

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

1EX

PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet :

CONTRIBUTION

A L'ETUDE DES TAMIS

MOLECULAIRES DE TYPE 5A

Proposé par : R. BELABBES

Etudié par : A. BENBARKAT



Promotion : Juin 1980

SOUTENU

LE 24 JUIN 1980

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN:

PRESIDENT:

ME S.E. CHITOUR.

EXAMINATEURS:

M^{me} DJELLAS,

ME HOSSAIN,

ME R. BELABBES.



A

MON PERE _____

MA MERE _____

MES SOEURS _____

ET A _____

TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS _____

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires du département de génie chimique de l'E.N.P d'EL-Harrach.

Monsieur R. BELABBES, professeur au département de génie chimique, qui a proposé ce sujet, a encouragé... et guidé... mon travail. Sa bienveillante attention... et ses multiples conseils m'ont été d'un grand intérêt... Je suis très heureux de lui exprimer toute ma reconnaissance ce...

Que tous les enseignants et à leur tête M^r. S. E. CHITOUR chef du département de génie chimique, puissent trouver l'expression de mes remerciements les plus chaleureux, pour l'aide accordée.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance à M^r. le Président du jury ainsi qu'à tous les membres de ce jury de s'être intéressés à mon travail et d'avoir bien voulu participer au jury.

Enfin je ne saurais oublier tous les enseignants qui ont participé à ma formation ainsi que le personnel du département pour sa précieuse aide.

SOMMAIRE

	Pages
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	*
INTRODUCTION.	2
NOMENCLATURE.	3
<u>1-PARTIE: ETUDE THEORIQUE.</u>	
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR L'ADSORPTION.	4-8
CHAPITRE 2 : LES PRINCIPAUX ADSORBANTS.	9-11
<u>2-PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.</u>	
CHAPITRE 1 : LES TAMIS MOLECULAIRES.	12-22
CHAPITRE 2 : APPLICATIONS DES TAMIS MOLECULAIRES "5A."	23-24
CHAPITRE 3 : TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA ADSORPTION DES HYDROCARBURES PAR LES TAMIS MOLECULAIRES DE TYPE "5A."	25-38
<u>3-PARTIE: ETUDE EXPERIMENTALE.</u>	
CHAPITRE 1 : ETUDE DES TAMIS MOLECULAIRES.	39-57
CHAPITRE 2 : ANALYSE DE LA PURETE DES HYDROCARBURES.	58-61

CHAPITRE 3 :	ETUDE DE L'ADSORPTION DU MELANGE BINAIRE	62-68
	n - C ₈ /	
	C ₆ H ₆ EN PHASE VAPEUR	
CHAPITRE 4 :	ADSORPTION PAR LA METHODE VOLUMETRIQUE	69-82
CONCLUSION GENERALE		83
BIBLIOGRAPHIE .		

INTRODUCTION

Les zéolithes synthétiques, ou tamis moléculaires, de type 5 A sont apparues au début des années 50 .

Ce sont des alumino-silicates de calcium .

Leur adsorption sélective est basée sur le fait que seules les molécules ayant un diamètre moléculaire inférieur à celui des pores peuvent s'adsorber. C'est pour cela qu'ils sont utilisés dans la séparation des hydrocarbures normaux, des hydrocarbures branchés ou cycliques.

Le travail que nous présentons se compose de 3 parties . La première est une étude théorique dans laquelle nous présentons quelques généralités sur l'adsorption et les principaux adsorbants utilisés dans l'industrie . La seconde partie est une étude bibliographique qui présente les tamis moléculaires (propriétés, mode de fabrication ...) ainsi que leurs applications. Enfin, la dernière partie est consacré à la détermination des propriétés des tamis que nous avons utilisé dans nos expériences, et à l'étude de l'adsorption du mélange binaire benzène/ n-octane .

NOMENCLATURE

- H_1 : pression initiale d'hélium
- H_2 : pression finale d'hélium
- P_e : pression d'équilibre
- P_s : pression initiale de l'adsorbant
- P_1 : pression finale de l'adsorbant
- P_2 : pression finale de l'adsorbant
- S : surface occupée par une molécule adsorbée
- S_w : surface spécifique
- T_i : température des connexions
- T_s : température de l'échantillon
- V_a : volume de gaz adsorbé
- V_d : volume supérieur
- V_s : volume mort
- W_s : masse de tamis
- W_1 : masse du support plein
- W_2 : masse du support vide
- X_1 : volume de l'extra-volume

3
1 PARTIE

ETUDE THEORIQUE

C H A P I T R E . 1 .

GENERALITES SUR L'ABSORPTION .

1. 1. INTRODUCTION .

En général, on distingue 2 types d'absorption : l'absorption physique et l'absorption chimique .

L'absorption est, du type physique lorsque les forces qui fixent l'absorbé sont du même ordre que les forces de VAN DER VAALS qui déterminent la cohésion du solide et dont une fraction est libre à la surface de ce dernier. A ces forces correspond une chaleur d'absorption du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction du gaz absorbé. En outre, ce type d'absorption se caractérise par sa réversibilité relativement facile ainsi que par son manque de spécificité : divers gaz (ou vapeurs) sont indifféremment fixés par certains absorbants solides (argiles, charbon,) .

L'absorption du type chimique se caractérise par des forces bien plus intenses que celles de VAN DER VAALS et par conséquent par des liaisons comparables à celles qui relient les atomes entre eux. A ce type de liaison correspond une chaleur d'absorption environ dix fois plus élevée que dans le cas de l'absorption physique.

L'absorption chimique se produit à des températures supérieures à celles de l'absorption physique , est beaucoup moins rapide et n'est en général pas réversible. Enfin, elle est spécifique, en ce sens que sur un absorbant donné ne peuvent se fixer que certains absorbats .

1. 2. THERMODYNAMIQUE DE L'ABSORPTION .

Quel que soit le type d'absorption, le processus est toujours exothermique ($H < 0$).

En effet, lorsque il y a absorption spontanée d'un gaz à la surface d'un solide, le processus est accompagné d'une diminution d'énergie libre ($G < 0$), et l'entropie diminue également du fait que le gaz perd sa mobilité en se fixant ($S < 0$). Par conséquent, d'après la relation :

$$G = H - T S$$

On voit que la chaleur d'absorption, H , doit être négative. Il s'en suit que pour le processus inverse, le dégazage, H doit être positif.

1.3. CINÉTIQUE DE L'ABSORPTION.

Pour les absorbants poreux, l'absorption se produit seulement après que l'absorbant ait eu le temps de se repandre à travers les pores.

Dans le cas des tamis moléculaires, la cinétique dépend de la taille des molécules. C'est ainsi que BARRER, en comparant le diamètre critique des molécules et le diamètre des pores des zéolithes, avait proposé du point de vue cinétique une classification des molécules (1) :

- molécules très rapidement absorbées tels que O_2 , N_2 , CH_4 , ...
- molécules lentement absorbées tels que les n -alcanes.
- molécules totalement exclues : aromatiques et isoparaffines.

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

L'étude cinétique en phase liquide, montre que différents processus physiques sont mis en jeu pour aboutir à la sorption de certaines molécules (1)

- Diffusion externe du soluté dans la phase liquide.
- Diffusion interne dans le réseau zéolithique.
- Diffusion interne dans les pores.
- Processus d'absorption proprement dit.

La cinétique d'absorption dépend donc des conditions hydrodynamiques dans lesquelles s'effectue le contact, d'où l'importance de la granulométrie des particules utilisées.

1.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION; RELATIONS D'EQUILIBRE.

1.4.1 - ISOTHERMES D'ADSORPTION.

L'adsorption est généralement étudiée en mesurant la quantité de gaz retenue, à l'équilibre par le solide.

Les équilibres sont représentés par des courbes qui, selon les conditions expérimentales, sont des isothermes, des isobares ou des isostères.

Les courbes isothermes les plus étudiées, peuvent s'obtenir en représentant le volume fixé par 1 gramme de solide en fonction du rapport de la pression d'équilibre à la pression de liquéfaction du gaz, à la température considérée? La figure N° 1 représente les 5 types d'isothermes, les plus couramment rencontrées.

1.4.2. RELATIONS D'EQUILIBRES.

Les relations, représentant les isothermes d'adsorption, les plus utilisées sont : (2)

- La relation de FREUNDLICH qui est décrite par :

$$V = a.p^n$$

où V = volume de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant
 a, n = constantes caractéristiques du couple adsorbant-adsorbant.
 p = pression partielle du gaz à l'équilibre.

- La relation de LANGMUIR est décrite par :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{P}{P + K}$$

où θ = fraction de surface recouverte d'adsorbant.
 V_m = volume d'une couche monomoléculaire.
 p = pression à l'équilibre.
 K = constante.

- La relation du B.E.T est la suivante :

$$V = \frac{V_m \cdot a \cdot p}{(P_0 - P) \left[1 + (a - 1) \frac{P}{P_0} \right]}$$

où V = volume total adsorbé.
 V_m = volume de la couche monomoléculaire.
 p = pression d'équilibre du gaz .
 a = constante caractéristique du gaz .

1.5 . ADSORPTION DES MELANGES DE GAZ .

Lorsqu'un gaz est beaucoup plus adsorbable que les autres constituants du mélange, il se comporte comme s'il était seul .

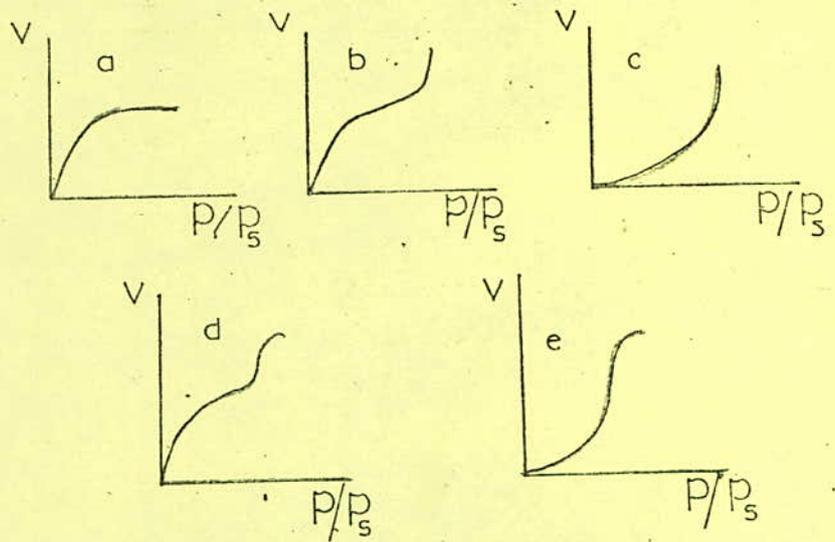


fig.1 : DIFFERENTS TYPES DE COURBES
ISOTHERMES

(a) : type 1

(b) : type 2

(c) : type 3

(d) : type 4

(e) : type 5

Lorsque deux des constituants ont des capacités d'adsorption du même ordre, la vitesse de fixation est fortement diminuée et la quantité adsorbée de chacun d'eux est moindre que s'il était seul .

L'adsorbant intervient, sur la quantité adsorbée, par sa sélectivité. En outre la quantité adsorbée augmente avec la pression et diminue lorsque la température augmente .

1. 6. DESORPTION .

La désorption peut être effectuée de différentes façons .

- par élévation de température.
- par diminution de pression .
- par élution: le lit est balayé par un fluide non adsorbable ou beaucoup moins adsorbable que le corps à désorber. En outre, ce fluide, doit être facilement séparable de l'adsorbat .

- par déplacement : l'adsorbant est balayé par un fluide plus adsorbable que l'adsorbat à déplacer .

C H A P I T R E 2

LES PRINCIPAUX ADSORBANTS

2 . 1 . INTRODUCTION .

Les principaux adsorbants utilisés dans l'industrie sont : (3)

- les terres de traitement des huiles,
- l'alumine activée,
- le charbon actif,
- le silica gel,
- les tamis moléculaires .

Ces adsorbants se présentent sous forme solides, généralement poreux, en granulés ou en poudre.

2 . 2 . TERRES DE TRAITEMENT DES HUILES .

Les adsorbants sont destinés au traitement de finissage des huiles telle que la décoloration,...

On distingue 2 types de terre :

- Les terres à foulon qui sont des argiles naturelles (antapulgites) .à pouvoir décolorant après séchage jusqu'à un degré d'humidité convenable .
- Le second type fait partie de la famille, des montmorillonites qui, une fois traité à l'acide acquièrent le pouvoir adsorbant.

2 . 3 . ALUMINE ACTIVEE .

L'alumine activée est obtenue par la déshydratation partielle de certaines alumines par voie thermique.

Les principales propriétés sont les suivantes :

taille des particules	:	0,8 à 12 mm
masse volumique globale :	:	1 gr./cm. ³
chaleur spécifique	:	0,21
volume des pores	:	0,35 cm. ³ /gr.
surface spécifique	:	290 m. ² /gr.
diamètre moyen des pores	:	48 Å.

Ce matériau est stable jusqu'à 500°C.

Sa régénération se fait par voie thermique entre 200 et 250°C. Son usage principal est est le séchage dynamique des gaz.

2 . 4 . CHARBON ACTIF .

Les principales matières premières sont les coquilles de noix et le charbon. Son activation se fait thermiquement en l'absence d'air.

Les principales propriétés sont :

taille des particules	:	1 à 6 mm.
masse volumique globale	:	0,7 gr./cm ³
chaleur spécifique	:	0,3
volume des pores	:	0,6 cm ³ /gr.
surface spécifique	:	100 m ² /gr.
diamètre moyen des pores	:	24 Å

La température d'utilisation, ne doit pas dépasser 150°C, surtout lors de la régénération par la vapeur d'eau.

Ce sont de bons adsorbants pour les hydrocarbures et les matières organiques en général. Ils sont surtout utilisés pour la récupération des solvants.

2 . 5 . SILICA GEL .

Il est obtenu par neutralisation d'une solution de silicate de soude avec un acide minéral dilué. Il se forme un gel qui est lavé, desséché puis grillé. Le produit obtenu se présente sous forme de grains translucides.

Sa composition chimique est la suivante :

92 % De silice,
6 % d'eau,
2 % de sels minéraux résiduels .

Les principales propriétés du silica gel sont données dans le tableau ci - dessous :

taille des particules	:	1 à 6 mm	
masse volumique globale	:	1,1	gr./cm ³
chaleur spécifique(à100°C)	:	0,26	
volume des pores	:	0,37	cm ³ /gr.
surface spécifique	:	700	m ² /gr.
diamètre moyen des pores	:	21	Å

Le silica gel est stable jusqu'à 400°C.

Sa régénération se fait entre 120 et 250°C . Il est surtout utilisé pour le séchage dynamique de l'air et des gaz.

2 . 6 . LES TAMIS MOLECULAIRES .

Ce sont des cristaux poreux de silico-aluminates alcalins ou alcalinaux terreux .

Leur préparation se fait par cristallisation hydrothermique, à partir de gels d'alumino-silicates entre 20 et 175°C , suivi d'un séchage dans le même intervalle de température. L'activation se fait entre 400 et 650°C .

Généralement ils se présentent sous forme de poudre cristalline ou de granulés . Ils sont stables jusqu'à 700°C . La régénération se fait entre 200 et 400°C . Ils sont extrêmement avides d'eau .

2 . 7 . CONCLUSION .

Parmi les adsorbants que nous venons de citer, ce sont les tamis moléculaires, et plus particulièrement ceux de type 5 A , qui font l'objet de notre travail. Nous allons essayer, dans la deuxième partie, d'en parler avec plus de détails .

2 PARTIE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

TABLEAU n°1

NOM	COMPOSITION	SYST. cristallin
Analcite	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C
Brewstérite	$1/3\text{BaSrAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	M
chabazite	$\text{CaNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H
cancrinite	$\text{Na}_8\text{CaAl}_8\text{Si}_9\text{O}_{35} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CO}_2$	H
edingtonite	$1/3\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	R
epitilbite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	M
gismondite	$\text{CaK}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	M
gmélinite	$\text{CaNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H
heulandite	$\text{CaNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	M
laumontite	$\text{CaNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	M
levynite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H
mesolite	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H
mordénite	$\text{CaNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H
natrolite	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H
phillipsite	$\text{K}_2\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	M
scolécite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	M
stilbite	$\text{Na}_2\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	M
thomsonite	$\text{CaNa}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	M

C = cubique

M = monoclinique

H = hexagonal

R = rhomboédrique

1.2.2. LES ZEOLITHES SYNTHETIQUES .

Certaines de ces zéolithes sont de composition analogue à celles que l'on trouve à l'état naturel, telles que les chabazite, modernite, ériionite, faujasite et gismondite, mais d'autres furent de composition complètement nouvelles tels que les tamis moléculaires de type 4A ,5A et 13 X . (5)

Comme pour les zéolithes naturelles, la différence entre chaque type de tamis réside dans la nature et du taux du cation alcalin ou alcalinaux - terreux. Les tableaux, n° 2 ,donnent quelques propriétés des tamis moléculaires synthétiques.

1.3. PREPARATION DES TAMIS MOLECULAIRES . (6) .

La première étape consiste à faire le mélange en solution aqueuse, des matières premières.

La seconde étape est le murissage, puis a lieu la période de cristallisation. Les cristaux de tamis moléculaires sont séparés des eaux mères par décantation et filtration ensuite ils sont lavés sur le filtre .

1.3.1. PREPARATION DES TAMIS DE TYPE A .

Les matières premières sont :

- la soude
- le métasilicate de sodium
- l'aluminate de sodium

Le domaine de variation de la composition molaire est :

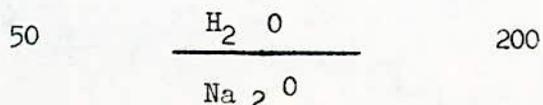
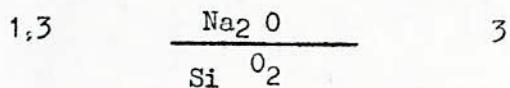
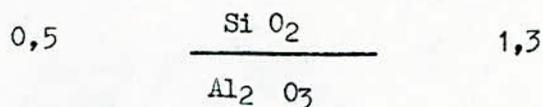


TABLEAU 2b

DESIGNATION	3 A	4 A	5 A	10 X	13 X
nature du cation	K	Na	Ca	Ca	Na
granulométrie	poudre cristalline: 0,6 ~ 5 μ granules cylindrique: 1,6 ~ 3,2 mm				
masse volumique globale (g/cm ³)	0,75	0,7	0,7	0,6	0,6
chaleur spécifique (à 40 °C)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
volume des cavités (cm ³ /g)	0,28	0,28	0,28	0,35	0,35
surface interne (m ² /g)	700 à 800				
surface externe (m ² /g)		3	à	10	
diamètre des pores (Å)	3	4,2	5	8	10

designation	3A	4A	5A	10X	13X
nature du cation	K	Na	Ca	Na	Ca
diametre 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.P.* alcools oléfines linéaires	aromatiques isoparaffines naphtenes isoalcools	

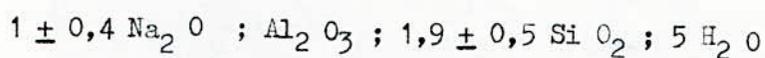
TABLEAU N° 2

(* N.P. = normales paraffines)

Les conditions opératoires des diverses étapes de la préparation figurent dans le tableau ci-dessous :

operations	température	temps
murissage	ambiante	jusqu'à 2 jours
crystallisation	100	plusieurs heures.

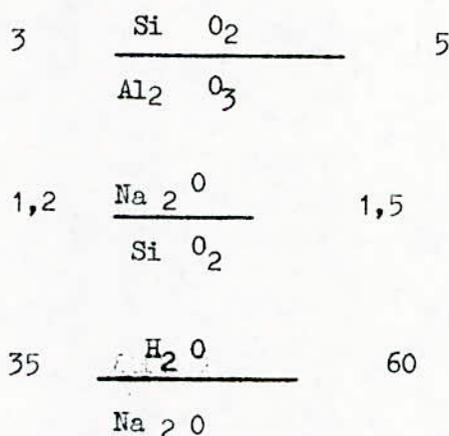
La composition des tamis, type 4A, obtenus est :



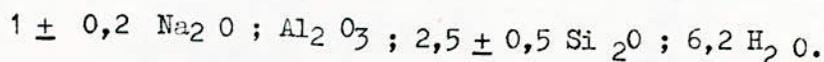
Ce type de tamis peut être transformé, en type 5 A , en réalisant l'échange d'ions Na par Ca dans une solution aqueuse de chlorure de calcium, et par le potassium pour avoir le type 3 A .

Les tamis ainsi définis peuvent être ensuite activés par chauffage entre 350 et 500°C .

1.3.2. PREPARATION DES TAMIS DE TYPEX .



Le tamis de type 13 X a la composition chimique suivante :



De la même façon que pour les tamis de type A, un échange d'ions permet d'avoir le type 10X .

1.3.3. MISE EN FORME DES TAMIS.

Pour faciliter leur utilisation les tamis sont mis sous forme sphériques ou cylindriques à l'aide d'un agent liant (généralement de l'argile). Il faut que les propriétés sorptives de ce dernier soient aussi sélective que celles du tamis moléculaire .

