt de coke, provenant de la calcination des n.p extra longues restées adsorbées sur lit, est éliminé par oxydation. Cette opération est réalisée en injectant un mélange d'air et d'azote. De cette façon la capacité d'adsorption des tamis utilisés ne subit aucune variation. Enfin pour terminer citons l'invention de ROJEY (28) qui concerne la séparation par adsorption sur T.M 5 A d'hydrocarbures normaux contenus dans un mélange d'hydrocarbures saturés.



Procédé ISOSIV

Fig. 3

Selon le principe de l'invention, le mélange d'H.C comprend au moins 2 H.C normaux de poids moléculaires différents et au moins un H.C ramifié. Il est mis en contact avec des T.M, de préférence en phase gazeuse, de manière à adsorber essentiellement la fraction la plus lourde des H.C normaux et à laisser sortir un effluent comprenant la fraction légère et les H.C ramifiés. Par distillation on sépare de l'effluent ainsi obtenu une fraction légère qui déplacera les H.C normaux adsorbés. On recueille ainsi en mélange les normales paraffines à séparer de la charge.

V ASPECTS ANALYTIQUES DE LA SEPARATION DES NORMALES PARAFFINES EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE :

L'utilisation des tamis moléculaires en chromatographie en phase gazeuse offre un moyen puissant pour la détermination de la teneur en normales paraffines dans les mélanges d'hydrocarbures. Plusieurs chercheurs ont appliqué cette technique afin de séparer et d'évaluer les normales paraffines continues contenues dans les coupes pétrolières.

En effet, BARRALL et BAUMANN (29) ont étudié moyennant la chromatographie en phase gazeuse la séparation des normales paraffines allant de C₇ à C₂₀.

Pour cela, ils ont utilisé deux colonnes en séries dotées de détecteurs thermiques et placées chacune dans une étuve. Nous présentons ci dessous les conditions opératoires adoptées.

Colonne à silicane	
longueur	10 feet
S. E 30 sur 60 - 80 mesh chrons. W.	
Rapport liquide. solide :	15 % en poids
T° = de colonne	273°C.

Colonne de tamis moléculaires 5 A	
longueur	15 feet (tube en Al)
Diamètre	1/4 inch.
T° = de colonne	185 - 290°C.

Le gaz vecteur utilisé a été : H₂ (60 cm³/mn) a 25°C.

Les chromatogrammes obtenus sont exploités pour déterminer la teneur en n.p qui est calculée de la manière suivante :

$$\% \text{ n. Hydrocarbure} = 100 - \frac{\text{Air du diagramme 2}}{\text{Air du diagramme 1}} \times F \times 100$$

où le Diagramme 2 = chromatogramme correspondant à la colonne de silicone

Diagramme 1 = " " " " de T.M. 5 A

$$F = \frac{\text{Air du pic du décylbenzène sur silicone}}{\text{Air du pic " " sur T.M 5 A}}$$

Pour les échantillons contenant moins de 35 % de n. p ils ont programmé la température de la colonne de silicone de 180 à 270°C à raison de 2°C/mn afin d'obtenir une séparation plus adéquate.

BRENNER et COATES (30) ont identifié les normales paraffines allant de C₃ à C₁₁ dans une coupe de Kérosène.

En premier lieu, il a fallu séparer les saturés par chromatographie liquide solide. Pour cela ils ont utilisé une colonne répondant aux propriétés citées ci dessous.

longueur : 2 m

30 - 60 mesh "sil. 0 . cel"

26 % de silicone grease E 301

T° = 164°C.

Une deuxième colonne ayant les caractéristiques ci après

- longueur 11 cm

- 1,6 % en poids de qualonne

- 30 - 60 mesh T.M 5 A.

- T° = 150°C

a été connectée à la première pour recevoir la fraction des saturés.

A partir des 2 chromatogrammes obtenus, ils ont pu évaluer le pourcentage en poids des n.p contenues dans cette coupe par intégration.

MORTIMER et LUKE (31) ont de leur côté développé une technique pour l'analyse des échantillons complexes.

L'échantillon est élué à travers une colonne pour obtenir son chromatogramme puis il est de nouveau élué à travers la même colonne placée en serie avec une précolonne remplie de T.M 5 A. Les tanis adsorbent est les n.p en phase vapeur et ainsi le second chromatogramme ne représente que les Hydrocarbures non linéaires.

Puisque les conditions opératoires sont identiques pour l'injection des deux échantillons, les 2 chromatogrammes sont superposés pour déterminer la différence des aires qui représente justement la teneur en n.p de la coupe considérée. Cette technique donne des résultats satisfaisants pour l'évaluation des H.C normaux jusqu'à C₂₄ et est applicable pour les distillats allant de 170 à 500°F. Elle présente aussi l'avantage de nécessiter que 2 à 4 h alors que celle proposée par BRUNNOCK en demande 4 jours environ.

Dans un premier temps ils procèdent à l'extraction des n.p contenues dans un échantillon au moyen d'un microadsorbent rempli de - Celite 60-80 mesh sur une hauteur de 2 cm et de T M 5 A 40-60 mesh sur " " de 7 cm (400 ng)

chauffé à 300° et soumis à un débit d'azote de 10 ml/min. la récupération des n.p est réalisée par attaque du tamis moléculaire à l'aide d'une solution d'H.F 40 % suivie d'une extraction à l'iso octane. L'exés d'acide est Neutralisé avec de l'hydroxyde de potassium.

Dans un deuxième temps ils analysent par chromatographie les hydrocarbures normaux récupérés en adoptant les conditions opérations qui suivent :

Conditions	Valeurs
Colonne	3 ft x 1 D.I en acier inoxydable
phase stationnaire	2,5 % silicone gum sur 60 - 100 mesh celite
gaz vecteur	He
pression d'entrée d'He	110 psig
débit du gaz vecteur	140 ml/min
débit d'H ₂	50 ml/min
débit d'air	500 ml/min
échantillon	1 µl de solution d'iso-octane

PARTIE THEORIQUE

L' A D S O R P T I O N

Définitions

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

L'énergie d'adsorption détermine la force avec laquelle une molécule donnée est adsorbée relativement à d'autres molécules contenues dans le système, en définissant ainsi l'efficacité de la séparation qui peut être réalisée dans ces conditions.

La surface de contact est appelée l'adsorbant et les substances concentrées à la surface constituent l'adsorbat (1)

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

- L'adsorption physique ou adsorption de vander - Waels.
- L'adsorption chimique ou chimisorption ou adsorption activée.

L'adsorption physique est un phénomène réversible. Elle met en jeu des liaisons de faible énergie entre adsorbant et adsorbat (10 kcal/mole).

L'adsorption chimique résulte d'une intersection chimique entre les molécules d'adsorbant et les molécules de soluté.

Elle se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

I ADSORPTION PHYSIQUE DES GAZ ET LIQUIDES PAR LES SOLIDES

I.1 Equilibre d'adsorption sur un solide

L'adsorption d'un fluide par un solide se manifeste par l'existence à l'interface solide fluide d'une couche où la répartition des molécules est différente de celle régnant au sein du fluide (2)

I.1.1 Equilibre d'adsorption d'un corps pur gazeux

Puisque $v = n + 2 - \varphi$ $v =$ variance

où $v =$ variance

$n =$ nombre de constituants dans la phase fluide

$\varphi =$ nombre de phases superficielles.

Si on considère un corps pur, la variance est de 2 ($v = 2$);

Autrement dit, à une température et une pression fixées une masse donnée d'adsorbant retient une quantité bien déterminée de gaz lorsque l'équilibre est atteint.

Si q désigne la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant, nous aurons

$$q = f(P, T) \quad q = g \text{ ou en mole ou en cm}^3 \text{ T.P.N/g d'adsorbant}$$

Selon BRUNAUER, DEMING et TELLER, les isothermes d'adsorption peuvent être classés en 5 types (voir page).

Diverses équations ont été proposées pour définir la relation existant entre le développement de l'adsorption et la pression du gaz à adsorber.

I.1.1.1. Equation de FREUNDLICH

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

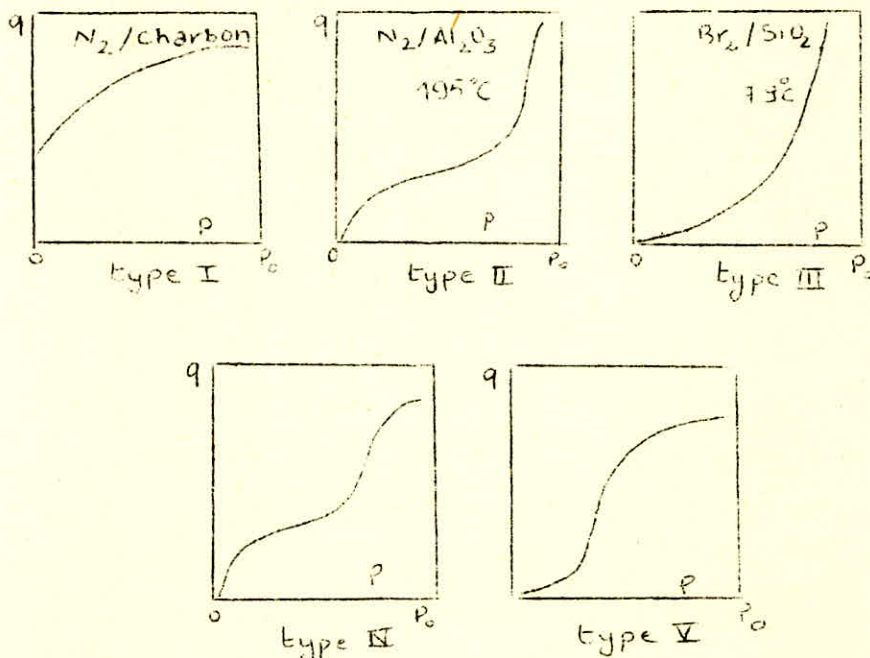
- où x : nombre de grammes de substance adsorbée
 m : nombre de grammes de substance adsorbante
 p : pression du gaz ou de la vapeur.
 k et n : constantes caractéristiques du gaz et de l'adsorbant ($n > 1$).

I.1.1.2 Equation de LANGMUIR

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

- où V : quantité de gaz adsorbé
 V_m : quantité de gaz nécessaire pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire
 a, b : constantes.

Dans ce cas la saturation est attribuée à la formation sur l'adsorbant d'un film monomoléculaire.



Les différents types d'isothermes d'adsorption.

I.1.1.3 Equation de BRUNAUER, EMMET, et TELLER

$$\frac{P}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

- où
- V : volume total d'adsorbant
 - V_m : volume de gaz nécessaire pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire.
 - C : constante caractéristique du gaz
 - P : pression d'équilibre d'adsorption
 - p₀ : pression saturante de l'adsorbat.

I.1.2 Equilibre d'adsorption d'un mélange gazeux binaire

Lorsque l'un des constituants est inerte pour l'adsorption ce qui a été proposé dans le cas du corps pur, s'applique à l'autre constituant, à condition d'utiliser sa pression partielle.

Dans le cas où les deux composés s'adsorbent la variance est de trois et l'adsorption est fonction de trois variables : T, P, Y

Y : fraction molaire d'un constituant dans la phase vapeur.

I.1.3 Equilibre d'adsorption des malanges liquides binaires

Dans ce cas la variance est de trois (v = 3) on définit une adsorption relative δ de la manière suivante.

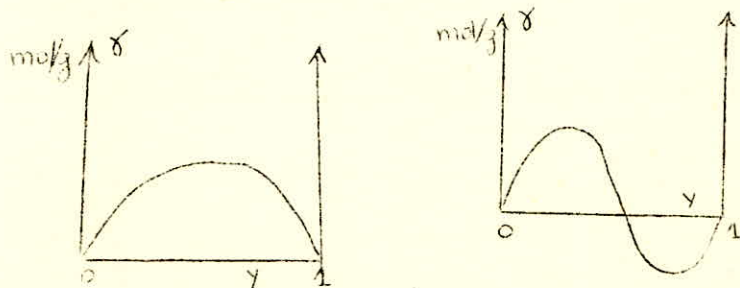
Si No : nombre de moles d'un mélange binaire placé au contact d'une masse unité d'adsorbant.

Y : fraction molaire du constituant 1 après adsorption et équilibre.

d'où $\delta = No (y_0 - Y)$

Une isotherme d'adsorption sera la courbe représentative des variations de δ avec la composition du liquide à l'équilibre.

Cette isotherme peut être tout entière du même côté de l'axe des y. (forme U) ou traverser cet axe (forme S).



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

I.2 Chaleur d'adsorption

Quel que soit le type d'adsorption le processus est toujours exothermique ($\Delta H < 0$). Ce fait est en accord avec les prévisions thermodynamiques. En effet le nombre de degrés de liberté des molécules à l'adsorption diminue donc l'ordre augmente et l'entropie diminue.

D'autre part puisque, l'adsorption est spontanée, il se produit une diminution de l'énergie libre ($\Delta G < 0$).

Par conséquent, d'après la relation

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

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

I.3 Vitesse d'adsorption

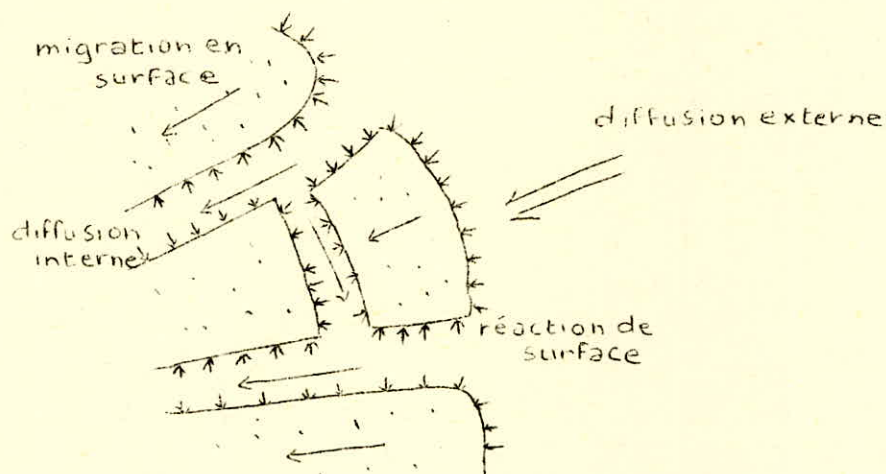
Alors que l'adsorption physiques des gaz ou des vapeurs, sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup plus lente.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on accroît la vitesse. (3)

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

I.3.1 Interprétation diffusionnelle du processus d'adsorption

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données (4)



Ces étapes sont les suivantes :

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

En régime, le grain d'adsorbant est entouré d'une couche laminaire immobile plus au moins épaisse de molécules (solubé, solvant) que le solubé doit franchir pour accéder à la surface externe S du grain de l'adsorbant. Ce film laminaire ou "film limite" oppose donc une résistance au passage des molécules de solubé et provoqué une diminution de concentration, qui est la force motrice de diffusion. (5).

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

3. Réaction de surface : Elle correspond à la fixation des molécules du soluté sur toute la surface du solide.

4 - Migration en surface : Elle traduit une diffusion des molécules adsorbées à la surface du solide.

Les étapes 2 et 4 se développent en parallèle. Leur différence essentielle provient du fait qu'elles s'effectuent à l'intérieur de phases différentes. Par ailleurs les trois dernières étapes ont lieu à l'intérieur de la particule.

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

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

I.3.2 Méthodes de calcul du coefficient effectif de diffusion :

Nous présentons trois méthodes de calcul du coefficient effectif de diffusion.

I.3.2.1 Méthodes proposés par D.P TIMOFEEV (6)

. TIMOFEEV propose deux équations pour le calcul du coefficient interne de diffusion. La première s'applique pour les adsorbants sous forme de sphères tandis que la deuxième pour les adsorbants sous forme de cylindres.

* Pour la sphère :

$$D_e = 0,308 \times \frac{R^2}{\pi^2 \tau_{0,5}}$$

Où R : rayon du grain

$\tau_{0,5}$: La moitié du temps nécessaire à la saturation de l'adsorption.

* Pour le cylindre

$$De = K \cdot \frac{R^2}{\pi^2 \cdot 0,5}$$

où K est une constante dépendant des dimensions du cylindre.

L/R	1	2	4	∞
K	0,186	0,318	0,450	0,599

I.3.2.2 Méthode proposée par A. KORTA (7)

Il a établi la relation suivante :

$$De = K_{\gamma} \frac{R^2}{\pi^2 \tau}$$

où K_{γ} est un coefficient dépendant de la forme des grains et du taux de leur remplissage.

Le tableau suivant groupe les différentes valeurs de K_{γ} correspondant à chaque taux de remplissage.

γ	K		
	Sphère	cylindre L/R = 2	cylindre L/R = 4
0,1	0,00909	0,0091	0,0128
0,2	0,0386	0,03913	0,0569
0,3	0,0928	0,0955	0,1365
0,4	0,1775	0,1854	0,2615
0,5	0,3015	0,3195	0,4450
0,6	0,4788	0,5161	0,7098
0,7	0,7340	0,8050	1,0920
0,8	1,1205	1,2533	1,6718
0,9	1,8060	2,0660	2,7040
0,99	4,1074	4,8167	6,2176

I.3.2.3. Méthode utilisant la deuxième loi de Fick (8)

La deuxième loi de Fick avec le coefficient de diffusion D constant est :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Les conditions initiales et les conditions aux limites sont :

$$\begin{array}{lll} t = 0 & C = 0 & r = a \\ t = 0 & C = C_0 & r = a & Q_t \\ t = \infty & C = C_0 & 0 \leq r \leq a & Q_{\infty} \end{array}$$

a représente le rayon de la sphère, Q_t et Q_{∞} représentent respectivement les quantités de soluté adsorbées au temps t et à l'équilibre.

La résolution de cette équation donne.

$$\frac{Q_{\infty} - Q_t}{Q_{\infty}} = \frac{6}{\pi^2} \exp - \frac{\pi^2 D}{a^2} t.$$

d'où

$$\ln \frac{Q_{\infty}}{Q_{\infty} - Q_t} = \frac{\pi^2 D}{a^2} t + \ln \frac{\pi^2}{6}$$

Cette relation montre que si ce modèle est valable, la courbe représentant

$$\ln \frac{Q_{\infty}}{Q_{\infty} - Q_t} = f(t) \text{ doit être}$$

Une droite de pente $\frac{\pi^2 D}{a^2}$ proportionnelle au coefficient de diffusion D et d'ordonnée à l'origine $\ln \frac{\pi^2}{6}$

I.4 Les facteurs qui influencent l'adsorption : (9)

Tous les équilibres d'adsorption sont fonction de la température, de la pression ou de la concentration des solutés. Cependant le paramètre fondamental qui gouverne l'équilibre d'adsorption, puisque les grandeurs relatives des chaleurs dégagées au cours de ce processus varient suivant que la surface est polaire, non polaire ou ionique.

