

UNIVERSITE D'ALGER

ECOLE NATIONALE
POLYTECHNIQUE

1/66

جامعة الجزائر

المدرسة الوطنية للهندسة

1ED

PROJET DE FIN D'ETUDES

GENIE CHIMIQUE

Sujet : REALISATION D' UN APPAREIL

DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

(TYPE JANAK)

B. BAROUYAL

ANNEE : 65-66

ALGER

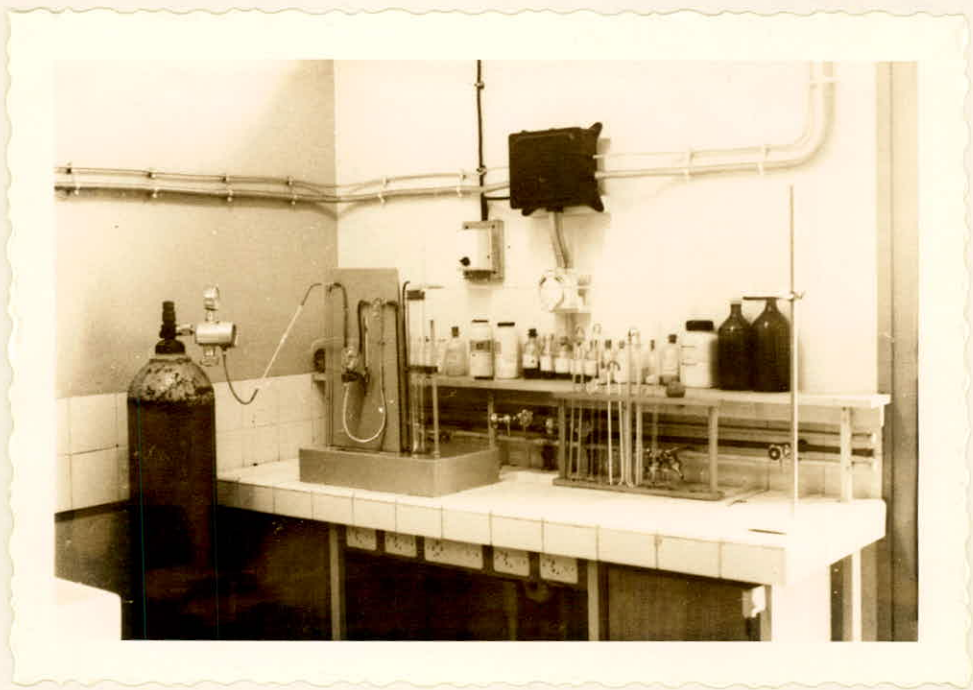
JE VOUDRAIS EXPRIMER , ICI , TOUTE MA
RECONNAISSANCE A L'ENSEMBLE DES PROFESSEURS QUI ONT
CONTRIBUE A MA FORMATION.

Je dédie ce modeste travail à :

Ma mère

Mon oncle

Mon frère



E R R A T A

Page 1 - ligne 15 - d)

Lire : la quantité de gaz adsorbé dépend de
la pression

Page 3 - Ligne 10

Lire : encore découverte sera proportionnelle
à $(1 - \theta)$

Page 4 - 5^a Influence de la température sur l'adsorption en
général

- ligne 11

Lire : en tenant compte des conditions d'équili-
bre statistique

Page 5- 6^o Adsorption des mélanges gazeux

- ligne 11

Le signe : \gg veut dire très grande

- ligne 13

Lire $P_A < P_B$

Lire LANGMUIR au lieu de LANGMUR.

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est la réalisation d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse de type Janak. La particularité principale de cet appareil est sa simplicité. Il pourrait être monté très rapidement dans n'importe quel laboratoire.

Tout d'abord, avant de commencer la description de l'appareillage même, il est nécessaire de faire quelques rappels théoriques de base qui aideront à comprendre les phénomènes physico-chimiques qui s'y déroulent.

-:-:-:-

Schéma du mémoire

Chapitre I : Section théorique :

1°) Adsorption.

2°) Chromatographie.

3°) Théorie des plateaux.

Chapitre II : Les adsorbants :

Chapitre III: Appareillage: description et fonctionnement.

Chapitre IV : Résultats obtenus.

CONCLUSION.

- CHAPITRE I -

Section THEORIQUE

I - ADSORPTION (1)

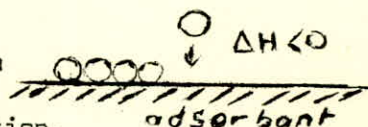
1° - Introduction : des forces semblables à celles qui existent pour les liquides sont rencontrées à la surface d'un solide et sont plus intenses. Le solide a lui aussi une tension superficielle. Pour réduire cette tension; le solide adsorbe les substances. Tout gaz peut être adsorbé par n'importe quel solide.

Exemple : un solide déposé dans un récipient contenant un gaz quelconque, la pression diminue.

2° - Adsorption des gaz : connu depuis très longtemps (découverte 1773) SCHEELE étudia cela sur le charbon de bois. Plusieurs gaz s'y adsorbent. Plus tard d'autres chercheurs trouvèrent que :

- a) l'adsorption est limitée
- b) l'adsorption est réversible

adsorption \rightleftharpoons désorption



- c) il y a dégagement de chaleur pendant l'adsorption.

L'adsorption diminue quand on élève la température (principe de LECHAT-ELIER).

- d) la quantité de gaz adsorbé dépend de la quantité de gaz.
- e) les gaz les plus aisément condensables s'adsorbent sur les surfaces facilement.
- f) L'adsorption croit avec la pression.

3° - Adsorption physique : elle a lieu

- a) à une température relativement basse
- b) les liaisons entre les solides et les gaz sont du type de van der WAALS. Les forces de van der WAALS sont analogues à celles qu'on rencontre dans les liquides.
- c) elle est non spécifique. Toutes les surfaces ont une certaine affinité pour les gaz.

- d) la chaleur d'adsorption est inférieure à 5 Kcal/mole
- a) la désorption est facile. Il suffit de lever la température ou de baisser la pression.

Avantage : le gaz ne subit aucun changement.

4° - Dispositifs expérimentaux pour la mesure de l'adsorption des gaz :

il existe deux méthodes :

- a) l'une gravimétrique
- b) l'autre volumétrique

On porte les résultats sur un graphique. On porte la quantité de gaz adsorbé par mg de solide en fonction de la pression. Température constante.

Le premier type donne une allure de la courbe. fig. N° I

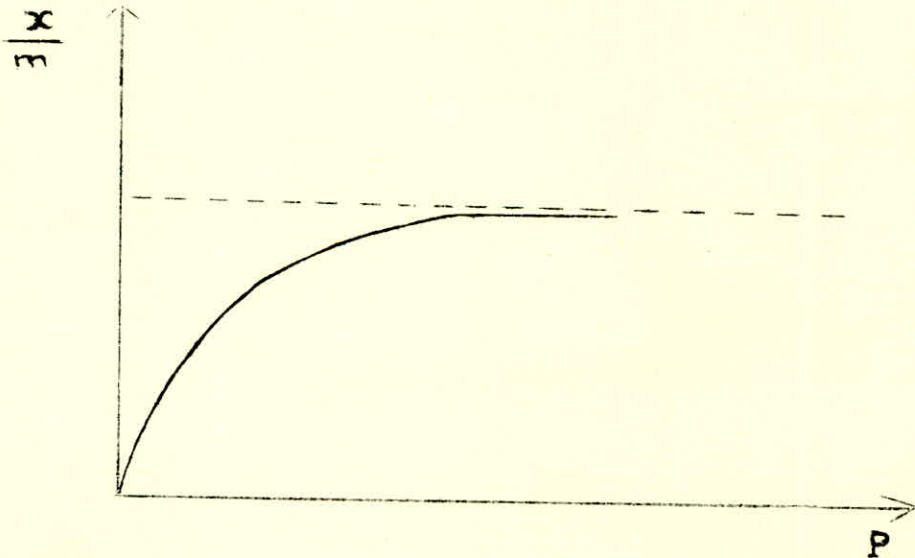


FIGURE N° I

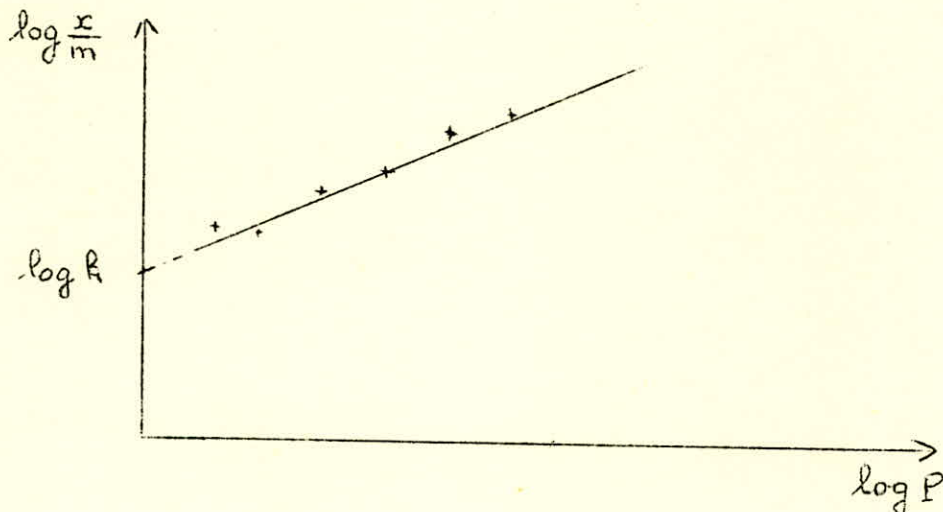
Pour ce type il y a formation d'une couche monomoléculaire. L'allure de ces courbes dépendant de la température comme nous l'avons fait remarquer l'adsorption croît lorsque la température décroît.

Ainsi dans de nombreux cas on peut représenter ce type d'adsorption par l'équation de FREUDLICH

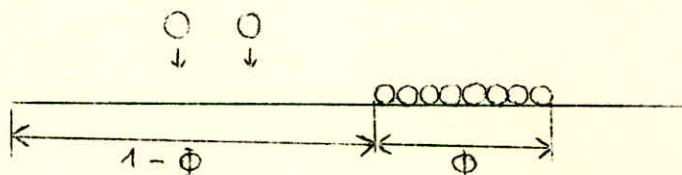
$$\frac{X}{m} = k P^n$$

k = cte expérimentale qui dépend de la nature de l'adsorbant et de la température. Cette formule empirique quand elle a été proposée, reçut une explication théorique. Elle a été approximativement vérifiée pour l'adsorption du charbon et de SiO_2 pour l'adsorption des gaz on écrit cette formule:

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P$$



Mais dans de nombreux cas cette courbe est mieux représentée par l'équation de Langmür. Il suggéra que l'adsorption est un équilibre dynamique entre 2 tendances.



- 1°) les gaz au dessus de la surface et tendant à se fixer sur le solide,
- 2°) les molécules déjà adsorbées se désorbent.

A l'équilibre ces deux tendances sont égales. Supposons que ϕ surface couverte de molécule et par là même $(1 - \phi)$ fraction découverte. Supposons aussi que μ représente le nombre de collisions entre les molécules de gaz et la surface solide par unité de temps. La probabilité de fixation du gr sur le solide dont la partie est encore découverte sera proportionnelle à $(1 - \phi)$. La probabilité d'adsorption est proportionnelle au nombre de collisions entre les molécules de gaz et celles de la surface.

$$(1 - \phi) \mu \alpha$$

La probabilité de désorption des molécules déjà sur la surface est proportionnelle à :

$$\phi \beta$$

A l'équilibre ces deux tendances étant égales l'un à l'autre et en tenant compte de la condition d'équilibre statique nous aurons :

$$(1 - \phi) \mu \alpha = \phi \beta$$

d'où

$$\Phi = \frac{\mu \alpha}{\beta + \mu \alpha}$$

or Φ est proportionnelle à $\frac{x}{m}$

μ " " " " P

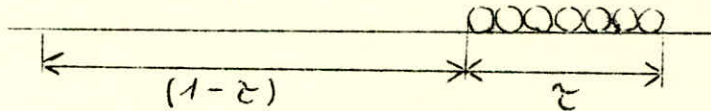
d'où l'équation générale de LANGMUR

$$\frac{x}{m} = \frac{a P}{1 + b P}$$

où a b sont des constantes expérimentales

5° - Influence de la température sur l'adsorption en général

Soit τ la surface couverte de molécules et par la même $(1 - \tau)$ la fraction de surface non couverte



La probabilité de fixation sera proportionnelle à $CP(1 - \tau)$; ou P = pression du gaz.