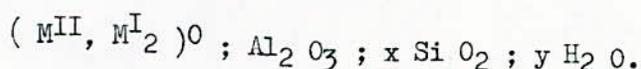
Les étapes de la mise en forme sont schématisées sur la figure n°2. La teneur en argile ne doit pas dépasser 20 % .

1.4. PROPRIETES DES TAMIS MOLECULAIRE .

Les propriétés d'adsorption varient beaucoup pour un adsorbé donné avec la texture et la structure de l'adsorbant .

1.4.1. STRUCTURE DES TAMIS MOLECULAIRES .

Les zéolithes synthétiques sont des alumino - silicates d'alcalins ou d'alcalineux - terreux de formule chimique générale : (6)



Les valeurs des coefficients x et y peuvent varier entre 2 et 20 suivant la nature du produit .

Le réseau alumino-silicique est constitué par un arrangement régulier d'actaèdres tronqués qui constituent les unités de sodalite. Ces dernières sont arrangées dans un simple cube, où chaque unité sodalite est reliée à sa voisine par 5 ponts oxygène (ceci dans le cas des tamis 5 A), ce qui conduit à la formation de cages plus grandes (ou cages " ") dans lesquelles se produit l'adsorption. En première approximation, on peut assimiler ces cages à des sphères de diamètre $11,4 \overset{\circ}{\text{Å}}$, accessibles par des ouvertures de $5 \overset{\circ}{\text{Å}}$ de diamètre.

1.4.2. ECHANGEURS D'IONS .

Les zéolithes synthétiques sont des substances ioniques insolubles qui ont la propriété de réagir avec les électrolytes en solution , en échangeant les ions avec ceux- ci. La quantité d'ions alcalins ou alcalineux - terreux fixés est déterminée soit par dosage potentiométrique de la phase liquide avant et après échange, soit par spectrophotométrie de flamme .

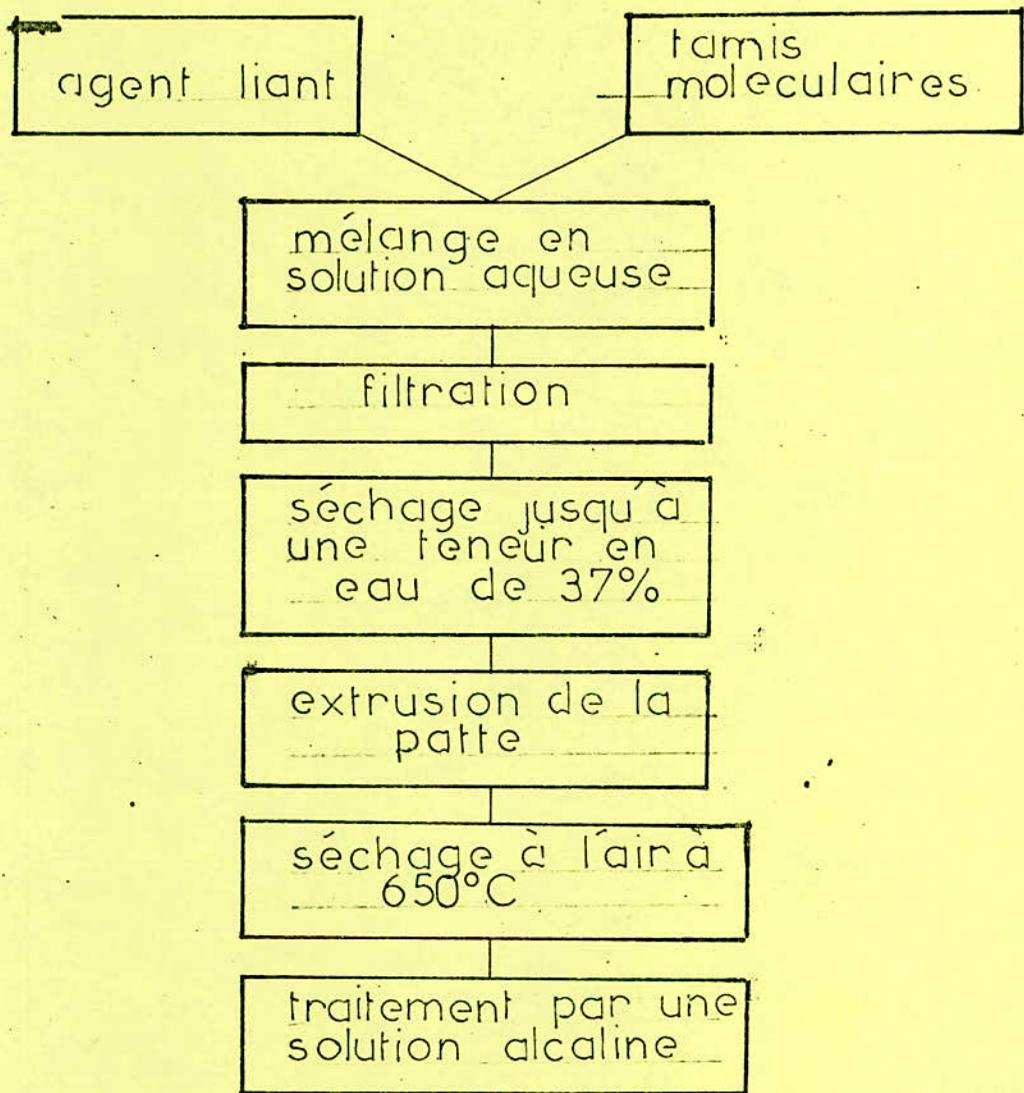


fig.2: mise en forme des tamis moléculaires

Les étapes nécessaires pour réaliser l'échange d'ions sont représentées dans la figure n° 3 .

1.4.3. PROPRIÉTÉS SORPTIVES .

L'une des propriétés les plus caractéristiques des tamis moléculaires est, avec l'échange d'ions, l'adsorption sélective de certains liquides, gaz ou vapeurs.

L'adsorption des normales paraffines sur les tamis moléculaires 5 A s'explique par le fait que leur diamètre effectif maximal n'excède pas 4,9 Å .

DUPONT - PAVLOVSKY et BASTICK ont étudié l'adsorption d' O_2 , N_2 et d'argon sur des tamis type 13 X , 5 A et 4 A . Ils sont arrivés à la conclusion que l'adsorption se produit, en fonction de la quantité adsorbée, selon 3 étapes successives :

- A faible taux de recouvrement, l'adsorption est fortement localisée sans interaction adsorbé - adsorbant
- Ces interactions se font sentir et la chaleur d'adsorption augmente en fonction du volume adsorbé jusqu'à saturation des cavités .
- Ensuite, la condensation capillaire se produit et la chaleur d'adsorption tend vers la chaleur de liquéfaction .

Dans l'atmosphère, les tamis moléculaires adsorbent (8) :

19 % maximum de vapeur d'eau

12,6 % maximum de CO_2

Le CO_2 et la vapeur d'eau sont éliminés à 105°C, l'eau de constitution à 300°C . Une petite quantité du dioxyde de carbone reste probablement sous forme de $Na_2 CO_3$.

L'avantage des tamis moléculaires est que, après utilisation, ils peuvent être régénérés selon 3 étapes :

- désorption,
-
- refroidissement .

Enfin les conditions d'activation peuvent être déterminées par analyse thermique différentielle. Généralement, l'activation se fait entre 300 et 500°C. A partir de 800°C, il y a destruction de la structure du tamis suivie d'une fusion à environ 900°C .

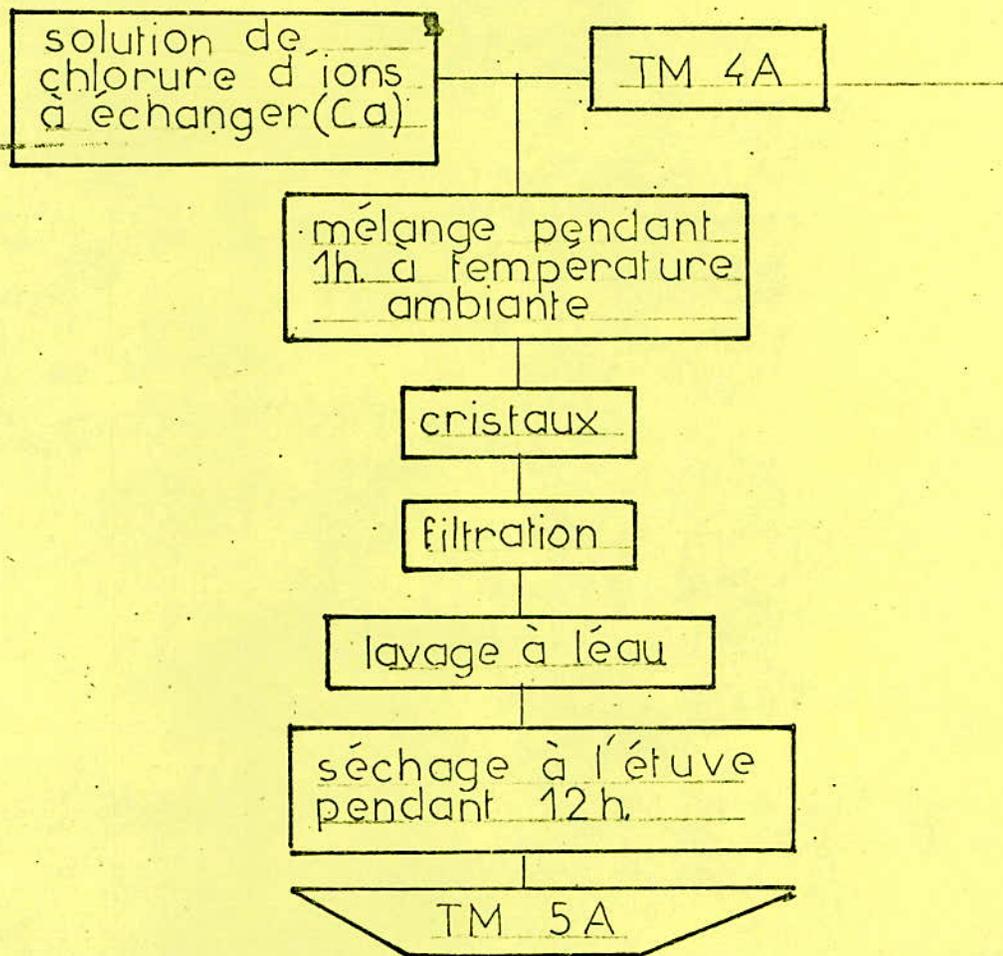


fig. 3: réalisation de l'échange d'ions

1.4.4. CONCLUSION .

Parmi les tamis moléculaires existant, nous nous sommes surtout intéressés dans ce chapitre, aux tamis moléculaires synthétiques qui sont les plus utilisés. Comme ce sont ceux de type 5 A qui concerne notre travail, nous allons, dans le prochain chapitre, citer quelques unes de leur application dans l'industrie .

C H A P I T R E 2

APPLICATIONS DES TAMIS MOLECULAIRES .

2.1. INTRODUCTION .

Grâce à leur très grande affinité pour l'eau, et grâce à leurs propriétés sorptives, les tamis moléculaires sont utilisés dans le séchage des liquides et des gaz . Ils sont également utilisés dans les procédés de séparation et de purification des liquides et des gaz.

2.2. LE SECHAGE . (9)

Dans l'industrie pétrolière, la dessiccation par les tamis moléculaires fût utilisée dans le but de améliorer les procédés de raffinage tels que :

- procédés de séparation de composés sulfureux,
- procédés de cracking sélectif,
- procédés de catalyse sélective de déshydratation,
- procédés de séparation des hydrocarbures.

Ils furent également utilisés dans le séchage des huiles de transformateur des hydrocarbures, etc ...

Dans l'industrie des détergents, des cosmétiques et des parfums, ils furent utilisés dans le séchage des matières premières.

2.3. LA PURIFICATION .

Les tamis moléculaires en adsorbants les impuretés tels que H_2S , CO_2 . permettent de purifier les gaz. On peut citer les exemples suivants de purification des gaz:

- Extraction du dioxyde de carbone, de l'air, de l'azote, du gaz de combustion, de l'éthylène destiné à la polymérisation.

- Désulfuration, par élimination de composés soufrés, du gaz naturel .

Pour la purification des liquides, nous citerons les exemples suivants :

- Désulfuration du propane liquide et des essences par tamis 13 Y .
- Elimination d'impuretés n - paraffiniques dans les hydrocarbures aromatiques par tamis 5 A .

2.4. LA SEPARATION

2.4.1. LA SEPARATION DES GAZ .

La séparation porte sur les mélanges où les produits à adsorber sont en quantité adsorbables.

Le tamis à utiliser dépend du diamètre moléculaire du composé désiré. Par exemple un mélange d'isobutanol et de n - butanol traité sur des tamis type 5 A sera séparé en n - butanol adsorbé et isobutanol non adsorbé .

Dans le cas où les composants ont des dimensions voisines, la séparation se fera par adsorption sélective. Prenons le cas d'un mélange contenant du CO_2 et du $H_2 S$, le second est adsorbé en quantité plus importante .

2.4.2. LA SEPARATION DES HYDROCARBURES .

La séparation des hydrocarbures peut se effectuer aussi bien en phase vapeur qu'en phase liquide .

La séparation des hydrocarbures normaux par tamis moléculaires 5 A, d'hydrocarbures ramifiés ou aromatiques est surtout utile pour la fabrication des détergents biodégradables; de même que l'utilisation, d'isonhydrocarbures pour l'amélioration de l'indice d'octane des carburants (10)

2.5. CONCLUSION .

Ce très bref aperçu sur les applications industrielles des tamis moléculaires 5 A , nous oblige à parler des méthodes et moyens techniques utilisés dans l'étude de l'adsorption des n - hydrocarbures. C'est ce qui fera l'objet du prochain chapitre .

C H A P I T R E 3

TRAVAUX ANTERIEURS SUR L'ADSORPTION DES HYDROCARBURES PAR LES TAMIS MOLECULAIRES TYPE 5 A .

3.1. INTRODUCTION .

Toutes les études concernant les tamis moléculaires de type 5 A sont basées sur l'adsorption sélective des n - paraffines. Le but recherché varie selon que l'on veuille les récupérer (fabrication de l'indice d'octane des essences) . Les tamis moléculaires sont également utilisés en analyse chromatographique ; Généralement la colonne de tamis est couplée à une colonne de silicone.

Enfin après l'adsorption des n - paraffines, plusieurs méthodes de récupération sont proposées.

3.2. LES TAMIS MOLECULAIRES DANS L'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

Les tamis moléculaires 5 A ont été utilisés dans la séparation des n - paraffines d'un mélange contenant des hydrocarbures branchés et cycliques.

BRENNER et COATES (11) ont étudié la séparation des n - paraffines de C₆ à C₁₁ d'un mélange de naphthènes, d'aromatiques et d'iso-paraffines dans un domaine de température allant de 60 à 180°C. Cette colonne de 20 cm de longueur est placée en série avec une colonne dont les caractéristiques sont les suivantes :

longueur : 50 feet .
colonne : B.B. oxydipronitrile sur 30 - 60 mesh chromosorb
température : 81°C

WITHAM (12) utilise la même méthode pour la séparation des n - paraffines jusqu'à C₁₆ , à 164°C . Il utilise 2 colonnes, l'une remplie de silicone et l'autre de tamis moléculaires avec du squalane . Les caractéristiques des 2 colonnes sont les suivantes :

Colonne à Silicone

longueur : 2 mètres
30 - 60 mesh " Sil - 0 - Cel "
26 % de silicone grase E 301 .
température : 164°C

Colonne de tamis moléculaire

longueur 11 cm
30 - 60 mesh tamis moléculaires 5 A
1,6 % de squalane
température : 150°C

Le gaz vecteur étant de l'hydrogène .

Enfin, BARRALL et BAUMANN (13) ont étudié les n - hydrocarbures allant jusqu'à C₂₀ en présence d'hydrocarbures branchés. Ils ont utilisé les mêmes colonnes de WITHAM. La température de la colonne à silicone est de 270°C, celle de la colonne à tamis moléculaires varie de 185 à 290°C . Cette dernière subit une activation afin d'éliminer toute trace d'eau. Lorsque la concentration en n - hydrocarbures est inférieure à 35 % , ils ont utilisé une programmation de température de 180 à 270°C à raison de 2°C/ et ce pour avoir une bonne séparation.

La détermination des n - hydrocarbures se fait par mesure des aires de chromatogrammes correspondant aux deux colonnes :

$$\% \text{ n - hydrocarbures} = 100 - \frac{\text{aire du graphe 2}}{\text{aire du graphe 1}} \times F \times 100$$

avec graphe 2 = chromatogramme correspondant à la colonne de silicone.
graphe 1 = chromatogramme correspondant à la colonne de tamis .

$$F = \frac{\text{aire du pic du décyl benzène sur silicone}}{\text{aire du pic du décyl benzène sur tamis 5 A .}}$$

3.3. ADSORPTION DES HYDROCARBURES GAZEUX .

Les hydrocarbures étudiés par VEYSSIERE et COINTOT (14) sont : l'éthane, le propane, le n - butane et leurs mélanges binaires . Les isothermes d'adsorption par la zéolithe 5 A ont été déterminées par thermogravimétrie. Le dégazage des échantillons se fait à 380°C sous 10^{-5} torr , pendant plusieurs heures . La masse des échantillons utilisés est de 100 mg .

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

Les conditions expérimentales pour l'obtention des isothermes des gaz purs figurent dans le tableau ci - dessous :

Gaz	domaine de température (°C)	domaine de pression (Torr.)
Ethane	- 77 ; + 20	0 - 400
propane	- 77 ; + 60	0 - 400
n - butane	- 35 ; + 80	0 - 400

Pour tous les gaz , les isothermes sont du type 1 . Le volume des micropores est calculé à l'aide de l'équation des isothermes proposé par DUBININ et coll est de 0,250 cm³/gr .

L' équation utilisée pour ce calcul est :

$$W = W_0 \exp . - D \left(T \ln \frac{P_0}{P} \right)^2$$

avec P_0 = pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température T .
 W_0 = volume maximum accessible à la phase adsorbée .
 D = constante caractéristique du couple adsorbat - adsorbant .

3.4. ADSORPTION DES N- PARAFFINES CONTENUES DANS LES FRACTIONS PETROLIERES.

Généralement le pétrole brut ou les coupes pétrolières doivent subir un certain nombre d'opérations avant de passer à la détermination des n - paraffines. La figure n° 4 (15) donne les différentes étapes de traitement initial de la charge.

Dans les études effectuées par différents chercheurs, l'adsorption des n paraffines par les tamis moléculaires 5 A est réalisée à reflux en présence d'un solvant . Le tout est ensuite filtré et lavé par le même solvant afin d'éliminer les hydrocarbures, non adsorbés restés à la surface externe du tamis. Le solvant est éliminé par évaporation sous vide . La quantité de n - paraffines adsorbées est déterminée par pesée de l'échantillon avant et après adsorption .

Nous présentons dans le tableau n° 3 ce qui a été réalisé par certains chercheurs.

CHEW et LUCKI (17) ont trouvé que la méthode appliquée par O'CONNOR et NORRIS (13) n'était pas applicable aux n - hydrocarbures distillant au delà de 650 de même que la méthode appliquée par O'CONNOR, BUROW et NORRIS ne donnait pas de bons résultats en présence de aromatiques cycliques et polycycliques, de même lorsque le nombre d'atomes de carbone d'une molécule est supérieur à 36 (n - 36) .

3.5. METHODES DE RECUPERATION DES NORMALES PARAFFINES .

On sait que l'adsorption est défavorisée par une augmentation de la température et par une diminution de la pression, de plus on sait que les tamis moléculaires ont une affinité plus grande pour les molécules à haut poids moléculaire que pour les molécules légères. Nous pouvons donc dire que la récupération des n - paraffines peut être réalisée en augmentant la température ou en diminuant la pression, ou bien en faisant adsorber une molécule plus lourde que celle à désorber .

Autre moyen de désorption est l'utilisation d'un composé non adsorbable, qui a pour effet de diminuer la pression partielle des n - paraffines dans l'atmosphère au dessus du lit de tamis . Ceci entraîne une diffusion des n - paraffines de la phase adsorbée vers l'extérieur . Cette méthode ainsi que celle utilisant la diminution de pression ne sont applicables que pour la récupération des molécules légères.