I.4.2 Nature de l'adsorbat.

Les propriétés physiques de l'adsorbat telles que le point d'ébullition, la polarité, la taille des molécules peuvent aussi influencer la selectivité.

I.4.2.1 Point d'ébullition :

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

I.4.2.2 Taille des molécules :

Les pores de dimensions moléculaires peuvent adsorber ou rejeter des adsorbats sur la base de leur taille.

Par exemple les tanis moléculaires de type 5 A adsorbent H_2O, N_2, O_2 , plusieurs gaz permanents ainsi que les normales paraffines mais exclut complètement les paraffines branchées, les hydrocarbures aromatiques et d'autres molécules similaires.

I.5 Theorie du potentiel d'adsorption (10)

La théorie du potentiel d'adsorption a été émise par POLANYI puis reprise et développée par DUBININ.

POLANYI construit sa théorie sur l'examen des forces d'attraction qui s'exercent sur le gaz au voisinage des solides et qui provoquent l'adsorption. Il a défini le potentiel d'adsorption dans un point voisin de l'adsorbant comme le travail effectué par les forces d'adsorption amenant ~~en~~ molécule de la phase gazeuse jusqu'à ce point.

Pour des isothermes correspondant à une température suffisamment inférieure à la température critique. POLANYI a calculé le potentiel d'adsorption en supposant que :

- Le système gazeux est idéal
- La compression s'effectue de façon isotherme
- La phase adsorbée est un liquide incompressible

Il aboutit à la formule :

$$E = R.T \ln \frac{P_0}{P}$$

où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbant pur à la température T
A l'équilibre d'adsorption le volume de la phase adsorbée est

$$W = \frac{q}{T}$$

où ρ_T : densité du condensat à la température T.

La courbe $W = f(E)$ appelée courbe caractéristique de POLANYI est indépendante de la température.

DUBININ admet que le volume de l'espace de l'espace d'adsorption peut être exprimé comme une fonction gaussienne du potentiel d'adsorption. Il aboutit à la formule :

$$\log q = \log q_m - D \left(\log \frac{P_0}{P} \right)^2$$

où q_m = est la quantité maximale adsorbée.

LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

I GENERALITES :

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physique d'analyse et de séparation des constituants d'un mélange. Cette séparation est fondée sur la réalisation d'une suite continue d'équilibres entre deux phases :

l'une dite stationnaire est contenue dans une colonne, alors que la deuxième mobile, est un gaz appelé gaz vecteur, chaque constituant du mélange analysé, mis en contact des deux phases, s'équilibre entre celles-ci et se trouve entraîné par la phase mobile à parcourir la phase stationnaire avec une vitesse qui lui est propre et qui dépend des caractéristiques de l'équilibre.

La répartition du solute entre les deux phases est déterminée par le coefficient de partage K.

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

Où C_s et C_m sont les concentrations respectives de la substance dans les phases stationnaire et mobile. La valeur du coefficient de partage dépend de la nature de la substance et de celle de la phase stationnaire. D'autre part elle varie avec la température.

II. APPAREILLAGE :

Il est schématisé sur la figure (1) et comprend deux parties

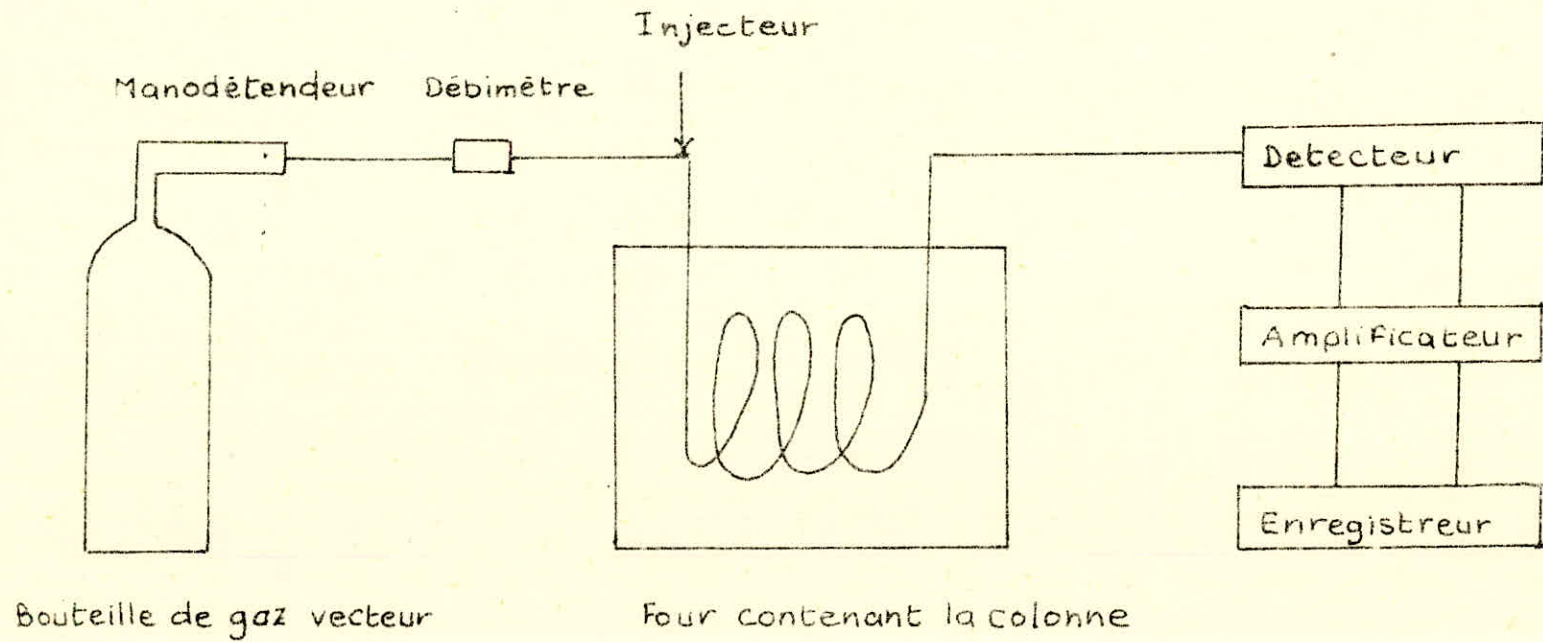
- La première réalisant la chromatographie proprement dite comporte :
 - . Un ensemble constitué par une réserve de gaz vecteur et de dispositifs permettant d'en régler la pression et le débit.
 - . Une chambre d'injection destinée à l'introduction d'un échantillon du mélange à analyser.
 - . Une colonne contenant la phase stationnaire, placée dans un four.
- La seconde réalisant la détection et le tracé du chromatogramme comporte.
 - . Un détecteur
 - . Un enregistreur.

III. THEORIE DE LA CHROMATOGRAPHIE D'ELUTION (10)

Elle suppose des conditions idéales c'est à dire :

- Une colonne uniformément garnie

Fig. 4



APPAREILLAGE DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

- Une température de colonne constante et uniforme en chaque point.
- Une vitesse et un débit constants dans toute la colonne.
- Une diffusion axiale négligeable.
- Un équilibre instantané dans chaque tranche de colonne.

Les déviations h de la plume de l'enregistreur sont proportionnelles à C , on a

$$C = k \cdot h$$

où C : concentration de l'adsorbant dans la phase gazeuse (mol/cm³)

h : hauteur du pic

k : coefficient constant

k peut être déterminé à partir des chromatogrammes :

$$m_a = \int_0^{\infty} C \, dV_B$$

où m_a : masse de l'adsorbant injectée (g)

V_B : volume de gaz nécessaire à partir du moment de l'injection jusqu'à la sortie de tout le produit injecté.

dV_B peut se déduire des équations :

$$\mu = \frac{dL}{dt}, \quad \text{ : vitesse de déroulement du papier.}$$

$$v = \frac{dV_B}{dt} \quad \text{d'où} \quad dV_B = \frac{v}{\mu} dL$$

$$\text{d'où} \quad m_a = \int_0^{\infty} C \cdot \frac{v}{\mu} dL = \int_0^{\infty} k \cdot h \cdot \frac{v}{\mu} dL = \frac{kv}{\mu} \int_0^{\infty} h \, dL$$

$$m_a = \frac{k \cdot v}{\mu} \cdot \text{Spic}$$

$$\text{donc} \quad k = \frac{m_a \cdot \mu}{v \cdot \text{Spic}}$$

d'autre part :

$$q = \frac{1}{m} \int_0^C V'_R \cdot dC$$

où q : concentration de la vapeur dans la phase d'adsorbant stationnaire (mol/g)

m : masse de la phase stationnaire (g)

V'_R : volume de rétention réduit à la température de la colonne (cm³)

Puisque $C = k \cdot h \implies dC = k \cdot dh$.

$$d'o\grave{u} \quad q = \frac{1}{m} \int_0^h V_R' \cdot k \, dh = \frac{1}{m} \int_0^h \frac{m_a \cdot \mu}{V \cdot \text{Spic}} \cdot V_R' \cdot dh$$

$$q = \frac{m_a \cdot \mu}{m \cdot V \cdot \text{Spic}} \int_0^h V_R' \, dh$$

or
$$V_R' = \frac{V}{\mu} (L_R - L_m)$$

L_R : distance de rétention (cm)

L_m : distance morte (cm)

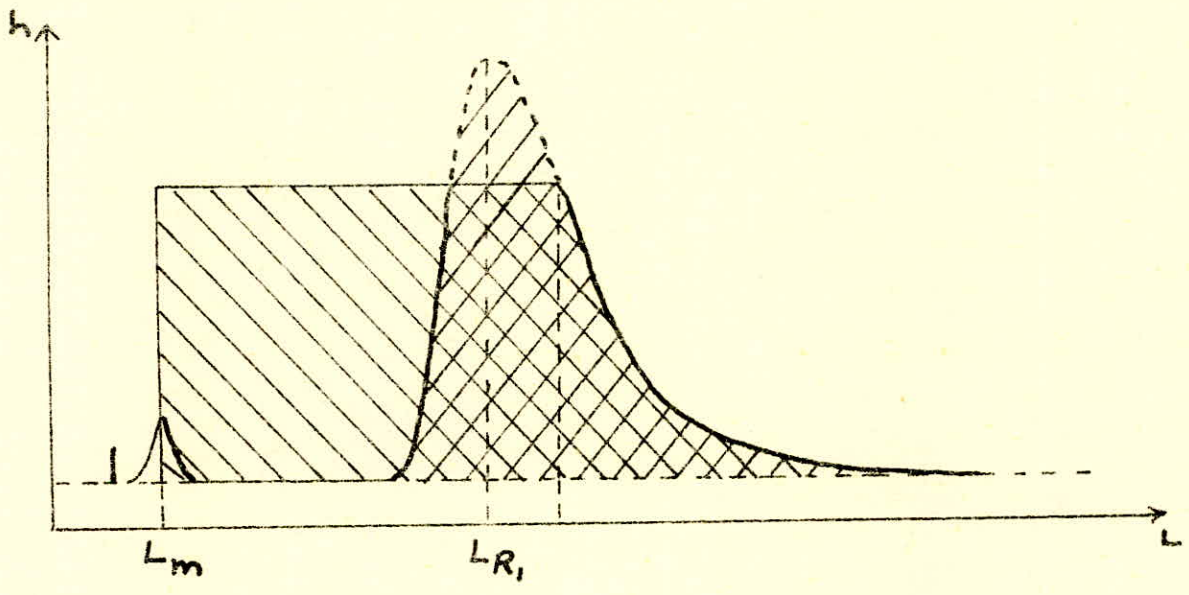
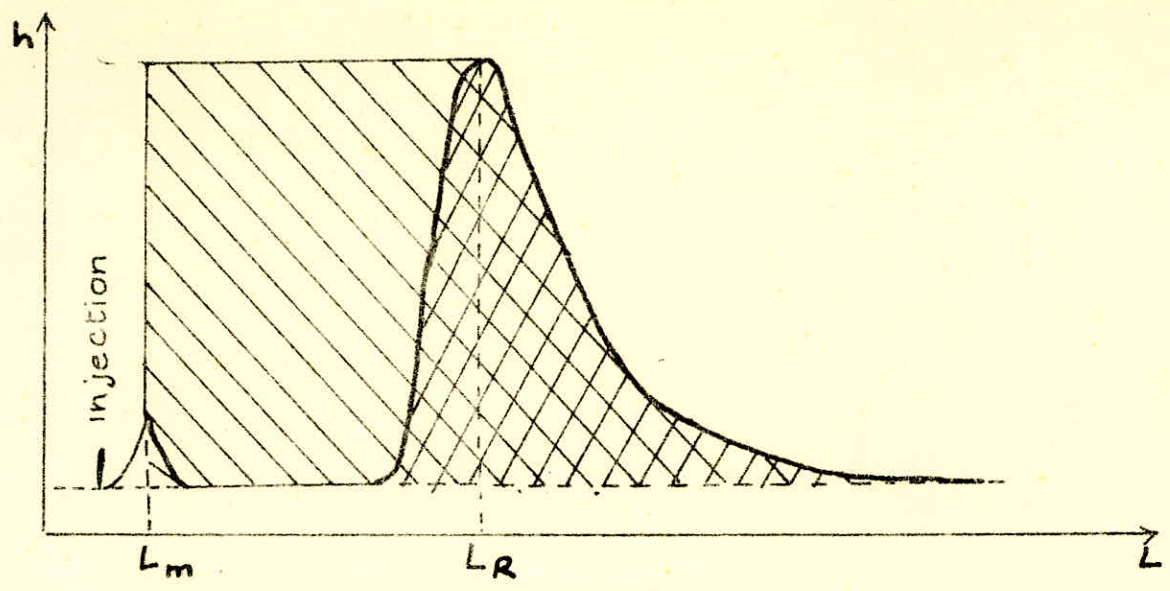
$$\implies q = \frac{m_a}{m \cdot \text{Spic}} \int_0^h (L_R - L_m) \, dh$$



d'o\grave{u}

$$q = - \frac{m_a \cdot \text{Sads}}{m \cdot \text{Spic}}$$

$$C = \frac{m_a \cdot \mu}{m \cdot \text{Spic} \cdot V} \cdot h$$

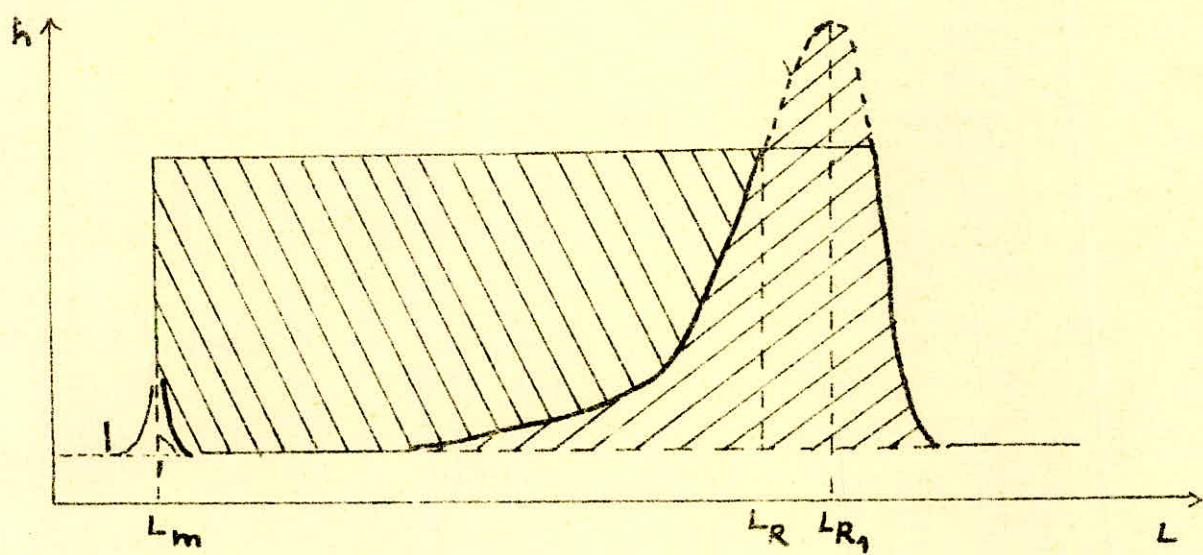
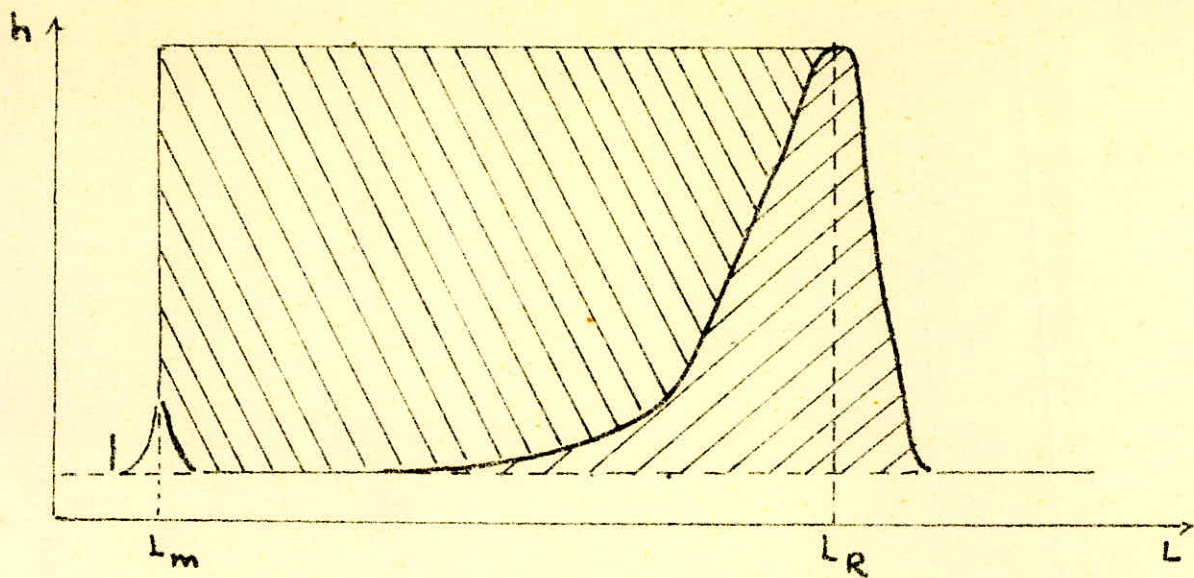
Ces deux relations permettent avec un seul pic, de tracer l'isotherme dans les domaines de concentrations de zéro à la concentration maximale donnée par la hauteur maximale du pic.

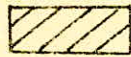



S.pic 
 S.ads 

Intégration graphique des courbes chromatographiques.

Fig.5



S.pic 

S.ads 

Intégration graphique des courbes chromatographiques.