C et D étant des constantes de proportionnalité, la probabilité de désorption : pour cela il faut que les molécules aient une certaine énergie pour qu'elles puissent quitter la surface. Cette énergie de désorption est E. La loi de distribution de BOLTZMAN dit qu'elle est proportionnelle à : $\exp(-E/RT)$

Donc, au lieu de dire que la probabilité de désorption est proportionnelle à τ elle l'est à $D \tau \exp(-E/RT)$

En tenant compte des conditions d'équilibre statique nous aurons

$$CP(1 - \tau) = D \tau \exp(-E/RT)$$

Mais τ correspond à la fraction couverte est proportionnelle à $\frac{x}{m}$

dont $\tau = k \frac{x}{m}$ où
 x = fraction adsorbée
 m = masse de solide

$$\frac{x}{m} = \frac{\frac{c}{k} P}{D \cdot \exp(-E/RT) + C P} = \frac{\frac{c}{D k} P}{\exp(-E/RT) + \frac{C}{D} P}$$

$\frac{c}{D k} = \psi$ et $\frac{C}{D} = \beta$ d'où

$$\frac{x}{m} = \frac{\psi P}{\exp(-E/RT) + \beta P}$$

ψ et ξ sont indépendantes de la température aussi $\text{Exp}(-E/RT)$ croît avec la température: donc $\frac{x}{m}$ décroît.

En conclusion :

L'adsorption décroît quand la température croît. Ceci indique que l'adsorption est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

6° - Adsorption des mélanges gazeux :

Une phase gazeuse formée de plusieurs constituants, est adsorbée comme si chacun des constituants était seul. Pour cela appliquons le raisonnement de Langmuir mais à conditions que chacun des constituants du mélange donne une couche monomoléculaire

A B C

θ_A = fraction de surface couverte par A

θ_B = " " " " B

à l'équilibre nous aurons :

probabilité d'adsorption =; probabilité de désorption

$$\alpha_A \theta_0 P_A = \beta_A \theta_A$$

$$\alpha_B \theta_0 P_B = \beta_B \theta_B$$

Considérant le cas où il n'y a que 2 constituants du mélange en faisant le rapport nous obtenons :

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{\alpha_A/\beta_A}{\alpha_B/\beta_B} \cdot \frac{P_A}{P_B}$$

Si la tendance d'adsorption de A est \gg il faut $\alpha_A \gg \alpha_B$ cela entraîne

$\theta_A \gg \theta_B$ même si $P_A > P_B$. La présence de A peut s'opposer presque complètement à B même si $P_A < P_B$. C'est d'ailleurs de cette manière qu'on explique l'empoisonnement des catalyseurs.

II - CHROMATOGRAPHIE (2)

1° - Introduction :

HISTORIQUE : C'est incontestablement grâce aux travaux du botaniste russe TSWETT à qui revient le mérite d'avoir le premier su reconnaître le parti que l'on pouvait tirer des phénomènes d'adsorption dans l'analyse immédiate des mélanges complexes (biologique, organique, analytique). Le botaniste TSWETT décrivait en 1903

la séparation des constituants d'extraits végétaux par percolation sur une colonne d'adsorbant. Après sa mort en 1920; elle est tombée dans l'oubli. Son emploi au laboratoire s'est développé depuis 1931 après que KUHN et LEDERER l'eurent utilisée dans l'étude du carotène et de la Xantophylle par adsorption de ces substances sur Alumine.

En même temps que l'on perfectionnait cette méthode de nouveaux procédés furent découverts, mais basés sur des principes physiques différents. La Chromatographie de partage est décrite pour la première fois par MARTIN et SINGE en 1941 et la Chromatographie de papier (qui est de partage aussi) en 1944. Le plus grand progrès en ce qui concerne l'analyse minérale date de l'utilisation d'échangeurs d'ions pour la séparation des produits de fission, divulguée depuis 1947 par la commission américaine de l'énergie atomique. Dans tous les cas on emploie à côté d'un support solide, un liquide ou une solution mobile.

La dernière arrivée, la Chromatographie en phase gazeuse a eu un développement extrêmement rapide et devint la méthode d'analyse la plus appréciée dans des domaines très variés. Devant la variété des dispositifs expérimentaux et des principes mis en oeuvre on doit donner à la Chromatographie une définition, la plus large, celle qui les engloba tous : c'est une méthode d'analyse immédiate par percolation d'un (fluide) liquide ou d'un gaz sur une matière poreuse ou divisée; il se produit donc des échanges répétés entre phase et les constituants de la phase mobile se séparent par suite de la différence de leur vitesse de migration.

Donc la chromatographie est un procédé de fractionnement comparable à la distillation mais les échanges ont lieu entre phase fixe et mobile au lieu d'avoir entre deux phases mobiles. L'emploi de la chromatographie est particulièrement indiqué pour la résolution de mélanges complexes de substances délicates.

Les progrès très rapides faits au cours de ces dernières années par exemple dans l'étude des stéroïdes ou de la composition des protides n'auraient sans doute pu l'être sans cette méthode.

Les applications de la Chromatographie se sont étendues à tous les domaines de la chimie organique puis de la chimie minérale. Mais ce qui nous intéresse spécialement dans l'étude que nous entreprenons c'est la chromatographie gaz-solide ou chromatographie d'adsorption. Avant de la décrire il est intéressant de parler de la technique de TSWETT.

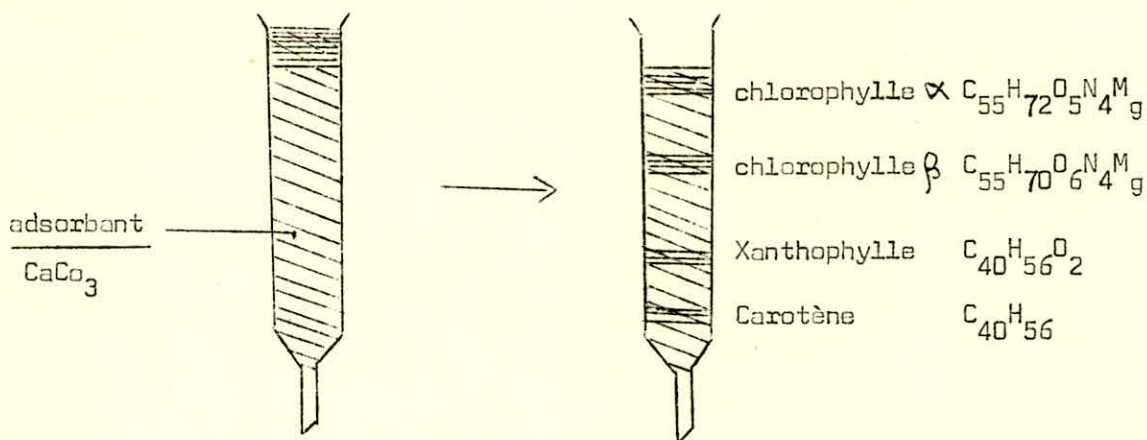
2° - La technique de TSWETT

Soit une colonne remplie de carbonate de calcium précipité fin. On y filtre une solution d'éther de pétrole contenant des pigments de feuilles vertes, il se forme tout d'abord une zone d'adsorption plus ou moins vite au sommet de la colonne. TSWETT s'aperçut que ces pigments se déplacent du haut en bas de celle-ci, chacun avec une vitesse qui lui est propre, lorsque l'on procède à un lavage au moyen d'un solvant convenable. En poursuivant suffisamment ce lavage, opération que TSWETT nommait "formation du chromatogramme" et qui est connue de nos jours sous le nom de "développement" les divers solutés finissent par occuper sur la colonne des emplacements distincts aisément repérables grâce aux couleurs caractéristiques des

zones qu'ils constituent. En fragmentant ensuite la colonne selon ces zones et en traitant chaque tronçon par un solvant approprié susceptible de faire cesser l'adsorption, ce qui constitue l'éluution chaque soluté ainsi isolé passe en solution où il est pratiquement recueilli exempt de ses voisins : méthode encore utilisée de nos jours. On peut donc donner la définition suivante pour la chromatographie :

C'est une technique dans laquelle un courant de liquide provoque la migration différentielle des composants d'un mélange à partir d'une zone initiale étroite dans un milieu poreux donc de propriétés d'adsorption.

Le 1er travail de TSWETT fût la séparation des constituants du pigment vert des feuilles (I)



Après TSWETT, ses travaux restèrent dans l'oubli pendant près de 25 ans. C'est grâce à une publication de KUHN et LEDERER que la méthode a pu à nouveau voir le jour.

Pour notre part et vu le travail que nous nous proposons de réaliser, nous ne décrivons que la chromatographie en phase gazeuse ou gaz-solide.

3° - La chromatographie en phase gazeuse :

Généralités : le qualificatif en phase gazeuse a été choisi pour suggérer que cette méthode n'est pas seulement utilisée pour analyser les gaz permanents mais également tous les produits pourvu que l'on puisse les transformer en vapeur par un procédé quelconque. Donc l'utilisation de la chromatographie pour l'analyse a donc un champ théoriquement illimité.

C'est une méthode rapide, simple et relativement peu coûteuse, d'analyse de nombre de gaz avec une précision et une commodité d'emploi en général bien supérieur à celles des méthodes purement chimiques.

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'échange entre phase mobile gazeuse et phase fixe solide disposée dans une colonne traversée par le courant gazeux.

Le développement de cette technique est considérable à l'heure actuelle et a été excessivement rapide grâce en particulier à la mise au point d'appareils

commerciaux faisant une affaire de routine de l'analyse de mélange gazeux complexe. Les essais sont faits sur quelques centimètres cubes de gaz.

Les phases fixes utilisées sont très nombreuses alors que les phases mobiles sont en nombre restreint. Les gaz vecteurs sont choisis en fonction de leur inertie chimique ou leur propriété physique particulière :

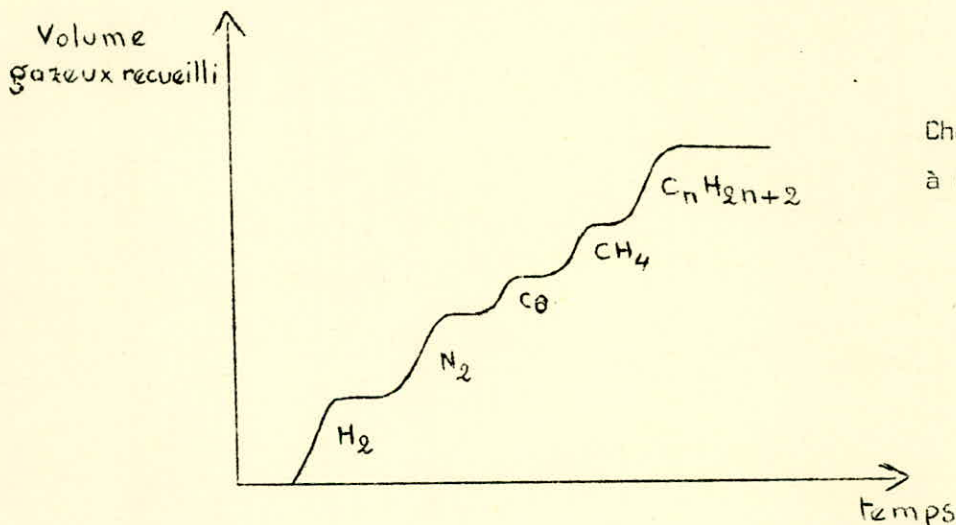
Helium, Argon, Hydrogène, gaz carbonique etc....

