

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REpubLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

M0029/92A

«O»

MINISTERE AUX UNIVERSITES ET A LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

«O»

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

«O»

Département : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية للهندسة الكيميائية
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

THESE

Présentée par Madame O. HAOUCHINE Née OUKALI
Ingénieur E.N.P.

Pour l'obtention du diplôme de Magister en Génie Chimique

SUJET

ETUDE DE L'ADSORPTION EN PHASES GAZEUSE
ET LIQUIDE PAR LES TAMIS MOLECULAIRES
5A DE N-ALCANES ET D'AROMATIQUES (BTX)

Soutenue le Avril 1992 devant le Jury composé de :

Monsieur S.E. CHITOUR Professeur E.N.P.	Président
Monsieur Z. DERRICHE Professeur U.S.T.O.	Examineur
Monsieur A. BENGUEDDACH	.. Professeur ESENIA	Examineur
Monsieur A. AZZOUZ	Chargé de recherche CDM (ex. HCR)	Examineur
Monsieur R. BELABBES Professeur E.N.P.	Rapporteur

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

»O«

MINISTRE AUX UNIVERSITES ET A LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

»O«

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



»O«

Département : GENIE CHIMIQUE

»O«

THESE

Présentée par Madame O. HAOUCHINE Née OUKALI
Ingénieur E.N.P.

Pour l'obtention du diplôme de Magister en Génie Chimique

SUJET

ETUDE DE L'ADSORPTION EN PHASES GAZEUSE
ET LIQUIDE PAR LES TAMIS MOLECULAIRES
5A DE N-ALCANES ET D'AROMATIQUES (BTX)

Soutenue le Avril 1992 devant le Jury composé de :

Monsieur S.E. CHITOUR	Professeur E.N.P.	Président
Monsieur Z. DERRICHE	Professeur U.S.T.O.	Examinateur
Monsieur A. BENGUEDDACH	Professeur ESENIA	Examinateur
Monsieur A. AZZOUZ Chargé de recherche CDM (ex. HCR)		Examinateur
Monsieur R. BELABBES	Professeur E.N.P.	Rapporteur



A la mémoire de mon père

A ma mère.

A mon mari et à mes enfants Leila,
Mounia et Nazim,
pour tous les moments difficiles que
je leur~~s~~ ai fait vivre.

A ma soeur.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, sous la direction de Monsieur le professeur R. BELABBES.

Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer pour mener à terme ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur S.E. CHITOUR, Professeur à l'E.N.P., pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury chargé d'examiner cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Z. DERRICHE, professeur à l'U.S.T.O., à Monsieur A. BENGUEDDACH, professeur à ES-SENIA, ainsi qu'à Monsieur A. AZZOUZ, chargé de recherche au C.D.M.(ex H.C.R.) pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie très sincèrement Mademoiselle S. BENMAAMAR, pour toute l'aide qu'elle a apporté à la réalisation pratique de cette thèse, et Madame S. BOUCHTAOUI, pour son soutien moral dans les moments ô souvent difficiles.

Je remercie également Monsieur L. KECILI, pour sa disponibilité à tout moment.

Que tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidée à mener à bien ce travail trouvent ici l'expression de ma profonde sympathie.

Abréviations

- a: Constante de l'équation de Langmuir.
- a_m : Aire moléculaire du composé.
- A_1 : Coefficient de sélectivité.
- b: Constante de l'équation de Langmuir.
- C: Concentration de l'adsorbat.
- C_s : Concentration de l'adsorbat dans la phase stationnaire.
- D: Débit de gaz vecteur.
- d_L : Densité du soluté liquide.
- h: Déviation de la plume de l'enregistreur.
- H: Constante d'Henry.
- k: Constante ou facteur de réponse du détecteur.
- K: Constante de Freundlich.
- L: Longueur de la colonne.
- $(l_1 - l_2)$: Distance de rétention réduite.
- m: Masse de tamis hydraté.
- m_a : Masse de soluté injecté en chromatographie.
- m_T : Masse de tamis désydraté.
- M: Masse moléculaire du composé.
- n: constante de l'équation de Freundlich.
- N: Nombre d'Avogadro.
- n_a : Nombre de moles de soluté injectés en chromatographie.
- n^0 : Nombre de moles total initial.
- n_1^0 : Nombre de moles initial du constituant 1.
- n_2^0 : Nombre de moles initial du constituant 2.
- n_1 : Nombre de moles final du constituant 1.
- n_2 : Nombre de moles final du constituant 2.
- n_1^a : Nombre de moles du constituant 1 apparemment adsorbées / g de solide.
- n_1^s : Nombre de moles du constituant 1 réellement adsorbées / g de solide.
- n_2^s : Nombre de moles du constituant 2 réellement adsorbées / g de solide.
- $(n_1^s)_0$: Nombre de moles du constituant 1, seul en contact du solide, nécessaires pour recouvrir totalement, d'une couche monomoléculaire, un gramme de solide.
- $(n_2^s)_0$: Nombre de moles du constituant 2, seul en contact du solide, nécessaires pour recouvrir totalement, d'une couche monomoléculaire, un gramme de solide.
- R: Constante des gaz parfaits.