Fig.6

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

ETUDE DE L'ADSORPTION DU MELANGE BINAIRE nC_{12} , nC_{66} EN PHASE LIQUIDE.

I-1 INTRODUCTION:

Dans un premier temps, nous avons essayé d'étudier la dynamique d'adsorption du mélange binaire n-dodécane, benzène sur tamis moléculaires 5 A à température ambiante et pression atmosphérique.

Cette tentative ayant échoué, nous avons opté pour une méthode statique.

I-2 METHODE DYNAMIQUE:

Pour mener à bien cette opération d'adsorption, nous avons pensé à réaliser un montage permettant dans une première étape d'activer les tamis moléculaires et dans un deuxième de faire passer la charge à travers cet adsorbant d'une manière continue.

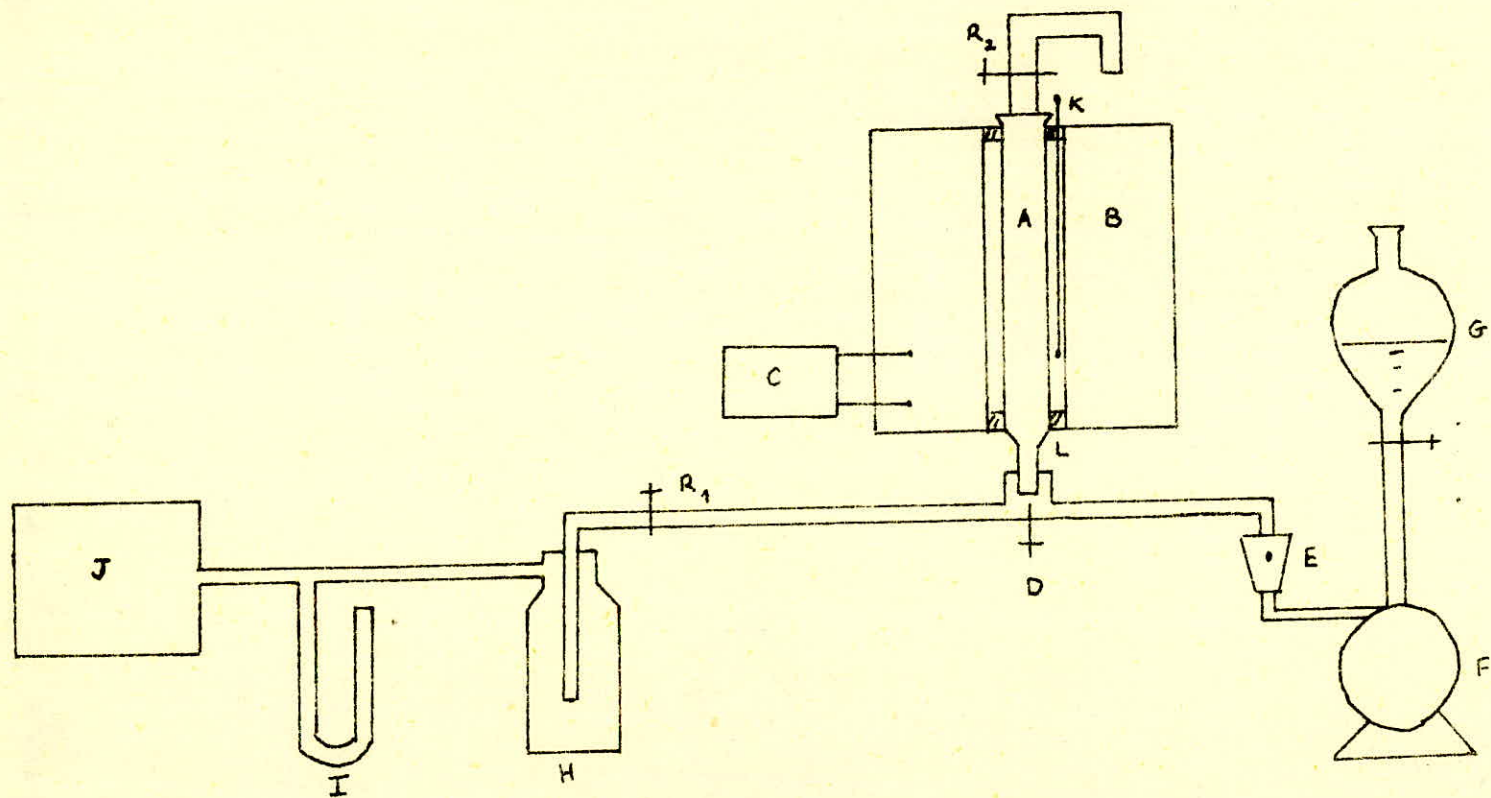
Le montage effectué comporte: (voir fig. n°7)

- Une colonne de 30 cm de long et 1,5 cm de diamètre intérieur,
- Un four,
- Un thermostat,
- Un robinet à trois voies,
- Un déhimitre,
- Une pompe centrifuge,
- Un réservoir,
- Un piège à vide,
- Un manomètre à Hg,
- Une pompe à vide,
- Un thermomètre.

I-2-1 Activation des tamis moléculaires:

Etant donné que les tamis moléculaires sont très hygroscopiques, il faut avant chaque opération d'adsorption les activer afin d'éliminer les molécules d'eau présentes dans les pores.

Ce processus nécessite une basse pression et une haute température. Dans la littérature, il est proposé une température de 250° - 300°C sous une pression de 5 mm de Hg ou 400° - 500°C sous pression atmosphérique.



- A: colonne
- B: four
- C: thermostat
- D: robinet à trois voix
- E: débitmètre
- F: pompe centrifuge
- G: réservoir
- H: piège à vide
- I: manomètre à Hg
- J: pompe à vide
- K: thermomètre
- L: laine de verre
- R₁, R₂: robinets simples.

Fig.7.

La colonne remplie de 30g de tamis moléculaires 5 A sous forme de pelettes (fabriqués par la Linde Union Carbide) est placée dans un four dont la température est réglée à l'aide d'un thermostat.

Pour bien isoler, les deux orifices du four sont bouchées avec de la laine de verre.

Le robinets à trois voies permet dans un premier temps, la liaison entre la colonne et la pompe à vide.

Nos conditions d'activation étaient les suivantes:

P = 140 mm Hg

T° = 370°C

temps = 4 heures.

I-2-2- Essai d'adsorption:

Une fois l'adsorbant porté à température ambiante (22°C), la colonne est reliée à la pompe centrifuge qui lui envoie la charge contenue dans un réservoir.

Le mélange binaire utilisé se compose de:

- 30% en volume de nC₁₂

- 70% en volume de C₆H₆

La disposition du montage ainsi que la présence des tamis moléculaires dans la colonne offrent une grande résistance à la circulation du liquide ce qui a pour effet de modifier considérablement la valeur du débit enregistrée.

D'autre part, nous n'avons pas pu garder constante la valeur du débit d'entrée, de très importantes fluctuations étaient notées. Ayant recueilli le liquide en haut de la colonne, nous l'avons analysé par réfractométrie.

La manipulation s'est révélée négative, l'indice de réfraction est resté constant; donc l'adsorption du nC₁₂ n'a pas eu lieu. Ce résultat peut avoir plusieurs raisons:

-Mauvaise activation des tamis moléculaires due à la faiblesse de la pompe à vide,

- la circulation rapide de la charge à travers l'adsorbant n'a pas permis l'adsorption de la normale paraffine, le temps d'équilibre devant être plus important.

- La molécule du n-dodécane étant assez lourde, donc présentant une certaine viscosité demande un apport d'énergie pour son adsorption, d'où l'idée de travailler à une température d'adsorption plus élevée.

I-3- METHODE STATIQUE:

Se basant sur les considérations dégagées précédemment, nous avons amélioré nos conditions de travail notamment en ce qui concerne l'activation des tamis moléculaires.

Nous avons pu avoir à notre disposition une pompe à vide plus puissante que la première (5 mm de Hg) et ainsi 4 grammes de tamis moléculaires 5 A sous forme de pellets ont été activés à 360°C pendant 4 heures dans le montage représenté par la figure n°8.

I-3-I- Adsorption:

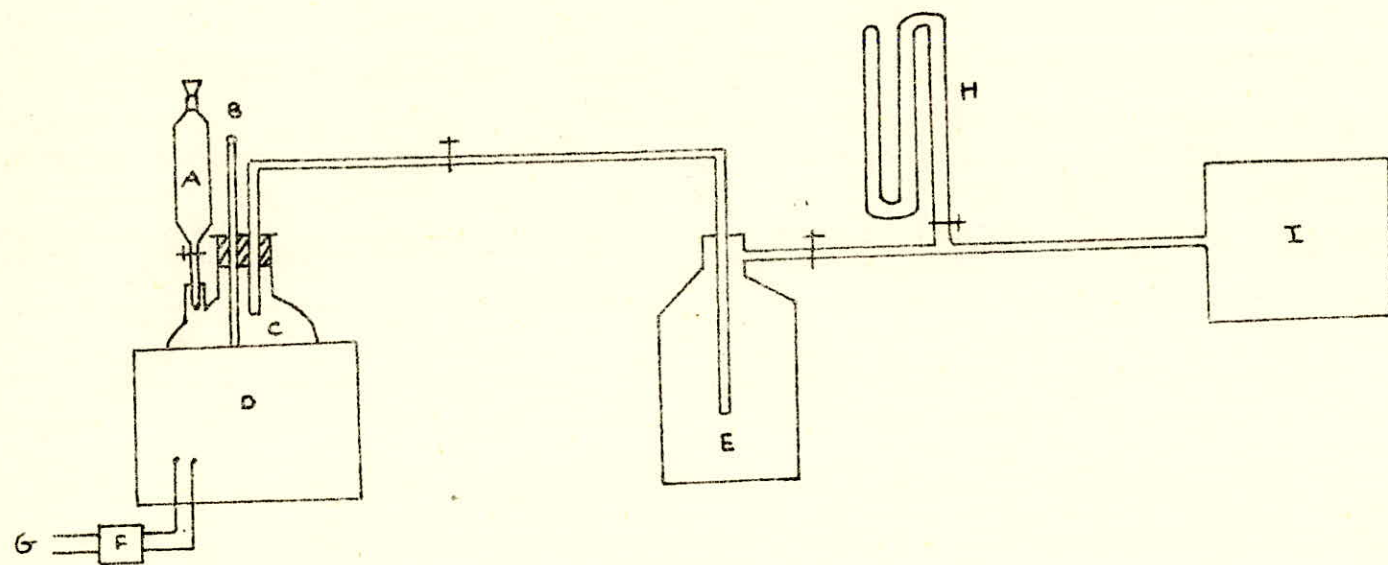
Une fois les tamis moléculaires activés, nous leur avons ajouté 5 ml d'un mélange binaire C_6H_6 , nC_{12} sous pression atmosphérique et température ambiante (22°C).

Vu que le processus d'adsorption en phase liquide est très lent, nous avons pris la précaution de laisser la solution en contact de l'adsorbant pendant plusieurs heures (44 h) afin de noter un changement dans la composition du mélange.

Comme méthode d'analyse, nous avons adopté en premier lieu la réfractométrie.

Une courbe d'étalonnage donnant l'indice de réfraction en fonction de la composition a été préalablement tracée donc permettant de déterminer le pourcentage de n-dodécane présent dans la solution après adsorption.

Les valeurs trouvées sont données dans le tableau n°3 correspondant à la figure n°9.



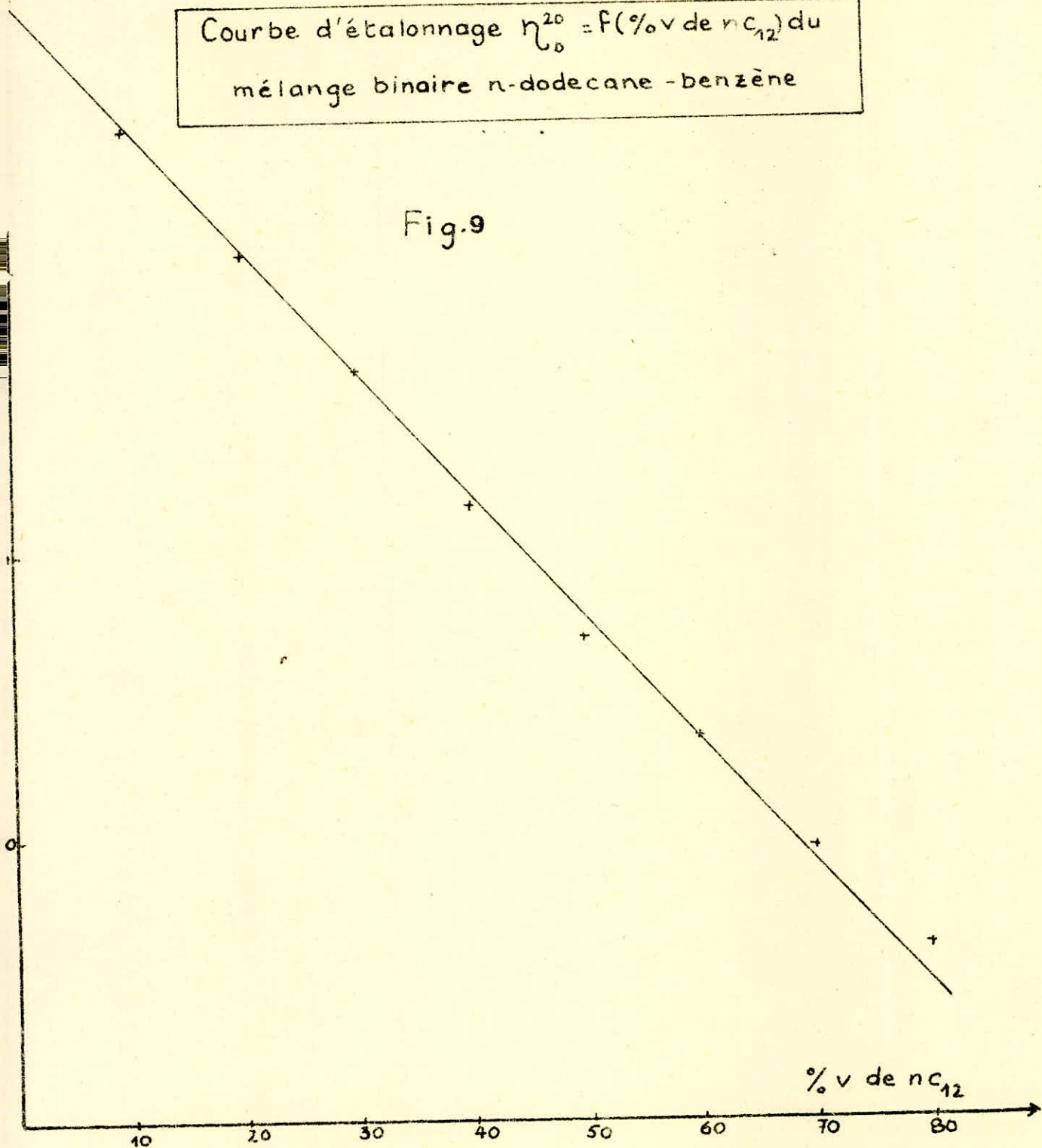
- A : réservoir
- B : thermomètre
- C : ballon
- D : chauffe ballon
- E : piège à vide
- F : rheostat
- G : secteur
- H : manomètre à Hg
- I : pompe à vide

Fig. 8

η_o^{20}

Courbe d'étalonnage $\eta_o^{20} = f(\%v \text{ de } nC_{12})$ du
mélange binaire n-dodecane - benzène

Fig. 9



% V de nC ₁₂	r_D^{20}
0	1,4990
10	1,4900
20	1,4813
30	1,4728
40	1,4634
50	1,4541
70	1,4393
80	1,4320

Tableau n°3

Nous avons effectué deux essais d'adsorption qui ont donné les résultats suivants:

Essai	%V de nC ₁₂ avant adsorption	%V de nC ₁₂ après adsorption	temps d'adsorption (h)
1	32,5	42,75	44
2	48,75	51,75	44

Nous remarquons qu'au lieu d'avoir une diminution du pourcentage en volume de nC₁₂ après adsorption, nous obtenons le contraire. Ce résultat nous a surpris en premier lieu, et nous nous a fait admettre l'hypothèse qui suit:

- Etant donné que la molécule de benzène est une molécule plane, ne présentant aucune ramification et ayant un diamètre d'environ 5,1 Å° elle peut boucher les pores des tamis moléculaires et de là empêcher l'adsorption du n-dodécane.

Pour confirmer notre supposition nous avons analysé nos deux échantillons par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats ont été concluants: le benzène s'est adsorbé en même temps que le n-dodécane.

Les chromatogrammes représentés sur la figure n°10 montrent nettement la diminution après adsorption du pic représentant le benzène. Les conditions opératoires adoptées pour cette analyse sont résumées dans le tableau n°4.

Type d'appareillage: 5 730 A H.P.

Conditions	Valeurs
Colonne	8 Feet
Phase stationnaire	SE 30
Débit d'azote	18,75 ml/mn
T° de colonne	100°C
T° de l'injecteur	250°C
T° du détecteur (catharomètre)	250°C
Quantité injectée	1 μ l
Vitesse du papier	25 mm/mn

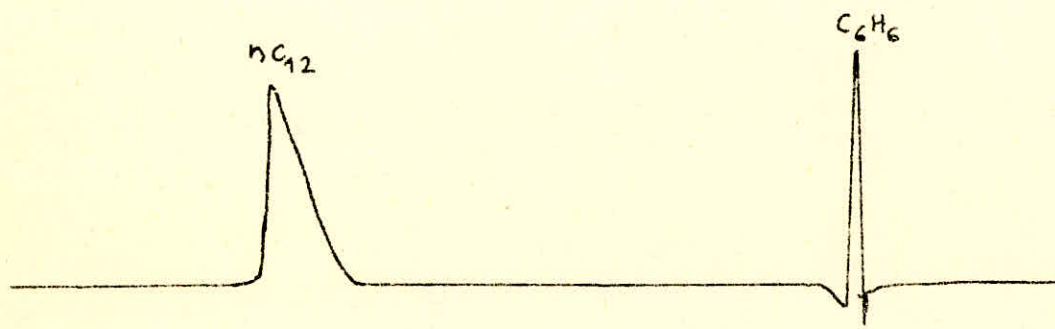
Tableau n°4

Les pourcentages en poids de nC_{12} et de C_6H_6 adsorbés sont déterminés à partir des pics enregistrés comme suit:

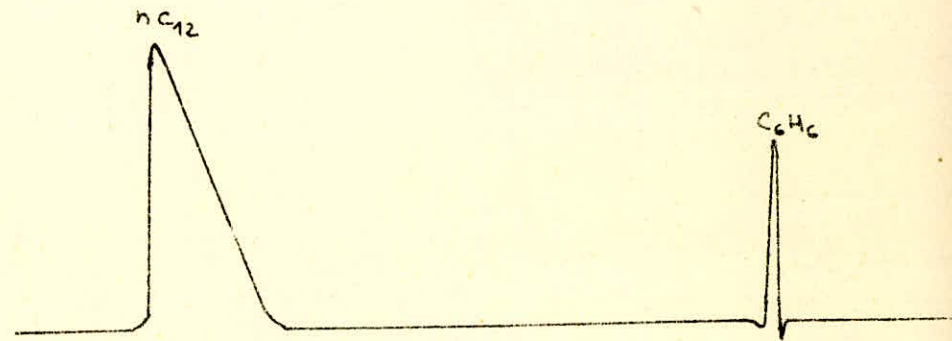
- Si a est l'aire du pic avant adsorption
et b l'aire du pic après adsorption

$100 - \frac{b}{a} \cdot 100$ est le pourcentage en poids du composé adsorbé.