AUTEURS	échantillon	solvant	temps de contact	temp. d'adsorption
O'CONNOR & NORRIS.	coupe 100 ~ 650° F	isopentane	2 h.	—
O'CONNOR, IBUROW & NORRIS.	paraffines C ₂₀ - C ₃₂ .	iso-octane	4 h.	—
CHEN & LUCK.	gas oil de P.F. > 900° F	iso-octane	17 h. 2 h.	— 200°C.
J.V. BRUNOK	coupe de P.I. 371°C	benzene	483 h	—
HANNA & MAHMOUD	coupe 300 ~ 500°C	benzene	30 min.	-32°C
KARIMOVA, KACHIMOV	coupe 350 400°C	iso-octane	—	270°C

TABLEAU 2

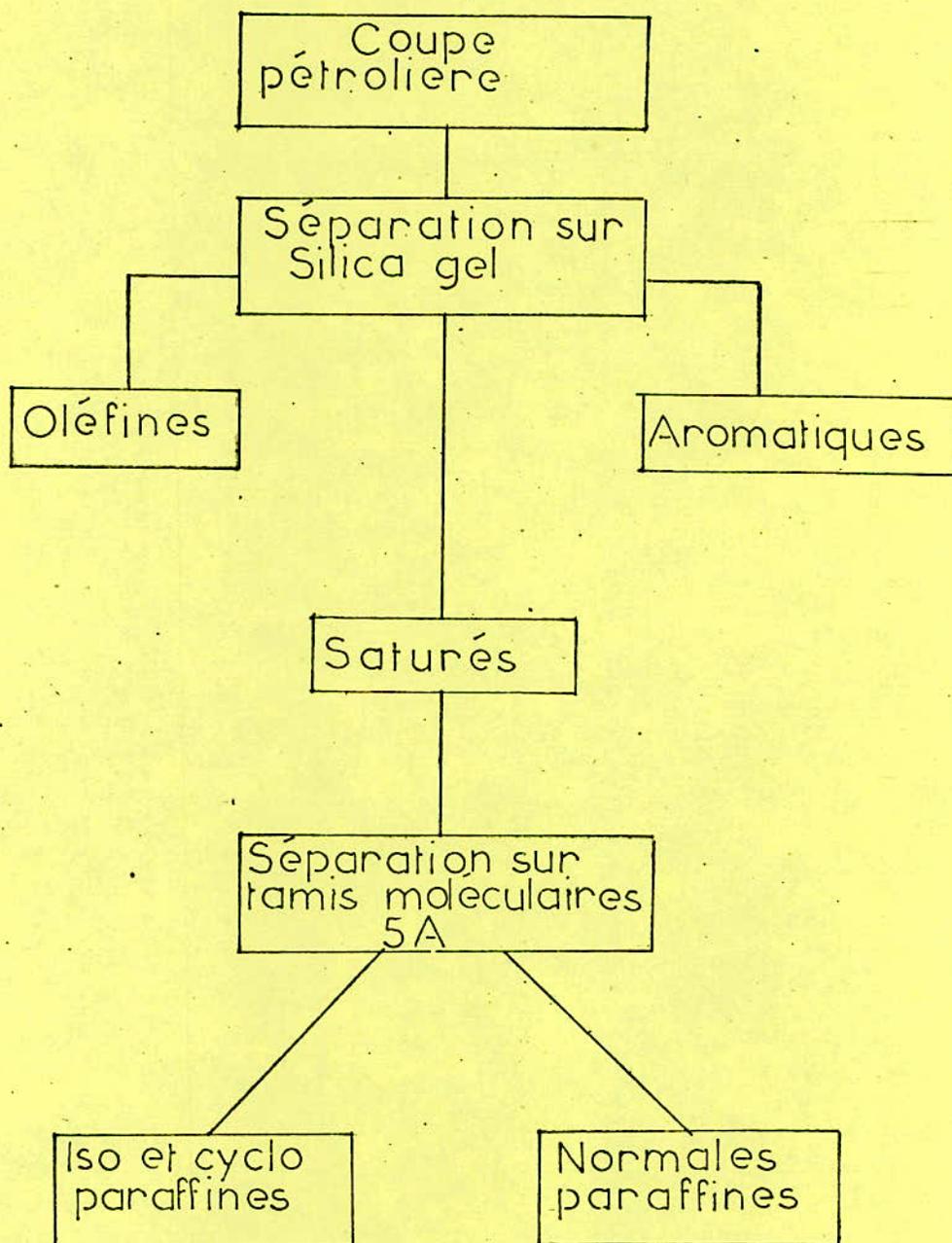


Fig Traitement initial de la coupe pétrolière avant adsorption

La méthode la plus utilisée, industriellement, consiste à introduire dans la zone de adsorption un composé, un hydrocarbure de préférence, moins adsorbable que le composé à désorber. Cette désorption s'explique, comme pour le composé non adsorbable, par une diffusion des pores vers l'extérieur du tamis, de plus l'agent de désorption étant en excès dans l'atmosphère au dessus du lit de tamis aura tendance à s'adsorber en déplaçant la n - paraffine déjà adsorbée.

Une liste bibliographique concernant les méthodes de récupération que nous venons de signaler est donnée dans les pages suivantes.

Pour terminer, nous donnerons une méthode d'estimation des n - paraffines. Elle consiste à détruire le tamis moléculaire avec de l'acide fluorhydrique. Ensuite, on fait une extraction, au produit obtenu, avec du benzène dans une ampoule à décantation. La phase supérieure contient une solution des hydrocarbures. Après élimination de l'acide de cette solution, on fait une analyse en chromatographie phase gazeuse.

Nous donnons ci - dessous les méthodes, plus ou moins détaillées, suivies par certains chercheurs :

1 - M. KERBOUB et M. DIBOUN (24) ont utilisé la méthode suivante :

* 10,5 gr. de tamis moléculaires 5 A sont détruits par 70 CC d'acide fluorhydriques.

Le tout est chauffé et agité pendant 20 minutes.

* Ajout de 100 CC de benzène pour 40 gr de tamis puis chauffage pendant 30 mn

* Décantation à chaud.

* La solution d'hydrocarbures est passée sur colonne de carbonate de sodium lavée au benzène afin d'éliminer l'acidité de la solution

* La solution obtenue est passée sur silicagel activé pendant 4 heures à 140°C pour obtenir une solution claire.

2 - A.H. HANNA et B.H. MAHMOUD (19) quant à eux ont suivi les étapes suivantes

* Filtration des tamis et lavage avec du benzène pour déplacer les hydrocarbures non adsorbés.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

Brevet 3309 311.

échantillon: C_2 à C_{16} .

agent de désorption: composé polaire tel que
 NH_3 , amines, alcools, ...

phase gazeuse.

désorption de ^{l'agent} déplacement avec des hydrocarbures non adsorbables.

Brevet 72 17755.

échantillon: C_3 à C_{10} .

agent de désorption: fraction légère des hydrocarbures normaux.

phase gazeuse (de $80^\circ C$ à la température critique des hydrocarbures mis en contact avec le lit de tamis.).

désorption de l'agent de désorption par des molécules lourdes.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE (suite)

O'Connor - Norris.

échantillon: C_6 à C_{10} de la coupe: 100-650
désorption par extraction avec du $n-C_5$
suivie d'une filtration et d'une distillation.
Phase liquide à température ambiante

O'Connor - Burow - Norris.

échantillon: C_{20} à C_{32} .
désorption par extraction avec du $n-C_5$
suivie d'une filtration et d'une évaporation
du $n-C_5$.
phase liquide à température ambiante.

Sista - Srivastava.

échantillon: coupe 200-470°C.
désorption par chauffage à 560°C sous
760 mm. Hg.

* Extraction des tamis avec du benzène dans un soxhlet pendant 48 heures, ensuite séchés.

* Ajout de 40 ml de HF à 50 % pour 20 grammes de tamis.

* Les constituants de la solution d'hydrocarbures sont séparés par évaporation.

3.6. PROCÉDES COMMERCIAUX .

Les coupes pétrolières les plus utilisées dans les procédés industriels sont le kérosène ou le gas oil et l'essence légère . Cette dernière est utilisée dans le but d'améliorer son indice d'octane, par élimination des n - pa affines. Les autres coupes sont utilisées pour récupérer des n - paraffines à haut poids moléculaire pouvant servir à la fabrication de détergents biodégradables, d'agents plastifiants, etc ...

Les principaux paramètres des procédés commerciaux sont :

- la phase d'adsorption,
- la désorption du soufre contenu dans les fractions pétrolières,
- le degré d'adsorption - désorption,
- la V.V.H ,
- la température,
- le composé de désorption.

3.6.1 LA PHASE .

Les procédés commerciaux sont divisés en 2 groupes: ceux utilisant la phase vapeur et ceux utilisant la phase liquide.

L'avantage de travailler en phase liquide est que l'énergie nécessaire est moindre. Mais l'inconvénient est que les composés non adsorbés restent, en grande quantité, à la surface de l'adsorbant, ce qui nécessite une opération supplémentaire, à savoir le lavage du tamis après adsorption. De plus le mouvement des composés est moins facile qu'en phase vapeur .

En fin, parmi les six procédés existant actuellement, seul le procédé MOLEX UOP (26) utilise la phase liquide. Les autres procédés utilisent la phase vapeur.

3.6.2. ELIMINATION DU SOUFRE .

L'élimination des composés soufrés, des coupes pétrolières, est une opération nécessaire lorsque l'on sait que ces composés sont très adsorbables par les tamis moléculaires et que leur désorption est très difficile. Par conséquent pour éviter l'empoisonnement des tamis, deux solutions sont offertes :

- Installation d'une unité de désulfuration.
- Chauffage du tamis à haute température pour éliminer le coke, ce qui permet, par la même occasion, d'éliminer les molécules extra - longues non désorbées durant la purge. Le chauffage se fait à l'aide de gaz très pauvres en oxygène .

3.6.3. DEGRE D'ADSORPTION - DESORPTION .

L'adsorption et la désorption sont très rapides au début du cycle, donc il y a intérêt à diminuer le cycle de l'opération, mais ceci fait diminuer la V.V.H.

3.6.4. VITESSE SPATIALE HORAIRE (V.V.H.).

Généralement la vitesse de désorption augmente avec la V.V.H., ce qui favorise l'utilisation d'un long et étroit lit de tamis moléculaire.

Le compromis, entre l'avantage d'avoir un temps de cycle petit et une grande V.V.H. consiste à optimiser les dimensions du lit, généralement dans le rapport $\frac{1}{1}$ à $\frac{2}{1}$ longueur sur diamètre (23)

3.6.5. TEMPERATURE .

Une élévation de température augmente la vitesse de transfert de matière mais elle favorise le cracking des molécules adsorbées et diminue la capacité d'adsorption du lit . La plupart des procédés travaillant en phase vapeur utilisent une température d'adsorption comprise entre 600 et 650°F (26) .

3.6.6. REVUE DES PROCEDES .

Il existe six procédés commerciaux que l'on peut diviser en 3 groupes.

- Ceux utilisant la phase liquide,
- Ceux utilisant la phase vapeur et un agent de purge moins adsorbable que le composé à désorber ,

- Ceux utilisant la phase vapeur et un agent de purge plus adsorbable que le composé à désorber.

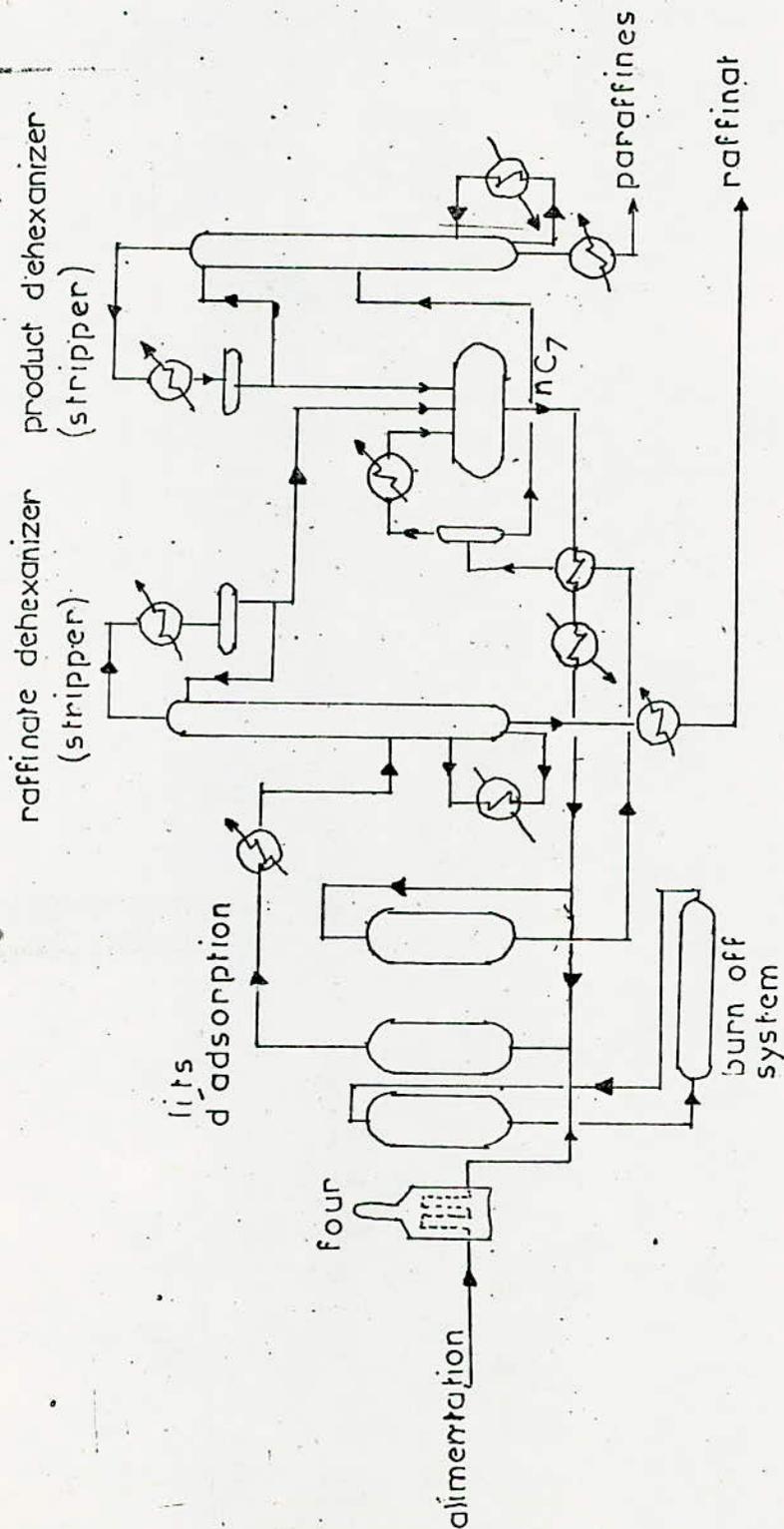
Nous donnons dans le tableau ci-dessous les procédés commerciaux avec le nombre d'atomes de carbone (n - paraffines) dans le produit, la phase et le composé de purge :

Reference	Procédé	nombre d'atomes de C dans le produit	phase	agent de purge
23	MOLEX	C ₁₀ - C ₁₅	liquide	-
23	ENSORB	C ₁₁ - C ₁₅	vapeur	NH ₃
24 et 25	ISO-SIV	C ₉ - C ₁₈	vapeur	n C ₇
28	T.S.F.	C ₁₀ - C ₁₅	vapeur	hydrocar-
26 et 27	B.P.	C ₁₁ - C ₁₇	vapeur	bures entre
23	SHELL	-	vapeur	C ₅ et C ₈

La récupération des n - paraffines, lorsque le nombre d'atomes de carbone dans le produit est inférieur à 9 , peut se faire par diminution de pression . C'est le cas des n - paraffines contenues dans une essence légère .

Enfin pour terminer nous donnons le schéma du procédé ISO-SIV (27). Dans ce procédé, la charge est chauffée à 700°F sous 40 psia . Du n -heptane est ajouté à la charge pour éviter la condensation capillaire. Le mélange, à l'état vapeur passe dans un adsorbant où les n - paraffines à haut poids moléculaires sont préférentiellement adsorbées .

Lorsque le tamis est près de la saturation , un autre lit d'adsorbant est alimenté, et le premier lit est lavé avec du n - heptane pour le débarrasser des hydrocarbures non - adsorbés et qui se trouvent à sa surface. Ces derniers hydrocarbures et le n - heptane sont séparés dans le " raffinate dehexanizer " .



Procédé ISOSIV

L'utilisation de n - heptane avec une diminution de pression permet de désorber les n - paraffines adsorbées. L'effluent, composé de n - heptane et des hydrocarbures désorbés, est séparé dans la section " product dehexanizer ". Le n - C₇ est ensuite recyclé .

Les n - paraffines " extra - longues ", restant adsorbées, peuvent être génératrices de coke, une fois exposées à de hautes températures pendant un certain temps. Ceci réduit la capacité d'adsorption des tamis moléculaires. Ce dépôt de coke est éliminé par oxydation en injectant dans l'adsorbeur un mélange d'air et d'azote.

3.7. CONCLUSION .

Avec toutes les informations que nous venons de développer, tout au long des chapitres précédents, il ne nous reste plus maintenant, qu'à faire nos expériences en utilisant dans certains les techniques utilisées et de comparer nos résultats avec ceux de la littérature .

3 PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE

ETUDE DES TAMIS MOLECULAIRES

I. 1. INTRODUCTION

Dans cette partie, nous nous sommes proposés de déterminer certaines propriétés des tamis moléculaires 5 A sous forme de poudre, ainsi que l'isotherme d'adsorption de l'argon sur ces tamis.

Les mesures sont effectuées sur des zéolithes synthétiques américaines fournies par la " LINDE UNION CARBIDE .

I. 2. GRANULOMETRIE

Les tamis moléculaires de type 5A fournis par la LINDE UNION CARBIDE sont sous forme de batonnets. Leur mise en poudre est réalisée manuellement à l'aide d'un mortier .

L'analyse granulométrique est effectuée à l'aide de tamis normalisés et d'un vibrent .

I. 2. 1. ELEMENTS DE THEORIE .

On appelle granulométrie d'un produit l'ensemble des pourcentages en masse suivant lesquels se distribuent les particules qui le composent dans différents échelons de dimensions ou classes granulométriques .

Nous considérerons, dans tout ce qui va suivre, la dimension, d , d'une particule de forme irrégulière comme celle d'une sphère ayant soit la même surface apparente, soit la même résistance à l'avancement dans un fluide, que la particule considérée .

La méthode d'analyse granulométrique que nous avons adoptée consiste à mesurer la distribution des particules. Les particules sont groupées en diverses classes comprises entre deux dimensions limites. Pour connaître la distribution des grains à l'intérieur des différentes classes, il est nécessaires de connaître la fonction de distribution .

Parmi les fonctions de distribution proposées, nous avons choisie celle de GAUDIN qui s'exprime par la relation 32

$$Cd = \left(\frac{d}{d_0} \right)^n \quad (I)$$

avec Cd = fonction massique des passés cumulés

d = diamètre des particules

d_0 = caractérise la finesse du produit

n = indice de dureté et d'homogénéité du produit .

En portant $\log C_d$ en fonction de $\log d$, on devrait obtenir une droite, si la distribution granulométrique obéissait exactement à la relation (I).

Plus l'indice d'homogénéité du produit est élevé, plus la fourchette des grosseurs de grain est large.

I. 2. 2. Résultats expérimentaux.

Après tamisage pendant 15 minutes, l'analyse des échantillons a donné les résultats ci-dessous :

CLASSES GRANULOMETRIQUES	FRACTIONS MASSIQUES		
	DE CHAQUE FRACTION	DES PASSES CUMULES (Cd)	DES REFUS CUMULES(I-Cd)
0,160	0,521	0,479	0,521
0,160 à 0,125	0,060	0,419	0,581
0,125 à 0,100	0,081	0,338	0,662
0,100 à 0,074	0,071	0,267	0,733
0,074 à 0,063	0,029	0,238	0,762
0,063 à 0,053	0,026	0,212	0,788
0,053	0,212	0,000	1,000
TOTAL	1,000	-	-

(La fraction des passés cumulés est la fraction de l'ensemble des particules qui auraient traversé un tamis dont les mailles sont écartées de d).