4° - La chromatographie par adsorption : (I)

La méthode la mieux connue est celle de JANAK.

a) Opération : le mélange que l'on veut adsorber est fixé sur un adsorbant dans une colonne. Cet adsorbant est le gel de silice par exemple. On utilise parfois un zéolithe, le charbon actif est beaucoup moins employé. Les constituants du mélange sont élués par le CO₂ qui est le gaz vecteur.

La chose intéressante est que les gaz qui sortent, passent dans une cuve à potasse qui absorbe le gaz carbonique. Le gaz restant est recueilli. On note alors en fonction du temps le volume gazeux dégagé.

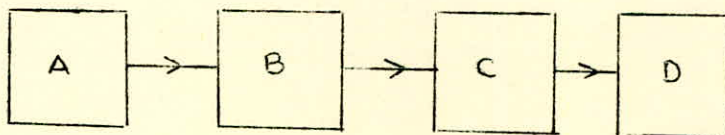


Une courbe pareille est la représentation de l'adsorption du gaz de ville.

b) Appareillage :

Schéma de principe

- A réserve de gaz vecteur
- B colonne d'adsorption
- C colonne d'absorption
- D détecteur



III - THEORIE DES PLATEAUX :

1) Théorie générale :

Dans l'explications des phénomènes qui se passent à l'intérieur de la colonne chromatographique on fait appel à une notion connue dans la distillation . La H.E.T.P. (hauteur équivalente à un plateau théorique). Le plateau théorique est toujours l'épaisseur de colonne, telle que la phase mobile qui en sort est en équilibre avec la phase fixe qui y est contenue. C'est la même définition de la H.E.T.P. Désignons l_n par h .

- 1°- soit Q_1 la quantité de soluté introduite dans le premier plateau. Cette quantité Q_1 va se répartir en 2 phases à savoir le solide c'est-à-dire les grains de remplissage et le "vide" (occupé par la phase mobile) et qui seront affectés respectivement des notations $q_{f,1}$ et $q_{m,1}$

soit une section droite de la colonne dans laquelle nous désignerons par

A_m = Aire correspondant à la phase mobile

A_f = Aire correspondant à la phase fixe

Mais notre soluté introduit ne se fixera pas sur toute la surface fixe (solide) mais sur une fraction de cette surface car comme nous le savons le soluté se fixera sur les centres actifs d'adsorption. Soit $k A_f$ la surface effective d'adsorption. La quantité de soluté Q_1 se répartit entre la phase fixe et la phase mobile.

$$Q_1 = q_{m,1} + q_{f,1}$$

d'où :

$$q_{f,1} = \frac{kA_f}{A_m + kA_f} Q_1 \quad \text{et} \quad q_{m,1} = \frac{A_m}{A_m + kA_f} Q_1$$

- 2°- Evaluons la quantité de soluté transférée dans le 2ème plateau par le passage d'un volume δv de phase mobile. Cette quantité est égale au produit du volume transféré par la concentration en phase gazeuse qui règne dans le premier plateau soit :

$$\delta v \frac{q_{m,1}}{hA_m} = \frac{Q_1 \delta v}{h(A_m + kA_f)}$$

Si V_e "volume efficace d'un plateau"

posons :
$$V_e = h(\Lambda_m + k\Lambda_f) = v_m + k v_f$$

$$\delta v / V_e = z$$

La quantité de soluté transféré dans le second plateau est $Q_1 z$

3° - Calculons la quantité de soluté restant dans le 1er plateau soit en posant $1 - z = y$

$$Q_1 - Q_1 z = Q_1 (1 - z) = Q_1 y$$

4° - Calculons à nouveau les répartitions de $Q_1 z$ et $Q_1 y$ dans les phases fixe et mobile des premier et deuxième plateaux et recommençons les transferts par passage d'une nouvelle quantité δv de phase mobile. Il y a, cette fois transfert du premier plateau dans le deuxième et du deuxième dans le troisième. Ces transferts effectués, on calcule les quantités totales de solutés dans les plateaux 1, 2 et 3 et leur répartition entre les deux phases de chaque plateau et ainsi de suite. Tous les termes obtenus sont proportionnels à la quantité initiale Q_1 introduite dans le premier plateau. On peut donc exprimer les résultats sous la forme du rapport $\frac{Q_{p+1}}{Q_1}$ de la quantité de soluté présente dans le plateau de rang $p + 1$

à la quantité initiale, on obtient le tableau suivant représentant la quantité relative de soluté $\frac{Q_{p+1}}{Q_1}$ présente dans les divers plateaux après passage d'un volume δv de phase mobile

[d'après James et Martin]

n nombre de volumes élémentaires δv de phase mobile	rang du plateau : p				
	1	2	3	4	5
0	1	0	0	0	0
1	y	z	0	0	0
2	y ²	2yz	z ²	0	0
3	y ³	3y ² z	3y z ²	z ³	0
4	y ⁴	4y ³ z	6y ² z ²	4y z ³	z ⁴

On s'aperçoit que les termes d'une ligne horizontale de rang n ne sont autres que ceux du développement du binôme $(y + z)^n$.

Dans ce développement, le coefficient numérique du terme de rang $(p + 1)$ est le nombre des combinaisons C_n^p car

$$\sum_{p=0}^n \frac{Q_{p+1}}{Q_1} = (y + z)^n = \sum_0^n C_n^p y^{(n-p)} z^p$$

$$\sum_{p=0}^n \frac{Q_{p+1}}{Q_1} = \frac{Q_1}{Q_1} + \frac{Q_2}{Q_1} + \dots + \dots + \frac{Q_{p+1}}{Q_1} + \dots + \frac{Q_n}{Q_1}$$

$$\frac{Q_{p+1}}{Q_1} = C_n^p y^{(n-p)} z^p$$

$$\frac{Q_{p+1}}{Q_1} = \frac{n!}{p! (n-p)!} y^{(n-p)} z^p \quad (1)$$

Si n est très grand on peut appliquer la formule de Stirling

$$n! = \sqrt{2\pi} n^{n+\frac{1}{2}} \exp(-n) \quad (2)$$

et

$$(n-p)! = \sqrt{2\pi} (n-p)^{n-p+\frac{1}{2}} \exp(n-p) \quad (3)$$

$$\approx \sqrt{2\pi} n^{n-p+\frac{1}{2}} \exp(-n+p)$$

De plus $n \gg p$

$$z^p = z^p$$

$$y^{n-p} = (1-z)^{n-p} \approx (1-z)^n$$

$$(1-z)^n = 1 - nz + \frac{(-n)(-n-1)}{2!} z^2 + \frac{(-n)(-n-1)(-n-2)}{3!} z^3 + \dots$$

$$+ \dots + \frac{-n(-n-1)(-n-2)\dots(-n-m+1)}{m!} z^m \dots$$

$$(1-z)^n = 1 - nz + \frac{(1 + 1/n)(nz)^2}{2!} - \frac{1(1 + 1/n)(1 + 2/n)(nz)^3}{3!} + \dots$$

$$+ \dots + \frac{(1+1/n)(1+2/n)(1+3/n)(nz)^4}{4!}$$

Si n très grand :

$$(1 - z)^n = 1 - nz + \frac{(nz)^2}{2!} - \frac{(nz)^3}{3!} + \dots + \frac{(nz)^n}{n!} + \dots$$

$$\simeq \exp(-nz) \quad (4)$$

Or :

$$\frac{Q_{p+1}}{Q_1} = \frac{n!}{p!(n-p)!} y^{(n-p)} z^p$$

d'où en remplaçant n! , (n-p)! y par leurs valeurs respectives on obtient :

$$\frac{Q_{p+1}}{Q_1} = \frac{1}{p!} \frac{\sqrt{2\pi} n^{n+\frac{1}{2}} \exp(-n)}{\sqrt{2\pi} n^{n-p+\frac{1}{2}} \exp(-n+p)} z^p \exp(-z)$$

$$= \frac{1}{p!} n^p \exp(-p) z^p \exp(-nz)$$

$$= \frac{1}{p!} (nz)^p \exp(-nz - p)$$

Mais $n \gg p$

$$\boxed{\frac{Q_{p+1}}{Q_1} = \frac{1}{p!} (nz)^p \exp(-nz)} \quad (4)$$

En posant $n \delta v = v$ volume de la phase mobile qui a traversé la colonne $\delta v / V_e = z$ (4) devient

$$\boxed{\frac{Q_{p+1}}{Q_1} = \frac{1}{p!} \cdot \left(\frac{v}{V_e}\right)^p \exp\left(\frac{v}{V_e}\right)} \quad (5)$$

La relation (5) peut être mise sous la forme $\frac{Q_{p+1}}{Q_1} = f(p)$ et dans ce cas elle représente la variation de la quantité relative de soluté selon le rang p du plateau, c'est-à-dire le long de la colonne lorsqu'on a fait circuler dans celui-ci un volume v de phase mobile. Inversement pour un plateau de rang déterminé ($p+1$ donné) la même relation $\frac{Q_{p+1}}{Q_1} = f(v/V_e)$ représente la variation de la quantité relative de soluté présente dans ce plateau, en fonction du volume v de phase mobile introduit dans la colonne.

Posons : $v/V_e = \theta$ (5) devient :

$$\frac{Q_{p+1}}{Q_1} = f(\theta) = \frac{1}{p!} \theta^p \exp(-\theta) \quad (5)$$

$$f'(\theta) = (1/p!) p \theta^{p-1} \exp(-\theta) - \frac{\theta^p}{p!} \exp(-\theta) \quad (5A)$$

$$f'(\theta) = \frac{1}{p!} \theta^p \exp(-\theta) \left[\frac{p}{\theta} - 1 \right] \text{ s'annulant pour } p = \theta$$

En ce point de la colonne situé à la distance ph de l'entrée, la courbe représentative de $\frac{Q_{p+1}}{Q_1} = f(\theta) = f(v/V_e)$ passe par un maximum lorsqu'on a fait circuler un volume de phase mobile $v = pV_e$

$$f'(\theta) = 0 \quad \text{pour } p = \theta$$

$$\left[f(\theta) \right]_{\max} = \frac{1}{p!} \cdot p^p \exp(-p)$$

Si p grand

$$p! = p^{p+\frac{1}{2}} \sqrt{2\pi} \cdot \exp(-p)$$

donc

$$\frac{p^p \exp(-p)}{p!} = \frac{1}{\sqrt{2\pi p}}$$

D'où :

$$\left[f(\theta) \right]_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi p}}$$

On a obtenu cela en remplaçant dans (5A) v/V_e par p , soit :

$$\left[\frac{Q_{p+1}}{Q_1} \right]_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi p}}$$

A la sortie de la colonnè , pour $p = r$, l'expression (5) devient :

$$\frac{Q_{r+1}}{Q_1} = \mathfrak{F}\left(\frac{v}{V_e}\right) \quad (6)$$

(6) représente la variation de la quantité de soluté qui sort de la colonnè en fonction du volume v de phase mobile qui circule dans celle-ci.

Cette courbe a une allure de courbe d'erreur , ce qui a incité Martin et Synge à profiter des propriétés de cette dernière.