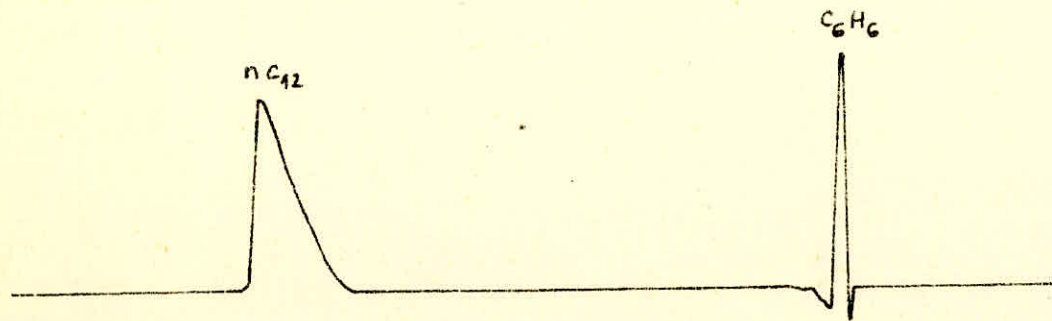
Les deux essais effectués nous donnent:



Avant adsorption

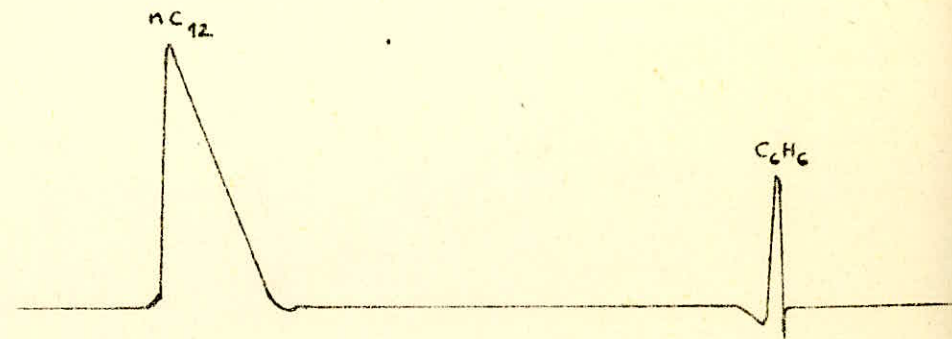


Avant adsorption



Après adsorption

ESSAI N°1



Après adsorption

ESSAI N°2

Fig-10

Essai	% en poids de nC_{12} adsorbé	% en poids de C_6H_6 adsorbé
I	7,69	3,22
2	18,81	45,33

I-4- CONCLUSION:

Donc à la lumière de nos résultats, nous constatons que le benzène s'adsorbe sur les tamis moléculaires 5 A suivant une proportion non négligeable et que le fait de le supposer au début comme un aromatique non adsorbable n'est pas exacte comme le montrent nos manipulations.

Durant cette situation, nous avons jugé préférable de remplacer le benzène par le méta-xylène. La molécule de ce dernier présentant deux ramifications métyl trouvera certainement une difficulté à pénétrer dans les pores des tamis, et de cette façon nous nous intéresserons qu'à l'adsorption de la normale paraffine.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'ADSORPTION DES MELANGES BINAIRES
 nC_{12} , C_8H_{10} ; nC_{14} , C_8H_{10} EN PHASE LIQUIDE

II-1- INTRODUCTION:

L'étude de l'adsorption du n-dodécane et du n-tétradécane en mélange avec le méta-xylène comporte 4 parties:

- Dans un premier ~~temps~~ ^{sommes} nous nous sommes assurés que le méta-xylène ne s'adsorbait pas avec le n-dodécane sur les tamis moléculaires 5 A .

- Ensuite nous avons contrôlé au cours du temps l'adsorption du n-dodécane et du n-tétradécane en mélange avec le m-xylène en adoptant comme méthode d'analyse la réfractométrie.

- Puis, pour les deux mélanges nous avons augmenté la température afin de connaître son influence sur l'adsorption.

En dernier lieu nous avons utilisé un mélange ternaire nC_{12} , nC_{14} , m-xylène et contrôlé l'adsorption simultanée des normales paraffines.

II-2- ESSAIS PRELEMINAIRES D'ADSORPTION:

Afin d'éviter les problèmes rencontrés précédemment, nous avons fait deux essais d'adsorption qui nous ont permis après avoir:

- mesuré l'indice de réfraction du mélange avant et après adsorption,

- analysé par chromatographie en phase gazeuse le mélange avant et après adsorption de déduire que le m-xylène est un aromatique non adsorbable par les tamis moléculaires 5 A.

Les conditions opératoires concernant ces deux essais sont les suivantes:

A 4 grammes de tamis moléculaires 5 A sous forme de pelottes activés à 366°C, sous 12 mm de Hg, nous avons ajouté 5 ml d'un mélange binaire m-xylène, n-dodécane. Après 44 heures de contact à température ambiante (20°C) nous avons analysé nos produits.

Deux courbes d'étalonnage donnant l'indice de réfraction à 20°C en fonction du pourcentage en volume de nC₁₂ et de nC₁₄ ont été préalablement tracées. Les valeurs correspondant à ces deux courbes sont données dans les tableaux suivants correspondant à la figure n°II.

- Pour le mélange m-xylène - nC₁₂ :

% V de nC ₁₂	n _D ²⁰
0	1,4951
10	1,4876
20	1,4800
40	1,4643
50	1,4561
60	1,4492
80	1,4350
100	1,4210

Tableau n°5

- Pour le mélange m-xylène - nC₁₄ :

% V de nC ₁₄	n _D ²⁰
0	1,4884
12,5	1,4830
20	1,4780
25	1,4732
33,33	1,4658
40	1,4575
50	

Tableau n°6

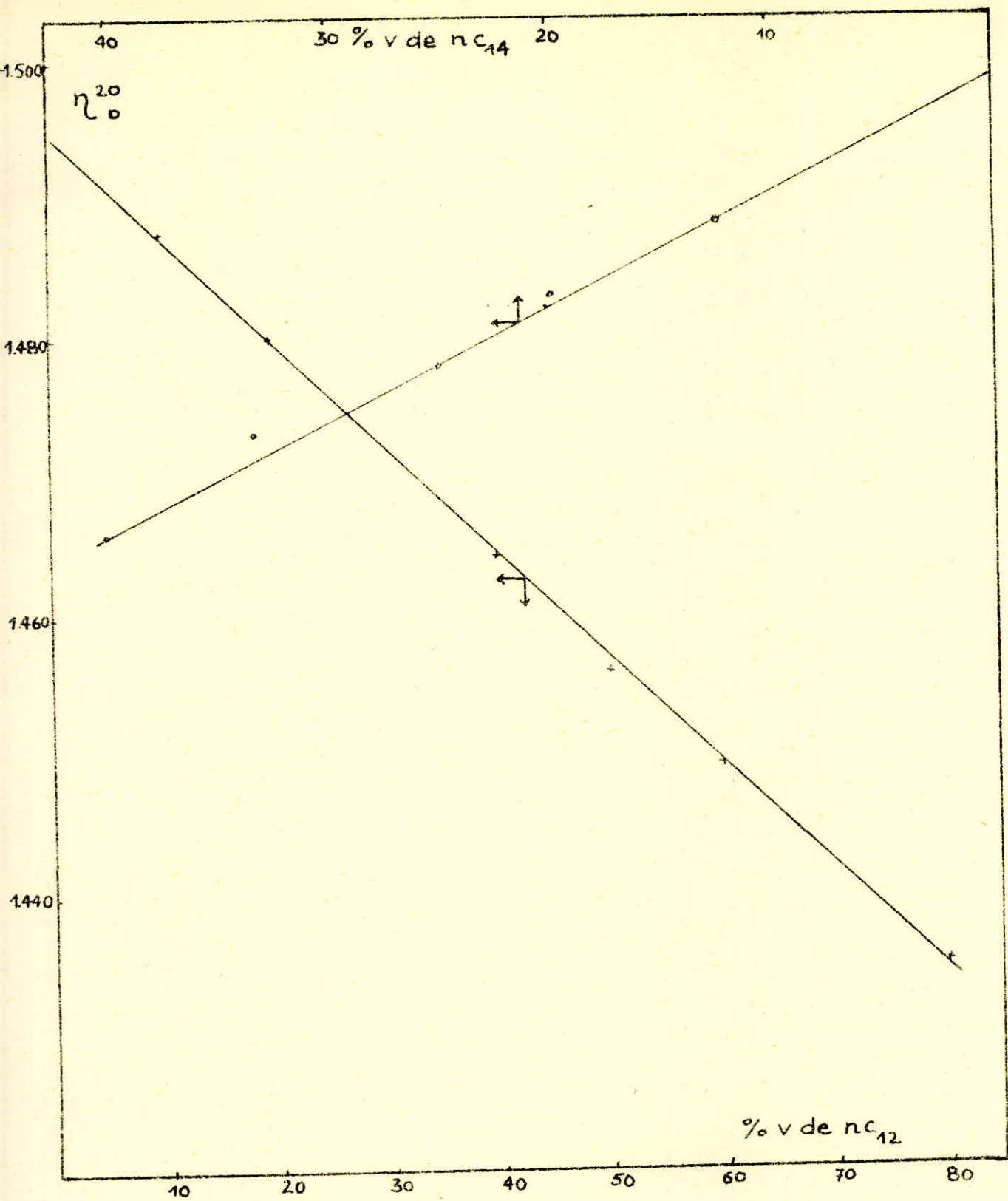


Fig. 11

Les deux essais d'adsorption ont donné les résultats :

Essai	% V de nC_{12} avant adsorption	% V de nC_{12} après adsorption	temps d'adsorption
I	28,75	20,75	44 h
2	49,75	44	44 h

Le pourcentage en volume du nC_{12} diminue bien après adsorption dans les deux cas. Nous remarquons d'autre part que pour un temps de contact d'environ 44 heures le pourcentage en volume de nC_{12} reste assez important. Ceci prouve une fois de plus la lenteur du processus d'adsorption en phase liquide, du fait entre autre des phénomènes de diffusion qui sont importants dans ces processus.

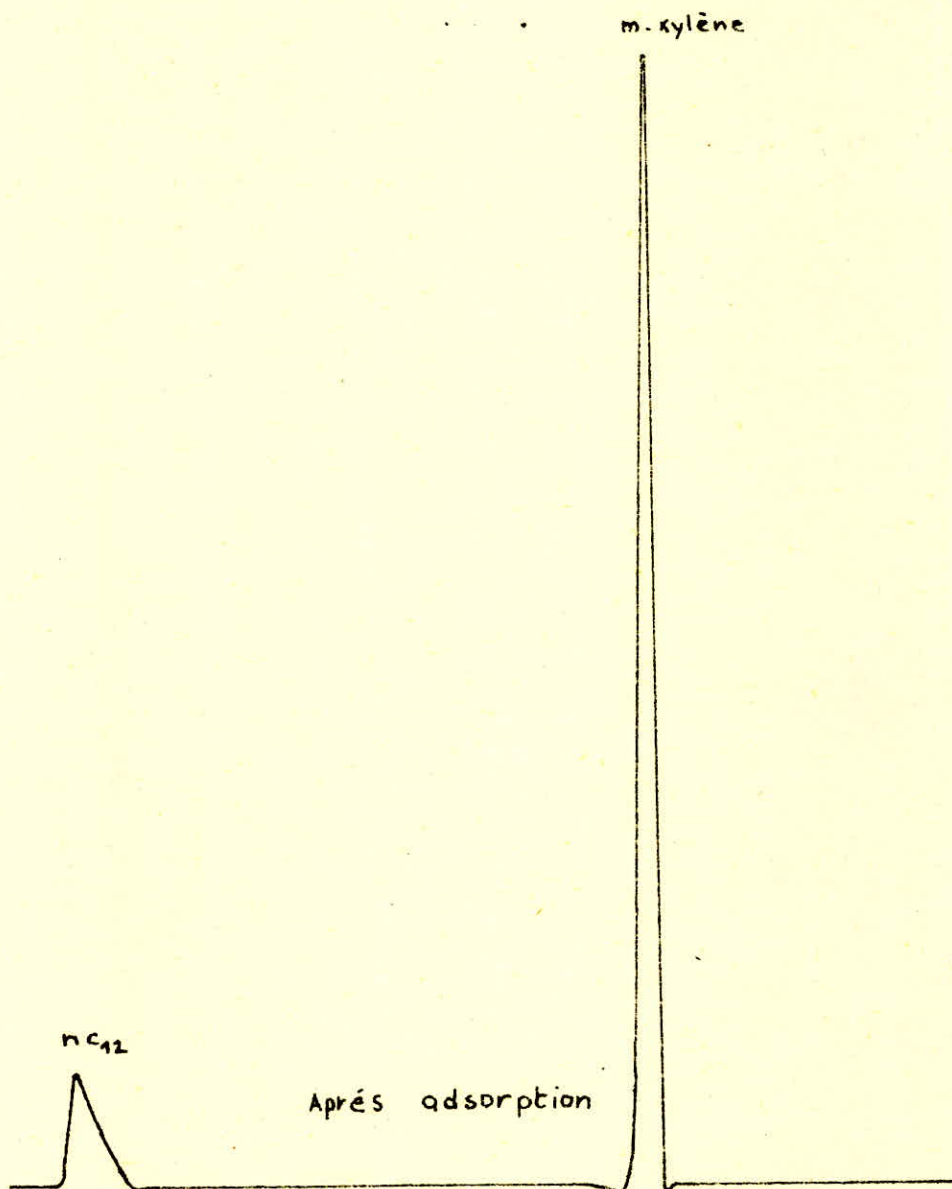
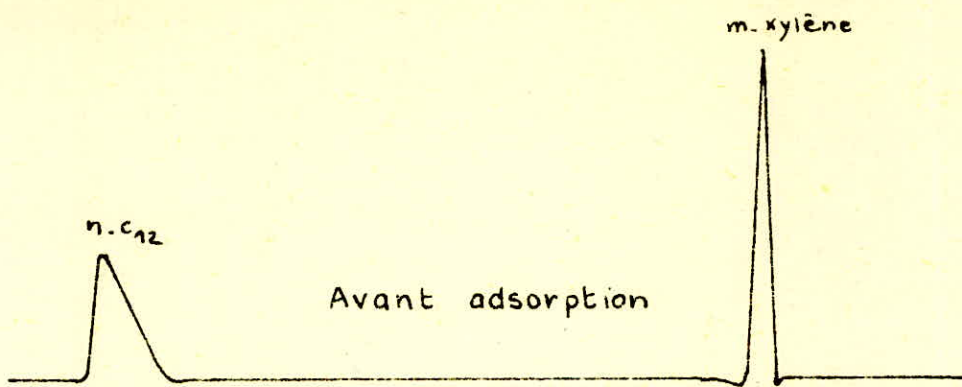
L'analyse des produits avant et après adsorption par chromatographie en phase gazeuse nous a permis de calculer, moyennant l'aire des pics obtenus, le pourcentage en poids de n-dodecane adsorbé.

Les conditions opératoires correspondant à cette analyse sont portées sur le tableau n°4.

Les résultats obtenus sont les suivants: (voir Fig. I2 et I3)

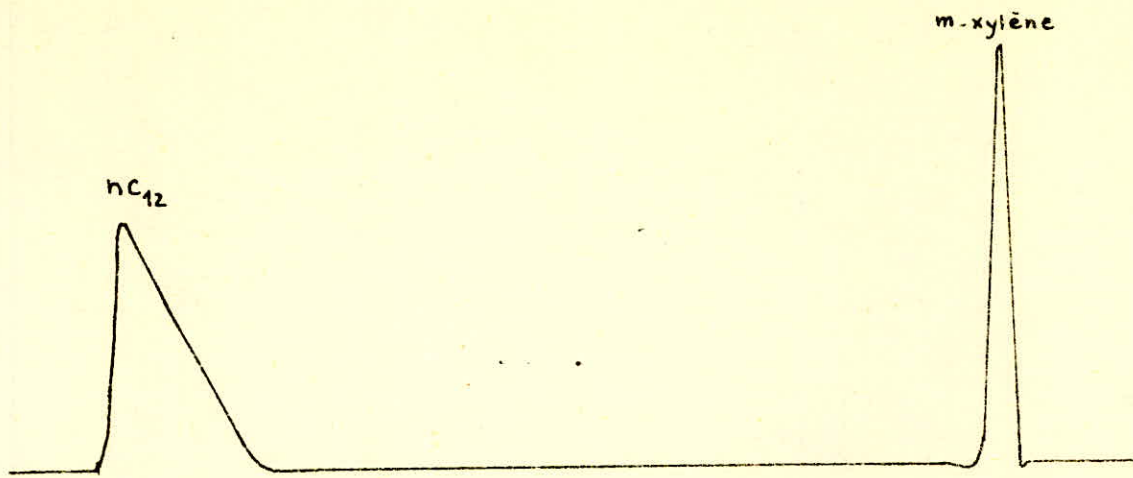
Essai	% poids de nC_{12} adsorbé
I	26,06
2	37,56

Nous constatons que pour le deuxième essai l'adsorption du n-dodecane est plus importante. Ceci est dû à la concentration de la normale paraffine dans la solution de départ.