A/ T A M I S M O L É C U L A I R E S

	Page
I. Généralités sur les tamis moléculaires.....	3
II. Préparation des tamis moléculaires.....	5
II.1. Méthode de préparation classique.....	5
II.1.a. Fabrication des tamis moléculaires de type A..	5
II.1.b. Fabrication des tamis moléculaire de type X et Y.....	6
II.2. Méthodes particulières de préparation.....	9
II.3. Mise en forme des tamis moléculaires.....	9
III. Structure des tamis moléculaires.....	10
IV. Propriétés physiques particulières des tamis moléculaires.....	13
IV.1. Echangeurs d'ions.....	14
IV.2. Propriétés sorptives.....	15
IV.2.a. "Effet de tamis moléculaire".....	16
IV.2.b. Adsorption avec forte énergie.....	17
IV.3. Stabilité des tamis moléculaires.....	18
IV.3.a. Stabilité chimique.....	18
IV.3.b. Stabilité thermique et activation.....	19
IV.4. Régénération des tamis moléculaires.....	21
V. Applications des tamis moléculaires.....	22
V.1. Séchage des gaz et des liquides.....	22
V.2. purification des gaz et des liquides.....	23
V.3. Séparations.....	24

A/ T A M I S M O L E C U L A I R E S

I. GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

L'histoire de ces étranges solides commence en 1756, quand le minéralogiste suédois, Cronsted, découvre dans une mine de cuivre, des cristaux de stilbite d'un type nouveau auxquels il attribua le nom " ZEOLITHES ".

La désignation donnée à ces produits naturels, résulte de l'assemblage de deux mots grecs signifiant "pierre" et "bouillir", dû sans doute au fait qu'ils laissent désorber de la vapeur d'eau, lorsqu'ils sont chauffés dans la flamme d'un chalumeau [1,2].

Longtemps durant, seuls les géologues et les minéralogistes s'intéressaient, de par leur beauté, à ces matériaux qu'ils trouvaient essentiellement incrustés dans les cavités basaltiques des régions volcaniques. Du point de vue historique, c'est à Damour [3] que revient l'originalité des travaux sur les zéolithes. En effet, en 1840, ce dernier rapporta d'une part, que la réaction de déshydratation était réversible et de l'autre, qu'un chauffage même élevé ne perturbait ni la structure cristalline, ni la forme de ces solides. Dès lors, fut donné le départ de multiples recherches relatives aux zéolithes naturelles. Ce fut en premier lieu la chabazite découverte en 1875 par Loew, dans les tufs sédimentaires près de Bowie en Arizona, puis l'heulandite, l'analcime, ... Depuis cette époque, ce furent plus d'une quarantaine de zéolithes naturelles découvertes, étudiées et classées dans les dix groupes suivants de la famille des tectosilicates à structure tridimensionnelle. Il s'agit des groupes de l'analcime, de la natrolite, de l'heulandite, de la phillipsite, de la mordénite, de la chabazite, de la faujasite, de la laumontite et des groupes des pentasilés et des clathrates [1].

Avant de passer à l'examen de la structure des tamis moléculaires et des propriétés qui en résultent, nous donnerons un aperçu de leurs méthodes de préparation. Aussi, bien que soient nombreux les brevets protégeant les procédés de fabrication des tamis moléculaires, nous pensons qu'il est possible de présenter une méthode simple et classique de préparation.