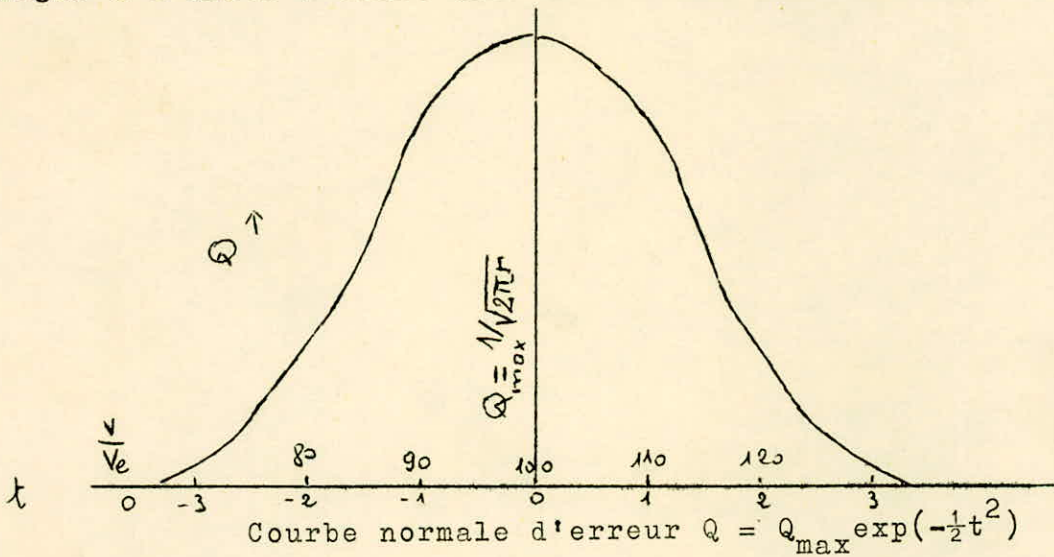
En rapportant Q_{r+1} non plus à Q_1 mais au maximum Q_{\max} ces auteurs ont pu écrire :

$$\frac{Q}{Q_{\max}} = \exp\left(-\frac{1}{2}t^2\right) \quad (7)$$

où

$$\frac{v}{v_e} = r + t\sqrt{r} + \frac{t^2}{3} \quad (8)$$

La courbe représentative de la concentration du soluté dans l'effluent est donc une courbe de Gauss. La variable t est l'analogue à l'unité d'écart dans la théorie des erreurs.



d'après Martin et Synge.

Le maximum correspondant à $t=0$. Le rapport Q/Q_{\max} décroît rapidement lorsque t croît et l'on peut considérer qu'il est pratiquement nul lorsque $t = \pm 3$

2) Le volume de rétention V_R :

Lorsque la concentration maximum du soluté sort de la colonne le volume v de phase mobile qui a circulé constitue précisément le volume de rétention V_R .

La formule (5A) pour $p = r$, de même que la formule (8) pour $t = 0$ définissent V_R

$$V_R = rV_e$$

Or :

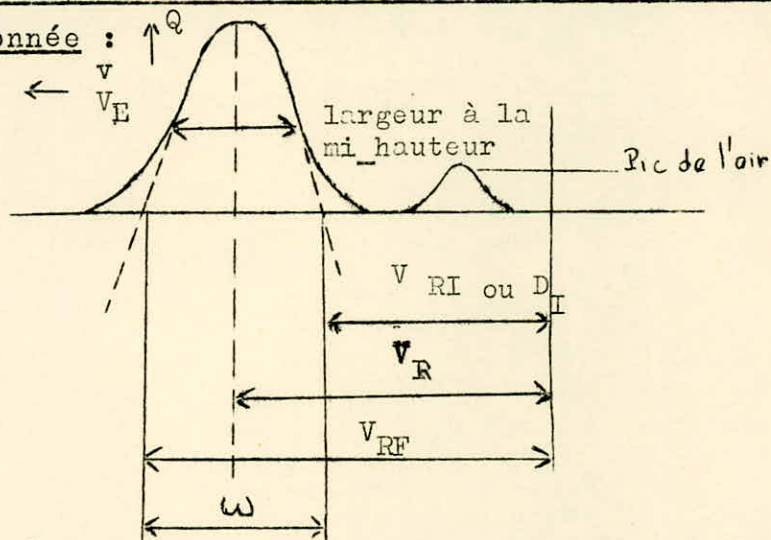
$$V_e = h(A_m + kA_f) \quad \text{par définition}$$

Il vient :

$$V_R = r h (A_m + kA_f) = L(A_m + kA_f) = V_m + kV_f \quad (9)$$

V_R = volume de rétention, il peut être considéré comme la somme de deux termes dont l'un est le volume occupé par la phase gazeuse et l'autre, le volume occupé par la phase fixe V_f .

3) Détermination expérimentale du nombre r de plateaux théoriques d'une colonne donnée :



Nous savons que $\frac{Q_{r+1}}{Q_1} = f\left(\frac{v}{V_e}\right)$ présente 2 points d'inflexion.

V_{RI} = volume de rétention initial

V_{RF} = volume de rétention final

Le calcul des abscisses V_{RI} et V_{RF} des points d'intersection de l'axe de $\frac{v}{V_e}$ avec les tangentes aux points d'inflexion donne :

$$\frac{V_{RI}}{V_e} = r + 1 - 2\sqrt{r}$$

$$\frac{V_{RF}}{V_e} = r + 1 + 2\sqrt{r}$$

La largeur du pic est définie par le volume $V_{RF} - V_{RI}$

$$\frac{V_{RF} - V_{RI}}{V_e} = 4\sqrt{r}$$

$$V_{RF} - V_{RI} = 4 V_e \sqrt{r}$$

En tenant compte de la relation $V_R \simeq rV_e$ définie au paragraphe précédent ; il vient :

$$\frac{V_{RF} - V_{RI}}{V_R} = \frac{4}{r} \sqrt{r}$$

$$\frac{V_R}{V_{RF} - V_{RI}} = \frac{1}{4} \sqrt{r}$$

$$\frac{V_R}{V_{RF} - V_{RI}} = \frac{d}{\omega} \quad \text{d'où} \quad \frac{d}{\omega} = \frac{1}{4} \sqrt{r}$$

$$\boxed{r = 16 \frac{d^2}{\omega^2}} \quad (9)$$

qui est la relation qui nous permet par une simple mesure de deux longueurs sur un graphique de connaître l'efficacité d'une colonne donnée, elle est exprimée en nombre de plateaux théoriques.

- CHAPITRE II -

LES ADSORBANTS (4) ET LEUR PREPARATION

I - Introduction : l'idéal serait qu'un adsorbant ait un certain nombre de qualités en l'occurrence :

- son pouvoir adsorbant étendu au plus grand nombre de substances,
- sa capacité d'adsorption assez élevée,
- la force d'adsorption puisse être amenée à toute valeur désirée, reproductible et contrôlable par une manipulation simple d'activation ou de désactivation l'adsorption irréversible doit être l'exception.
- insolubilité de l'adsorbant lui-même ou de ses éventuelles impuretés.
- la vitesse du gaz vecteur doit être raisonnable.

Ce sont là les caractéristiques de l'adsorbant idéal mais il est rare qu'un adsorbant possède un aussi vaste ensemble de propriétés favorables. L'alumine est de loin l'adsorbant qui s'approche de l'adsorbant idéal. Le charbon actif, la silice, les silicates naturels ou synthétiques, nombre d'oxydes etc....

En ce qui concerne le choix d'un adsorbant, c'est une question d'expérience personnelle et d'essais.

II - Les différents adsorbants et leur préparation :

Il est nécessaire d'avoir une idée des forces relatives d'adsorption de divers adsorbants. HESSE, DANIEL et WOHLLEBEN sur la base de la détermination de la saturation avec différents colorants donnent la liste suivante :

	(Alumine Al ₂ O ₃ (Merck)
Activité croissante ↓	(" "Basique"
	(" "Acide"
	(Gel de silice
	(Charbon actif
	(Zéolite (fonctionnant comme tamis moléculaire)

Dans notre étude nous nous bornerons à décrire :

- a) Le charbon actif
- b) Le gel de silice

a) Le charbon actif :

Sur ce thème on englobe diverses variétés de carbone amorphe, allant du charbon de sucre au noir animal et comprenant le carbon black, le charbon de sang et le charbon dit activé à savoir un charbon provenant générale

carbonisation du bois ou de la tourbe et ayant subi un traitement pour développer sa surface spécifique.

Aucun charbon n'est exempt d'impuretés mais leur teneur peut varier dans de très larges limites depuis 0,01 % pour le charbon de sucre à 90 % pour certaines variétés de noir animal. Il est toujours conseillé de faire un traitement préalable de purification pour éliminer soit les huiles soit les cendres ou les impuretés diverses qu'ils peuvent renfermer.

b) Le gel de silice :

La silice utilisée en chromatographie est constituée par des gels plus ou moins hydratés. Lorsque la teneur en eau croît, le pouvoir adsorbant décroît.

La silice est particulièrement adaptée à la chromatographie des substances polaires par suite de la possibilité pour ces dernières de former des liaisons hydrogènes avec les hydroxydes attachés au squelette silicé. Si l'on élève la température de calcination la structure du gel se modifie par perte d'eau entre deux groupes SiOH voisin et la propriété d'adsorption disparaît.

III. - Granulation à réaliser et son importance :

La grosseur des grains est un facteur important de l'efficacité d'une séparation. Les meilleurs séparations se font avec les grains fins. C'est là un fait d'expérience reconnu depuis TSWETT lui-même. La dimension des grains peut influencer deux facteurs expérimentaux :

- la vitesse du gaz vecteur

- l'homogénéité de remplissage du tube

- La vitesse du gaz vecteur : se trouve ralentie de grains de plus en plus fin.

- L'homogénéité de remplissage du tube : un calibrage resserré des grains permet un remplissage homogène des colonnes et par suite une perte de charge constante et minimum et aussi une efficacité régulière reproductible (5);

L'emploi de gros grains présente de sérieux inconvénients, ils laissent entre eux des espaces intersticiels importants et comme ces grains ont en général une structure poreuse, ils sont bourrés de canaux à l'intérieur desquels se trouvent les centres actifs d'adsorption. Une molécule d'un échantillon quelconque se trouvant entraîné par le gaz vecteur aura un chemin beaucoup plus long à parcourir soit dans l'espace intersticiel soit même à l'intérieur des canaux avant de pouvoir parvenir à un centre attractif ou inversement avant de revenir à la phase gazeuse après désorption d'un de ces centres. Donc il arrive qu'une zone élevée d'une colonne remplie avec des grains fins ne soit pas meilleure qu'une zone éluee d'une colonne avec des grains gros car les :

- grains fins ont des zones dont les limites sont bien nettes mais qui sont détériorées.

- grains trop gros ont des fronts bien perpendiculaires à la direction de passage mais brouillés.

Il existe donc certainement pour chaque adsorbant une dimension de grain optimum c'est-à-dire en fait une granulométrie optimum.

Lorsque un adsorbant possède à la fois des grains fins et de gros grains on a intérêt à resserrer sa granulométrie par passage entre deux tamis. Cependant ce traitement n'élimine pas toujours les très fines particules qui sont responsables des vitesses de percolation lente.

IV - Dimension de la colonne :

Les dimensions de la colonne exercent une influence relativement grande sur l'efficacité de séparation. Pour l'analyse par élution et à la suite de détermination expérimentales effectuées avec des colonnes de dimensions variées et un adsorbant donné, le même pour toutes, les colonnes que le degré de séparation semble croître comme le rapport de $\frac{l}{d^2}$ où l est la longueur et d son diamètre.

V - Préparation du produit adsorbant (5)

Lorsque le produit est livré par le fournisseur à la granulation normales d'emploi il suffit de vérifier et d'éliminer les poussières.

a) Mode d'écrasement : si le produit départ est trop gros, l'écraser de préférence à la main, dans un mortier à pilon en évitant de faire trop fin. Recueillir la recette entre les deux tamis prévus. Une matière friable s'écrase à l'aide d'un rouleau sur un plan horizontal. Dans tous les cas prohiber les méthodes de pulvérisation par usure. Le mortier et le pilon doivent être d'une propreté parfaite avant leur emploi, tout corps étranger pouvant fausser l'action sélective chromatographique.

b) Le tamissage : un appareil à tamissage automatique est la solution idéale. On constitue la pile par un plateau de fond, puis un plateau du calibre minimum utilisable (facultatif) puis le plateau normal du plus petit calibre prévu et enfin du plus gros calibre prévu, on achève par un couvercle. A défaut de ce... appareil on tamise, non pas en va et vient horizontalement, mais par secousses en faisant heurter la table par un pied du pourtour inférieur du cadre de tamis ou encore en heurtant le cadre à mi-hauteur entre une pièce verticale où à l'aide d'une pièce assez lourde (gros pilon, rouleau de bois etc...). Les grains sont projetés en l'air au lieu d'être usés horizontalement.

c) Elimination des poussières, activation et régénération des adsorbants : une fois recueillie, la fraction de granulation convenable est traitée assez souvent par lavage à l'eau et décantation afin d'éliminer la poussière adhérent aux grains.