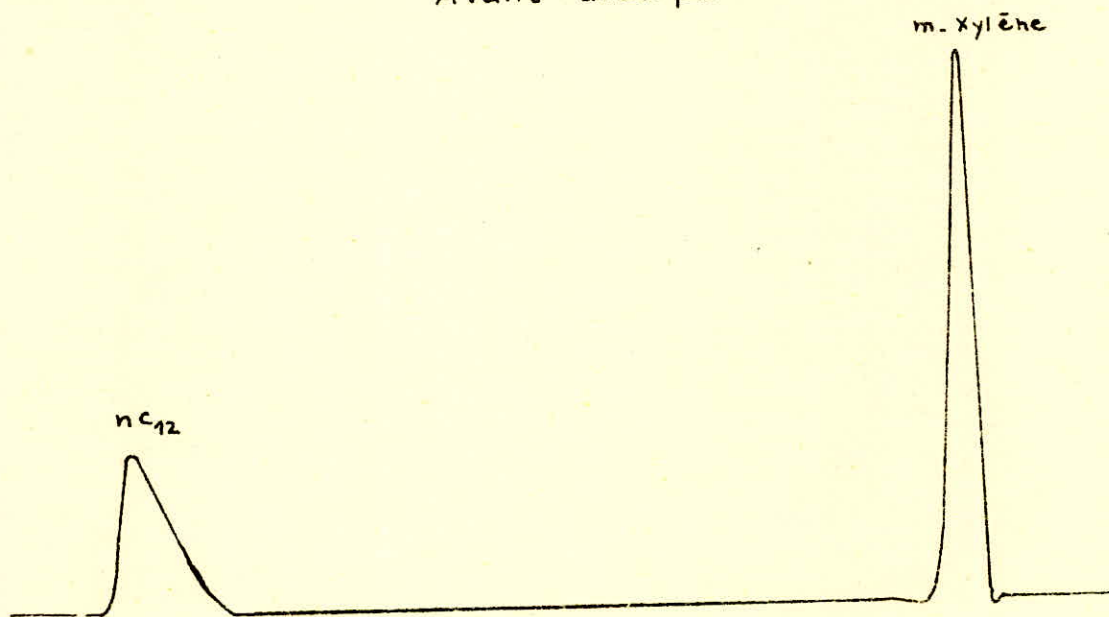


ESSAI N° 1

Fig.12



Avant adsorption



Après adsorption

ESSAI N° 2

Fig.13

Nous pouvons à la limite considérer que c'est une faible concentration et appliquer la considération suivante:

Pour des faibles concentrations de produit dissous (adsorbat), le taux d'adsorption croit avec la concentration de ce produit.

II-3- ADSORPTION DU nC_{12} ET DU nC_{14} SUR TAMIS MOLECULAIRES 5 A :

Nous nous sommes proposés dans cette partie d'étudier de l'adsorption l'évolution du nC_{12} et du nC_{14} en fonction du temps à température ambiante (22°C) et pression atmosphérique. La composition du mélange réactionnel a été analysée par réfractométrie durant les 4 premières heures puis 20 heures plus tard. Nous avons essayé d'espacer ces mesures afin de ne pas faire varier le volume du mélange réactionnel en contact avec les tamis moléculaires par nos prélèvements.

Si v est le volume de m -xylène (volume constant puisque le m -xylène ne s'adsorbe pas),

v' est le volume de n -paraffine non adsorbée

v'' est le volume de n -paraffine adsorbée

donc $\frac{v'}{v + v'}$ 100 est le pourcentage en volume de n -paraffine en solution soit A

et $v + v' + v''$ est le volume de solution initiale soit v_0

L'expression du volume de n -paraffine adsorbée sera:

$$v'' = v_0 - v - \frac{A \cdot v}{100 - A}$$

La masse de n -paraffine adsorbée sera:

$$m = f_{\text{ad}} \cdot v''$$

Les conditions opératoires adoptées au cours de ces deux expériences sont les suivantes:

- Tamis moléculaires: 8g de T.M. 5 A activés pendant 4 heures à 354°C sous 7 mm de Hg.
- Solution: $v_0 = 10$ ml

Nous présentons dans les tableaux 7 et 8 les valeurs de l'indice de réfraction notées au cours du temps ainsi que celle conduisant au pourcentage poids de n-paraffine adsorbée (voir fig. N°14)

- Pour le mélange n-dodécane, méta-xylène:

Temps (h)	n_D^{20}	%V de nC_{12}	Vol. de nC_{12} adsorbée (ml)	masse de nC_{12} adsorbée (g)	% poids de nC_{12} adsorbé
0	1,4720	30	0	0	0
0,25	1,4732	28,5	0,21	0,15	6,7
0,5	1,4750	26,00	0,54	0,40	17,8
1	1,4752	25,75	0,57	0,42	18,7
2	1,4758	25,00	0,66	0,49	21,8
3	1,4758	25,00	0,66	0,49	21,8
4	1,4762	24,50	0,73	0,54	24,0
20	1,4805	20,00	1,25	0,93	41,4

Tableau n°7

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse nous ont donné les résultats suivants: (conditions opératoires: tableau 4)

temps (h)	a (nm ²)	b (nm ²)	% poids de nC_{12} adsorbé $100 - \frac{b}{b_0} \cdot 100$
0	163,4	85,2	0
0,25	180,0	80,8	5,13
4	191,8	67,0	21,40
20	198,7	53,0	37,80

a: aire du pic correspondant au n-xylène

b: aire du pic correspondant au n-dodécane après adsorption

b_0 : aire du pic correspondant au n-dodécane avant adsorption.

Tableau n°8

- Pour le mélange n-tétradécane, n-xylène: (voir figure n° I4)

temps (h)	$n_{C_{14}}^{20}$	% volume de nC_{14}	volume de nC_{14} adsorbé (ml)	masse de nC_{14} adsorbée (g)	% poids nC_{14} adsorbée
0	1,4755	28,25	0	0	0
0,25	1,4755	28,25	0	0	0
0,5	1,4758	27,75	0,07	0,05	2,4
1	1,4774	26,00	0,30	0,23	10,7
2	1,4773	26,00	0,30	0,23	10,7
3	1,4781	25,00	0,43	0,33	15,3
3,5	1,4784	24,75	0,46	0,35	16,4

Tableau n°9

Comparaison des résultats:

A la lumière de ces résultats nous constatons que la vitesse d'adsorption du n-dodécane est plus importante que celle du n-tétradécane à température ambiante et sous pression atmosphérique ceci est dû au poids moléculaire de la n-paraffine. La vitesse d'adsorption dépendant du poids moléculaire, si ce dernier augmente la cinétique d'adsorption diminue. (15)

II-4- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE D'ADSORPTION:

Nous savons théoriquement que l'adsorption est un processus exothermique; donc conformément au principe de LECHATÉLIER cette réaction est favorisée par la température basse.

Cependant, au cours de l'adsorption des n-paraffines en phase liquide sur tamis moléculaires, deux facteurs très importants agissent considérablement sur la cinétique d'adsorption. Ces facteurs sont: la viscosité du liquide à adsorber et les phénomènes de diffusion que nous avons tenté d'évaluer par la suite. L'influence de la viscosité est diminuée par une augmentation de la température, ce qui augmente la vitesse de la réaction (3).

SISTA et SRIVASTAVA ont également dans leur expériences favorisé l'adsorption des n-paraffines lourdes en augmentant la température à 200°C (18). Ceci rejoint bien notre cas puisque nous avons utilisé des n-paraffines assez lourdes ($\rho_{nC_{12}} = 0,748 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{nC_{14}} = 0,762 \text{ g/cm}^3$) ; (T_{eb} de $C_{12} = 214,5^\circ\text{C}$, T_{eb} de $C_{14} = 252,5^\circ\text{C}$) donc présentant une importante viscosité.

Mode opératoire:

A 8 grammes de tamis moléculaires sous forme de pelletes activées, nous avons ajouté 10 ml d'un mélange binaire n-paraffine - n-xylène à 100°C. Une étuve réglée à cette température nous a permis de réaliser nos deux expériences. Afin d'éviter l'évaporation des produits en contact des tamis, nous avons bouché hermétiquement le ballon et fait nos prélèvements aussi rapidement que possible.

Les résultats obtenus sont les suivants:

-Pour le mélange n-dodécane, m-xylène: (voir figure n°14)

temps (h)	n_D^{20}	% V de nC_{12}	Volume de nC_{12} adsorbée	masse de nC_{12} adsorbée	% poids de nC_{12} adsorbé
0	1,4739	27,5	0	0	0
0,25	1,4770	23,5	0,52	0,39	19,0
0,5	1,4810	18,0	1,15	0,86	42,1
1	1,4810	18,0	1,15	0,86	42,1
2	1,4810	18,0	1,15	0,86	42,1
3	1,4810	18,0	1,15	0,86	42,1

Tableau n°10

- Pour le mélange n-tétradécane - m-xylène: (voir figure n°14)

temps (h)	η_D^{20}	%V de nC_{14}	Volume de nC_{14} adsorbée(ml)	masse de nC_{14} adsorbée(g)	% poids de nC_{14} adsorbé
0	1,4750	29,0	0	0	0
0,25	1,4771	26,2	0,37	0,28	12,8
0,5	1,4774	26,0	0,40	0,31	13,9
1,5	1,4780	25,0	0,53	0,40	18,4
2	1,4784	24,2	0,63	0,48	21,6
3	1,4780	25,0	0,53	0,40	18,4
4	1,4780	25,0	0,53	0,40	18,4

Tableau n°II

Pour le nC_{12} nous enregistrons un équilibre d'adsorption au bout de 30 minutes, alors que le nC_{14} nécessite un temps trois fois plus grand pour une quantité adsorbée deux fois plus petite.

Ceci montre une fois de plus l'influence du poids moléculaire sur la vitesse d'adsorption.

II-5- ADSORPTION SIMULTANEE DU nC_{12} ET DU nC_{14} SUR TAMIS MOLECULAIRES 5 A :

Dans cette partie nous nous sommes proposés d'étudier l'adsorption simultanée du nC_{12} et du nC_{14} en mélange avec le m-xylène à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Sur 8 grammes de tamis moléculaires 5 A activés, nous avons injecté 10 ml d'un mélange ayant la composition suivante:

15% en volume de nC_{12}

15% en volume de nC_{14}

70% en volume de m-xylène

ce qui correspond à $\eta_D^{20} = 1,4734$

Les analyses par réfractométrie ont donné les résultats suivants:

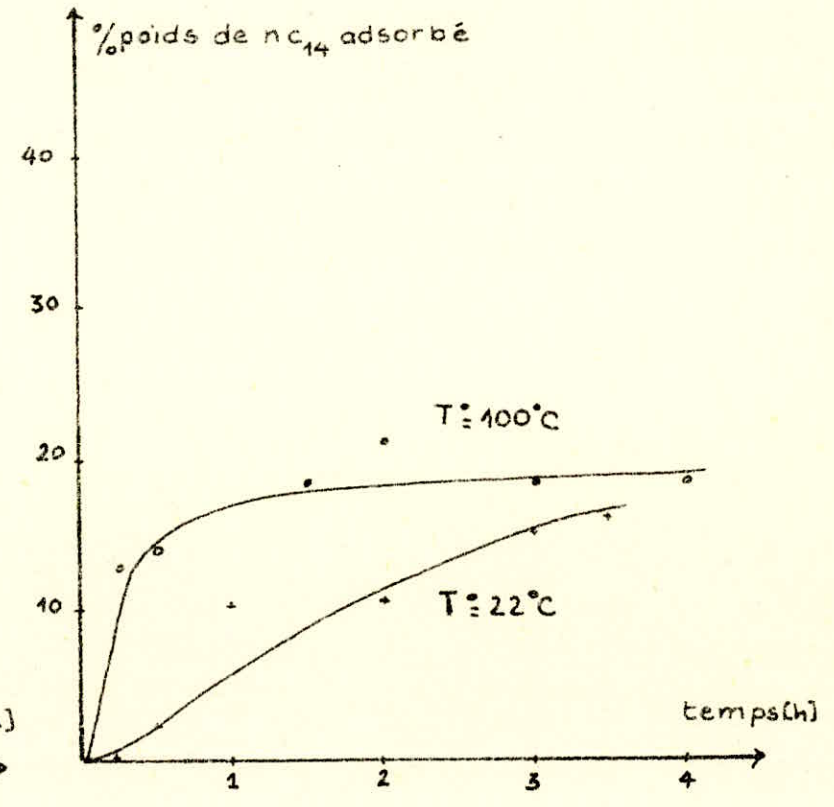
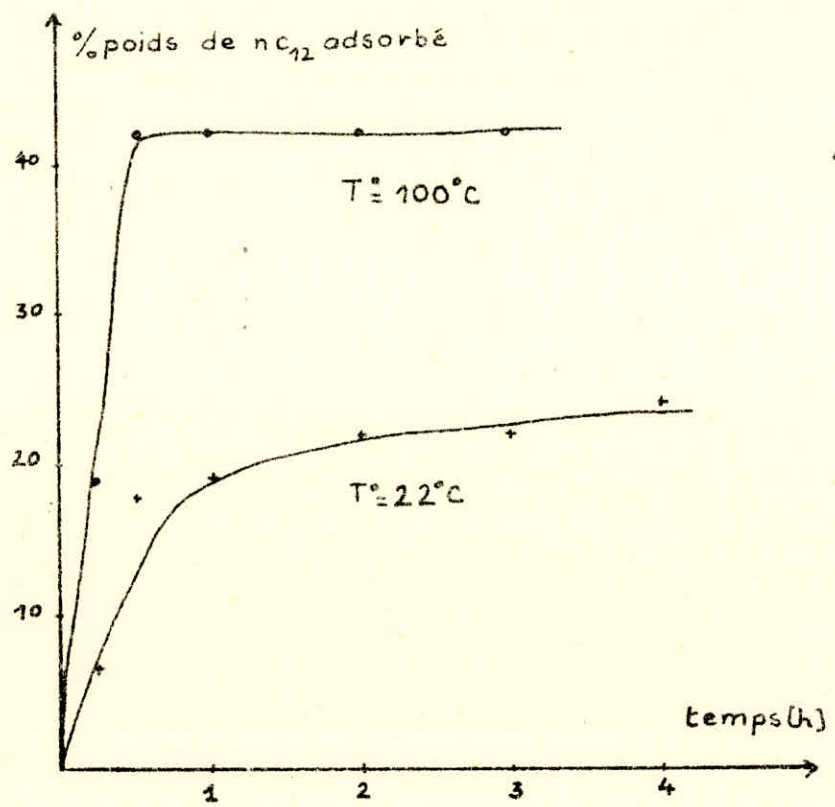


Fig.14

temps (h)	η_D^{20}
0,25	1,4739
0,5	1,4751
1	1,4761
2	1,4761
3	1,4761
4	1,4761

Tableau n°12

Pour connaître le pourcentage en poids des normales paraffines adsorbées, nous avons analysé nos produits par chromatographie en phase gazeuse en adoptant les conditions opératoires qui suivent:

Conditions	Valeurs
colonne	8 Feet
phase stationnaire	S E 30 IP
débit d'azote	18,75 ml/min
T° de colonne	160°C
T° de l'injecteur	250°C
T° du détecteur	250°C
quantité injectée	1 μ l
vitesse du papier	25 mm/min
sensibilité	I6

tableau n°13

Les résultats obtenus au cours de cette expérience sont donnés dans le tableau suivant: (voir figure n°15)

temps (h)	a (mm ²)	b (mm ²)	c (mm ²)	% poids de nC ₁₂ adsorbé	% poids de nC ₁₄ adsorbé
0	177,5	33,2	23,5	-	-
0,25	177,5	30,3	21,5	8,6	8,5
1	181,5	26,2	18,75	21,0	20,2
2	183,1	25,6	19,0	22,9	19,1
3	183,1	25,6	19,0	22,9	19,1
4	183,1	25,6	19,0	22,9	19,1
20	192,5	18,7	17,7	43,6	34,9

Tableau n°14

où a: aire du pic représentant le m-xylène à l'instant t
 b: aire du pic représentant le n-dodécane à l'instant t
 c: aire du pic représentant le n-tétradécane à l'instant t.

Nous remarquons d'après ces résultats que le n-dodécane en mélange avec le n-tétradécane s'adsorbe d'une façon plus importante ce qui est tout à fait correct puisque la vitesse d'adsorption diminue avec l'augmentation du poids moléculaire de la normale paraffine à adsorber.

II-6- CONCLUSION:

A la fin de ce chapitre nous pouvons admettre que le m-xylène est un aromatique qui ne s'adsorbe pas sur les tamis moléculaires 5 A, que l'adsorption du nC₁₂ et du nC₁₄ en phase liquide est un processus assez lent.

D'autre part, l'élévation de la température favorise d'une manière considérable l'adsorption de ces deux normales paraffines puisqu'elle diminue l'effet de la viscosité.

Enfin, la vitesse d'adsorption diminue avec l'augmentation du poids moléculaire de la normale paraffine à adsorber.

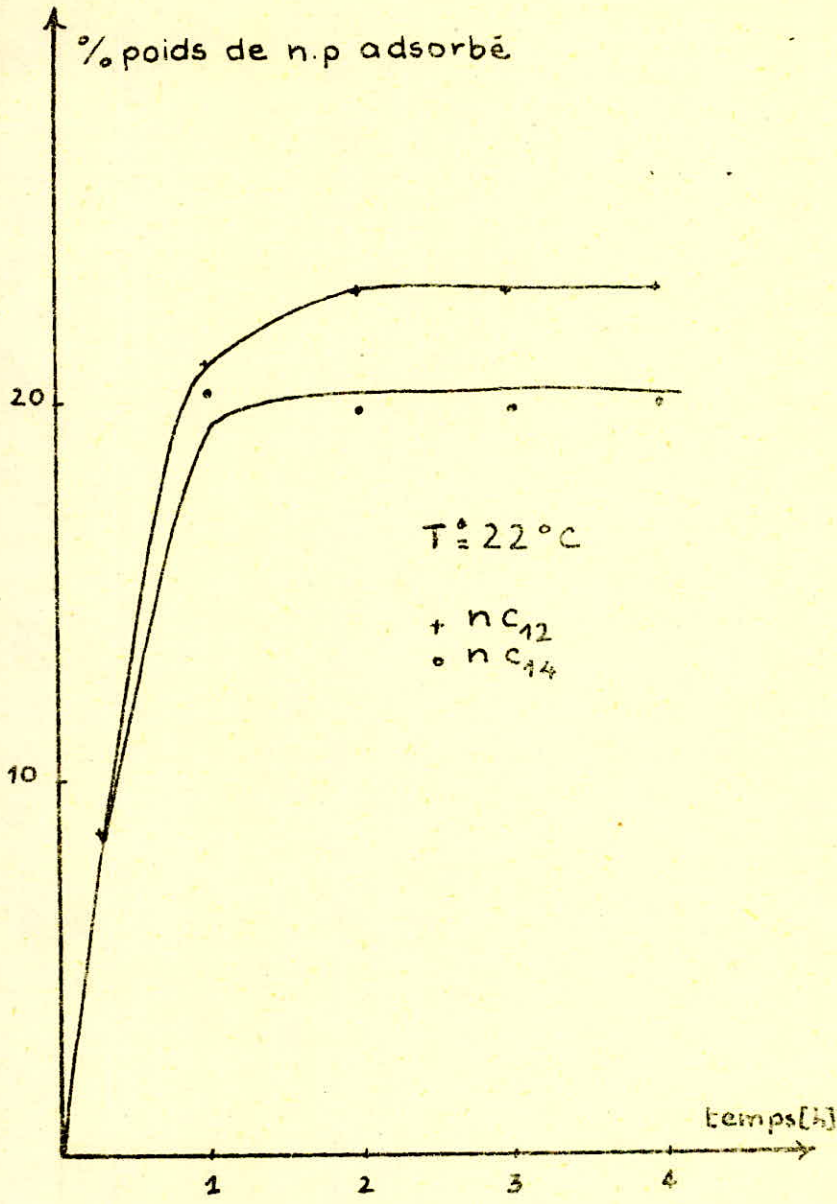


Fig.15

CHAPITRE III

CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION INTERNE AU COURS DE
L'ADSORPTION DU nC_{12} EN MELANGE AVEC LE C_8H_{10} SUR
TAMIS MOLECULAIRE 5 A.