Sur la figure I6, nous avons tracé $\log C_d$ en fonction de $\log d$; l'estimation de cette droite est faite par la méthode des moindres des moindres carrés (voir annexe I). Son équation est de la forme :

$$\log C_d = 0,7632 \log d + 0,2956$$

En faisant le logarithme de la relation (I), on a :

$$\log C_d = n \log d - \log d_0$$

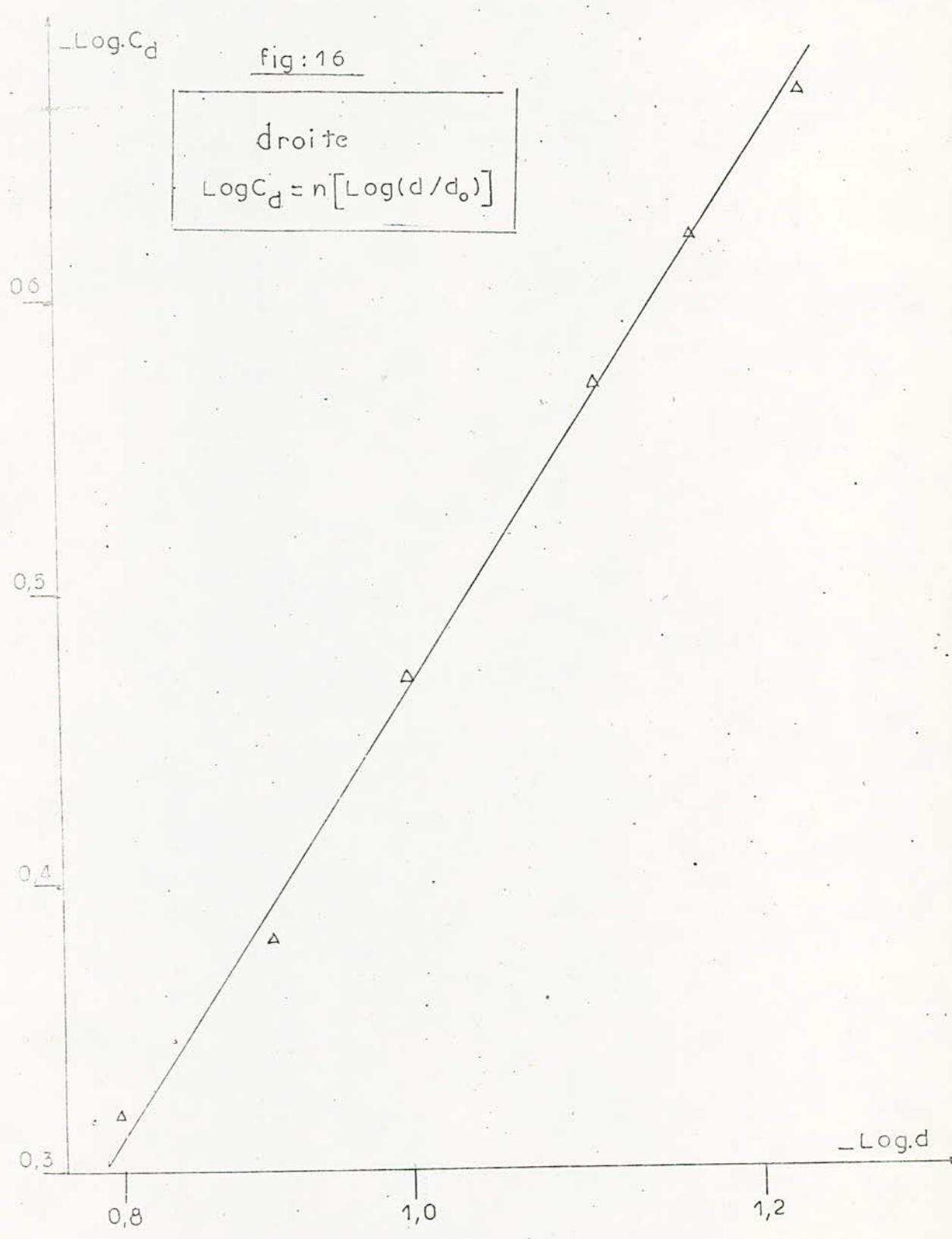
L'identification de ces 2 dernières équations, nous donne :

$$n = 0,7632$$

$$d_0 = 0,4099$$

La fonction de distribution est par conséquent :

$$C_d = \left(\frac{d}{0,4099} \right)^{0,7632}$$



Nous avons tracé sur la figure 17 la distribution granulométrique en utilisant cette fonction et en utilisant les valeurs expérimentales. Nous remarquons que l'écart entre les 2 courbes n'est pas grand.

La valeur de n est très faible ce qui montre que les particules de notre échantillon sont grosses pour une bonne fraction, ce qui est en accord avec la valeur de d_0 et des résultats expérimentaux.

Les tamis moléculaires utilisés dans l'industrie ont une granulométrie de 0,6 à 5 microns.

I. 3. CALCUL DE LA SURFACE SPECIFIQUE EXTERNE.

Le calcul de la surface spécifique externe se fait à partir des résultats de l'analyse granulométrique.

I. 3. I. ELEMENTS DE THEORIE

En supposant que les particules des tamis sont des sphères de diamètre d , leur surface est $N d^2$. Si la masse volumique de ces particules est p , leur masse est : $Np \frac{d^3}{6}$. La surface spécifique est alors :

$$S_p = \frac{N d^2}{Np \frac{d^3}{6}} = \frac{6}{pd} \quad (I)$$

Dans le cas de particules irrégulières, il faut multiplier (I) par un coefficient pouvant dépasser 2.

La valeur à donner à d , la moyenne arithmétique des diamètres d_1 et d_2 minimal et maximal est acceptable lorsque les valeurs de d_1 et d_2 sont proches.

L'estimation, de la surface spécifique externe, à partir d'une analyse granulométrique d'un produit de densité p se fait comme suit :

Soit les classes granulométriques $d_1, d_2, d_3, \dots, d_x$ de masses relatives $\bar{w}_1 + \bar{w}_2 + \bar{w}_3 + \dots + \bar{w}_x = I$.

Désignons le nombre de particules dans chacune des classes par $n_1, n_2, n_3, \dots, n_x$.

Nous savons que la surface des particules (sphériques) d'une classe est égale à :

$$n_1 d_1^2, n_2 d_2^2, n_3 d_3^2, \dots, n_x d_x^2$$

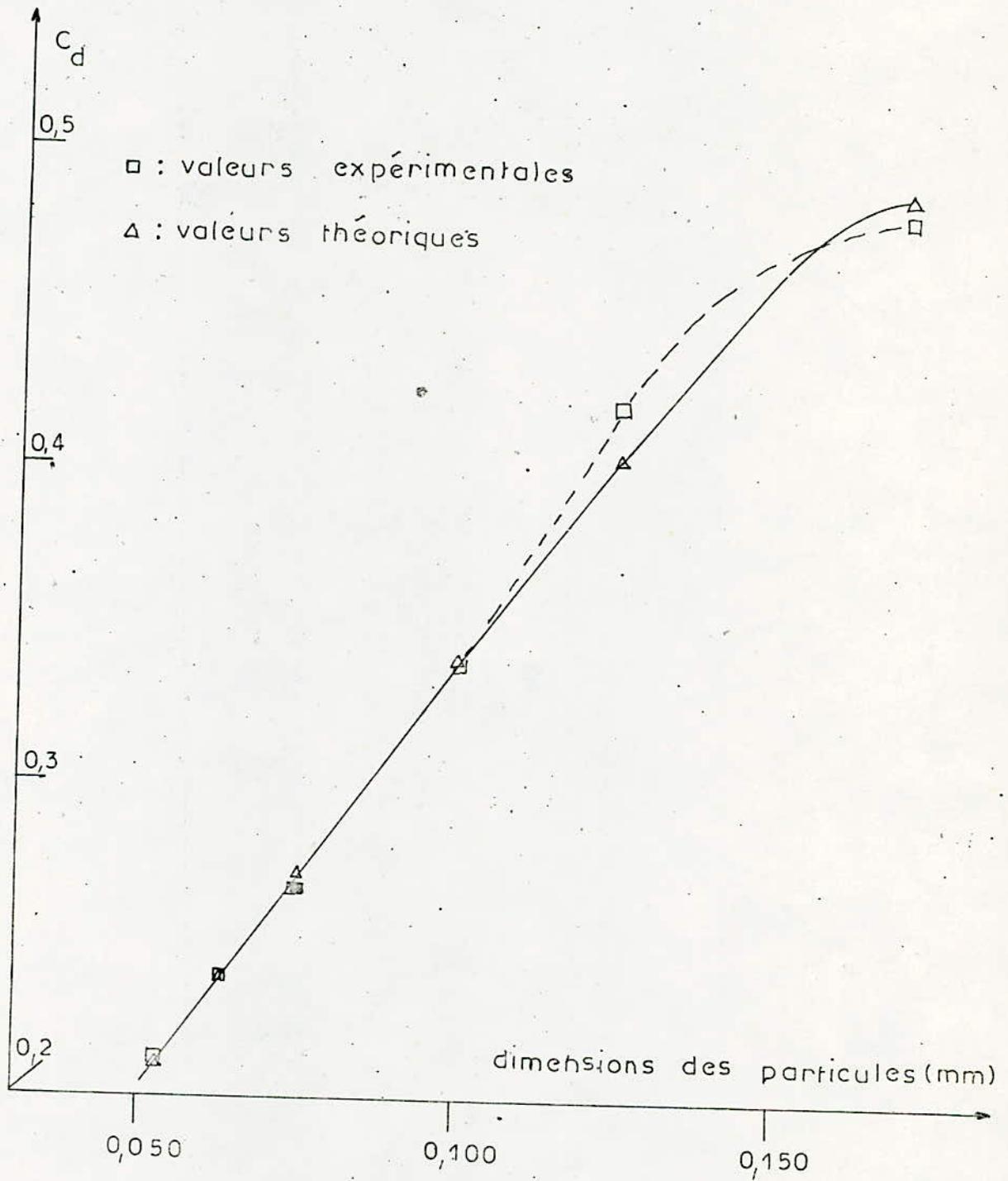


fig:17

ANALYSE GRANULOMETRIQUE

Si on , ne connaît que la masse relative des fractions, on peut écrire :

$$\bar{w}_I = \frac{n_I d_I^3 p}{6 M} \quad \text{d'où} \quad n_I = \frac{6 M \bar{w}_I}{d_I^3 p}$$

avec M : masse totale du produit

La surface de la classe I est donc égale à :

$$n_I d_I^2 = \frac{6 M \bar{w}_I d_I^2}{d_I^3 p} = \frac{6 M}{p} \times \frac{\bar{w}_I}{d_I}$$

La surface totale est donc égale à :

$$S_t = \frac{6}{p} \left(\frac{\bar{w}_I}{d_I} + \frac{\bar{w}_2}{d_2} + \frac{\bar{w}_3}{d_3} + \dots + \frac{\bar{w}_x}{d_x} \right)$$

Et la surface spécifique externe totale :

$$S_p = \frac{6}{p} \left(\frac{\bar{w}_I}{d_I} + \frac{\bar{w}_2}{d_2} + \frac{\bar{w}_3}{d_3} + \dots + \frac{\bar{w}_x}{d_x} \right)$$

I. 3. 2. CALCUL DE LA SURFACE SPECIFIQUE EXTERNE .

classes granulométriques (mm)		d mm	\bar{w}_i	100 \bar{w}_i	100 $\frac{\bar{w}_i}{d}$
	0,160	0,1600	0,521	52,1	325,625
0,160 à	0,125	0,1425	0,060	6,0	42,105
0,125 à	0,100	0,1125	0,081	8,1	72
0,100 à	0,074	0,0870	0,071	7,1	81,609
0,074 à	0,063	0,0685	0,029	2,9	42,336
0,063 à	0,053	0,0580	0,026	2,6	44,828
	0,053	0,0265	0,212	21,2	800
			1,000	100,0	1408,503

La surface spécifique externe est :

$$S'_p = \frac{6}{0,7} \times \frac{1408,503}{100 \cdot 10^{-1}}$$

$$= 1207,3 \text{ cm}^2/\text{gr} .$$

En utilisant le fait que les particules sont irrégulières , la valeur de S_p est multipliée par 2 , d'où :

$$S_p = 2 S'_p = 1207,3 \times 2 = 2414,6 \text{ m}^2 / \text{gr} .$$

(Dans ce calcul , nous avons utilisé comme valeur de la masse volumique celle donnée dans le tableau (2b) du chapitre I de l'étude bibliographique) .

La valeur de cette surface, donnée dans la littérature, varie de 3 à 10 m²/gr pour une granulométrie comprise entre 0,6 et 5 μ . La valeur que nous avons trouvé est très faible . Ceci est tout à fait normal, étant donné que notre échantillon a une granulométrie supérieure à 5 microns. De plus , le fait que notre surface externe soit faible n'a pas tellement d'importance parce que l'adsorption que nous ferons est basée sur " l'effet de tamis moléculaire " des zeolithes 5 A .

I. 3. SURFACE SPECIFIQUE.

ISOTHERME D'ADSORPTION DE L'ARGON .

I. 3. I. DESCRIPTION DE L'APPAREIL .

L'appareil d'adsorption est constitué des composants suivants :

Un système de distribution par tuyauterie permettant l'interconnexion des échantillons,

un générateur de vide ,

un système de mesure de pression,

Les sources d'adsorbats ,

un système de chauffage pour aider à la préparation de l'échantillon, des contrôleurs de températures pour mesurer à la fois la température du dégazage de l'échantillon et celle du réfrigérant (azote liquide),

un minuteur qui indique à quel point un échantillon a été préparé pour l'analyse .

Pour terminer , nous donnons à la figure 6 le schéma du manifold de l'appareil .

I. 3. 2. PRINCIPE DE LA METHODE .

La détermination de la surface spécifique se fait par la méthode du B.E.T. :

$$\frac{P}{V_a (P_s - P)} = \frac{I}{V_m C} + \frac{C-I}{V_m C} \times \frac{P}{P_s}$$

en représentant $\frac{P_2}{V_a (P_s - P_2)}$ en fonction de P_2/P_s , ce qui donne une droite

de pente $p = \frac{C-I}{V_m C}$ et d'ordonnée à l'origine $= \frac{I}{V_m C}$.

La surface spécifique de l'échantillon est calculée à partir de la relation :

$$S_w = \frac{S \times 10^{-20} \times 6,023 \cdot 10^{23}}{22 \cdot 414 \cdot 10^3 (p +)}$$

où S = aire occupée par une molécule d'adsorbat .

La méthode consiste à faire le dégazage des tamis moléculaires à 300°C sous une pression de $21 \cdot 10^{-3}$ mm Hg . pendant 829 minutes, ce qui correspond à une déshydratation quasi complète sans modification du squelette aluminosilicique .

Pour faire les mesures, on introduit le gaz (argon) par petites quantités, d'abord, dans la tuyauterie du système , de volume V_d à la température T_d , à la pression P_I . La quantité de gaz est déterminée par la relation :

$$P_I V_d = n R T_d .$$

La vanne reliant le support , contenant le tamis, et le système est ouverte, ce qui entraîne le gaz, dans le support, qui va s'adsorber jusqu'à une pression, P_2 , d'équilibre. L'adsorption de l'argon est faite à la température de l'azote liquide T_s .

Une partie du gaz est maintenant dans la tuyauterie à T_d , une partie dans le support à T_s , une partie dans les interconnexions à T_i et une partie adsorbée; Le bilan de matière entre l'état initial et l'état final est :

47

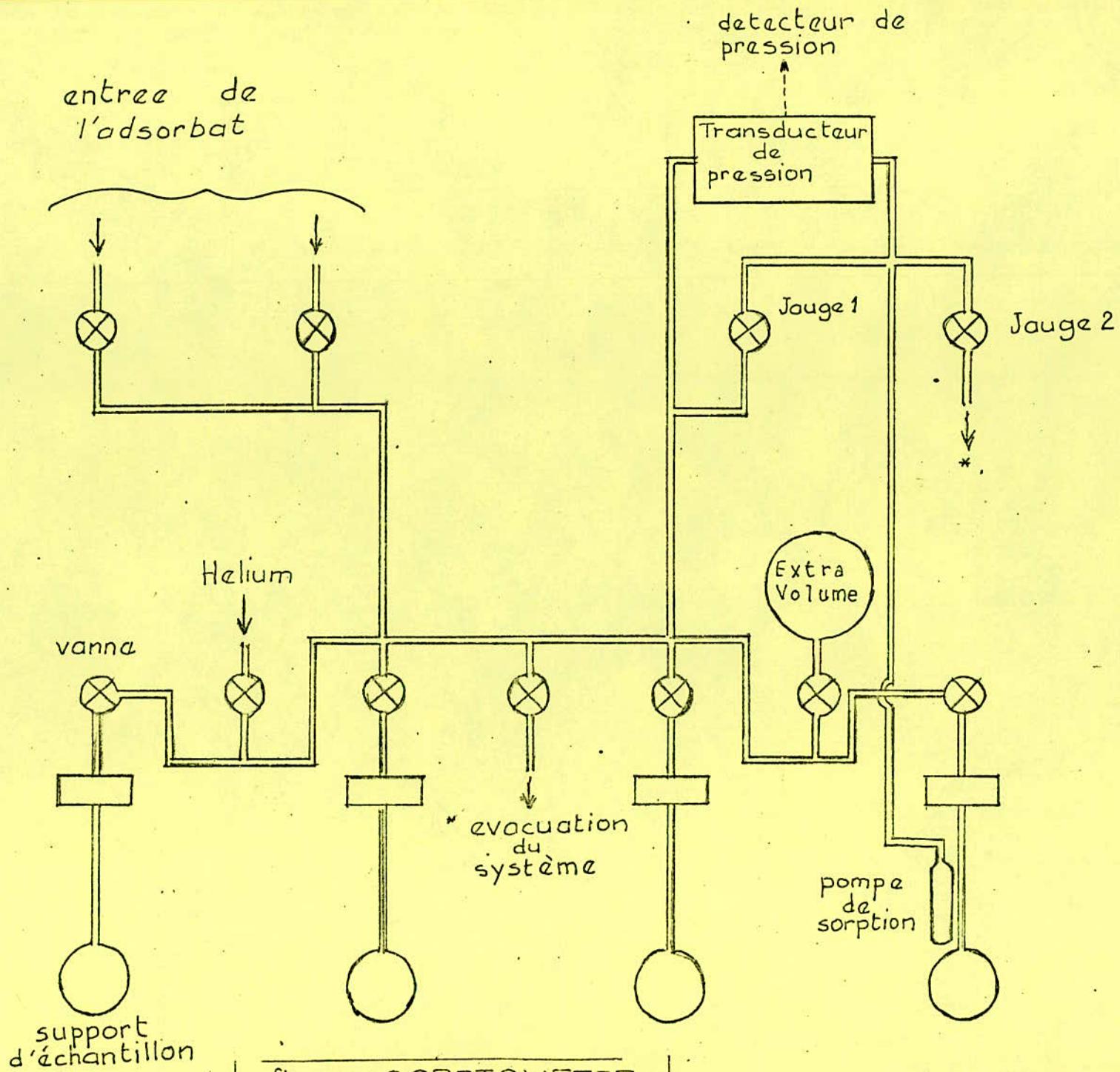


fig: 18 SORPTOMETRE.

$$\frac{P_1 V_d}{T_d} = \frac{P_2 V_d}{T_d} + \frac{P_2 V_s}{T_s} + \frac{P_2 V_i}{T_i} + \frac{760}{273} V_a$$

Lorsque le processus est répété avec une autre quantité de gaz la valeur de P_2 , initialement trouvée, devient la pression d'équilibre P_e avant introduction d'une nouvelle quantité d'adsorbat. Le bilan de matière devient :

$$\frac{P_1 V_d}{T_d} + \frac{P_e V_d}{T_s} + \frac{P_e V_i}{T_i} = \frac{P_2 V_d}{T_d} + \frac{P_2 V_s}{T_s} + \frac{P_2 V_i}{T_i} + \frac{760}{273} V_a$$

Une correction est nécessaire pour le comportement, non idéal du gaz (argon) aux très basses températures. Elle est faite en multipliant le volume du gaz dans le support V_s par le facteur $(1 + P_e)$, où est le coefficient de correction et P_e la pression d'équilibre .

Avec cette correction et après arrangement, l'équation précédente devient :

$$\frac{V_a}{W_s} = \frac{273}{760 W_s} \frac{V_d}{T_d} (P_1 - P_2) - \left(\frac{V_s}{T_s} + \frac{V_i}{T_i} \right) (P_2 - P_e) - \frac{V_s}{T_s} (P_2^2 - P_e^2)$$

Pour des commodités de calcul , nous écrivons la dernière équation sous la forme :

$$\frac{V_a}{W_s} = A (P_1 - P_2) - B (P_2 - P_e) - C (P_2^2 - P_e^2)$$

avec :

$$A = \frac{0,3593 (V_d + X_I)}{W_s T_d}$$

$$B = \frac{0,3593}{W_s} \left(\frac{V_s}{T_s} + \frac{V_i}{T_i} \right)$$

$$C = \frac{0,3593}{W_s} \frac{V_s}{T_s}$$

Les données de l'appareil sont :

$$T_d = 34^\circ\text{C}$$

$$V_d = 25,73 \text{ ml}$$

$$V_i = 3,65 \text{ ml}$$

$$X_I = 124,85 \text{ ml (Volume de l'extra volume au cas où il est utilisé)}$$

I. 3. 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX .

I. 3. 3. I. DETERMINATION DU VOLUME MORT : V_S .

Le gaz utilisé est l'hélium . On l'introduit dans la tuyauterie du système, à une pression H_1 . Ensuite on ouvre la vanne reliant la tuyauterie au support contenant l'échantillon et on attend l'équilibre . La pression d'équilibre est notée H_2 .

Le bilan de matière avant l'introduction de l'hélium, dans le support contenant le échantillon de tamis moléculaires, et après, conduit à la relation :

$$V_s = \frac{T_s}{H_2} \frac{V_d (H_1 - H_2)}{307,2} - \frac{3,65 H_2}{T_i}$$

Le resultat est donné sur le tableau :

" Calcul de la surface spécifique " .

I. 3. 3. 2. DETERMINATION DE LA PRESSION DE VAPEUR SATURANTE DE L'ARGON A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE .

Deux méthodes sont possibles :

La première consiste à mesurer la température de l'azote liquide , T_s , et en se référant aux tables donnant P_s en fonction de T_s , on en déduit P_s .

La deuxième consiste à envoyer de l'argon , dans la tuyauterie du système jusqu'à une pression d'environ 760 mm Hg, ensuite ouvrir la vanne d'un support, vide, plongé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide et attendre l'équilibre de pression s'établir. C'est cette pression qui représente la pression, de vapeur saturante de l'argon à la température de l'azote liquide .

En utilisant la première méthode, nous avons obtenu une pression de vapeur saturante d'environ 204 mm Hg . Avec la deuxième méthode nous obtenons 207,35 mm Hg .

I. 3. 3. 3. CALCUL DE LA SURFACE SPECIFIQUE : S_v .

Les résultats expérimentaux, les calculs intermédiaires ainsi que les courbes :

$$\frac{V_a}{W_s} = f (P_2 / P_s)$$

$$\text{et } \frac{P_2/P_s}{V(1-P_2/P_s)} = f (P_2/P_s)$$

sont représentées dans les pages suivantes .

Sur le tableau des calculs intermédiaires nous avons laissé des cases vides, notamment dans la première et deuxième colonne à partir de la droite . Pour ces cases le volume de gaz adsorbé ne correspond pas à un équilibre.

La colonne J , du même tableau, est pratiquement vide . Ceci est dû à ce que nous avons négligé le terme correctif qui rend compte du caractère non parfait du gaz aux basses températures .

Dans la première colonne ; à partir de la gauche, la lettre X_I signifie que nous avons utilisé l'extra volume .

L'extra - volume est , en quelque sorte, un réservoir de stockage du gaz (argon) . Généralement, il est rempli pour les premières mesures d'adsorption.

On s'en sert lorsque la quantité de gaz envoyé s'adsorbe jusqu'à une pression d'équilibre , P_2 , extrêmement faible .

D'après les tableaux 4,5 et la figure 7 , nous obtenons une surface spécifique de $474 \text{ m}^2/\text{gr}$.

Dans la bibliographie , nous avons trouvé que la surface spécifique (33) , des silico - aluminates de calcium, déterminée par adsorption de l'azote en utilisant la méthode du B.E.T varie de 470 à $570 \text{ m}^2/\text{gr}$.

Vu que la valeur de la surface spécifique totale que nous avons obtenu est en accord avec ce qu'on trouve dans la littérature, et ce malgré une granulométrie très dispersée, la conclusion que nous pouvons tirer est que la granulométrie n'influe pas beaucoup sur la surface spécifique et par conséquent sur les quantités de fluide adsorbé .

CALCUL DE LA SURFACE SPECIFIQUE

$$W_1 \quad 24,77 \text{ gr}$$

$$W_2 \quad 23,01 \text{ gr}$$

$$W_s \quad 1,76 \text{ gr}$$

$$H_1 \quad 514,20 \text{ mm Hg}$$

$$H_2 \quad 85,13 \text{ mm Hg}$$

$$T_s \quad 77,55 \text{ mm } ^\circ\text{K}$$

$$X_1 \quad 124,85 \text{ ml}$$

$$V_d \quad 25,73 \text{ ml}$$

$$P_s \quad 207,35 \text{ mm Hg}$$

$$\alpha \quad 11,4 \times 10^{-5} \text{ (mm Hg)}^{-1}$$

$$s \quad 13,8 \text{ } \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$$

$$T_i = \frac{307,2 + T_s}{2} = \underline{192,38 \text{ } ^\circ\text{K}}$$

$$V_s = \frac{T_s}{H_2} \left[\frac{V_d (H_1 - H_2)}{307,2} - \frac{3,69 H_2}{T_i} \right] = \underline{31,27 \text{ ml}}$$

$$A = \frac{0,001169 (V_d + X)}{W_s} = \underline{0,1 \text{ (avec } X_1)} \\ \underline{0,017}$$

$$B = \frac{0,3593 V_s}{T_s W_s} + \frac{1,311}{T_i W_s} = \underline{0,0862}$$

$$C = \frac{0,3593 V_s \alpha}{W_s T_s} = \underline{9,38 \cdot 10^{-6}}$$

$$S_w = \frac{0,2687 S}{(\text{slope} + \text{intercept})} = \underline{474 \text{ m}^2/\text{gr}}$$

temperature de dégazage = 300°C

temps de dégazage = 8329 min.

pression de dégazage = $2,1 \times 10^{-3}$ mm Hg.

TABLEAU DUS CALCULS

INTERMEDIAIRES

X	P ₁	P ₂	P _e	D P ₁ -P ₂	E P ₂ -P _e	F P ₂ ² -P _e ²	G AxD	H BxE	J Cx ² F 10 ⁶	V _a /W _s G-H-J	V Σ V _a W _s	x P ₂ /P _s	y·10 ³ x V(1-x)
X ₁	831.00	1.845	00.000	829.16	1.845	3.40	82.916	0.1590	31.91	82.7570	82.757		
X ₁	218.19	0.360	1.845	217.83	ξ	ξ	21.783	ξ	ξ	21.7830	104.540		
X ₁	54.03	1.608	0.360	52.42	1.245	2.46	5.242	0.1076	23.03	5.1344	109.674		
X ₁	81.90	1.696	1.608	80.20	0.088	0.29	8.020	0.0076	2.73	8.0124	117.686		
X ₁	134.58	4.335	1.696	130.24	2.639	15.92	13.025	0.2275	149.30	12.7970	130.483	0.020	0.156
	80.13	5.492	4.335	74.64	1.157	11.37	1.269	0.0997		1.1693	131.652	0.026	0.203
	50.68	6.517	5.492	44.16	1.025	12.31	0.751	0.0880		0.6628	132.315		
	52.55	7.225	6.517	46.03	0.708	9.73	0.783	0.0610		0.7216	133.037	0.035	0.273
	187.62	17.860	7.225	169.76	10.635	266.78	2.886	0.9167		1.9692	135.006		
	214.49	28.390	17.860	186.10	10.530	487.01	3.164	0.9077		2.2560	137.262	0.137	1.157
	499.70	66.700	28.390	433.00	38.310	3642.90	7.361	3.3027		4.0587	141.320	0.322	3.361
	637.10	111.110	66.700	625.99	44.410	7896.54	8.942	3.8281		5.1139	146.434	0.536	7.889
	674.20	158.430	111.110	615.77	47.320	2754.63	8.768	4.0790		4.6890	151.122	0.764	21.422
	703.90	184.320	158.430	519.58	25.890	8914.36	8.833	2.2317		6.6012	157.724	0.889	50.779
	367.06	194.900	184.320	172.16	10.580	4012.15	2.927	0.9120		2.0147	159.739	0.940	98.077

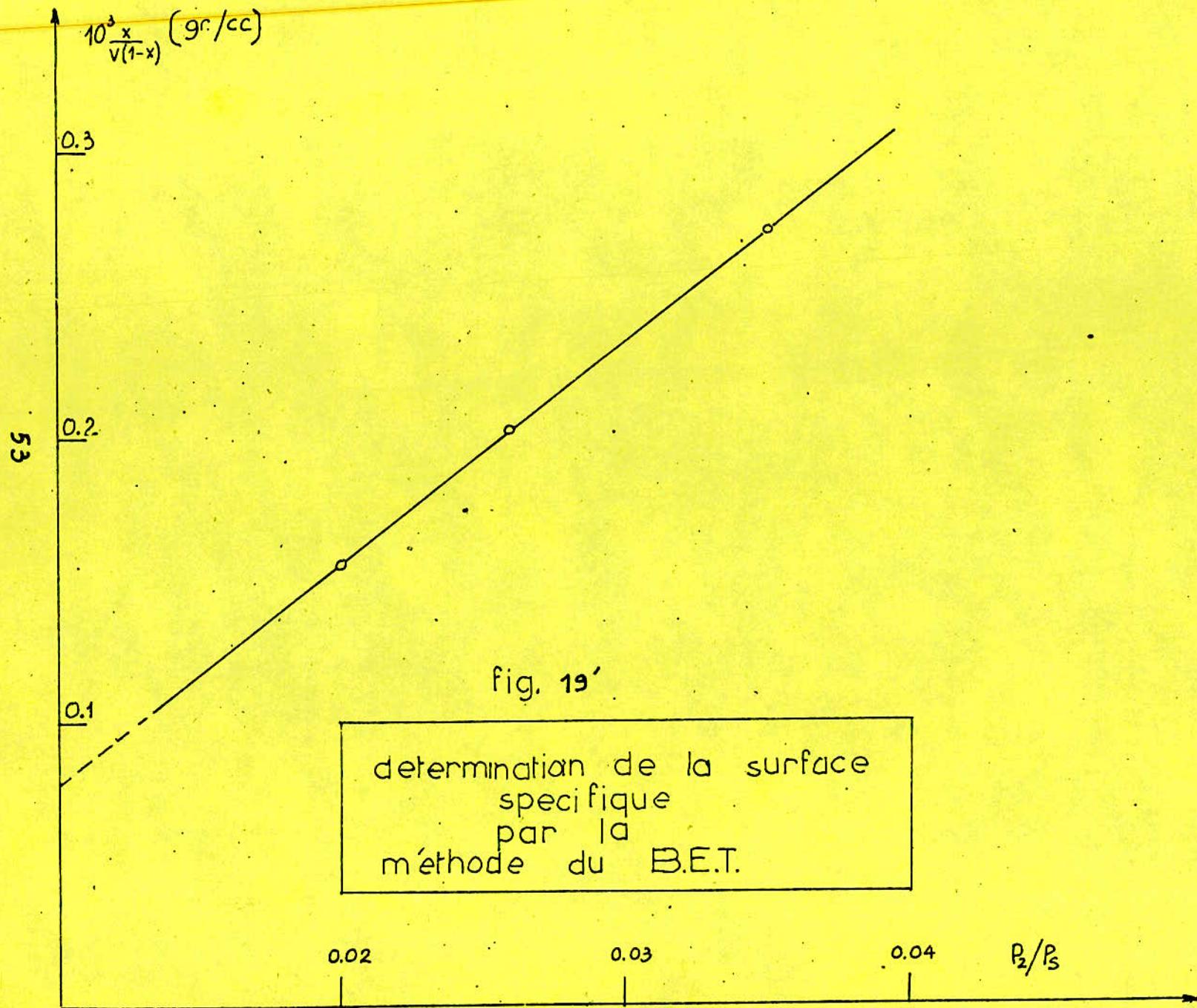


fig. 19'

determination de la surface
specifique
par la
methode du B.E.T.

I. 3. 3. 4 . ISOTHERME D'ADSORPTION DE L'ARGON .

Le tracé de l'isotherme est donné à la figure n° 8 . Les conditions opératoires ainsi que les résultats expérimentaux figurent aux tableaux 4 et 5 . L'isotherme d'adsorption de l'argon est du type I .

I. 4. DÉTERMINATION DU VOLUME TOTAL DES PORES .

Pour évaluer le volume des pores , nous représentons l'isotherme d'adsorption de l'argon en utilisant l'équation de DUBININ - POLANYI (7):

$$\ln V = \ln V_0 - DT^2 \left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^2$$

avec V = volume adsorbé .

V_0 = volume total des pores .

Ainsi lorsque les propriétés d'adsorption correspondent à cette équation , en portant en V en fonction de $\left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^2$, on obtient une droite dont la pente est une caractéristique des forces d'adsorption .

Le tracé de $\ln V$ en fonction de $\left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^2$ (voir figure I9) se compose de 2 parties . Chaque partie correspond à un mode de fixation des molécules adsorbées , caractérisé par des forces d'interactions particulières .

Selon COINTOT et VEYSSIERE (13) la partie correspondant aux faibles taux de recouvrement caractériserait une adsorption fortement localisée où l'on pourrait négliger les interactions adsorbat - adsorbat . Les interactions adsorbat - adsorbat correspondraient à la deuxième partie de la courbe .

Selon les mêmes auteurs le point à partir duquel la courbe change d'allure correspond au remplissage des pores . C'est ce point que nous avons considéré pour déterminer le volume total des pores qui est de : 137 cm³/gr .

I. 5. CONCLUSION .

L'échantillon étudié a une granulométrie très large:

52 % ont une granulométrie supérieure à 160 microns .

20 % ont une granulométrie inférieure à 53 microns .

La surface spécifique, déterminée par adsorption de l'argon en utilisant la méthode du B.E.T , est de 474 m²/gr . Il aurait été préférable de déterminer la surface spécifique de chaque classe granulométrique et de considérer la moyenne de ces surfaces comme surface spécifique de l'échantillon .

$\frac{V_a}{W_s}$ (c.c./gr.)

55

150

100

50

ADSORPTION DE L'ARGON
SUR DES
TAMIS MOLECULAIRES 5A

fig. n°: 20'

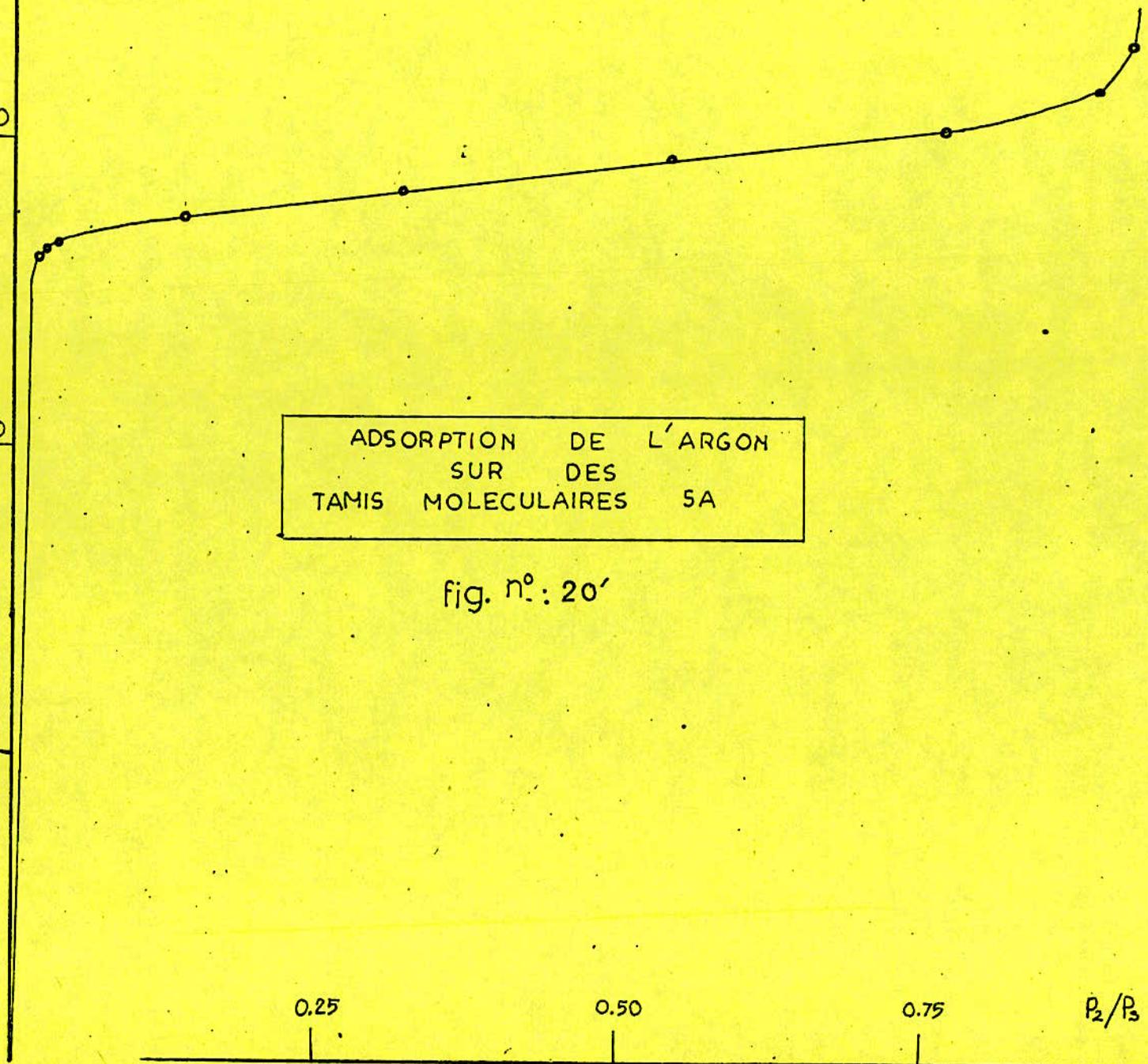
0.25

0.50

0.75

P_2/P_3

1.00



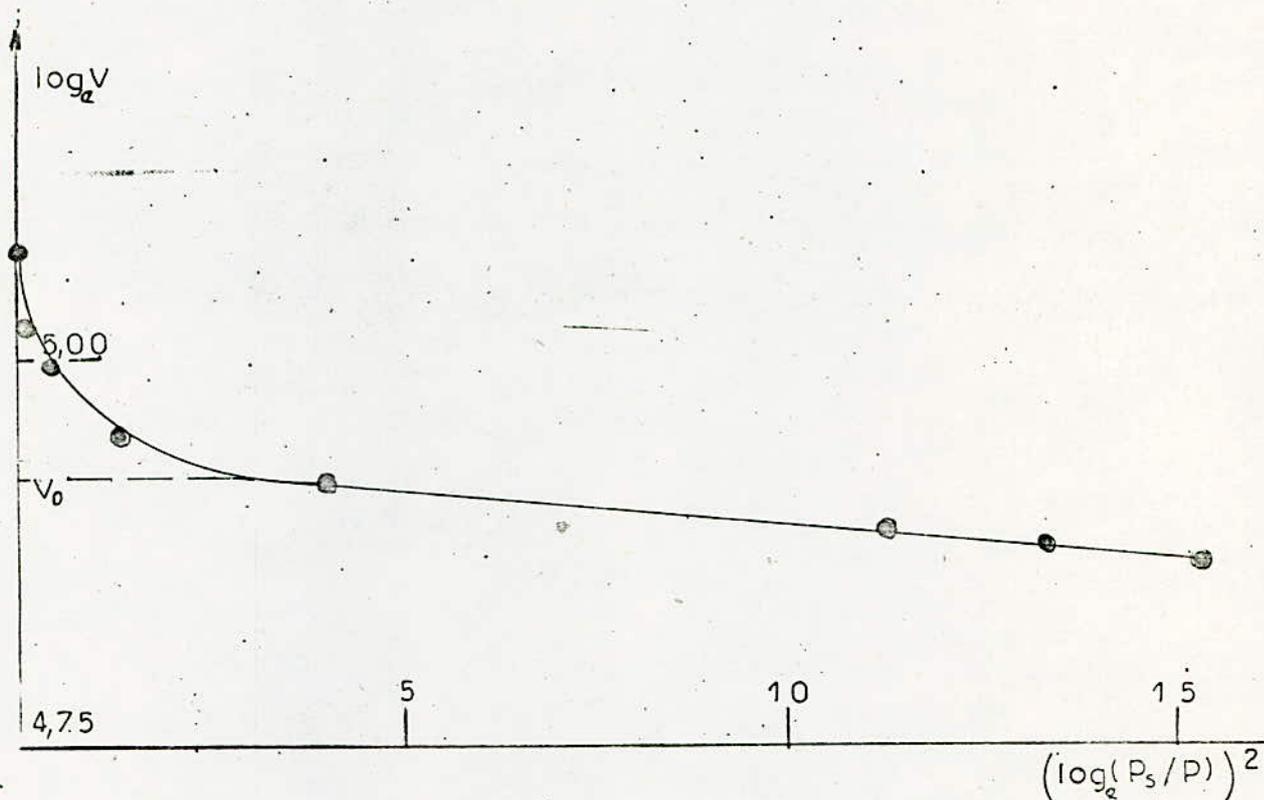


Fig:19

DETERMINATION DU VOLUME
DES MICROPORES A L'AIDE
DE L'EQUATION DE DUBININ

v (cc./gr.)	P_s/P	lnv	$(\ln(P_s/P))^2$
130,483	50	4,87	15,30
131,652	38,5	4,88	13,30
133,037	28,6	4,89	11,25
137,262	7,3	4,92	3,95
141,320	3,1	4,95	1,28
146,434	1,9	4,99	0,41
151,122	1,3	5,02	0,07
157,724	1,1	5,06	—
159,739	—	—	—

tableau:10

équation de DUBININ : $v = V_0 \exp\left[-D\left(\ln\frac{P_s}{P}\right)^2 T^2\right]$

La surface spécifique externe déterminée à partir des résultats de l'analyse granulométrique est de $0,24 \text{ m}^2/\text{gr}$.

Le volume total des pores déterminé à l'aide de l'équation de DUBININ est de $137,7 \text{ cm}^3/\text{gr}$.

L'adsorption de l'argon sur les tamis moléculaires 5 A est de type I . Elle se fait selon 2 modes de fixation des molécules :

adsorption fortement localisée sans interaction adsorbat - adsorbat .

adsorption avec interaction adsorbat - adsorbat .

C H A P I T R E . 2 .
ANALYSE DE LA PURETE
DES PRODUITS.