Activation : (4) le pouvoir adsorbant d'un corps déterminé peut en général varier dans d'assez grandes limites selon le traitement qu'on lui fait subir. L'activation des adsorbants autre que le charbon résulte en général de la diminution de la quantité d'eau adsorbée et de la désactivation de l'opération inverse, c'est-à-dire de l'augmentation de la quantité d'eau fixée sur les centres actifs. Cela correspond

au fait que le pouvoir adsorbant dépend, tous autres facteurs restants inchangés, de la teneur en "eau libre". On entend par eau libre celle qui peut être fixée ou éliminée, réversiblement par opposition à l'eau de "constitution" dont l'élimination irréversible entraîne une modification progressive de la structure de l'adsorbant, avec disparition des propriétés adsorbantes. La silice semble passée par un maximum d'activité par un chauffage à 300° C.

Tableau des températures et des temps d'activation pour le gel de silice et le charbon actif :

Adsorbant	Température d'activation	Temps en heures
Gel de silice	150° - 160° C	2
Charbon actif	120° - 130° C	3

Régénération :

Après un premier usage, les adsorbants peuvent en général être utilisés à nouveau mais après avoir subi un traitement de purification ou de réactivation. Il peut se faire qu'un simple lavage soit suffisant si l'on est assuré de l'absence totale d'adsorption irréversible.

d) Stockage de substances prêtes à l'emploi : ^{achevé} sitôt le traitement, conserver chaque produit dans des flacons de petite capacité et boucher avec soin. Inscrire la granulométrie et la date de remplissage.

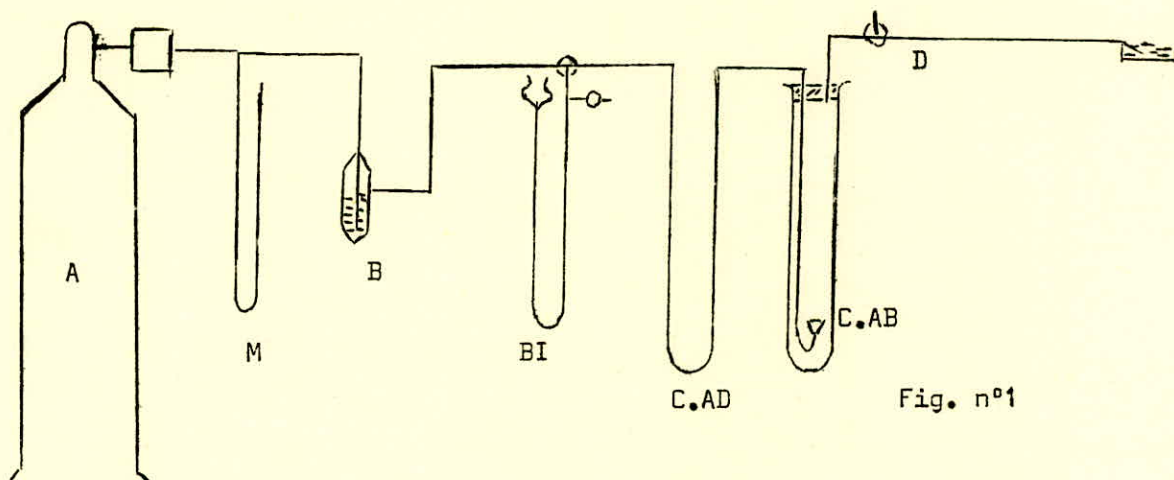
Chapitre III

Appareillage

Description et fonctionnement

Il nous semble que la meilleure façon de décrire l'appareillage est de suivre le gaz vecteur CO_2

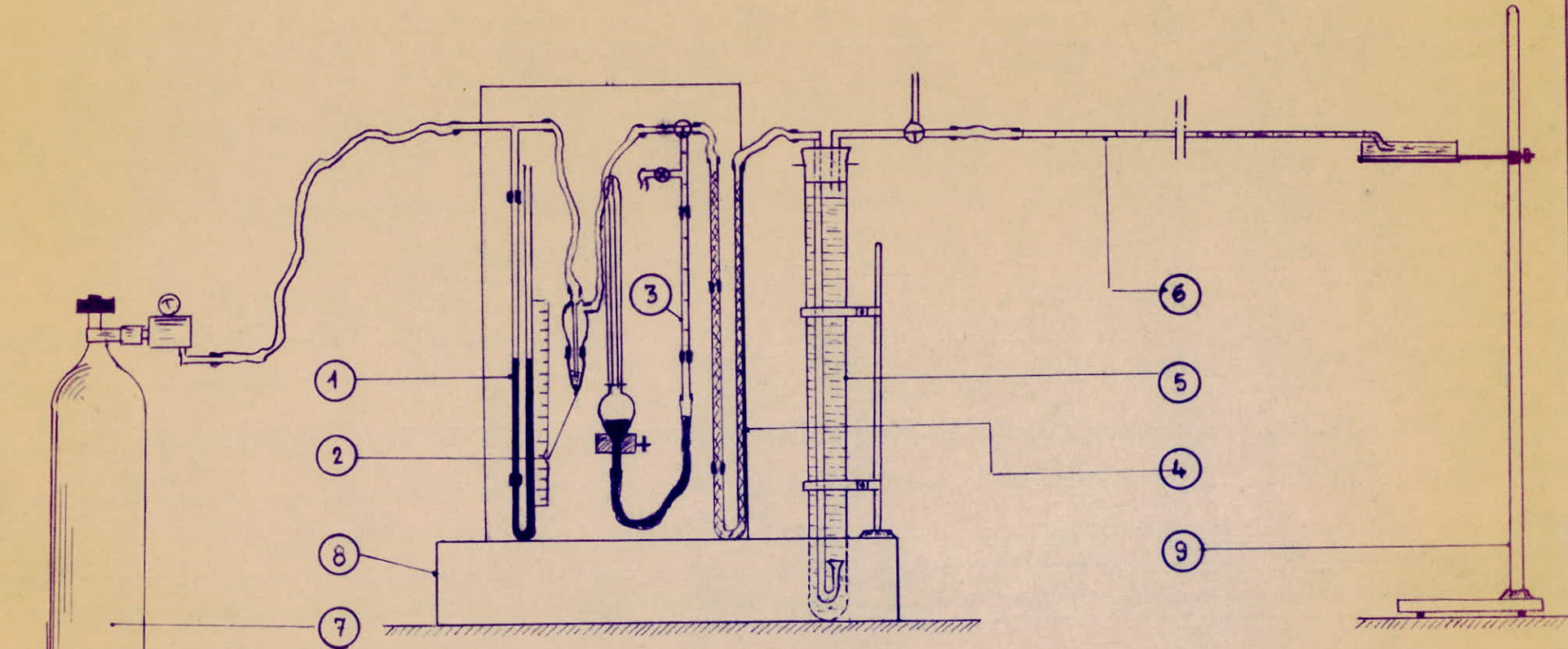
Avant de s'introduire dans la description même il est nécessaire d'avoir une vue générale de l'appareil fig n° I



Le gaz convoyeur CO_2 provient de la réserve A : Bouteille de CO_2 99,9 % livrée par l'Air Liquide.

Le gaz vecteur passe successivement par le manomètre M puis plonge dans le bulleur B arrive dans la burette d'injection, traverse le tube contenant la colonne d'adsorption C. AD et émerge pour être absorbé dans la colonne d' ABSORPTION contenant de la potasse à 600 g/l. C.A.B.

APPAREIL^{De} CHROMATOGRAPHIE en PHASE GAZEUSE



1 : manomètre

2 : bulleur

3 : burette d'injection (éch^{on})

4 : colonne d'adsorption

6 : Détecteur

7 : Réserve: gaz vecteur

8 : Socle

9 : Support du détecteur

Fig n°1

Particularité du gaz vecteur : Il est toujours préférable d'utiliser du gaz vecteur dont la propriété physique au moins est très différente de celle du soluté.

1° Le Manomètre:

c'est un manomètre classique son rôle est de situer la pression à l'intérieur de l'appareil. Par ailleurs il permettra de régler le débit à la suite de fluctuations dues aux pertes de charge.

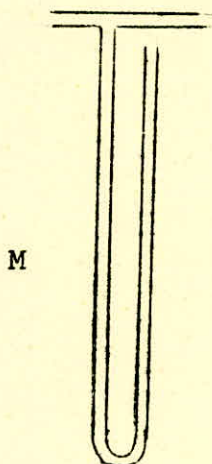


Fig N° 2

2° Le Bulleur

c'est un témoin, surtout pour les faibles débits. En effet pour des débits inférieurs à 40 cc/mm, il est difficile de maintenir le débit constant avec le manomètre uniquement aussi utilise-t-on le bulleur de temps à autre au cours d'une expérience, on vérifie si le nombre de bulles par minute correspond toujours au débit réalisé au début de l'expérience.

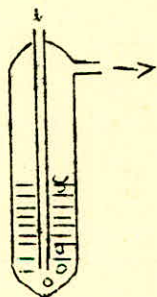


Fig N° = 3

3° La burette d'Injection d'échantillon

C'est un tube en T avec en A un robinet à 3 voies qui peut être soit ^{sur} la position I ou la position II (fig n°5)

Le tube en T est relié à une ampoule F à l'aide d'un tuyau. L'ampoule contient du mercure faisant vase communicant avec le tube en T.

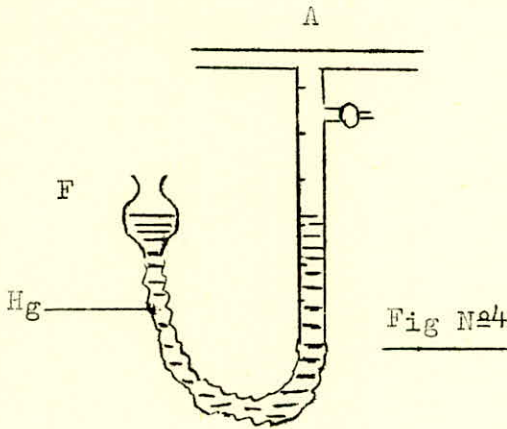
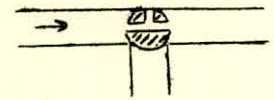


Fig N°4

Différentes position du robinet et à 3 voies

Position I



Position II



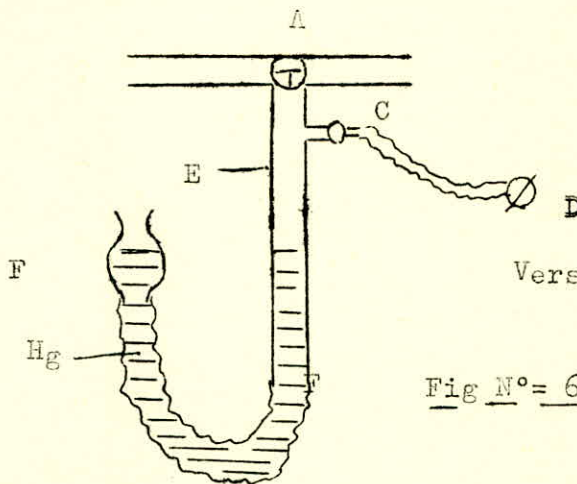
Position III



Fig N°5

a) Prise d'échantillon Méthode

Le robinet A est sur la position I. On ouvre le robinet D de la réserve de gaz à analyser, puis le robinet C après avoir connecter C à D. Le gaz s'en gouffre dans la partie calibrée E du tube en T. On aspire l'échantillon en baissant l'ampoule F après avoir écarté la réserve d'échantillon, on ouvre le robinet C et on prend l'échantillon à la pression atmosphérique. (Les niveaux du mercure dans l'ampoule F et le tube calibré E doivent être dans le même plan).



Vers la reserve de gaz aanalyser

Fig N°= 6

b) Injection de l'Echantillon

Le robinet C est fermé. On ouvre le robinet A suivant la position II (fig. n° 5) qui permettra l'introduction du gaz à l'intérieur. Pour cela on déplace l'ampoule F vers le haut. L'échantillon est entraîné par le gaz vecteur vers la colonne d'Adsorption.

4° La colonne d'Adsorption = c'est un tube en U (ou deux) en verre de diamètre intérieur et de longueur appropriés suivant le type d'analyse à effectuer).