III.1 INTRODUCTION :

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant comporte deux étapes de diffusion, l'une extra granulaire et l'autre intragranulaire surtout pour les solides poreux. Pour pouvoir calculer le coefficient de diffusion interne, il est nécessaire d'éliminer l'effet de la diffusion externe et ce ci peut être réalisé grâce à une agitation adéquate du mélange réactionnel qui fera augmenter le nombre de Reynolds donc permettra un régime turbulent.

La vitesse croit avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, mais elle se stabilise à partir d'une certaine valeur. Dans ce cas l'agitation n'a plus d'effet sur l'adsorption et ainsi le coefficient de diffusion intragranulaire devient possible.

III.2 MODE OPERATOIRE ET RESULTATS :

L'agitation du mélange réactionnel au cours de l'adsorption du nC_{12} sur tamis moléculaires s'est révélée très délicate. En effet, les tamis moléculaires étant très avides d'oxygène il fallait isoler le système adsorbant - adsorbant de l'atmosphère tout en assurant son agitation. Nous avons utilisé une agitation magnétique qui présente évidemment l'inconvénient de ne pas fournir la valeur exacte de la vitesse d'agitation. Par stroboscopie nous n'avons pu donner qu'une valeur approchée de cette dernière.

Le barreau magnétique a été mis dans le ballon avec les tamis moléculaires avant leur activation et nous avons pu commencer l'agitation juste après l'injection de la solution. Nous avons travaillé à trois vitesses et les résultats obtenus sont les suivants :

* Agitation sur position N° 3 ($\Omega \approx 120$ tr/mn).

. Mélange : 10 ml de solution à 28,75 % en v de nC_{12} /8 g de T.M 5 A.

temps (h)	n_D^{20}	% V de nC_{12}	volume de nC_{12} adsorbé (ml)	Masse de nC_{12} adsorbée (g)	% Poids de nC_{12} adsorbée
0	1,4731	28,75	0	0	0
0,25	1,4749	26,25	0,33	0,25	11,8
0,5	1,4771	23,5	0,68	0,51	23,8
0,75	1,4778	22,5	0,80	0,60	28,0
1	1,4778	22,5	0,80	0,60	28,0
1,25	1,4780	22,25	0,83	0,62	29,0
1,5	1,4780	22,25	0,83	0,62	29,0
2	1,4780	22,25	0,83	0,62	29,0
2,5	1,4780	22,25	0,83	0,62	29,0
5	1,4780	22,25	0,83	0,62	29,0

Tableau N° 15

* Agitation sur position N° 3,5 ($\Omega \approx 190$ tr/mn) :

. Mélange : 10 ml de solution à 30 % en v. de nC_{12} /8g de tamis moléculaires 5 A.

temps (h)	n_D^{20}	%v de nC_{12}	volume de nC_{12} adsorbé (ml)	Masse de nC_{12} adsorbée (g)	% Poids de nC_{12} adsorbée
0	1,4720	30,0	0	0	0
0,5	1,4769	23,5	0,85	0,63	28,0
0,75	1,4780	22,2	0,99	0,74	33,0
1	1,4785	21,5	1,08	0,80	36,0
1,25	1,4785	21,5	1,08	0,80	36,0
1,5	1,4785	21,5	1,08	0,80	36,0
1,75	1,4785	21,5	1,08	0,80	36,0

Tableau N° 16

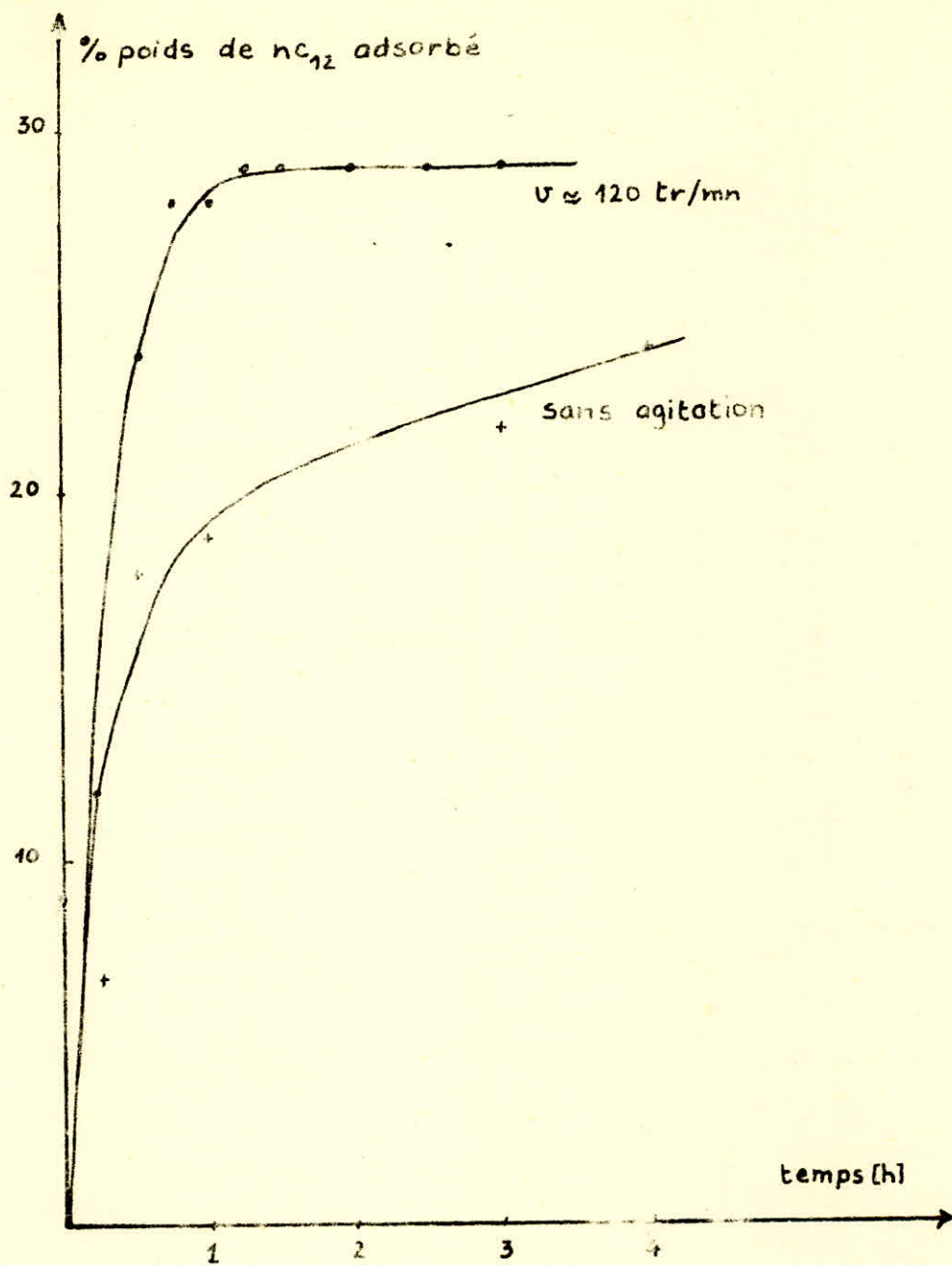


Fig.16

* Agitation sur position N° 4 (V₂ 240 tr/mn).

Mélange : 10 ml de solution à 30 % en v. de nC₁₂/8g de tamis moléculaires
5 A.

temps (h)	n_D^{20}	% V de nC ₁₂	Volume de nC ₁₂ adsorbé (ml)	Masse de nC ₁₂ adsorbée (g)	% Poids de nC ₁₂ adsorbé
0	1,4719	30,0	0	0	0
0,5	1,4771	23,5	0,85	0,63	28,3
0,75	1,4782	22,0	1,02	0,75	34,0
1	1,4800	20,0	1,25	0,93	41,6
1,25	1,4800	20,0	1,25	0,93	41,6

Tableau N° 17

Nous constatons que l'agitation du mélange favorise nettement la vitesse d'adsorption.

Les valeurs enregistrées pour les deux derniers essais se révèlent incorrectes puisque nous n'obtenons pas le même état d'équilibre que pour le premier essai. Ceci est dû à la fragmentation des tamis moléculaires causée par l'agitation. La granularité ayant varié, il est tout à fait logique de s'attendre à de tels résultats.

Pour nos calculs, nous avons exploité les résultats obtenus au cours du premier essai en supposant la diffusion externe négligeable. Pour la granularité des tamis moléculaires utilisés nous avons pris dans le tas 100 pelettes que nous mesurons.

D'où $R = 0,15 \text{ cm}$ (diamètre constant)

$$L = \frac{77,4}{100} = 0,77 \text{ cm}$$

$$\Rightarrow \frac{L}{R} = 5,13$$

III. 3 CALCUL DU COEFFICIENT EFFECTIF DE DIFFUSION

III.3.1 Par la méthode D.P. TIMOFEEV.

TIMOFEEV propose la relation suivante :

$$D_e = K \cdot \frac{R^2}{\pi^2 \tau_{0,5}}$$

- Où R : rayon du grain cylindrique
- L : longueur du grain cylindrique
- K : Coefficient constant = f (L/R)

$\tau_{0,5}$: La moitié du temps nécessaire à la saturation.

Dans notre cas $L/R = 5,13$ d'où $K = 0,5999$ (voir page 31)

$$\tau_{0,5} = 936 \text{ s}$$

Donc le coefficient effectif de diffusion D_e sera :

$$D_e = 0,5999 \cdot \frac{(0,15)^2}{(3,14)^2 \cdot 936} = 1,46 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_e = 1,46 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

III.3.2 Par la méthode A. KORTA.

A. KORTA admet que le coefficient de diffusion effectif varie en fonction du temps. Il propose l'equation suivante :

$$D_e = K_\gamma \cdot \frac{R^2}{\pi^2 \tau} \quad \text{ou} \quad K_\gamma = f \left(\frac{M_\infty}{M \tau} \right)$$

cù

- γ : $M_{00}/M \tau$
- M_{00} : Masse adsorbée à l'équilibre
- $M \tau$: Masse adsorbée au temps

Les valeurs tabulées de K_γ ne donnent pas celles correspondant à $L/R = 5,13$. Nous avons fait nos calculs avec celles correspondant à $L/R = 4$.

Pour $\gamma = 0,5$, $K_\gamma = 0,445$ donc le calcul du coefficient effectif de diffusion donne :

$$D_e = 0,445 \frac{(0,15)^2}{(3,14)^2 \cdot 956} = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_e = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Nous constatons que les deux relations proposées par TIMOFEEV et KORTA donnent des résultats peu différents et leur ordre de grandeur montre l'importance des phénomènes de diffusion au cours de l'adsorption en phase liquide.

III. 3.3. Par la méthode utilisant la deuxième loi de FICK

En considérant les tanis moléculaires sous la forme de sphères, l'équation représentant la quantité de soluté adsorbé Q_t un fonction du temps est :

$$\text{Log} \frac{Q_{\infty}}{Q_{\infty} - Q_t} = \frac{\pi^2 D}{a^2} \cdot t - \text{Log} \frac{6}{\pi^2}$$

où Q_{∞} = la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre.

La pente de la courbe représentant $\text{Log} \frac{Q_{\infty}}{Q_{\infty} - Q_t}$ en fonction du temps est proportionnelle au coefficient de diffusion D.

A partir des valeurs du tableau N° 15 nous avons obtenu :

temps (h)	Q_t (g)	$\text{Log} \frac{Q_{\infty}}{Q_{\infty} - Q_t}$
0	0	0
0,25	0,25	0,51
0,5	0,51	1,73
0,75	0,6	3,43
1	0,6	3,43

La pente de la droite $\text{Log} \frac{Q_{\infty}}{Q_{\infty} - Q_t} = f(t)$ est :

$$\frac{\pi^2 D}{a^2} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Les valeurs proposées par la littérature sont environ 50 fois plus grandes et ce ci est dû au fait qu'ils aient travaillé en phase vapeur ce qui n'est pas le cas pour nous.

C H A P I T R E IV

DETERMINATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

IV. 1. INTRODUCTION :

Il existe plusieurs techniques expérimentales pour la détermination des isothermes d'adsorption. Elles peuvent être classées en trois types :

- Techniques gravimétriques
- Techniques chromatographiques
- Techniques ~~ou~~ volumétriques

Pour la détermination des isothermes d'adsorption du $n C_{12}$, $n C_{14}$, $n C_5$, $C_6 H_6$, nous avons adopté une technique chromatographique.

C'est une méthode dynamique, où un courant gazeux (adsorbat + gaz porteur) traverse la cellule contenant l'adsorbant maintenue à température constante. Lors de cette traversée une partie de l'adsorbat reste fixée de telle sorte qu'il existe une différence de concentration de l'adsorbat entre l'entrée et la sortie de la cellule aussi longtemps que l'équilibre n'est pas atteint entre la quantité adsorbée et la pression partielle de l'adsorbat en phase gazeuse. Cette différence de concentration est mesurée en permanence au cours du temps par le détecteur. Compte tenu des débits gazeux.

Il est aisé de connaître la pression partielle de l'adsorbat et il est possible de déterminer, point par point l'isotherme d'adsorption en mesurant la quantité adsorbée correspondante (32)

IV.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES :

- L'adsorbant :

Nous avons utilisé des tamis moléculaires 5 A sous forme de poudre. Ils ont été activés pendant 5 heures à 300°C sous un faible débit d'azote.

- Les réactifs

Les réactifs utilisés sont les suivants :

- * benzène ($C_6 H_6$) : $T_{cb} = 80,1^\circ C$
 - * pentane ($C_5 H_{12}$) : $T_{eb} = 37,5^\circ C$
 - * n-dodecane ($C_{12} H_{26}$) : $T_{eb} = 214,5^\circ C$
 - * n-tétradécane ($C_{14} H_{30}$) : $T_{eb} = 252,5^\circ C$
- $T_{cr} = 380^\circ C.$
 $T_{cr} = 420^\circ C.$

Le gaz vecteur :

Comme gaz vecteur il fallait utiliser un gaz non adsorbable. Puisque nous avons travaillé à des températures très élevées (80, 100, 370, 390°C) nous avons opté pour l'azote qui ne s'adsorbe sur les tamis moléculaires qu'aux basses températures. Les débits ont été mesurés à température ambiante, à l'aide d'un débitmètre à film de savon. Ils ont été corrigés en fonction de la tension de vapeur de l'eau par l'expression suivante :

$$V = \frac{P_{at} - P_{H_2O}}{P_{at}} \cdot \frac{T_c}{T_{amb}} \cdot v$$

- où v : est le débit mesuré à température ambiante.
 T_c : température de la colonne
 P_{at} : pression atmosphérique
 P_{H_2O} : pression de vapeur d'eau à température ambiante
 T_{amb} : température ambiante.

Les colonnes :

Deux colonnes ont été placées dans le four de l'appareil. La première vide présentant une perte de charge équivalente à celle de la colonne qui était placée ultérieurement, pour ne pas perturber le signal du détecteur.

La deuxième remplie de phase stationnaire répond aux caractéristiques suivantes

- * longueur : 350 mm
- * diamètre intérieur : 2,5 mm
- * phase stationnaire : T.M 5 A en poudre additionné avec un liant spécial.

Avant de remplir cette colonne, nous avons évalué la masse d'adsorbant qu'elle pouvait contenir, afin d'éviter les problèmes de tassement et donc obtenir un remplissage homogène. Elle a été fermée aux deux extrémités par deux bouts de laine de verre.

L'injection des réactifs a été faite à l'aide d'une seringue HAMILTON pesée avant et après injection afin de connaître la masse exacte de réactif injectée.

Détecteur :

L'appareillage utilisé est du type Hewlett Packard 5730 A doté d'un double catharomètre et d'un double ionisation de flammes.

IV.3 RESULTATS

L'application des relations :

$$q = \frac{m_a \cdot S_{ads}}{m \cdot Spic} \quad \text{et} \quad C = \frac{m_a}{m \cdot Spic \cdot V} h \quad (\text{voir p. 36, 37})$$

où q : est la concentration de la vapeur dans la phase stationnaire en
(mol/g)

et C : est la concentration de la vapeur dans la phase gazeuse en
(mol/cm³)

nous a permis de tracer les isothermes d'adsorption du C₆H₆, nC₅, nC₁₂, nC₁₄ à partir des chromatogrammes obtenus.