II. PREPARATION DES TAMIS MOLECULAIRES [6]

Nous ne pensons pas qu'une liste de brevets aussi exhaustive soit-elle, puisse donner un aperçu des modes de préparation des tamis moléculaires. Par contre, nous pouvons simplifier grandement leur présentation, en distinguant d'une part, la fabrication des poudres originelles de tamis moléculaires et de l'autre, leur mise en forme et leur granulation.

II. 1. Méthode de préparation classique

La méthode classique de préparation diffère selon le type de tamis désiré, car la composition chimique varie pour chacun des cas. Toutefois, il reste que le paramètre important est le choix des matières premières utilisées pour la préparation des zéolithes.

II. 1. a. Fabrication des tamis moléculaires de type A

La première étape de la préparation des tamis moléculaires de type A est le mélange des matières premières: soude, métasilicate de sodium et aluminat de sodium en solution aqueuse. La composition molaire de ce mélange en solution est comprise entre les valeurs suivantes:

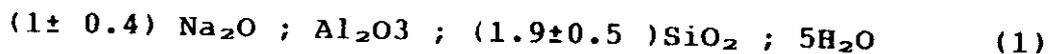
$$0.5 < \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1.3 ; 1.3 < \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} < 3 ; 50 < \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} < 200$$

La deuxième étape très importante consiste en une incubation ou mûrissage du mélange réactionnel, à une température inférieure à la température ambiante et ce, durant une période allant de plusieurs heures à deux jours.

Durant cette opération, survient dans cette solution sursaturée la formation de la zéolithe. Celle-ci s'effectue bien plus lentement qu'une précipitation normale d'AgCl ou de BaSO₄.

En effet, le cristal de zéolithe n'étant pas entièrement ionique devra croître par polycondensation - polymérisation dans les trois dimensions, à l'aide des liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al partiellement covalentes [1]. Puis a lieu la troisième étape dite de cristallisation.

Pour cela, la température du mélange réactionnel est élevée progressivement jusqu'à 100°C, et elle y est maintenue pendant plusieurs heures. Durant ce temps, la solution est agitée énergiquement. Les cristaux de tamis moléculaires peuvent ensuite être séparés des eaux-mères par décantation, filtration et lavage. La composition chimique des tamis moléculaires ainsi obtenus de type Na-A ou 4A répond à la formule (1) suivante:



Le tamis moléculaire de type Na-A peut être transformé en un produit de type Ca-A, en réalisant l'échange des ions Na par les ions Ca dans une solution aqueuse de chlorure de calcium. Ainsi, on obtient le type Ca-A ou 5A lorsqu'un peu plus des deux tiers du sodium sont remplacés par du calcium dans la formule (1) précédente. Une opération identique faite avec le potassium permet d'obtenir le type K-A ou 3A. Les tamis ainsi définis peuvent ensuite être activés par un chauffage à une température comprise entre 300 et 400°C, qui provoque leur déshydratation sans modifier leur structure.

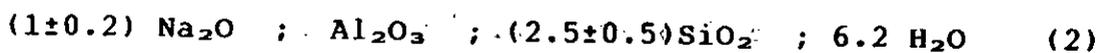
II.1.b Fabrication des tamis moléculaires de type X et Y

Dans la première étape, est réalisé le mélange en solution aqueuse des mêmes matières premières que décrites précédemment à savoir : soude, métasilicate et aluminate de sodium. Cependant, la composition molaire de ces constituants est choisie dans la gamme suivante:

$$3 < \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} < 5; \quad 1.2 < \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} < 1.5; \quad 35 < \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} < 60$$

On constatera donc que la quantité de silice est plus importante dans ce cas que dans le précédent.

Les opérations de mûrissage et de cristallisation sont menées dans les mêmes conditions que pour la préparation de tamis de type A. Le produit ainsi cristallisé, filtré et lavé est le tamis moléculaire de type Na-X ou 13X dont la composition chimique répond à la formule:



Pareillement, par échange d'ions dans une solution aqueuse de chlorure de calcium, on obtient le tamis moléculaire de type Ca-X ou 10X. Quant à l'activation des tamis, celle-ci est réalisée de manière identique à celle mentionnée dans le cas du type A.