Fig N°7

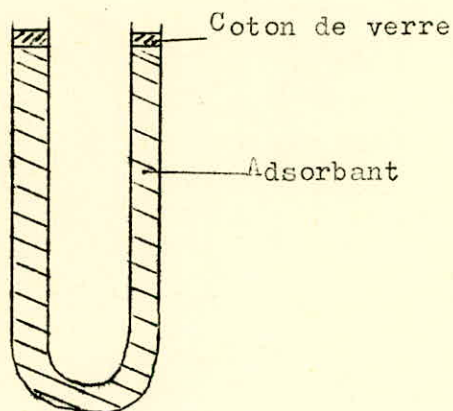


Fig N°7

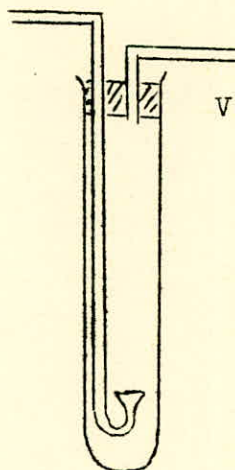


Fig N°8

5° La colonne d'ABSORPTION Fig N° 8

Le gaz vecteur après avoir traversé la colonne d'adsorption arrive dans une colonne d'absorption qui n'est autre qu'un barboteur à potasse. Dans cette colonne le gaz vecteur sera absorbé tandis que les autres gaz s'échappent par V et arriveront au détecteur.

6° Le détecteur

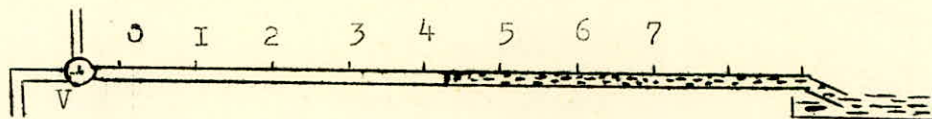


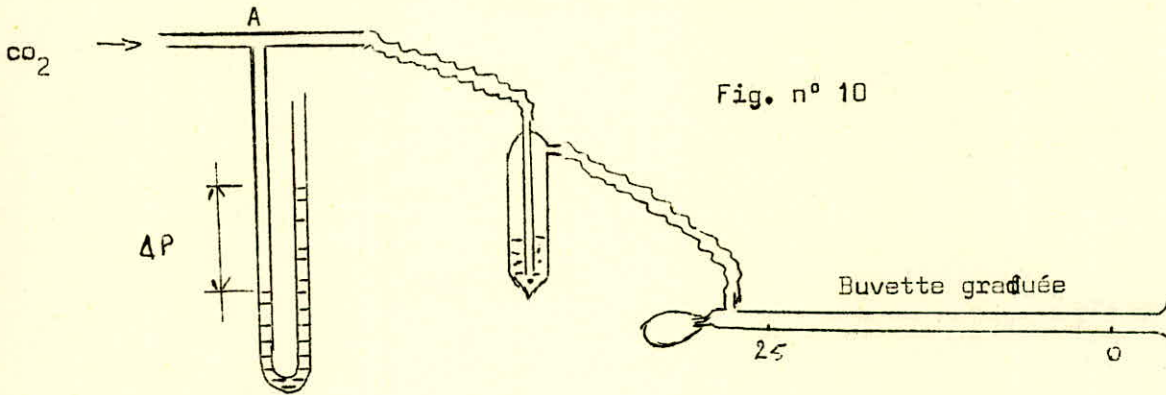
Fig N°9

6°) Le détecteur est un tube calibré, relié à un récipient H contenant de l'eau colorée. Quand le robinet M est sur la position III (fig. n° 5), cela permet d'aspirer l'eau du récipient H et de mettre le ménisque en face du repère zéro. Après quoi le mettre sur la position II. Il est ainsi relié à la colonne d'absorption par l'intermédiaire du coude

Les gaz non absorbés feront déplacer le ménisque, cela permet de prendre le volume recueilli dans le tube calibré en fonction du temps.

7°) Mesure du débit :

Débitmètre à film de savon



Le gaz vecteur passe par le manomètre plonge dans le bulleur, et arrive dans une burette graduée de 0 à 25 cc. La burette est munie à l'extrémité gauche d'une capsule en caoutchouc qui renferme une solution moussante (eau savonneuse). On appuie sur la capsule en caoutchouc, la solution moussante fait naître un film de savon qui se déplace sous l'action du gaz vecteur.

Lorsque ce film passe devant le repère 25 de la burette graduée, on déclenche le chronomètre pour l'arrêter lorsque le film passe devant le repère correspondant et la graduation zéro. Si le temps mis par le film pour parcourir la burette est 30 secondes, le débit du gaz vecteur sera

$$\frac{25 \times 60}{30} = 50 \text{ cc. mn}^{-1}$$

CHAPITRE IV

RESULTATS OBTENUS

Cette partie est consacrée à quelques unes des expériences réalisées, avec l'appareillage que nous venons de décrire.

Nous avons deux séries d'expériences classées suivant l'adsorbant utilisé :

I : Séparation sur charbon actif

II : Séparation sur gel de silice.

Dans un 3^{ème} paragraphe nous calculerons l'efficacité théorique d'une colonne d'adsorption.

III : Calcul de l'Efficacité théorique d'une colonne d'adsorption.

I SEPARATION SUR CHARBON ACTIF

EXPERIENCE I

1er Conditions opératoires

a) Colonne d'adsorption :

- Longueur 760 mm
- Diamètre intérieur 6 mm
- Garnissage : charbon actif (L. B. B Puteaux - Seine)
- Diamètre des particules : 0,37 - 0,41 mm

b) Gaz vecteur :

CO₂

- débit

25cc/mn

c) Colonne d'absorption :

- Concentration de la Solution de Potasse 450g/litre

d) Température :

ambiante

14 c

e) Volume de l'échantillon : 4cc d'un mélange d'air et de gaz naturel.

2 - Résultats : volume = f(temps)

Voir graphique N° I

Volume en cc	0,1	0,2	0,25	0,30	0,35	0,40	0,5	0,65
Temps mn		4	6	7	9	11	13	14
s	30	15		30	30	15	15	45
Volume en cc	0,7	0,75	0,8	0,9	1	1,05	1,1	1,15
Temps mn	15	16	16	17	17	18	18	18
s	25		30		50	15	30	45
Volume en cc	1,20	1,20	1,25	1,30	1,35	1,40	1,45	1,45
Temps mn	19	19	19	20	20	20	20	21
s		5	45		30	45	45	

Volume en cc	1,50	1,5	1,55	1,6	1,65	1,75	1,8	1,85	1,90	1,95	2	2,1	2,15	2,2
mn	23	24	24	31	34	35	36	37	39	40	41	42	44	44
Temps s	30		45	45	15	15	10	45		30	15	30		45
Volume en cc	2,25	2,3	2,35	2,40	2,5	2,6	2,65	2,7	2,75	2,8	2,9	3	3,05	3,2
mn	45	46	46	47	48	48	49	49	50	50	51	51	52	53
Temps s	30		30			50	15	40		30		50	15	
Volume en cc	3,3	3,5	3,55	3,6	3,65	3,75	3,8	3,85	3,90	4		4,05		4,5
mn	54	55	56	56	57	59	60	61	63	70		72		75
Temps s	10	40	45	50	55			45						

3. COMPOSITION DU MELANGE ANALYSE

Echantillon : 4cc

CONSTITUANTS	QUANTITE RECEUILLIE	POURCENTAGE
Air	1,6	40%
gaz naturel	2,4	60%

4. ORDRE DE SORTIE DES CONSTITUANTS :

Air puis CH₄.

Séparation sur charbon actif

Colonne

Longueur : 760 mm

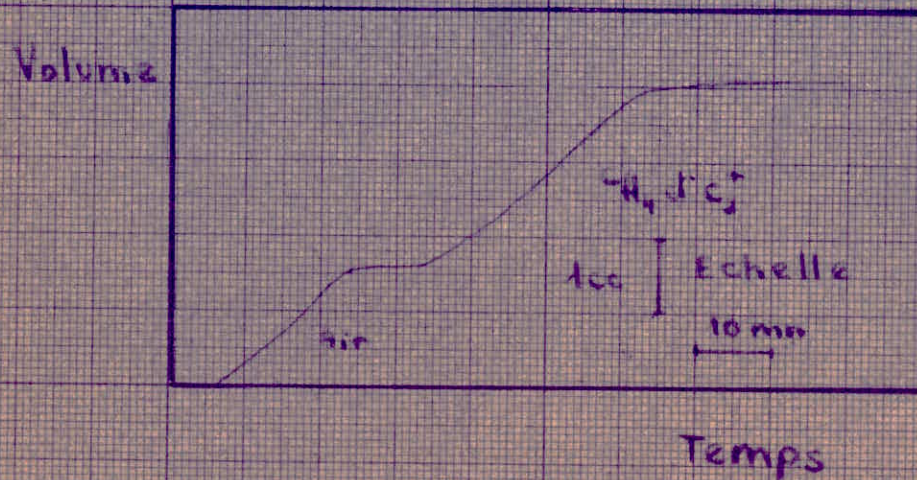
Diamètre intérieur : 6 mm

Diamètre des particules : 0,5 - 0,41 mm

Gas Vecteur

de air : 25 cc/min

Température : ambiante



COURBE N°1

EXPERIENCE II

1er Condition opératoires

a) Colonne d'Adsorption

- Longueur : 800 mm
- Diamètre intérieur : 5,7 mm
- Garnissage : charbon actif (Laboratoire Bois de Boulogne Puteaux
- Diamètre des particules : 0,31 - 0,25 mm

b) Gaz vecteur :

CO₂

débit

25 cc/mn

c) Colonne d'absorption :

Concentration de la solution de Potasse : 600 g/l.

d) température :

ambiante

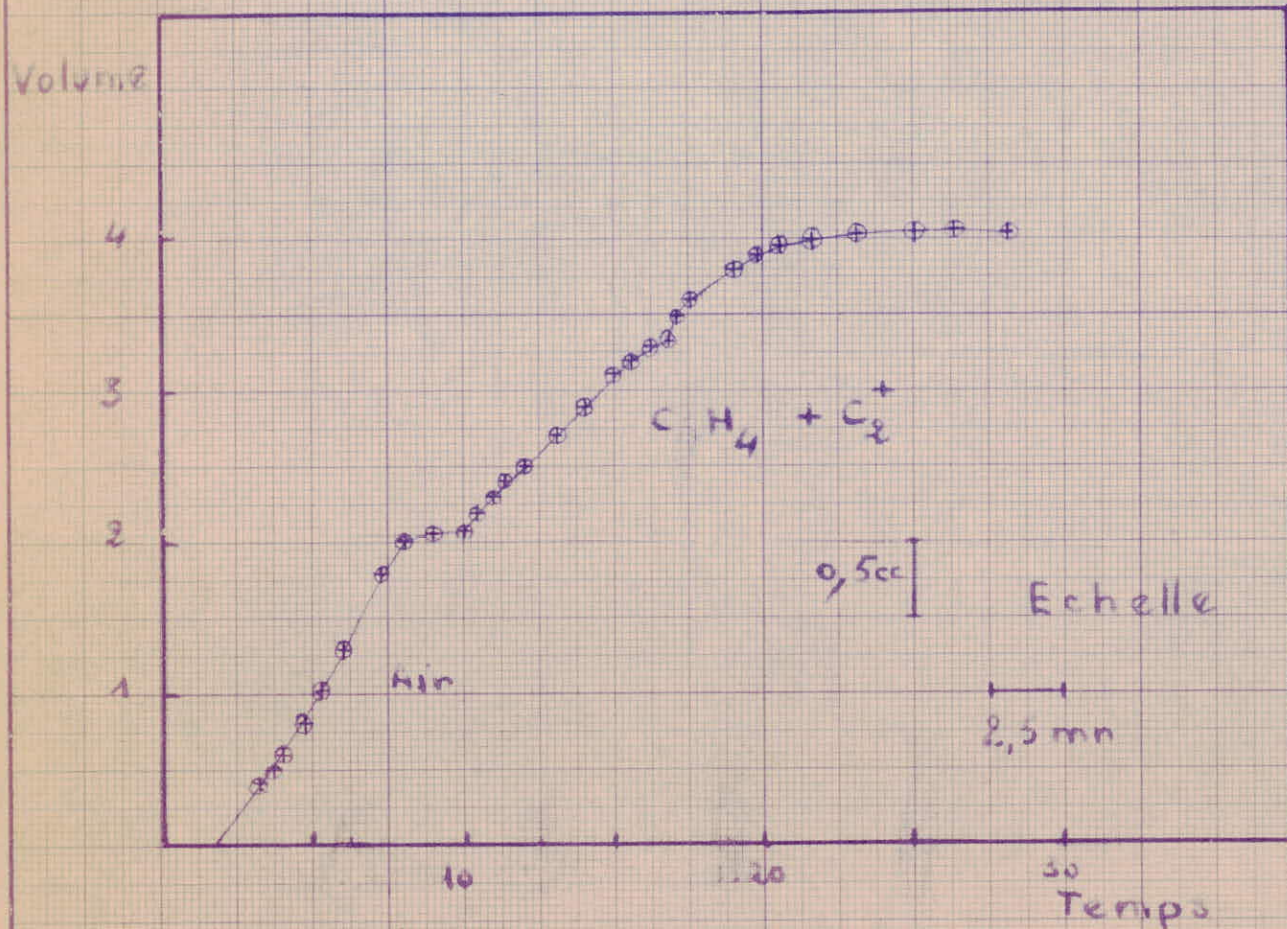
f) Volume de l'échantillon : 4 Cc d'un mélange d'air et de gaz naturel