IV.3.1 Isotherme d'adsorption du C₆H₆ (voir fig N° 17)

T _c = 80°C	m _a = 0,0008
T _i = 250°C	V = 12,72 cm ³ /mn
S = 2	μ = 2,5 cm/mn
m = 1,1573 g	Spic = 146,9 cm ²

h (cm)	C · 10 ⁶ (mol/cm ³)	q · 10 ⁴ (mol/g)
7,5	6,93	7,30
7,0	6,47	7,24
6,0	5,55	7,05
5,0	4,62	6,83
4,0	3,70	6,41
3,0	2,77	5,87
2,0	1,85	5,03
1,0	0,92	3,63

Tableau N° 18

IV.3.2 Isotherme d'adsorption du nC₅ (voir fig N° 18)

T _c = 100°C	m _a = 0,023 g
T _i = 250°C	V = 13,44 cm ³ /mn

.../...

$$S = 2 \quad \mu = 2,5 \text{ cm/mn}$$

$$m = 1,1573 \text{ g} \quad \text{Spic} = 43,68 \text{ cm}^2$$

h (cm)	$C \cdot 10^6$ (mol/cm ³)	$q \cdot 10^2$ (mol/g)
13,1	11,06	4,81
12,0	10,15	4,54
11,0	9,31	4,27
10,0	8,46	3,99
9,0	7,61	3,70
8,0	6,77	3,51
7,0	5,92	3,07
6,0	5,07	2,66
5,0	4,23	2,35
3,0	2,54	1,45
2,0	1,69	0,98
1,0	0,84	0,52

Tableau N° 19

IV.3.3 Isothermes d'adsorption du n C₁₂ (voir fig N° 19)

* T _c = 370°C	m _a = 0,0021 g
T _i = 350°C	.V = 23,64 cm ³ /mn
S = 4	μ = 0,25 cm/mn
m = 1,1573 g	Spic = 64,92 cm ²

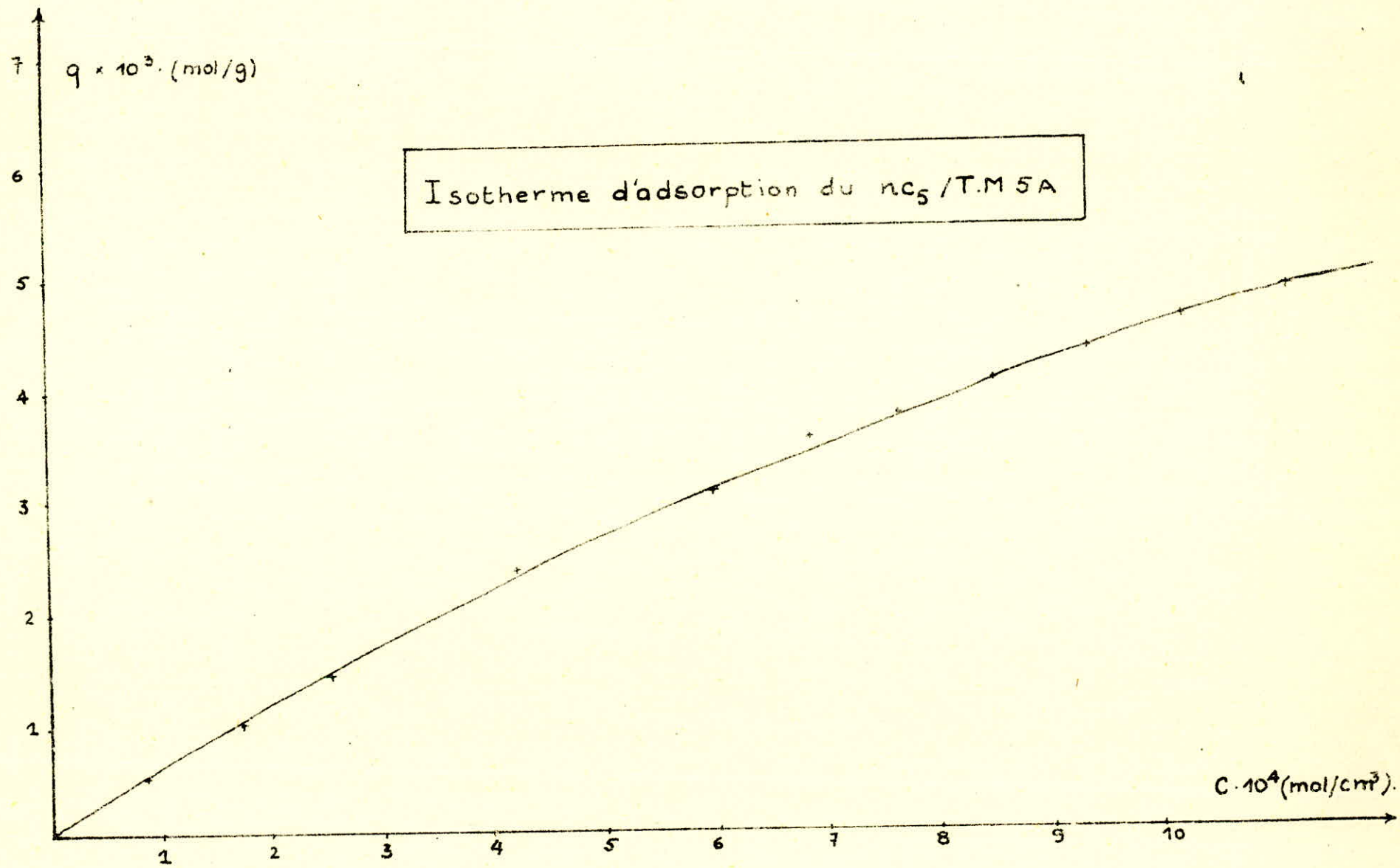


Fig.18

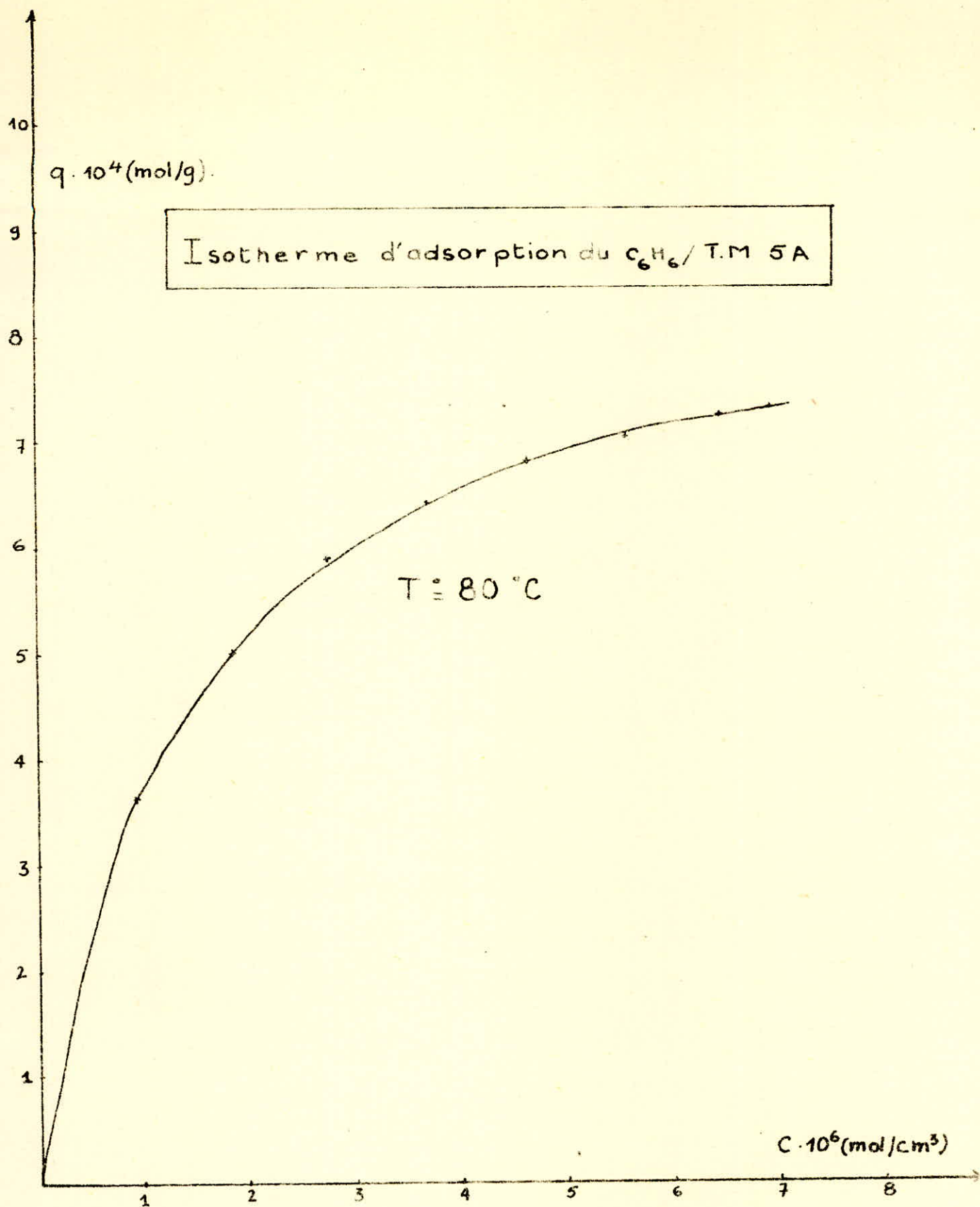


Fig.17

h cm	S _{ads} cm ²	C.10 ⁶ (mol/cm ³)	q.10 ³ (mol/g)
5,2	117,96	1,53	3,29
5,0	115,42	1,47	3,22
4,7	111,31	1,38	3,11
3,6	94,31	1,06	2,63
3,1	85,59	0,91	2,39
2,4	72,65	0,70	2,03
2,1	66,36	0,62	1,85
1,5	52,41	0,44	1,46
1,1	41,92	0,32	1,17

Tableau N° 20

* T_c = 390°C m_a = 0,0016 g
 T_i = 350°C V = 24,46, cm³/mn
 S = 4 μ = 0,25 cm/mn
 m = 1,1573 g Spic = 49,5 cm².

h cm	S _{ads} (cm ²)	C.10 ⁶ (mol/cm ³)	q.10 ³ (mol/g)
5,5	113,57	1,58	3,19
5,1	108,31	1,46	3,05
3,2	78,82	0,92	2,22
2,5	65,80	0,72	1,85
1,9	53,44	0,55	1,64
1,5	44,55	0,43	1,25
0,9	29,22	0,26	0,82
0,5	17,51	0,14	0,49

Tableau N° 21

IV.3.4. Isothermes d'adsorption du n C₁₄ (voir fig N° 19)

* T_c = 370°C m_a = 0,0015 g
 T_i = 350°C V = 25,57 cm³/mn
 S = 4 μ = 0,25 cm/mn
 m = 1,1573 g Spic = 58,64 cm²

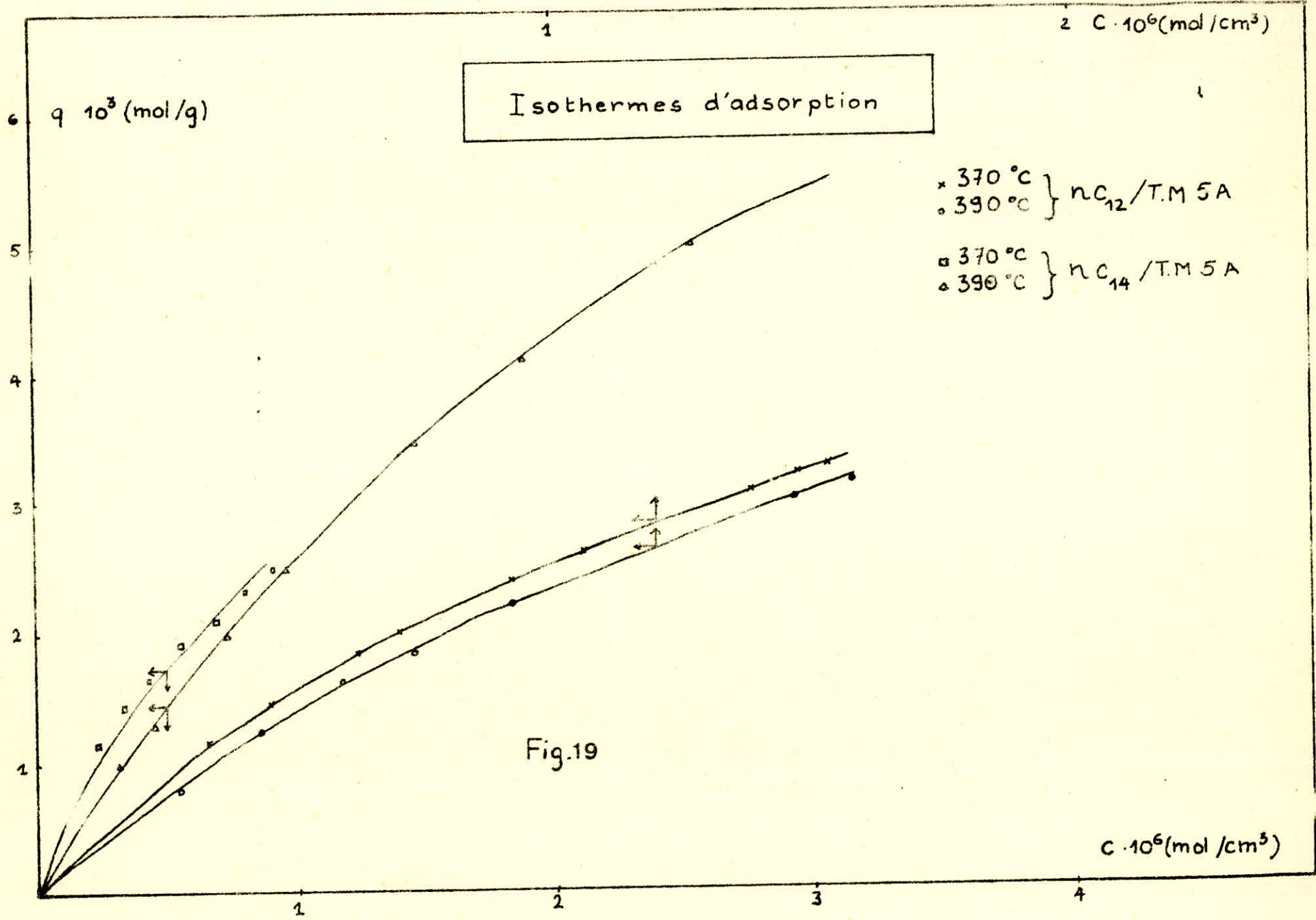
h cm	S _{ads} (cm ²)	C.10 ⁶ (mol/cm ³)	q.10 ³ (mol/g)
4,3	112,39	0,93	2,48
3,8	105,16	0,82	2,32
3,2	95,38	0,69	2,10
2,6	88,15	0,5	1,94
2,0	75,62	0,43	1,67
1,6	66,70	0,34	1,47
1,1	53,65	0,23	1,18

Tableau N° 22

* T_c = 390°C m_a = 0,0025 g
 T_i = 350°C V = 24,46 cm³/mn
 S = 4 μ = 0,25 cm/mn
 m = 1,1573 Spic = 47,60 cm²

h cm	S _{ads} cm ²	C.10 ⁶ (mol/cm ³)	q.10 ³ (mol/g)
5,5	110,08	2,55	4,99
5,2	106,23	2,41	4,82
4,1	90,39	1,90	4,10
3,2	75,63	1,48	3,43
2,1	54,84	0,97	2,49
1,6	44,46	0,74	2,02
1,0	29,80	0,46	1,35
0,7	21,80	0,32	0,99

Tableau N° 23



Nous constatons d'après ces résultats que si la température augmente, la quantité adsorbée diminue, ce qui prouve une fois de plus que l'adsorption est un phénomène favorisé à basse température (exothermique). D'autre part nous remarquons que les isothermes d'adsorption du nC_{12} et du nC_{14} sur tamis moléculaire 5 A peuvent être du type I.

IV.4 EXPLOITATION DES RESULTATS

Bien que nous ayons travaillé à des températures d'adsorption proches des températures critiques du n-dodécane et du n-tétradécane, nous avons tracé les courbes caractéristiques des deux composés $E = f(q)$ (voir figure N° 20) et tenté par les relations de LANGMUIR et DUBININ d'évaluer la quantité maximale adsorbée par les tamis moléculaires 5 A.

Le calcul du potentiel d'adsorption nécessite la connaissance de la pression de l'adsorbat en phase gazeuse.

Puisque nous avons la valeur de la concentration de l'adsorbat en phase gazeuse très faible, nous avons supposé que c'est un gaz parfait et nous avons appliqué la relation suivante

$$P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = C \cdot R \cdot T.$$

où n : nombre de moles
 R : constante des gaz parfaits.

Les pressions de vapeur saturante des deux composés aux températures de 370° et 390° ont été relevées dans les tables données par les "techniques de l'ingénieur".

La relation de LANGMUIR est la suivante :

$$q = q_m \frac{K P}{1 + K P}$$

où q_m : est la quantité maximale adsorbée.
 K : est une constante dépendant de la quantité de chaleur dégagée au cours de l'adsorption.

La transformée de l'équation de LANGMUIR peut s'écrire :

$$\frac{P}{q} = \frac{P}{q_m} + \frac{1}{K q_m}$$

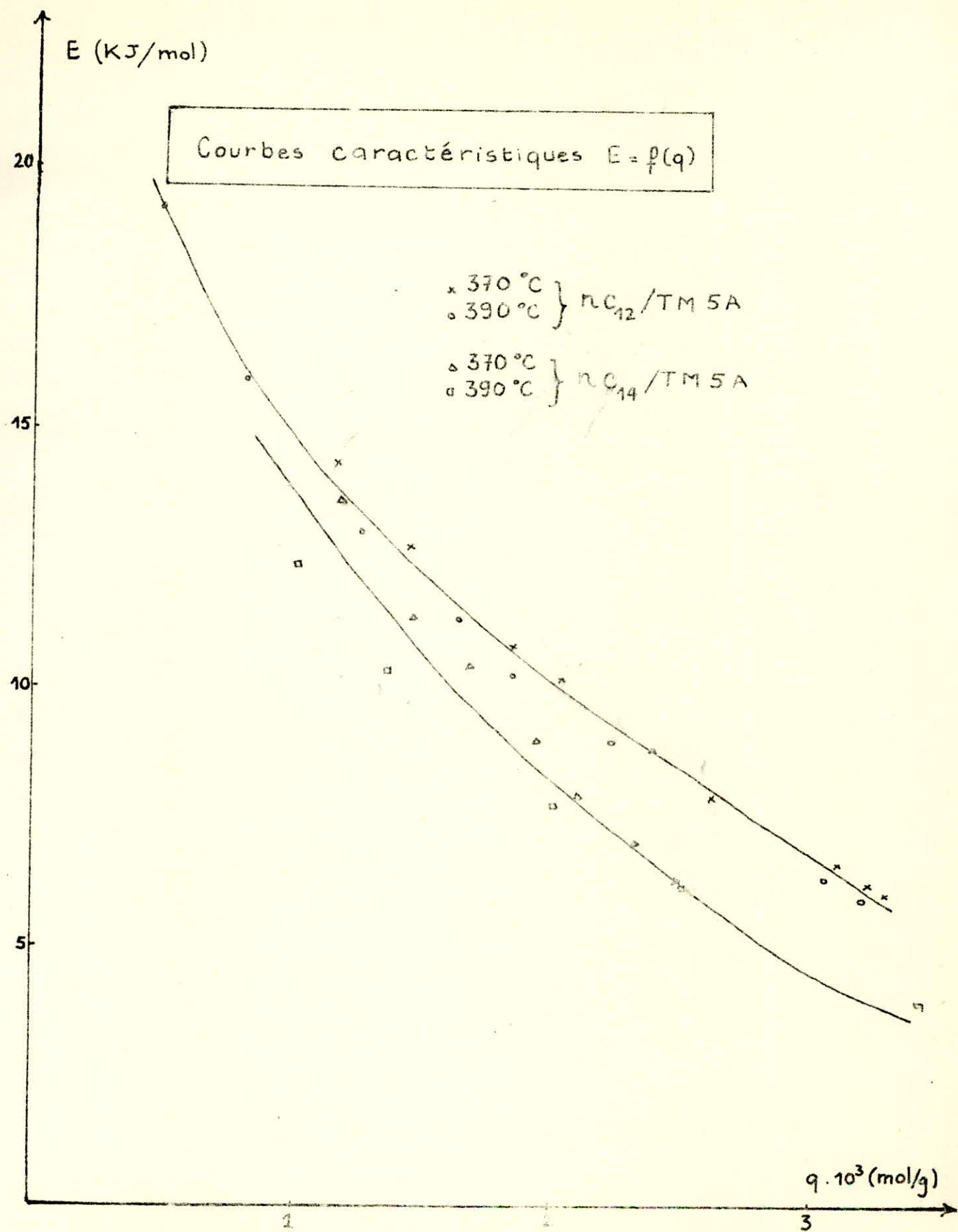


Fig. 20

Si la représentation de $\frac{P}{q^m} = f(P)$ est une droite, elle aura pour pente $\frac{1}{qm}$ et pour ordonnée à l'origine $\frac{1}{K q^m}$.