Après les problèmes rencontrés dans nos expériences, nous avons pensé que les hydrocarbures contenaient de l'eau. Pour s'en assurer nous avons passé nos produits sur des tamis moléculaires de type 3 A . Après 1 heure, nous prélevons une quantité du produit que nous analysons par chromatographie en phase gazeuse. La comparaison de ce chromatogramme avec celui de l'hydrocarbure avant " purification " nous permet de voir si nos chromatogrammes contenaient de l'eau .

Nous avons examiné les produits suivants :

- le n - octane,
- le benzène,
- leur mélange à 50 % vol.

Les chromatogrammes sont représentés aux figures 21 et 22 , et les conditions opératoires au tableau II .

Les chromatogrammes avant et après " purification " sont identiques ce qui veut dire que nos produits ne contiennent pas d'eau. Neanmoins, il existe d'autres impuretés que nous n'avons pas identifiés .

TABLEAU 11

CONDITIONS OPERATOIRES:

Analyse par C.P.G. de la purification des produits.

59

	CARACTERISTIQUES
longueur de la colonne	8 feet
T°C de la colonne	50 °C
Phase stationnaire	3% SE 30 sur chromosorb W., A.W.D.M.C.S.
Quantité injectée	1 µl.
Débit du gaz vecteur	1 4,3 ml./mn.
Pression " "	2,4 bars
Sensibilité	1
Courant de filament	4
T°C détecteur	200
T°C injecteur	200
Vitesse du papier	30 inch/hr.

09

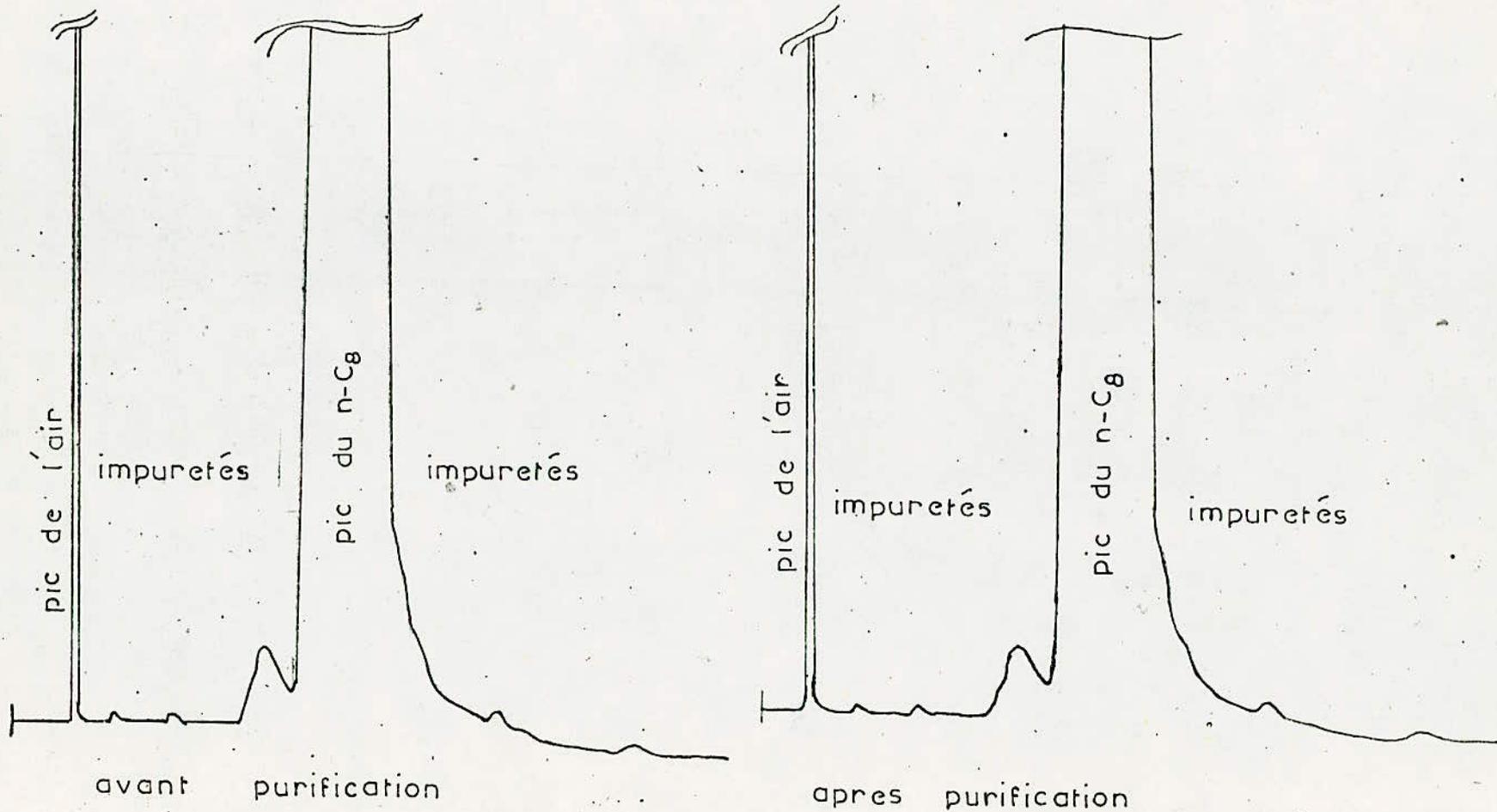


Fig:20

Chromatogrammes: Purification du n-C₈ par les tamis moléculaires "type 3A."

CHROMATOGRAMMES.

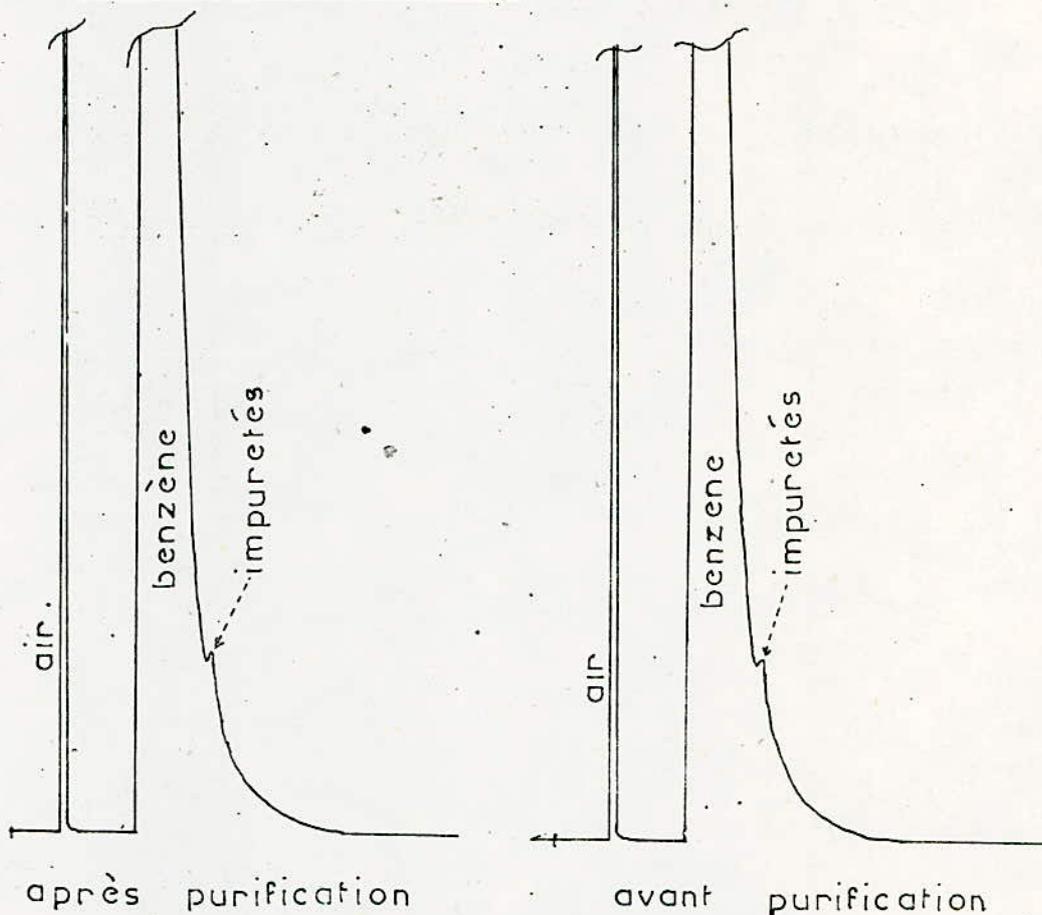


fig:21

purification du benzène
par les tamis moléculaires 3A.

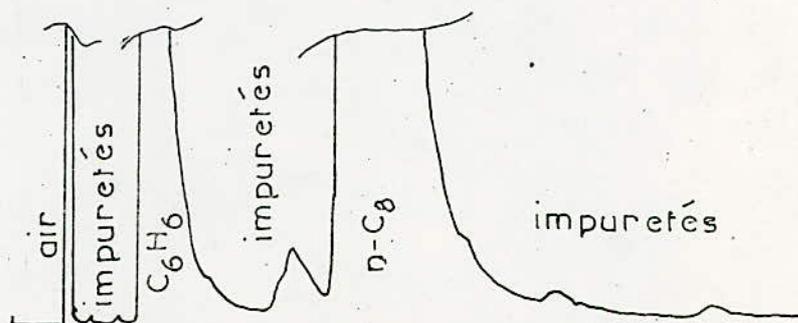


fig:22

impuretés dans (n-C₈+C₆H₆) à 50%.

ETUDE DE L'ADSORPTION DU MELANGE
BINAIRE $n\text{-C}_8\text{H}_{18}/\text{C}_6\text{H}_6$ EN PHASE VAPEUR .

3. 1. INTRODUCTION .

Le but de notre travail était de faire adsorber le n-octane sur une colonne de tamis 5A , en maintenant la température aussi basse que possible, afin de favoriser l'adsorption; d'un autre côté, il fallait créer une tension de vapeur suffisante tout en évitant la condensation des hydrocarbures dans la colonne . Nous pensions récupérer les hydrocarbures non adsorbés par condensation à l'aide d'un réfrigérant . Le schéma de l'installation utilisée est donné à la figure II .

Dans ce chapitre, nous allons présenter les méthodes d'activation et d'analyse.

Nous citerons, également, quelques essais d'adsorption .

3. 2. ACTIVATION DES TAMIS .

L'activation des tamis moléculaires est effectuée entre 250 et 270°C à l'aide d'un four tubulaire. La température est réglée à l'aide d'un auto-transformateur. Les deux extrémités du four sont fermées avec de la laine de verre .

Dans le but de connaître la capacité d'activation de notre installation, nous avons tracé, sur la figure 10, la perte de poids du tamis en fonction du temps . Le tube de tamis muni d'un robinet à une extrémité et ouvert à l'autre est introduit dans le four lorsque ce dernier est à température ambiante. Après un temps de séjour dans le four, le tube est sorti immédiatement fermé et pesé .

Nous remarquons , sur la figure, 10 , que malgré les conditions précaires d'activation nous obtenons quand même une perte de poids. D'un autre côté, la médiocrité de la méthode est manifestée par la dispersion des points : le temps de sortir le tube du four et de le fermer permet à une certaine quantité de vapeur d'eau de s'adsorber .

3. 3. DIFFERENTS ESSAIS D'ADSORPTION .

Dans tous les essais nous avons utilisé le mélange binaire à différentes concentrations .

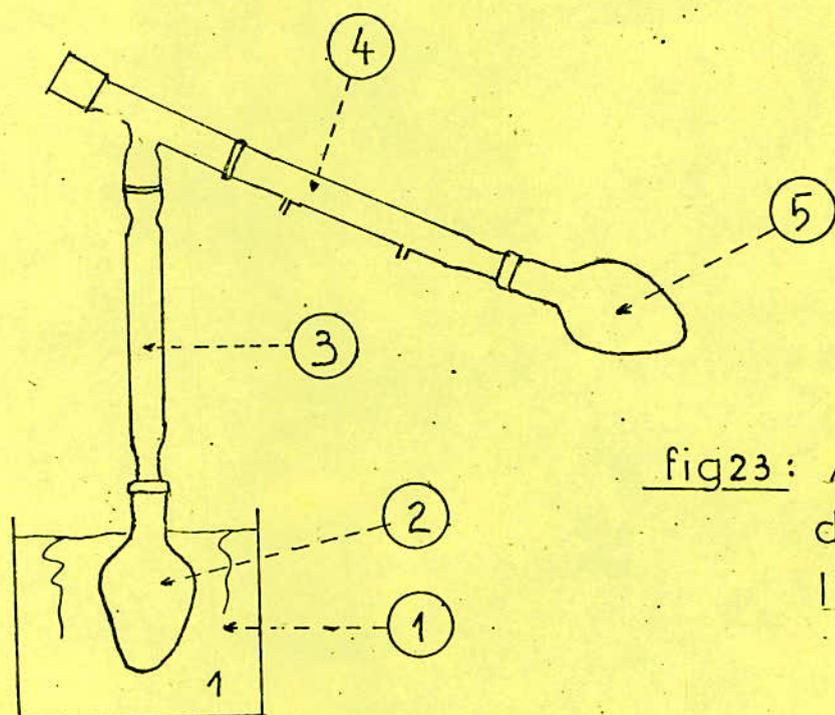


fig23 : Appareil utilisé dans l'étude de l'adsorption.

① : Bain thermostatique.

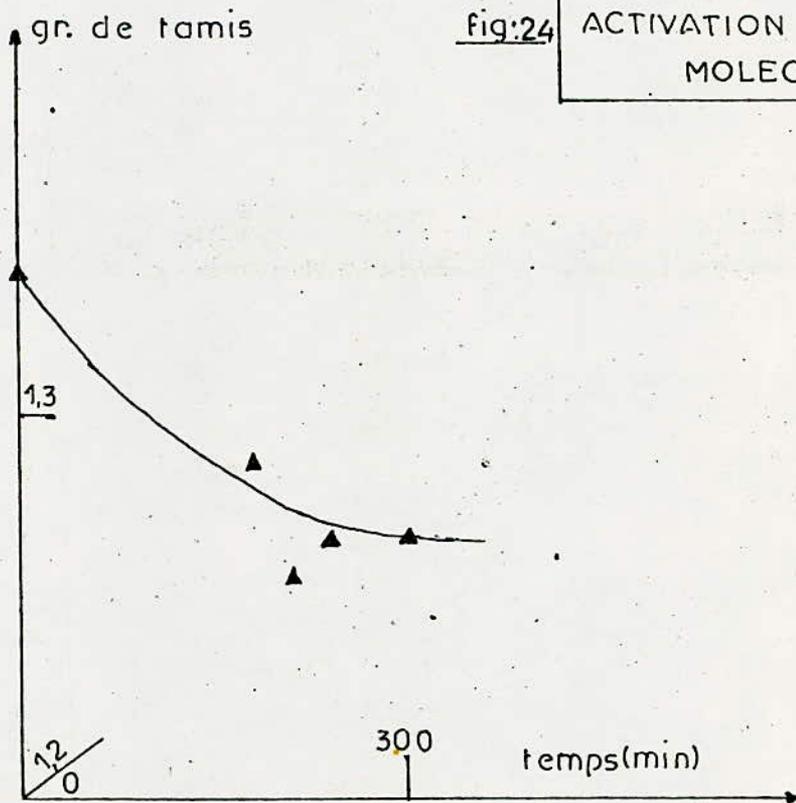
② : Ballon contenant le mélange $n-C_8 + C_6H_6$.

③ : Colonne de tamis moléculaires 5A.

④ : Réfrigérant.

⑤ : Ballon de recette.

masse de tamis (gr.)	temps (min.)
1,34	0
1,29	180
1,26	210
1,27	240
1,27	300



Dans une première étape , nous avons fait l'expérience en chauffant le liquide aux alentours de la température d'ébullition et en maintenant la colonne , calorifugée, à la température ambiante : il y a en condensation des hydrocarbures dans le lit de tamis .

Dans une seconde étape, les mélange d'hydrocarbures et la colonne sont a la même température. L'analyse, des tamis et des hydrocarbures, a montré qu'il n'y a pas en adsorption de n-octane .

3. 4. METHODES D'ANALYSE .

Pour mesurer les quantités adsorbées, nous nous basons sur la mesure de l'indice de réfraction . Pour cela, nous avons établi une courbe d'étalonnage du refractomètre pour le mélange octane - benzène .

L'analyse des tamis est basée sur l'affinité qu'à l'acide fluorhydrique pour la silice composant le tamis moléculaire. La solution obtenu, après destruction du tamis par HF (), subit 2 extractions au benzène. Les conditions opératoires sont les suivantes :

(): HF = acide fluorhydrique .

- . 70 CC de HF à 25 % .
- . 10 gr de tamis moléculaires .
- . chauffage et agitation magnétique pendant environ 60 minutes .
- . 2 extractions au benzène dans les proportions 100ml de C_6H_6 pour 40 gr de T.M. () .
- . la solution , d'hydrocarbures, récupérée est analysé par C.P.G. () .

Les conditions opératoires de la C.P.G. sont représentées dans le tableau 6 .

3. 5. CONCLUSION .

Nous pensons que l'échec de ces essais est dû à 2 causes principales:

- . L'activation des tamis a été faite sans utiliser le vide.

Le vide n'a pas été fait dans l'installation, avant de commencer les mesures d'adsorption .

Ces essais nous ont montré à quel point l'activation des tamis et le vide dans l'installation sont importants .

Pour la suite de notre travail, nous avons choisi d'autres installations qui permettent d'effectuer une très bonne activation des tamis et un bon vide dans l'installation .

() : T.M. = tamis moléculaires .

() : C.P.G. = chromatographie en phase gazeuse .

fig. 25

ETALONNAGE DU
REFRACTOMETRE

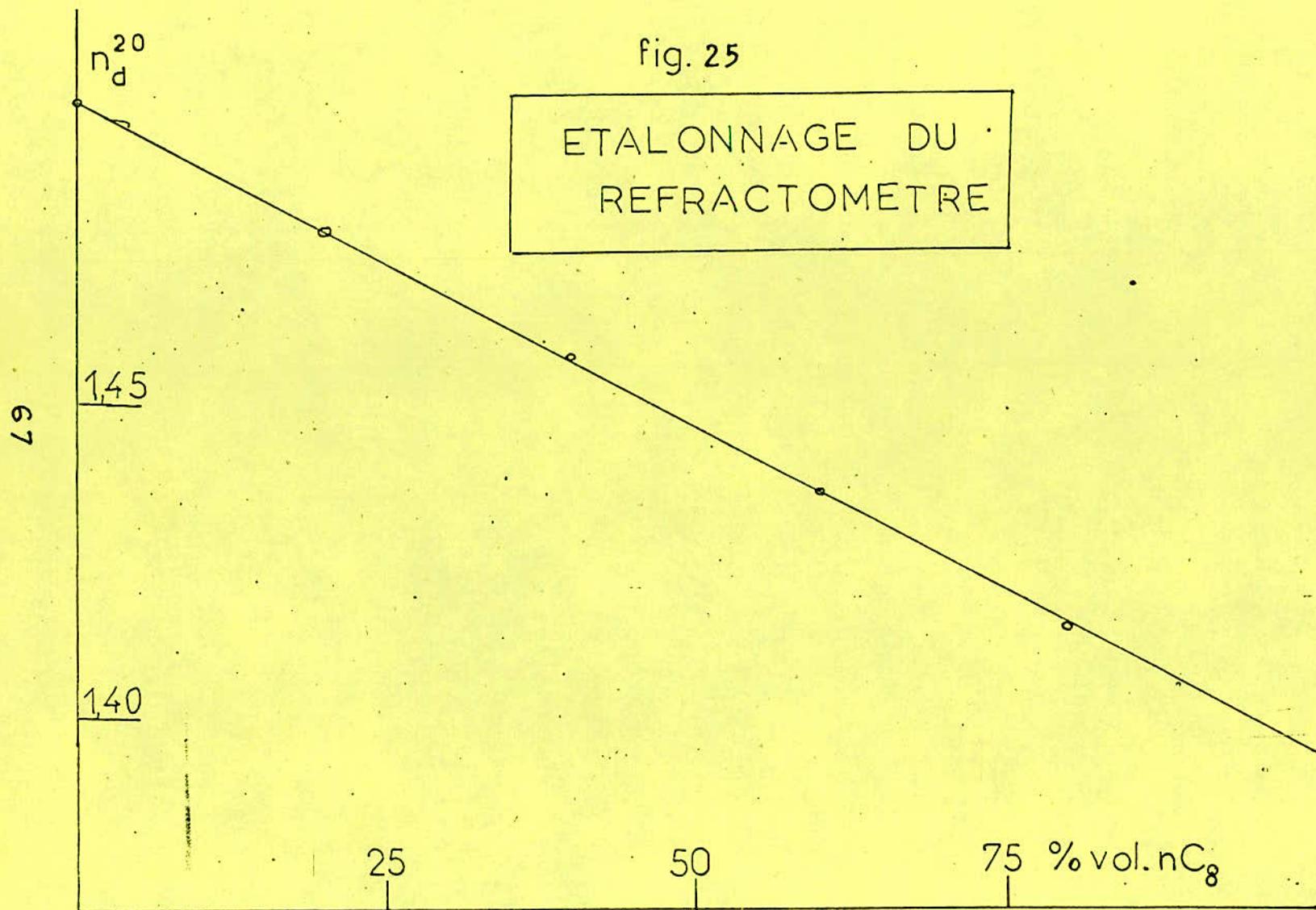


Tableau: Conditions opératoires
en C.P.G.