2. Résultat : voir graphique n° 2

3 Composition du mélange analysé

!! CONSTITUANTS	!Quantité recueillie !	! POURCENTAGE
Air	2,05	51,3 %
gaz naturel	1,95	48,7 %

Séparation sur Charbon actif



Colonne:

longueur: 800 mm

diamètre intérieur: 5,7 mm

Diamètre des particules 0,51-0,92 mm

gaz vecteur

Débit: 25 cc/mn

Température: ambiante

COURBE n° 2

EXPERIENCE III

1er Conditions opératoires :

a) Colonne d'adsorption

- Longueur 800 mm
- Diamètre intérieur 5,7 mm
- Garnissage : Charbon actif (Laboratoire du bois de Boulogne
Puteaux - Seine)
- Diamètre des particules 0,315 - 0,41 mm

b) Gaz vecteur :

CO₂

- débit 25 cc/mn

c) Colonne d'Adsorption

Concentration de la solution de Potasse : 600g/l

d) Température : ambiante

e) Volume de l'échantillon : 3cc d'un mélange d'air et de gaz naturel

2. Résultats : voir graphique n° 3

3. Composition du mélange analysé :

! CONSTITUANTS	! QUANTITE	! RECUEILLIE	! POURCENTAGE	!
! Air	! 1,30 cc	! 43,3 %	!	!
! CH ₄	! 1,50 cc	! 50 %	!	!
! C ₂ ⁺	! 0,20 cc	! 6,7 %	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!

3 - Ordre de sortie des constituants :

AIR, CH₄, C₂ +

Séparation sur charbon actif

Colonne

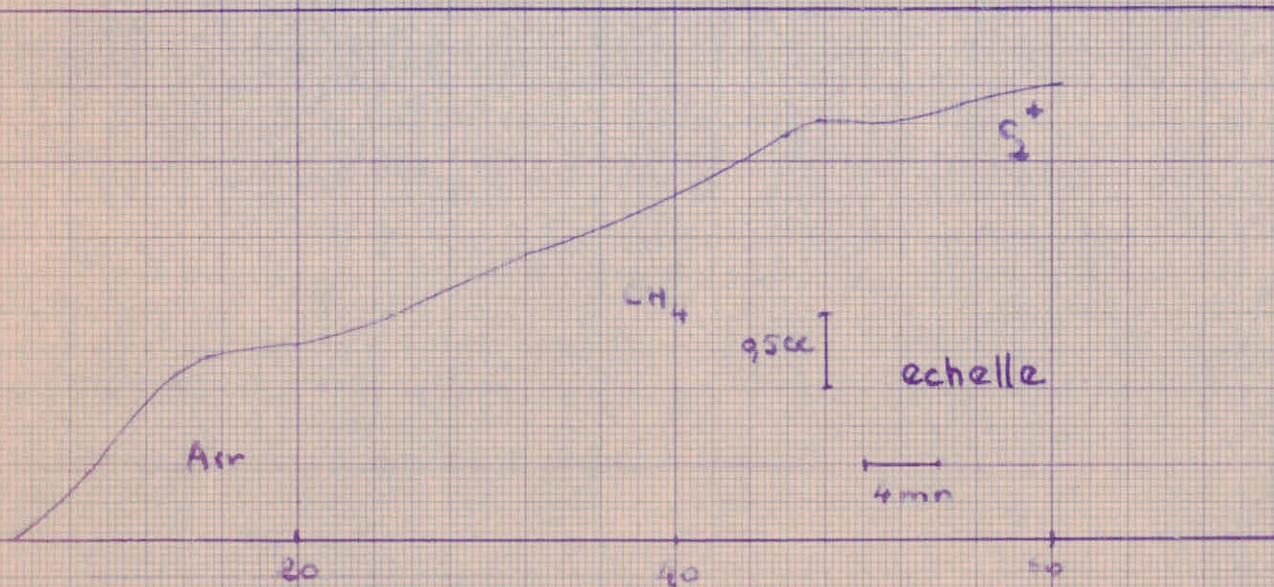
longueur : 800 mm

Diamètre : 5,7 mm

Diamètre des particules : 0,31 - 0,41 mm

Débit gaz vecteur : 25 cc/min

Température : ambiante



COURBE N°3

II SEPARATION SUR GEL DE SILICE

Expérience I

1 Conditions opératoires

a) Colonne d'adsorption

- Longueur 800 mm
- Diamètre intérieur 5,7 mm
- Garnissage Gel de Silice (du Laboratoire du Bois de Boulogne Puteaux-Seine)
- Diamètre des particules 0,25 - 0,49 mm
- Traitées à 130° C pendant 3 heures

- b) Gaz vecteur CO₂
- débit 79 cc/mn

c) Colonne d'absorption

Concentration de la solution de Potasse 600g/l.

- d) Température : ambiante

- e) Volume de l'échantillon : 3cc de gaz naturel de HASSI R'MEL

2- Résultats Volume = f(temps)

Volume en cc	0,1	0,3	0,4	0,5	0,6	0,75	0,85	0,9	1,05	1,1	1,2	1,35	
Temps	mn	3	4	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7
	s			20	40		20	40		40	50	20	40
Volume en cc	1,55	1,60	1,75	1,9	1,95	2	2,1	2,2	2,25	2,3	2,4	2,45	
Temps	mn	9	9	10	11	11	12	12	13	14	14	15	16
	s		30		30	45	10	50	45		30	45	20

Volume en cc	2,5	2,50	2,55	2,60	2,65	2,70	2,70	2,75	2,75	2,75	2,80
mn	17	21	76	79	80	81	83	98	100	101	106
Temps s	30	30	20	46		30					
Volume en cc	2,85	2,85	2,90	2,90	reste	0,1	de C ₄ ⁺	non	désorbé		
mn	110	113	120	125							
Temps s	30										

3. Composition du gaz naturel de HASSI R'MEL

Constituants	quantité recueillie	Composition	Composition officielle
CH ₄	2,55	85,0%	81,35% - 84%
C ₂ H ₆	0,20	6,6%	6,82% - 7,2%
C ₃ H ₈	0,13	4,3%	2,27% - 2,27%
C ₄ ⁺ et produits condensés	0,12	4,1%	Complément à 100

REMARQUE : Vue que notre échantillon est pris à la pression atmosphérique, une petite quantité d'air est incluse dans le pic constitué par le méthane. Donc en réalité nous avons du méthane et un peu d'air.

4 - COURBE : voir graphique n° 4

5 - ORDRE de sortie des constituants :

CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄⁺ les différents constituants sortent dans l'ordre des points d'ébullition.

Séparation sur gel de silice

Colonne

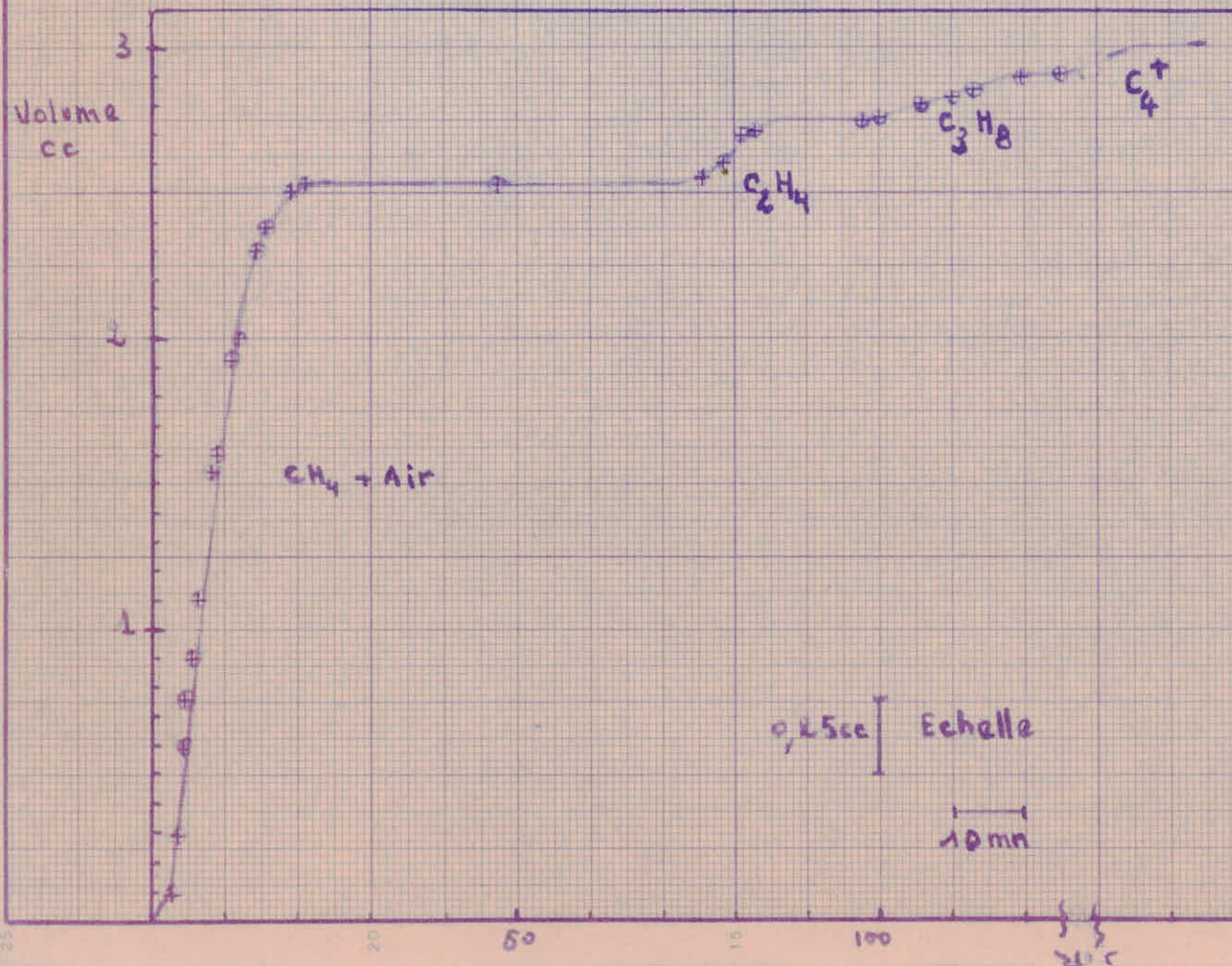
longueur : 800 mm

Diamètre intérieur : 5,7 mm

Diamètre des particules : 0,25-0,49 mm

Débit du gaz vecteur : 79 cc/mn

Température : ambiante



COURBE N° 4

EXPERIENCE II

1er Conditions opératoires

a) Colonne d'adsorption

- Longueur 820 mm
- Diamètre intérieur 5,7
- Garnissage Gel de Silice (du Laboratoire du Bois de Boulogne Puteaux-Seine)
- Perte en eau du Gel de Silice : 2 %
- Diamètre des particules 0,14 - 0,63 mm

b) Gaz vecteur : CO₂

- débit 300 cc/mn

c) Colonne d'absorption

- Concentration de la Solution de Potasse 600g/litre

d) Température ambiante 22° C.

e) Volume de l'Echantillon : 3cc de gaz naturel de HASSI R'MEL et d'air.