La relation proposée par DUBININ est la suivante :

$$\ln q = \ln q_m - D \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2$$

Si cette relation est applicable $\ln q = f \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2$ doit être une droite d'ordonnée à l'origine $\ln q_m$.

Pour le n C₁₂ nous obtenons à T° = 370°C et P₀ = 25197,5 N/m²

(N/m ²) ^P	q(mol/kg)	E = RT ln $\frac{P_0}{P}$ KJ/mol	P/q	ln q	(ln $\frac{P_0}{P}$) ²
8180	3,29	6,0	2486,3	1,19	1,26
7860	3,22	6,2	2440,9	1,17	1,35
7380	3,11	6,5	2373,0	1,13	1,51
5670	2,63	7,9	2155,9	0,96	2,22
4870	2,39	8,7	2037,6	0,87	2,70
3750	2,03	10,1	1847,3	0,70	3,63
3310	1,85	10,8	1789,2	0,69	4,12
2350	1,46	12,7	1609,6	0,38	5,63
1710	1,17	14,4	1461,5	0,15	7,23

Tableau N° 24

A T° = 390°C et P₀ = 25030,8 N/m²

P (N/m ²)	q (mol/kg)	E = RT Ln $\frac{P_0}{P}$ (KJ/mol)	P/q	Ln q	(Ln $\frac{P_0}{P}$) ²
8715,5	3,19	5,8	2732,0	1,16	1,13
8053,6	3,05	6,3	2640,5	1,11	1,31
5074,8	2,22	8,8	2285,9	0,79	2,58
3971,6	1,85	10,2	2146,8	0,61	3,43
3033,8	1,64	11,7	1850,0	0,49	4,50
2371,9	1,25	13,0	1897,5	0,22	5,60
1434,2	0,82	15,8	1749,0		8,24
772,26	0,49	19,2	1576,0		12,18

Tableau N° 25

Les valeurs de q_m en (mol/kg) obtenues d'après les équations de LANGMUIR et DUBININ sont les suivantes :

n - dodecane / Tamis Moleculaire 5 A.

	370°C	390°C
LANGMUIR : q _m (mol/kg)	6,15	7,00
DUBININ : q _m (mol/kg)	3,93	3,74

Pour les valeurs de la constante de l'équation de LANGMUIR K nous avons obtenu :

$$K_{370^\circ\text{C}} = 0,13 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{390^\circ\text{C}} = 0,93 \cdot 10^{-4}$$

Pour le n C₁₄ nous obtenons les resultats suivants :

A T° = 370°C et P₀ = 16265,04 N/m².

P (N/m ²)	q (mol/kg)	E = RT Ln $\frac{P_0}{p}$ (KJ/mol)	P/q	Ln q	(Ln $\frac{P_0}{p}$) ²
4975,2	2,48	6,3	2006,1	0,90	1,40
4386,8	2,32	7,0	1890,8	0,84	1,71
3691,3	2,10	7,9	1757,7	0,74	2,20
2995,8	1,94	9,0	1544,2	0,66	2,86
2300,4	1,67	10,4	1377,5	0,51	3,82
1818,9	1,47	11,7	1237,3	0,38	4,80
1267,9	1,18	13,6	1074,5	0,16	6,51

Tableau N° 26

A T° = 390°C et P₀ = 16531,68 N/m²

P (N/m ²)	q (mol/kg)	E = RT Ln $\frac{P_0}{p}$ (KJ/mol)	P/q	Ln q	(Ln $\frac{P_0}{p}$) ²
14066,2	4,99	0,9	2818,8	1,60	0,02
13293,9	4,82	1,2	2758,0	1,57	0,04
10480,7	4,10	2,5	2556,2	1,41	0,20
8163,9	3,43	3,9	2380,1	1,23	0,49
5350,6	2,49	6,2	2148,8	0,91	1,27
4081,9	2,02	7,7	2020,7	0,70	1,95
2537,4	1,35	10,3	1879,5	0,30	3,51
1765,1	0,99	12,3	1783,0		

Tableau N° 27

Le calcul de q_m en (mol/kg) d'après les équations de LANGMUIR et DUBININ a donné les résultats suivants :

n-tétradécane / tamis moléculaire 5 A

	370°C	390°C
LANGMUIR : q_m (mol/kg)	3,98	11,87
DUBININ : q_m (mol/kg)	2,94	4,05

Pour les valeurs de la constante de l'équation de LANGMUIR K nous avons obtenu :

$$K_{370} = 0,32 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{390} = 0,52 \cdot 10^{-4}$$

Donc d'après ces résultats nous obtenons les équations suivantes :

* Pour le n - dodecane :

$$\text{à } T^{\circ} = 370^{\circ}\text{C} \quad q = 6,15 \cdot \frac{0,13 \cdot 10^{-3} \cdot P}{1 + 0,13 \cdot 10^{-3} P}$$

$$\ln q = \ln 3,93 + 0,17 \times \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2$$

$$\text{à } T^{\circ} = 390^{\circ}\text{C} : \quad q = 7 \times \frac{0,93 \cdot 10^{-4} P}{1 + 0,93 \cdot 10^{-4} P}$$

$$\ln q = \ln 3,74 + 0,19 \times \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2$$

* Pour le n - tétradécane :

$$\text{à } T^{\circ} = 370^{\circ}\text{C} : \quad q = 3,98 \times \frac{0,32 \cdot 10^{-3} P}{1 + 0,32 \cdot 10^{-3} P}$$

$$\ln q = 2,94 + 0,14 \times \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2$$

$$\text{à } T^{\circ} = 390^{\circ}\text{C} : \quad q = 11,87 \times \frac{0,52 \cdot 10^{-4} P}{1 + 0,52 \cdot 10^{-4} P}$$

$$\ln q = 4,05 + 0,31 \times \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2$$

IV. 5 CONCLUSION

A la fin de ces calculs nous constatons que la quantité maximale adsorbée augmente avec la température dans le cas du $n C_{14}$ par les deux méthodes, Ce qui n'est pas correct.

D'autre part, les valeurs obtenues par les relations de LANGMUIR et DUBININ ne sont pas du même ordre de grandeur.

Ces considérations nous amènent à conclure que ces équations ne s'appliquent pas pour ce type d'adsorption dans les conditions opératoires utilisées. Ceci est certainement dû aux températures d'adsorption qui sont trop proches des températures critiques des deux composés. Nous ne pouvions utiliser des températures plus basses étant donné que les normales paraffines sont très fortement adsorbées sur les tamis moléculaires 5 A et leur désorption est très difficile et de ce fait ne donnent aucun pic au cours de l'expérience.

SEPARATION DES N - PARAFFINES DANS LES COUPES PETROLIERES
N° 18 ET 35 PAR CROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

Dans le but de séparer par chromatographie en phase gazeuse les n-paraffines contenues dans les coupes pétrolières N° 18 et 35 obtenues à partir d'une distillation atmosphérique du pétrole brut de Guellala, nous avons placé, en série deux colonnes qui ont les caractéristiques suivantes :

Colonne de tamis moléculaires

longueur : 35 cm

diamètre intérieur : 2,5 mm.

Tamis moléculaires 5 A en poudre m = 1,1573 g

Deuxième colonne

longueur : 8 feet

phase stationnaire : SE 30

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

- Débit du gaz vecteur (N₂) : 20 ml/mn.
- Température du détecteur : 250°C
- Température de l'injecteur :: 250°C
- Température des colonnes : 120°C pour la coupe N° 18
160°C pour la coupe N° 35
- Quantité injectée 1 µ l

Resultats :

Les chromatogrammes obtenus à partir de ces expériences ne sont pas concluants, ils ont une forme très aplatie et très étendue.

Nous avons donc pensé à casser les tamis moléculaires par la méthode utilisant l'acide fluorhydrique et d'extraire s'il y a en adsorption les n-paraffines avec le benzène (méthode citée dans la bibliographie).

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a révélé que les tamis moléculaires ne contenaient pas les n-paraffines comme le montre la figure N° 21.

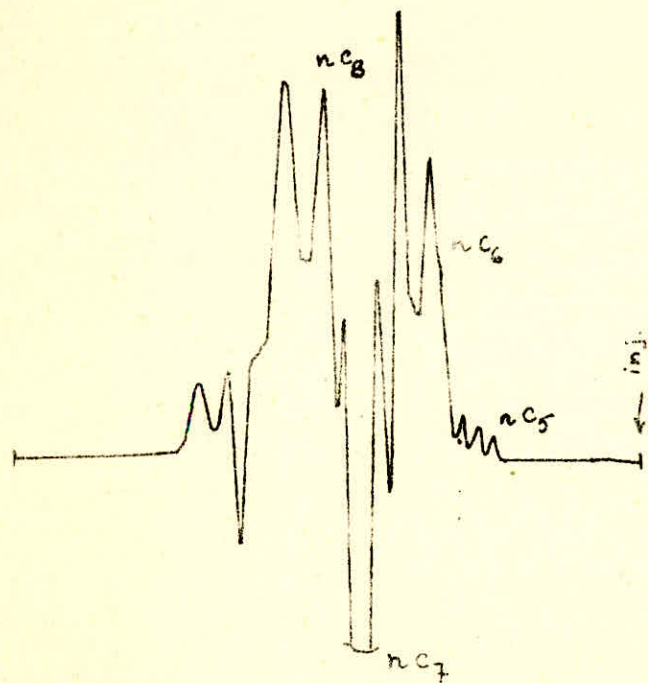
Ce résultat peut avoir plusieurs raisons :

- Il fallait activer les tamis moléculaires à 350°C contenus dans la colonne puis placer rapidement la deuxième colonne, cette dernière ne supportant pas de hautes températures.

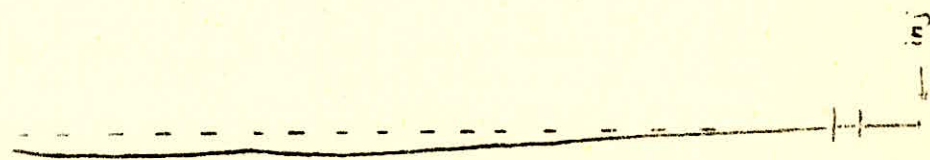
- Il aurait peut être fallu travailler avec un appareillage doté d'une détecteur à ionisation de flamme qui est plus performant.

- L'utilisation de l'hélium comme gaz vecteur aurait été plus souhaitable vu qu'il s'adsorbe moins sur les tamis moléculaires.

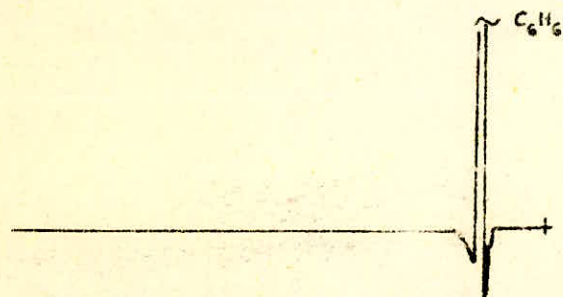
- Enfin il fallait casser les tamis moléculaires juste après l'analyse chromatographique (chose que nous n'avons pas faite).



FRACTION 18



FRACTION 18 SUR COLONNE MIXTE



CHROMATOGRAMME APRES DESTRUCTION DU T.M
PAR H.F ET EXTRACTION AU BENZENE.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans la première partie de notre travail nous avons essayé d'effectuer l'adsorption du $n C_{12}$ sur tamis moléculaire 5 A en mélange avec le benzène par une méthode dynamique à température ambiante et pression atmosphérique, cette tentative n'ayant pas de résultats positifs nous avons opté pour une méthode statique au cours de laquelle nous avons constaté que le benzène est un aromatique pouvant s'adsorber sur les tamis moléculaires 5 A d'une manière appréciable et ainsi peut diminuer leur sélectivité d'adsorption. Donc pour séparer les n - paraffines contenues dans les coupes pétrolières par adsorption sur tamis moléculaire 5 A il est souhaitable d'éliminer préalablement les aromatiques et plus spécialement le benzène.

Ensuite nous nous sommes proposés de suivre au cours du temps l'évolution de l'adsorption du $n C_{12}$ et du $n C_{14}$ en mélange avec le m - xylène en phase liquide. Ce processus s'est avéré lent puisque l'équilibre n'est pas atteint au bout de 4 heures par contre l'élévation de température à $100^{\circ}C$ a nettement accéléré la réaction d'adsorption puisqu'elle a eu pour effet de diminuer la viscosité de l'adsorbât en contact de l'adsorbant comme l'ont signalé SISTA et SHIVASTAVA dans leur travail. Il serait donc intéressant dans le futur d'appliquer ce résultat dans une étude dynamique de l'adsorption d'une normale paraffine en phase liquide afin d'obtenir un meilleur rendement.

L'élévation de température n'est pas le seul facteur agissant sur la cinétique d'adsorption, en effet l'agitation de l'adsorbât en contact des tamis moléculaires a pour effet de réduire l'épaisseur effective de la couche de diffusion ce qui favorise le processus d'adsorption.

Nous avons évalué par deux méthodes le coefficient de diffusion il est de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/$

Dans la quatrième partie de notre travail, nous avons obtenu les isothermes d'adsorption du $n C_{12}$ et du $n C_{14}$ par une technique chromatographique à des températures de 370 et $390^{\circ}C$.

L'application des équations de LANGMUIR et DUBININ à ces résultats a donné des valeurs non concluantes pour le $n C_{14}$. Nous pensons que pour les conditions opératoires adoptés ces relations ne s'appliquent pas, néanmoins cette étude doit être approfondie vu l'avantage qu'elle présente.

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

- (1) M. ANDRE et B. CHESNOV Applications industrielles des tamis moléculaires comme adsorbants " techniques séparatives" Juin 1976.
- (2) P. WUITHIER " Le pétrole Raffinage et Genie Chimique" T.1 1972
- (3) R. RAPIN Techniques de l'Ingénieurs Genie Chimique J 2730.
- (4) C. LAGUERIE Notes de cours d'adsorption. - 9 -
- (5) J.F LEPAGE I F P Recherches et témoignages catalyse de contact
- (6) G.P TIMOFEEV Kinetika adsorpcj IZD. Akad NAUK. S.S.S.R Moslva 1962.
- (7) A. KORTA Cinemia Stosouana (5) 445 1968.
- (8) M. CHIKHI Thèse : Selectivité de l'adsorption sur des zéolithes de type A partiellement échangées avec du potassium (1978).
- (9) S.G.T Bhat R et D centre indian petrochemicals corporation limited Bordda 391 346 Che. ABe of INDIA vol. 29. N° 3 Mars 1978.
- (10) M.N CAZAUANG Thèse : Détermination des isothermes d'adsorption par des méthodes chromatographiques. 1975.
- (11) R. BLIN, G POULENC et G. PALLIER : L'adsorption au service du Genie chimique inf. Chim. N° 135 Août - Septembre 1974.
- (12) R. BELABBES et J.M VERGNAUD tamis moléculaires : préparation et propriétés Chim. ind. G. C. vol. 104 N° 11 Juin 1971.
- (13) R. PETIT et R. FALLAUD : Les tamis moléculaires : Application à la séparation des hydrocarbures. Chim. anal. vol. 46 Sept. 1964.
- (14) J.V BRUNNOCK Separation distribution of normal paraffins from petroleum heavy distillates by molecular sieve adsorption and gas chromatography. analytical chemistry vol. 38 N° 12. 11 1966.
- (15) J O'CONNOR, F.H BUROW and S. NORRIS : Determination of normal paraffins in C₂₀ to C₃₂ paraffin waxes by molecular sieve adsorption. Anal. Chem. vol 34 N° 1 January 1962.
- (16) J. O'CONNOR and M.S NORRIS "Molecular sieve adsorption anal. Chem. vol. 32, N° 6, May 1960.
- (17) N.Y CHEN and S.J LUCKI Determination of n - paraffins in gas oils by molecular sieve adsorption anal. chem. vol. 42 N° 4 April 1970.
- (18) V.R SISTA and G. C. SRIVASTAVA Molecular sieve adsorption method for determination of n - paraffins in C₁₂ - C₃₂ petroleum distillats. anal. chem. vol 48 N° 11, Sept. 1976
- (19) K. H NELSON , M.D. GRIMES and B.J. HEINRICH : Determination of normal and Normal olefins in petroleum distillates. anal. Chem. Vol 29, N° 7 July 1957.

- (20) R. DESANTIS, G. TOLA Equilibri di adsorbimento in fase liquida di n - paraffine su setacci molecolari ann. Chim. 62. 1972.
- (21) R. DE SANTIS, A. MANCA, G. TOLA. Adsorption Kinetics of n - paraffins in liquid phase by mixed beds of molecular sieves ing. Chim. Ital. v. 10, N° 9 sept. 1974.
- (22) A.H. HANNA and B.H MAHMOUD Distribution of n - paraffins in marine Belayin wax distillate Journal f. Pralat Chemie band 317, heft 1975.
- (23) M. KERBOUB, M DIBOUN; "Séparation des hydrocarbures saturés hydrocarbures aromatiques et résines " I.A.P CESR raffinage et pétrochimie Nov. 1968.
- (24) D.E COOPER, H.E. GRISWOLD, R.M LEWIS, R. W STOKELD. Improved desorption route to normal paraffins; chem. eng. progress. vol. 62 N. 4 April 1966.
- (25) J. GREBBELL BP Research center sunbry, U.K Process lowers cost of n - paraffins. The oil and gas journal April 14 1975.
- (26) T.C PONDER compare alkane recovery processes; hydrocarbon processing Oct. 1969.
- (27) L.J. LAPLANTE sifting the straight chains from heavier distillates the oil and gas journal. Feb. 9. 1970.
- (28) A. ROJEY Brevet.
- (29) E.M. BARRALL, F. BAUMANN. Gas chromatographic analysis of normal branched chain hydrocarbons in the range C₇ to C₂₀ using molecular sieve J of G. C. August 1964 256 - 260.
- (30) B. T WAITHAM. use of molecular sieves in gas chromatography for the determination of the normal paraffins in petroleum fractions Nature, N° 4632, August 9, 1958.
- (31) J.V. MORTIMER and L.A.LUKE the determination of normal paraffins in petrol petroleum products. anal. Chim. acta 38 (1967) 119 - 126.
- (32) S.E. CHITOUR chimie - Physique des phénomènes de surface 1979.
- (33) R. AMARI projet de Fin d'Etudes (Juin 77 - 78)
- (34) A BENBARKAT Projet de Fin d'Etudes (JUIN 1980).