	CARACTERISTIQUES.
longueur de la colonne	3 feet
T°C. de la colonne	70
Phase stationnaire	3% SE 30 sur chromosorb W, A.W.D.M.C.S.
Quantité injectée.	0,5 ml.
débit du gaz vecteur (He)	1 1,6 ml./mn.
T°C détecteur	200
T°C injecteur	200
Vitesse du papier	30 inch./heure

C H A P I T R E 4 .

ADSORPTION PAR LA METHODE VOLUMETRIQUE .

4. I. INTRODUCTION .

Les techniques volumétriques ont été souvent utilisées pour la détermination des isothermes d'adsorption de vapeurs condensables à température ambiante .

De nombreux problèmes , non rencontrés avec les gaz permanents, sont apparus lorsque nous avons utilisé des vapeurs d'hydrocarbures :

- dégazage du support d'hydrocarbures.
- Equilibre de pression .

4. 2 - MODE OPERATOIRE .

L'appareil utilisé est le sorptomètre qui a servi à la détermination de la surface spécifique .

Les opérations de dégazage des conduites de l'installation et des tamis moléculaires sont identiques à celles utilisées durant la mesure de la surface spécifique .

Le mélange d'hydrocarbures , à l'état liquide est placé dans un des supports de l'appareil . Le dégazage de ce support, une fois rempli d'hydrocarbures a été effectué de 2 façons :

- La première méthode consiste, une fois la vanne du réservoir d'hydrocarbures ouverte, à ouvrir et à fermer alternativement la vanne d'évacuation du système jusqu'à obtention de l'ébullition du produit .

- La seconde méthode consiste à solidifier les hydrocarbures à l'aide d'un bain d'azote liquide et à dégazer ensuite .

Les mesures d'adsorption sont effectuées par introduction de petites quantités de vapeur en fermant toutes les vannes de l'appareil et en ouvrant celle du réservoir d'hydrocarbures jusqu'à une certaine pression. Ensuite on ferme cette vanne et on laisse l'équilibre de pression s'établir dans le système :

cette pression est notée P_1 sur le tableau des valeurs. Après cela, on ouvre la vanne du container de l'adsorbant et on laisse l'équilibre de pression s'établir : cette pression est notée P_2 sur la feuille de calcul .

La pression P_I est la pression de la vapeur d'hydrocarbures dans le volume mort . En utilisant l'équation d'état des gaz, nous calculons la quantité de vapeur introduite dans le système .

P_2 est la pression de vapeur dans le volume mort après adsorption Elle nous permet, à l'aide de l'équation d'état des gaz, de calculer la quantité de vapeur non adsorbée. La différence entre la quantité de vapeur, initiale, dans le système et celle restant après adsorption, nous donne la quantité de vapeur adsorbée.

4. 3. ISOTHERMES D'ADSORPTION : n- C₈ 50 % + C₆ H₆ 50 %

Un essai préliminaire, d'adsorption du mélange (n- C₈ + C₆ H₆)₂ 50 % , nous a montré que la pression P_I ne se stabilisait pas aussi rapidement que dans le cas de l'argon .

De plus, la pression d'équilibre P_2 ne se stabilisait pas, après 3 heures de temps de contact des vapeurs avec les tamis moléculaires .

Devant ces problèmes, nous avons été amenés , dans une première étape, à faire des suppositions :

x Nous avons considéré comme valeur le P_I , celle qui, après fermeture du réservoir d'hydrocarbures suivie immédiatement de l'ouverture du support de tamis, est affichée juste avant l'ouverture de ce dernier.

x Nous avons supposé que l'équilibre de la pression P_2 était atteint au bout de 60 minutes .

x Nous avons de plus , supposé que les vapeurs d'hydrocarbures obéissaient à la loi des gaz parfaits .

Nous avons fait les mesures d'adsorption en maintenant l'adsorbat à 0°C, à l'aide de glace placée dans un vase Dewar. Le support de tamis est plongé dans un vase Dewar rempli d'eau à température ambiante .

Par la suite, nous nous sommes aperçu que ces conditions ne nous permettaient d'avoir l'isotherme dans un large domaine de pression, vu la faible tension de vapeur de l'adsorbat à 0°C . C'est ce qui nous a amené à porter l'adsorbat à température ambiante et l'adsorbant à 33°C .

Les conditions opératoires pour les 2 isothermes d'adsorption sont données dans le tableau ci-dessous :

Le dégazage des hydrocarbures a été fait en utilisant la première méthode .

T°C de dégozage	340	340
temps de dégozage(min.)	840	840
T°C de l'adsorbat	0	24
T°C de l'adsorbat	22	33
temps de contact(min.)	60	60
Durée de l'expérience(min.)	480	480

Le bilan de matière , nous donne :

$$\frac{V_a}{W_s} = A (P_I - P_2) + B (P_c - P_2)$$

$$\text{avec } A = \frac{273}{760} \times \frac{V_d}{T_d} \times \frac{I}{W_s}$$

$$B = \frac{273}{760} \times \left(\frac{V_i}{T_i} + \frac{V_s}{T_s} \right) \times \frac{I}{W_s}$$

x Adsorption à 22°C

$$W_s = 0,3827 \text{ gr.}$$

$$V_s = 18,10 \text{ ml}$$

$$T_s = 295,2^\circ\text{K}$$

$$V_d = 25,73 \text{ ml}$$

$$T_d = 307,2^\circ\text{K}$$

$$V_i = 3,65 \text{ ml}$$

$$T_i = 301,2^\circ\text{K}$$

$$A = 0,079$$

$$B = 0,069$$

P_1	P_2	P_e	$P_1 - P_2$	$P_e - P_2$	$A(P_1 - P_2)$	$B(P_e - P_2)$	$\frac{V_a}{W_s}$
14,17	3,74	0,02	10,43	- 3,72	0,824	- 0,257	0,567
20,01	10,42	3,74	9,59	- 6,68	0,758	- 0,461	0,864
24,31	16,42	10,42	7,89	- 6,00	0,623	- 0,414	1,073
25,02	20,10	16,42	4,92	- 3,68	0,389	- 0,254	1,208
26,21	22,63	20,10	3,58	- 2,53	0,283	- 0,175	1,316
26,29	24,18	22,63	2,11	- 1,55	0,167	- 0,107	1,376
26,24	25,08	24,18	1,16	- 0,90	0,092	- 0,062	1,406
26,35	25,52	25,08	0,83	- 0,44	0,066	- 0,030	1,442

Adsorption à 33°C

$$W_s = 0,3827 \text{ gr}$$

$$V_s = 18,10$$

$$T_s = 306,2^\circ\text{K}$$

$$V_d = 25,73$$

$$T_d = 307,2^\circ\text{K}$$

$$V_i = 3,65$$

$$T_i = 306,7^\circ\text{K}$$

$$A = 0,079$$

$$B = 0,067$$

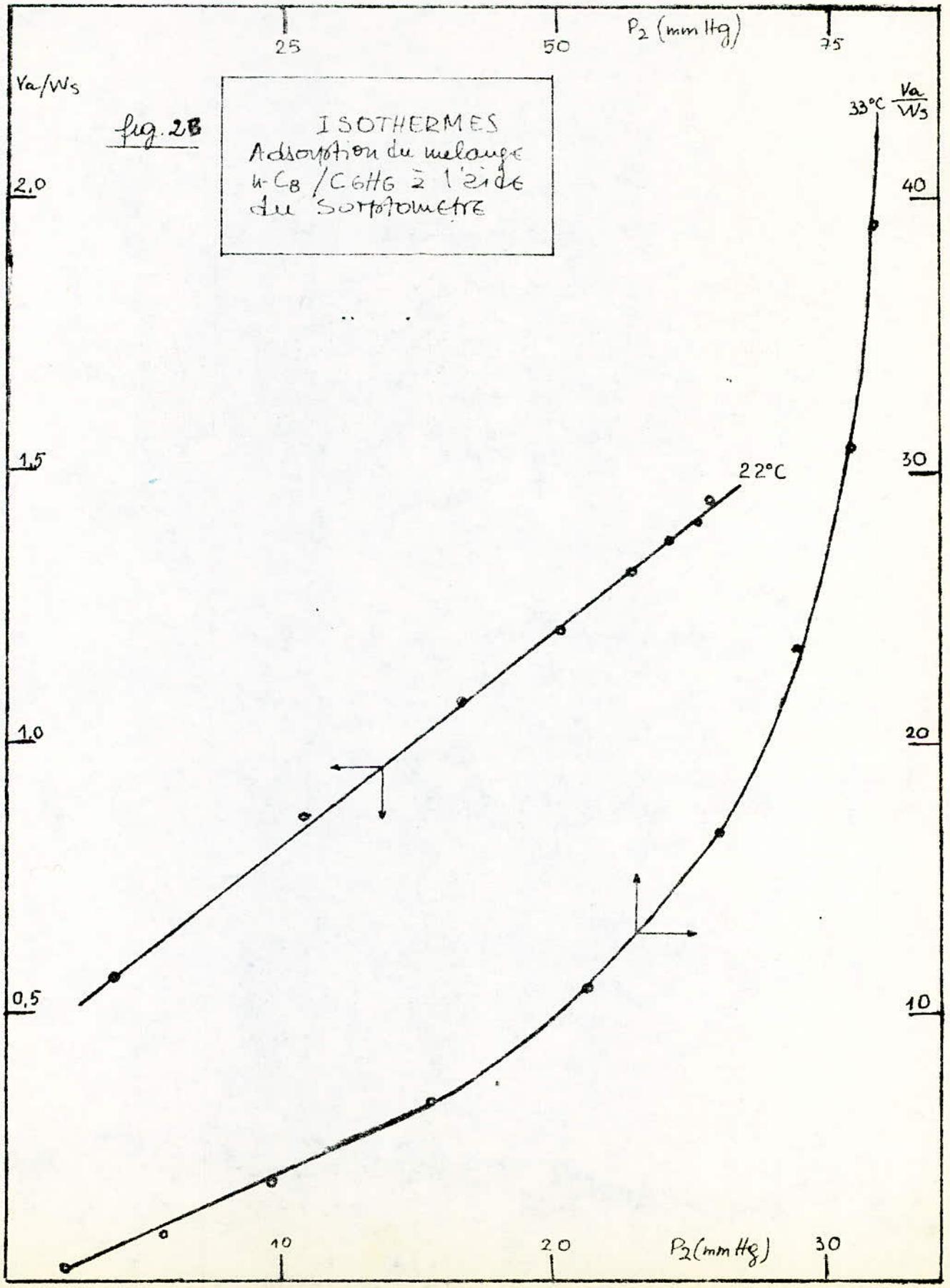
P_1	P_2	P_0	$P_1 - P_2$	$P_0 - P_2$	$A(P_1 - P_2)$	$B(P_0 - P_2)$	$\frac{V_a}{W_s}$
16,58	5,47	0,03	11,11	- 5,44	0,878	-0,364	0,514
25,39	14,48	5,47	10,91	- 9,01	1,740	-0,604	1,650
35,54	24,22	14,48	11,32	- 9,74	2,634	-0,653	3,631
55,21	38,56	24,22	16,65	-14,34	3,949	0,961	6,619
70,14	53,01	38,56	17,13	-14,45	5,302	-0,968	10,953
80,06	65,03	53,01	15,03	-12,02	6,489	-0,805	16,637
82,03	72,15	65,03	9,88	- 7,12	7,269	-0,477	23,429
85,04	77,08	72,15	7,96	- 4,93	7,898	-0,330	30,997
83,38	79,18	77,08	4,20	- 2,10	8,230	- 0,141	39,086

Les isothermes d'adsorption sont données à la figure 26. L'isotherme à 22°C est une droite entre environ, 3 mm Hg et 28 mm Hg. L'isotherme à 33°C se compose de 2 parties : la première portion est une droite, dans le même domaine de pression que l'isotherme à 22°C, la seconde portion est une courbe ascendante.

Un regard aux travaux réalisés, par certains chercheurs, nous fait savoir que l'isotherme d'adsorption du benzène par les tamis moléculaires de type 5 A est une droite, qui passe par l'origine. L'explication donnée est que le benzène s'adsorbe à la surface externe de l'adsorbant. Il arrive que cet aromatique " bouche " les pores (le diamètre de la molécule de benzène est de 5,1 Å).

Dans les 2 cas (adsorption à 22°C et à 33°C) la tension de vapeur du n-octane est très faible devant celle du benzène. Ceci nous permet de dire que la phase vapeur est plus riche en benzène qu'en n-octane. C'est ce qui explique l'adsorption du benzène à la surface externe (et étant en excès, arrive par conséquent à boucher les pores). Après saturation de cette surface il y a condensation : c'est ce que montre la seconde portion de l'isotherme à 33°C.

Une mesure de l'indice de réfraction de la solution restant dans le réservoir nous a montré que la teneur en benzène a diminué.



4.4. ISOTHERME D'ADSORPTION DU N-OCTANE .

Cette fois, nous avons suivi l'évolution des pressions P_1 et P_2 au cours du temps. La figure n° 27 donne l'évolution de P_1 à différentes températures de l'adsorbat et pour différentes quantités de vapeur introduite dans le système.

La fleche verticale montre la valeur de P_1 que nous avons considéré dans nos calculs. La figure 28 montre l'évolution de la pression P_2 au cours du temps. La valeur de P_2 que nous avons utilisé dans nos calculs est obtenue par extrapolation de ces courbes. Tout ceci nous donne une idée de la précision des calculs que nous reproduisons ci-dessous :

Le bilan de matière conduit à l'équation :

$$\frac{V_a}{W_s} = A (P_1 - P_2) - B (P_2 - P_e)$$

avec :

$$A = \frac{273}{760 \times W_s} \times \frac{V_d}{T_d}$$

$$B = \frac{273}{760 \times W_s} \left(\frac{V_s}{T_s} + \frac{V_i}{T_i} \right)$$

Les conditions opératoires sont les suivantes :

(Le dégazage du n-octane a été fait selon la deuxième méthode)

$$W_s = 0,4844 \text{ gr}$$

$$V_s = 17,70 \text{ ml}$$

$$T_s = 306^\circ\text{K}$$

$$V_i = 3,65 \text{ ml}$$

$$T_i = 306,6^\circ\text{K}$$

$$V_d = 25,73 \text{ ml}$$

$$T_d = 307,2^\circ\text{K}$$

température de dégazage : 350°C

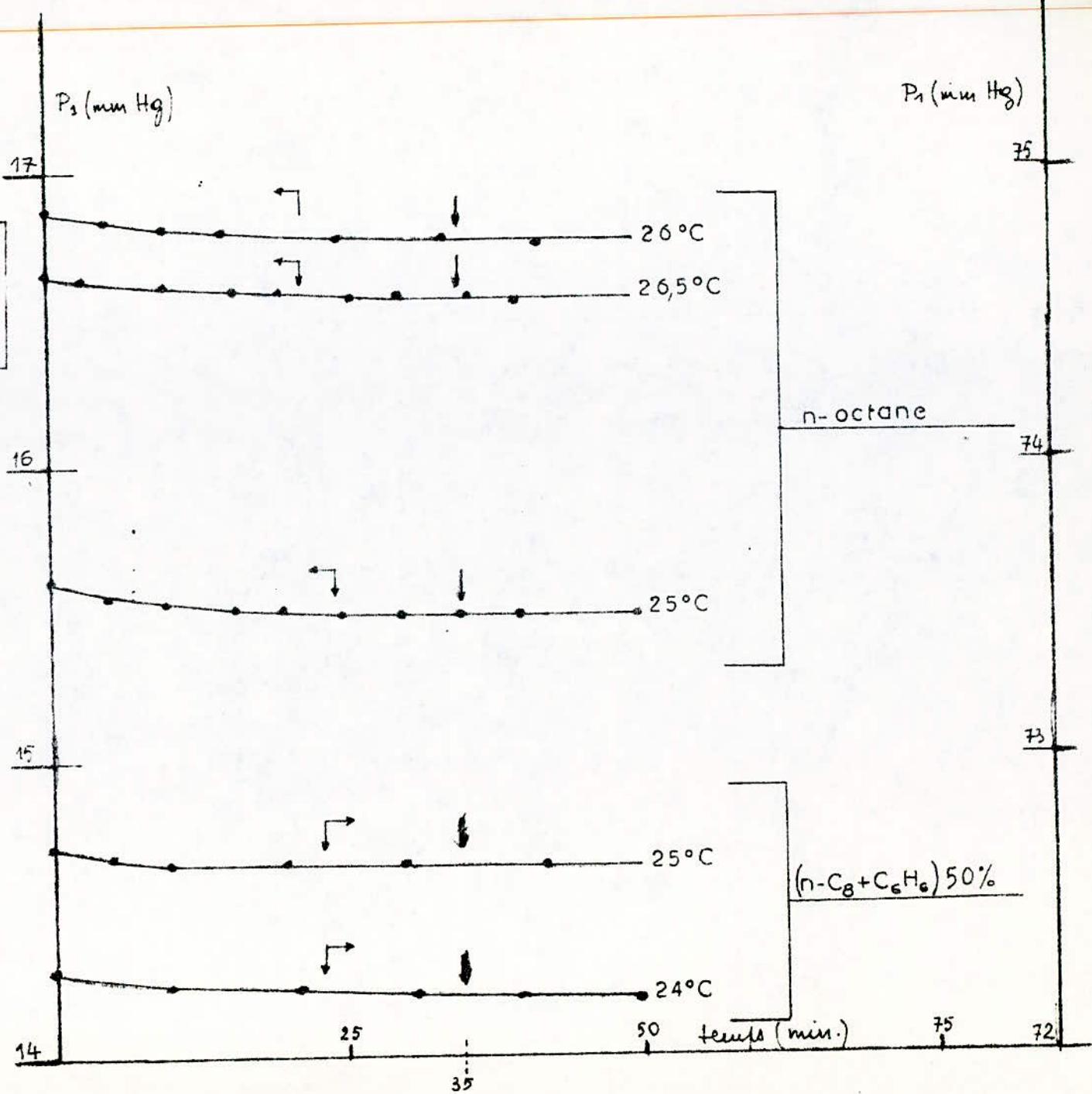
temps de dégazage : 300 minutes

$$A = 0,0621$$

$$B = 0,0517$$

Evolution de la pression P_2 , avant d'ouvrir la vanne de l'adsorbant.

figure n° 27



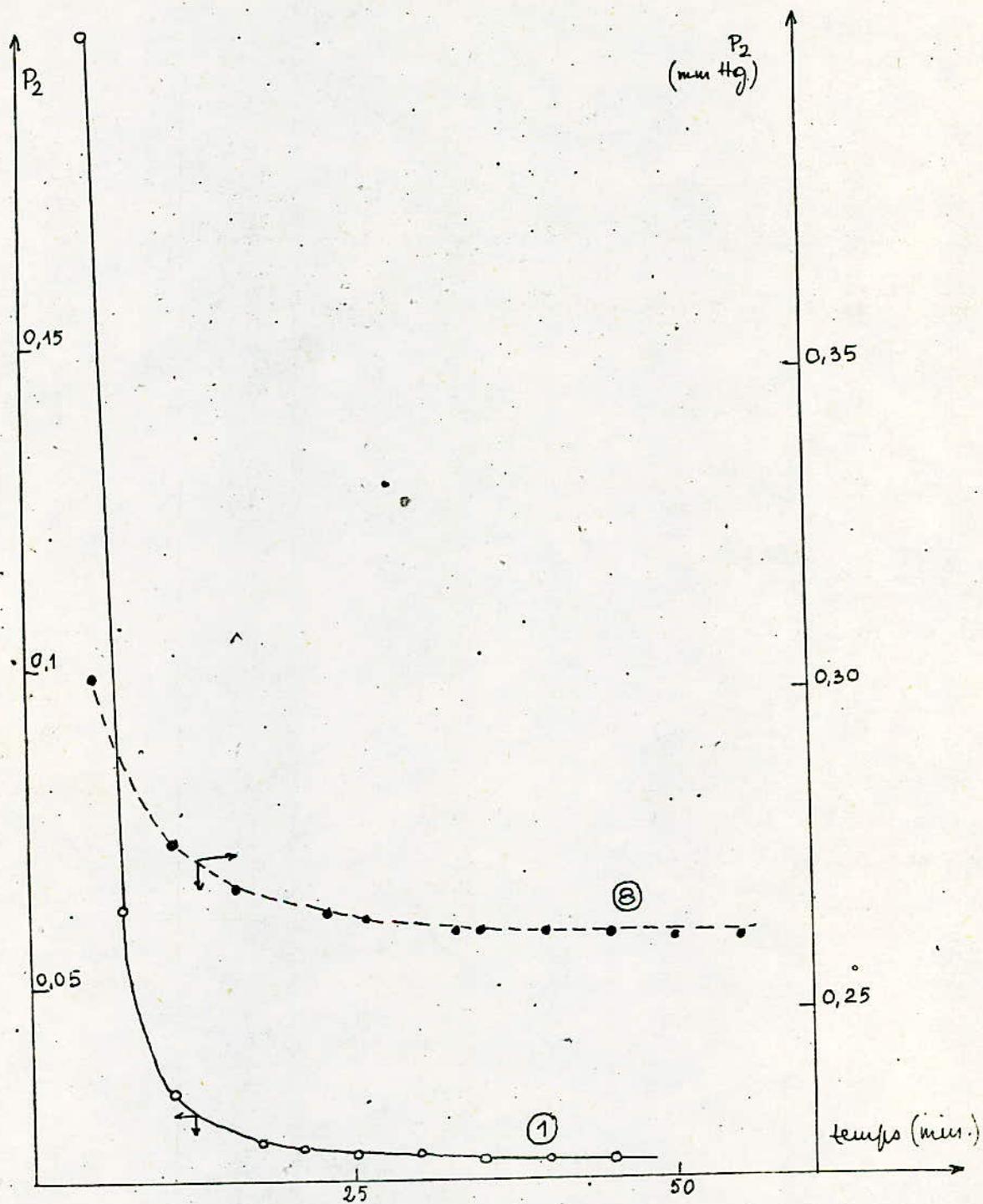


figure: 28

Evolution de la pression
d'équilibre en fonction du
temps.