2- Résultats : voir graphique n° 5

3- Composition du mélange gazeux

! CONSTITUANTS !	! QUANTITES RECUEILLIES !	! COMPOSITION !
! CH ₄ + Air !	! 2,55 !	! 85 % !
! C ₂ H ₆ !	! 0,15 !	! 5 % !
! C ₃ H ₈ !	! 0,09 !	! 3 % !
! C ₄ ⁺ !	! 0,21 !	! 7 % !

Séparation sur gel de silice

Colonne :

- longueur : 820 mm
- Diamètre intérieur : 5,7 mm
- Diamètre des particules : 9,14 - 0,63 mm

Débit du gaz vecteur : 30 cc/mn

Température : ambiante 20°C

↑ Volume

CH₄ + Air

C₂H₆

C₃H₈

C₄

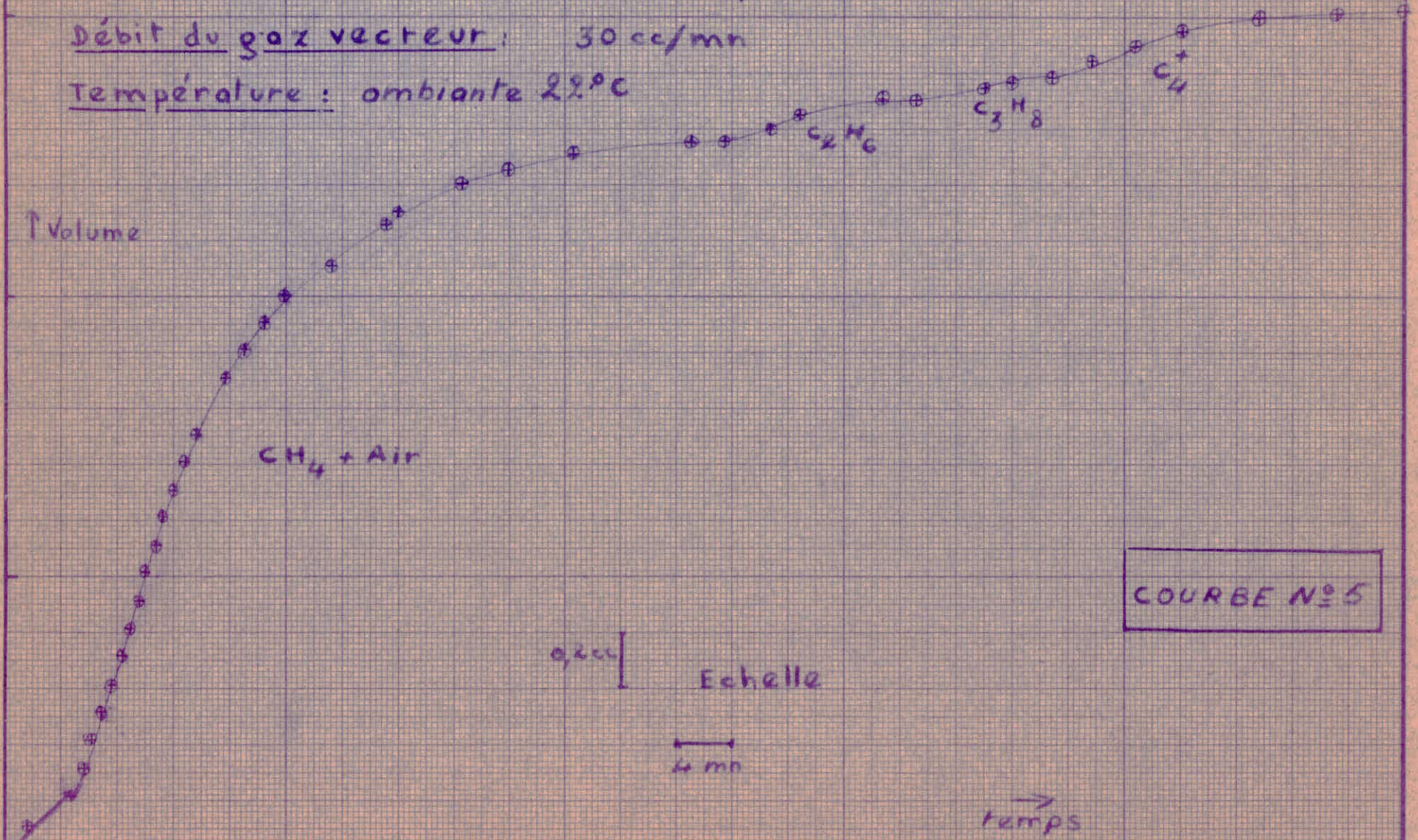
COURBE N° 5

0,2 cc

Echelle

4 mn

→ temps



III CALCUL DE L'EFFICACITE THEORIQUE D'UNE COLONNE

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la colonne d'adsorption est assimilable à une colonne de distillation. Le nombre de plateaux théoriques est donné par la formule (9) (théorie de plateaux & 3 : détermination expérimentale du nombre r de plateaux théoriques d'une colonne donnée).

$$r = 16 \frac{d^2}{\omega^2}$$

Calculons le nombre de plateaux théoriques (ou efficacité) de la colonne dont les caractéristiques sont définies par la courbe n°4. Pour cela calculons les tangentes à la courbe à des intervalles de temps différents pour le pic méthane air, et pour le pic de l'éthane nous obtenons les résultats suivants, après calculs :

temps mn	5	12	14	15	16	18	20
tangente $\times 10^{-2}$	2,5	10	8,3	6,9	5,7	2,9	2,4
temps mn	75	76	78	80	81	84	
tangente $\times 10^{-2}$	0,47	1,6	2,93	2,24	1,15	0,34	

La courbe n° 6 nous donne

$$d = 13 \text{ cm}$$

$$\omega = 1,4 \text{ cm}$$

d'où le nombre de plateaux :

$$r = 16 \frac{d^2}{\omega^2} = 16 \left[\frac{13}{1,4} \right]^2 = 1379$$

Le nombre de plateaux théoriques est de l'ordre de 1400.

$$r = 1400$$

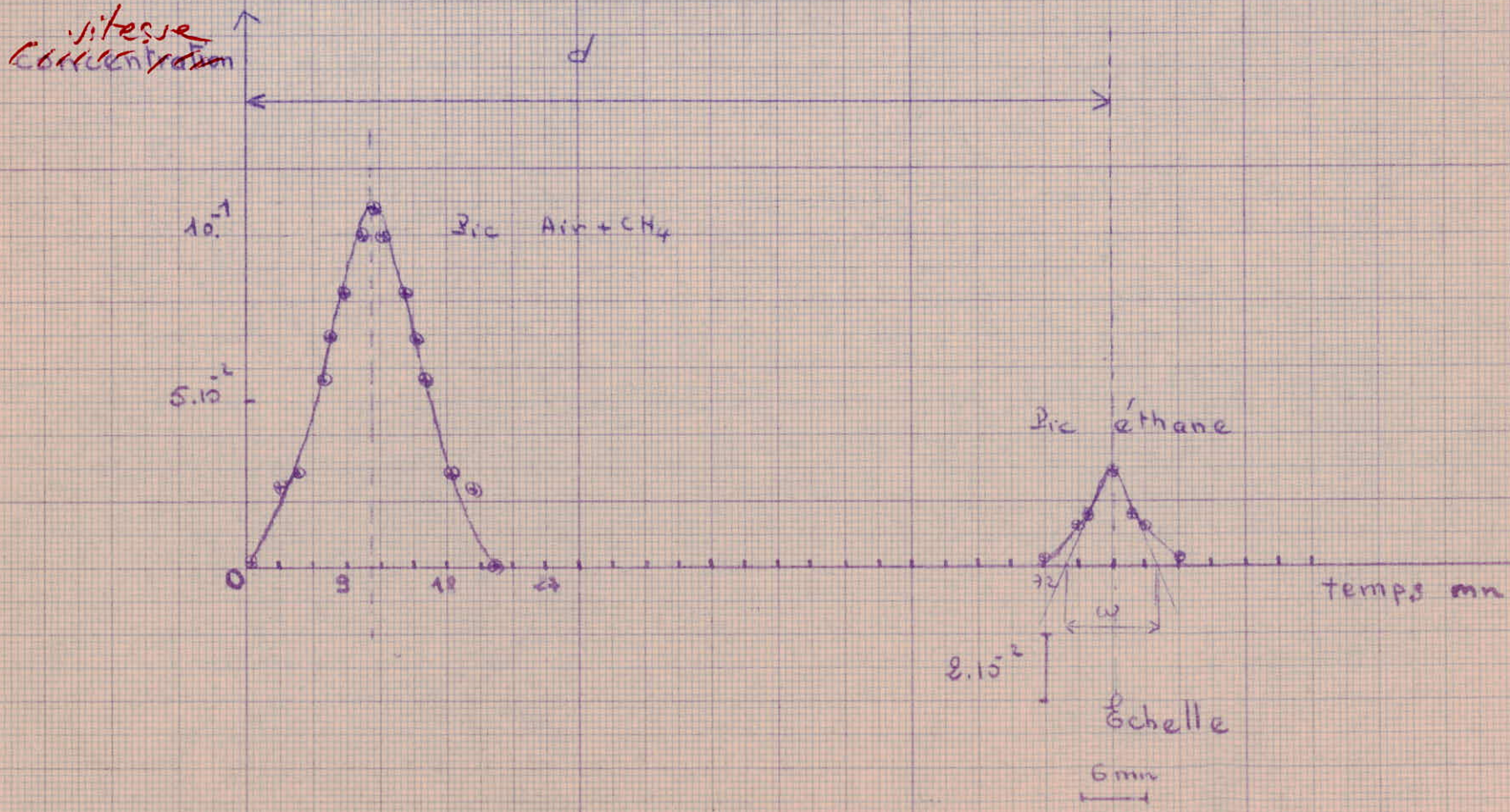
Calcul du nombre de Plateaux théoriques d'une colonne

Courbe n° 6

$$N = 16 \frac{d^2}{w^2}$$

$N \approx 1379$
 soit $N \approx 1400$

$d = 13$
 $w = 1,4 \text{ cm}$



CONCLUSION

L'appareil ainsi réalisé permet de procéder à l'analyse de certains mélanges gazeux . Il est certes, illusoire de l'utiliser dans l'industrie, néanmoins , tout en restant fidèle au sujet , on peut conclure ;

-Comme travail pratique dans un laboratoire d'enseignement, il tire ses avantages de la toute simplicité de sa réalisation, et de son prix de revient très faible.

-Avec l'utilisation d'autres adsorbants , il pourrait élargir son domaine d'utilisation .

L'une des insuffisances primordiales est dans la prise de l'échantillon(introduction d'air dans notre mélange gazeux à analyser).

Le calcul expérimental de l'efficacité de la colonne nous montre que le nombre de plateaux théoriques est très élevé. Ceci constitue le grand mérite de cette méthode d'analyse .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.J. POPIEL : Cours de Chimie des surfaces (64-65)
Section Génie Chimique ENPA.
- (2) L.SAVIDAN : La chromatographie.
Monographie Dunod Paris 1963.
- (3) J.TRANCHANT:Manuel pratique de chromatographie en phase
gazeuse.
Masson et Cie ; éditeurs 1964.
- (4) E. LEDERER: Chromatographie en chimie organique et biologique
Monographie de chimie organique.
Masson et Cie éditeurs. 1959
- (5) E.G.A : Notes sur la chromatographie en phase gazeuse
30 Mai 1959 et 17 Mai 1958.

-:-:-:-