P ₁	P ₂	P _e	P ₁ - P ₂	P ₂ - P _e	A(P ₁ - P ₂)	B(P ₂ - P _e)	V _a /W _s
16,90	0,02	0,00	16,88	0,02	1,0482	0,0010	1,0472
16,56	0,03	0,02	16,53	0,01	1,0265	0,0005	2,0732
15,26	0,04	0,03	15,22	0,01	0,9452	0,0005	3,0179
15,41	0,06	0,04	15,35	0,02	0,95,32	0,0010	3,97,01
15,13	0,08	0,06	15,05	0,02	0,9446	0,0010	4,9037
15,36	0,17	0,08	15,29	0,09	0,9495	0,0046	5,8485
15,40	0,22	0,17	15,18	0,05	0,9427	0,0026	6,7887
15,66	0,26	0,22	15,40	0,04	0,9563	0,0021	7,7429
15,49	0,30	0,26	15,19	0,04	0,9433	0,0021	8,6841
15,35	0,35	0,30	15,00	0,05	0,9315	0,0026	9,6130
15,54	0,47	0,35	14,07	0,12	0,8737	0,0062	10,4805
15,21	0,54	0,47	14,67	0,10	0,9110	0,0052	11,3863
14,81	0,64	0,54	14,17	0,10	0,8799	0,0052	12,2610
16,22	0,84	0,64	15,38	0,20	0,9551	0,0103	13,2058
16,76	1,13	0,84	15,63	0,29	0,9706	0,0150	14,1614

Le tracé de l'isotherme d'adsorption n-octane , sur la figure 29, montre que cette adsorption est du type 1 .

L'établissement de cette isotherme a nécessité 32 heures , à cause du temps qu'il fallait pour que les valeurs des pressions P₁ et P₂ se stabilisent et aussi à cause de la faible tension de vapeur du n-octane .

4. 5 CINÉTIQUE D'ADSORPTION .

Dans cette , partie nous avons voulu comparer les cinétiques d'adsorption du n-octane pur et du mélange (n-octane + benzène) à 50 % .

Le tracé des courbes de cinétique de la figure 30 à été fait à partir des calculs suivants :

le bilan de matière est :

$$\frac{P_1 V_d}{T_d} = \frac{P_2 V_d}{T_d} + \frac{P_2 V_s}{T_s} + \frac{P_2 V_i}{T_i} + \frac{760}{273} V_a$$

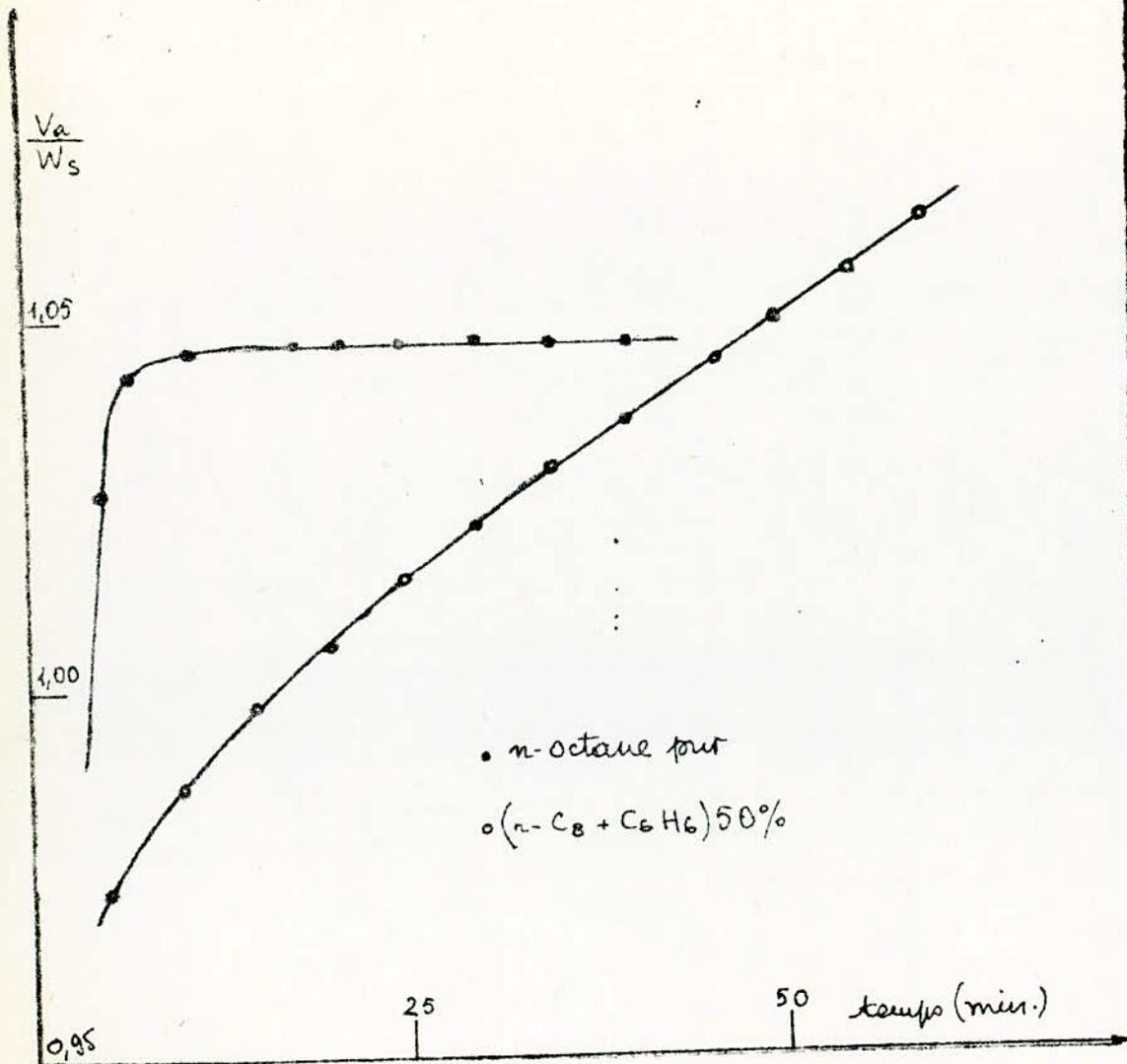


fig. 30 courbe de cinétique d'adsorption.

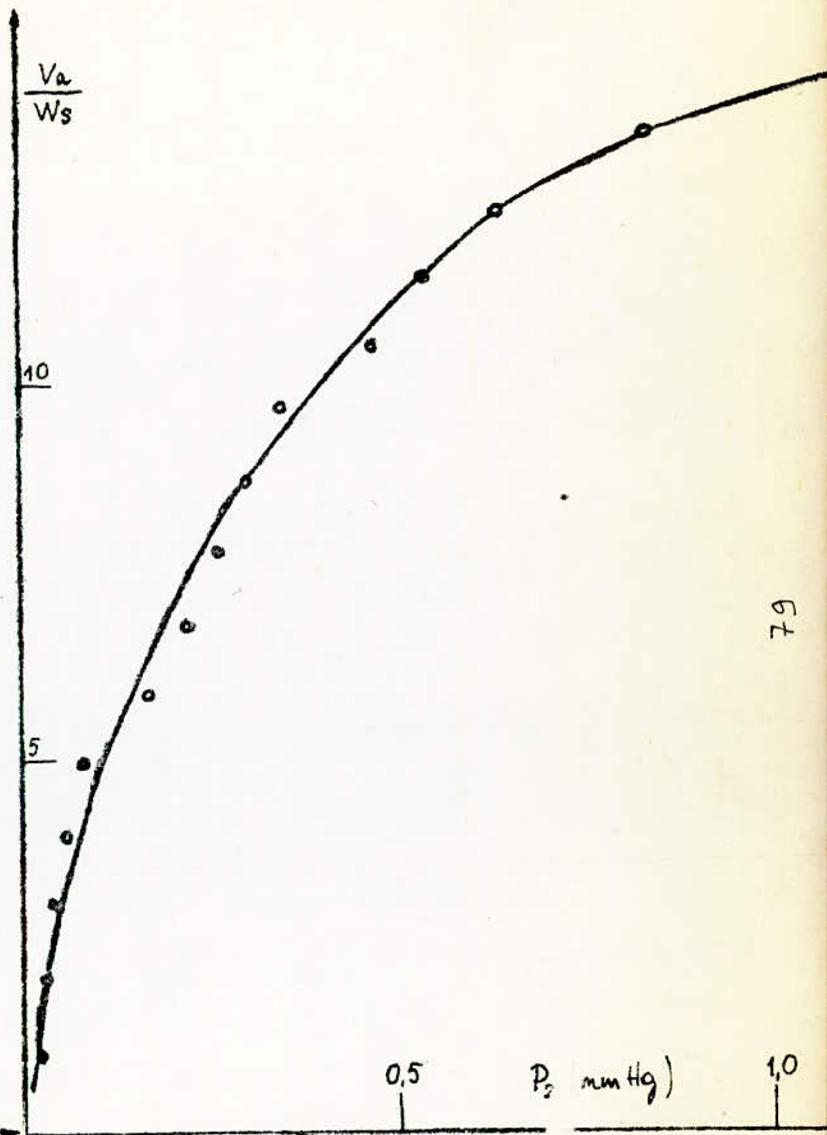


fig. 29 Isotherme d'adsorption du n-octane pur.

Après arrangement, cette dernière équation devient :

$$\frac{V_a}{W_s} = A P_1 - (A + B) P_2$$

$$\text{avec } A = \frac{273}{760} \times \frac{V_d}{T_d} \times \frac{1}{W_s}$$

$$B = \frac{273}{760} \times \left(\frac{V_s}{T_s} + \frac{V_i}{T_i} \right) \times \frac{1}{W_s}$$

La mesure de la cinétique d'adsorption est faite en introduisant, dans le système, une quantité de vapeur jusqu'à une pression P_1 . Nous avons suivi l'évolution de cette dernière au cours du temps.

La valeur que nous avons considéré est celle correspondant à 35 minutes. Ensuite, on ouvre la vanne du support de tamis, préalablement dégagé, et on suit les variations de P_2 en fonction du temps. Ceci nous permet d'avoir

$$\frac{V_a}{W_s} = f(t)$$

* Cinétique d'adsorption du n- C₈

$$W_s = 0,4844 \text{ gr}$$

$$V_s = 17,70 \text{ ml} \quad T_s = 306^\circ\text{K}$$

$$V_i = 3,65 \text{ ml} \quad T_i = 306,6^\circ\text{K}$$

$$V_d = 25,73 \text{ ml} \quad T_d = 307,2^\circ\text{K}$$

$$A = 0,0621$$

$$B = 0,0517$$

$$P_1 = 16,90 \text{ mm Hg}$$

$$\text{D'où : } \frac{V_a}{W_s} = 1,0495 - 0,1139 P_2 = f(t)$$

P_2	$0,1139 P_2$	V_a / W_s	t (min)
0,1986	0,0226	1,0269	5
0,0626	0,0071	1,0424	7
0,0334	0,0038	1,0457	11
0,0259	0,0030	1,0465	18
0,0247	0,0028	1,0467	21
0,0238	0,0027	1,0468	25
0,0232	0,0026	1,0469	30
0,0229	0,0026	1,0469	35
0,0228	0,0026	1,0469	40

* Cinétique d'adsorption du : ($n-C_8 + C_6 H_6$) 50 % .

$$W_s = 0,5030 \text{ gr}$$

$$V_s = 17,60 \text{ ml} \quad T_s = 308^\circ K$$

$$V_i = 3,65 \text{ ml} \quad T_i = 307,6^\circ K$$

$$V_d = 25,73 \text{ ml} \quad T_d = 307,2^\circ K$$

$$A = 0,0598$$

$$B = 0,0493$$

$$P_1 = 70,23 \text{ mm Hg.}$$

$$\text{d'où :} \quad \frac{V_a}{W_s} = 4,1998 - 0,1091 P_2$$

$$W_s$$

P_2	$0,1091 \cdot P_2$	$\frac{V_a}{W_s}$	t (min)
29,58	3,2272	0,9726	5
29,45	3,2130	0,9868	10
29,35	3,2021	0,9977	15
29,28	3,1945	1,0053	20
29,20	3,1857	1,0141	25
29,13	3,1781	1,0217	30
29,06	3,1705	1,0293	35
29,00	3,1639	1,0359	40
28,93	3,1563	1,0435	46
28,88	3,1508	1,0490	50
28,82	3,1443	1,0555	55
28,76	3,1371	1,0627	60

Le tracé de la figure 27 , montre que la présence de benzène diminue l'adsorption du n-octane. Ceci est également perceptible sur les courbes d'évolution de la pression P_2 (figure n° 31 et n° 28) :

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les tamis moléculaires, sous forme de poudre, que nous avons utilisé, présentent une granulométrie très large. Il aurait fallu utiliser une granulométrie homogène .

La destruction des tamis moléculaires par l'acide fluorhydrique suivie d'une extraction au benzène, comme méthode de analyse de l'adsorption du n-octane, ne convient pas pour des conditions opératoires d'adsorption semblables aux nôtres .

Cette méthode serait valable , si le benzène ne s'adsorbait pas .

La mesure de l'indice de réfraction de la solution restant après "adsorption" ne nous donne pas une idée réelle de ce qui a été adsorbé. En effet, le benzène ayant une tension de vapeur plus grande que le n-octane , à une même, température, la phase vapeur est, par conséquent, plus riche en benzène qu'en n-octane.

Voilà pourquoi la mesure de l'indice de réfraction de la solution, après adsorption, nous montre une diminution de la teneur en benzène .

L'utilisation du sorptomètre pour déterminer l'isotherme d'adsorption du n-octane nécessite un temps très long pour couvrir tout le domaine de pression relative .

Enfin, les résultats obtenus, à l'aide du sorptomètre, nous montre que pour faire adsorber les n-paraffines, contenues dans les coupes pétrolières par exemple, par les tamis moléculaires de type 5 A , il faut éliminer, préalablement, les aromatiques .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - A. LAURENT,
these: "Étude de l'adsorption sur tamis
moléculaires."
(1966)
- (2) - G. ARDITTI,
Technologie chimique industrielle:
"Adsorption", p.164~166
- (3) - P. WUITHIER,
"Le pétrole: Raffinage et génie chimique,"
tome 1, 1972, p.651~668.
- (4) - R.M. BARRER & D.A. IBBITSON,
"Occlusion of hydrocarbons by chabazite an analcite",
December 31, 1943.
- (5) - R. PETIT & R. PALLAUD,
"Les tamis moléculaires: Application à la séparation des
hydrocarbures",
Chim. Anal., vol.46, n°9, Sept. 1964.
- (6) - R. belabbes & J.M. VERGNAUD,
"Tamis moléculaires: préparation et propriétés",
Chim. Ind. G.C., vol.104, n°11, Juin 1971.
- (7) - N. D. PAVLOVSKY & J BASTICK,
"Adsorption d'azote, d'oxygène et d'argon sur des
tamis moléculaires synthétiques",
bull. Soc. Chim. Fr., n°1, 1970.

(8) J. JANAK, M. KREJCI, E. E. DUBSKY,
"properties of the calcium zeolite as
adsorbent for gas chromatography"
Annals New-York Acad. of Sci.

(9) R. IBLIN, G. POULENC, G. PALLIER,
"L'adsorption au service du génie
chimique,"
Info. Chim., n° 35, Aout-Sept. 1974.

(10) M. H. MARDANOV, C. A. SYCTANOV, H. H. KULIEV,
"Amélioration de la qualité des carburants
d'aviation par emploi des tamis
moléculaires".

(11) B. T. WHITHAM,
"Use of molecular sieves in gas chromatography
for the determination of the
normal paraffins in petroleum fractions."
Nature, n° 4632, August 9, 1958.

(12)- E.M. BARRALL , F. BAUMANN.

" Gas chromatographic analysis of normal and branched chain hydrocarbons, in the range C_7 to C_{20} using molecular sieve."

J. of G.C. , August 1964.

(13)- M.C. VEYSSIERE , A. COINTOT.

" Adsorption en phase gazeuse d'hydrocarbures et de leurs mélanges binaires "par la zéolithe 5A"

Bull. Soc. Chim. Fr. , n° 5-6, 1975.

(14)- J.G. O'CONNOR , M.S. NORRIS.

" Molecular sieve adsorption."

Anal. Chem. , vol. 32, n° 6, 1960.

(15)- J.C. O'CONNOR , F.H. BUROW , M.S. NORRIS.

" Détermination of normal paraffins in C_{20} to C_{32} paraffin waxes by molecular sieve adsorption."

Anal. Chem. , vol. 34, n° 1, January 1962.

(16)- N.Y. CHEN , S. J. LUCKY.

" Détermination of n-paraffins in gas oil by molecular sieve adsorption."

Anal. Chem. , vol. 42, n° 4, April 1970.

(17)- J.V. BRUNNOCK.

" Séparations and distributions of n-paraffins from pétroleum heavy distillates by molecular sieve adsorption and gas chromatography."

Anal. Chem. , vol. 38, n° 12, November 1966.

(18)-A. H. HANNA, B. H. MAHMOUD.

"Distribution of n-paraffins in pMarine Belayim wax distillate."

Journal f. prakt. chemie, band 317, heft 4, 1975.

(19)-A. KARIMOVA, H. H. KHACHIMOV, M. M. NARCHOVADOVA.

Désorption des paraffines à haut point d'ébullition des zéolithes type CaA à l'aide de l'alcool éthylique.

Azerbaidjan Neft Teserefats.

(20)-Brevêt : 3,309,311.

(21)-Brevêt : 7217755

(22)-V. R. SISTA, G. C. SRIVASTAVA.

"Molecular sieve adsorption method for détermination of n-paraffins in C₁₂ - C₃₂ pétroléum distillates"

Anal. Chem., vol. 48, n°11, Sept. 1976

(23)-M. KERKOUB, M. DIBOUN.

"Séparation des hydrocarbures saturés, hydrocarbures aromatiques et résines"

I.A.P. CESR Raffinage et pétrochimie, Nov. 1968.

(24)-M. F. SYMONIAK.

"A corrélation for sizing adsorption systems"

Chem. Eng., Oct. 6, 1969.

(25)-T. C. PONDER.

"Compare alkane recovery processes."

Hydrocarbon Processing, Oct. 1969.

(26)-L.J. LAPLANTE,
"Sifting the straight chains from heavy distillates"
The Oil And Gas Journal, February 1970.

(27)-L.J. LAPLANTE, M.F. SYMONIAK,
"Here's one way of economically producing long-chain
paraffins."
Oil And Gas International, August 1970 (vol. 10, n° 8).

(28)-M. BAKER, A.A. YED, J. MATHER, R.J.H. CILBERT,
"B.P. molecular sieve process,"
Section IV, Great Britain.

(29)-J. CREBBELL,
"Process lowers cost of n-paraffins,"
The Oil And Gas Journal, April 14, 1975.

(30)-D.E. COOPER, H.E. CRISWOLD, R.M. LEWIS, R.W. STOKELD.
"Improved desorption route to normal paraffins"
Chem. Eng. Progress, vol. 62, n° 4, April 1966.

(31)-MICROMETRICS INSTRUMENT CORPORATION,
INSTRUCTION MANUAL
MODEL 2100D ORR SURFACE AREA
PORE-VOLUME ANALYSER
Sept. 5, 1974.

(32)

TECHNIQUES DE L'INGENIEUR
MESURE ET ANALYSE, P

(33)-R. PAFIN,

TECHNIQUES DE L'INGENIEUR,
CENIE CHIMIQUE, J 2730-12.