Reste enfin que les tamis moléculaires de type Y ne se différencient de ceux du type X lors de leur préparation, que par un rapport Si/Al choisi plus grand passant de 1.23 à 2.43, et par une période d'incubation ou mûrissage extrêmement lente et longue, pouvant atteindre une dizaine de jours [1].

En conclusion, les tamis moléculaires de type A, X ou Y répondent à la formule générale (3):



où M^{2+} et M_2^{2+} sont respectivement des cations divalents (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+}) ou monovalents (Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+), et les valeurs des coefficients x , y varient de 2 à 10 selon la nature du tamis.

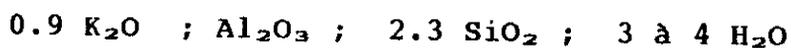
Nous avons également représenté dans le tableau I leurs principales caractéristiques [2].

Tableau I. Principales caractéristiques de quelques tamis moléculaires.

Type	Type A			Type faujasite		
Dénomination	K-A ou 3A	Na-A ou 4A	Ca-A ou 5A	Ca-X ou 10X	Na-X ou 13X	Y
Nature du cation principal	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Na ⁺	Alcalins et alcalino-terreux
Granulométrie des tamis commerciaux	Poudre cristalline 0.6 à 5µm billes, granulés cylindriques 1.6 à 3.2 mm					
Masse volumique globale (g/cm ³)	0.75	0.7	0.7	0.6	0.6	0.5
Masse volumique apparente (g/cm ³)	1.54	1.54	1.57	1.43	1.43	
Volume des cavités (g/cm ³)	0.28	0.28	0.28	0.35	0.35	0.35
Surface spécifique interne (m ² /g)	470 à 570					
Surface spécifique externe (m ² /g)	3 à 10					
Diamètre des pores (Å)	3	4.2	5	8	10	10 à 12
Molécules adsorbées	H ₂ O, CO ₂ , SO ₂ , H ₂ , NH ₃ , Alcools inférieurs		N-paraffines Alcools Oléfines linéaires	Aromatiques Isoparaffines Naphtènes Isoalcools		
Principale utilisation	Adsorption Catalyse			Adsorption-catalyse		

I.2. Méthodes particulières de préparation

D'autres procédés différents ont été mis au point, notamment par l'utilisation d'autres matières premières. Ainsi, Barrer [8], en 1958, obtint directement un tamis moléculaire au potassium de type G, de formule chimique:



en chauffant vers 150°C un mélange de potasse, d'acide silicique et d'alumine en solution aqueuse.

D'autres techniques de fabrication utilisant des mélanges de potasse et de soude avec de l'aluminate et du silicate de sodium ont permis de préparer d'autres tamis moléculaires contenant à la fois des cations Na et K [9,10]. Parmi d'autres matières premières utilisées dans la fabrication des zéolithes, le choix s'est porté le plus souvent sur le kaolin, l'alumine, le quartz ou le kieselguhr, produits insolubles à l'instar de ceux déjà cités qui sont solubles.

Aussi, les deux étapes essentielles de la transformation sont la calcination de la matière première suivie du traitement en autoclave par une solution alcaline [11-13]. De telles zéolithes ont pu ainsi servir directement de catalyseurs de craquage en lit fluidisé [12].

Enfin, d'autres auteurs ont pu mettre au point des tamis moléculaires de type A ou X, par transformation de divers silico-aluminates de sodium amorphes de compositions chimiques différentes, lors de traitements en autoclave à 100°C dans des solutions alcalines [14].

II. 3. Mise en forme des tamis moléculaires

Les tamis moléculaires^{5A} obtenus par la majorité des procédés se présentent sous la forme de petits cristaux cubiques d'arête variant de 10 nm à 10 µm. Pour faciliter leur utilisation en phases gazeuse ou liquide, il est nécessaire de les mettre sous une forme convenable: sphères, cylindres ou extrudés, à l'aide d'un agent liant

adéquat. Ce produit, outre ses propriétés suffisamment liantes, doit posséder des qualités adsorbantes pas trop faibles par rapport à celles du tamis moléculaire.

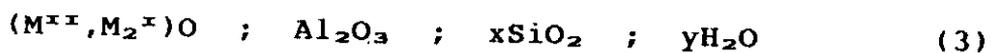
Par ailleurs, pour certains usages tels que les purifications, l'agent liant doit être doué de propriétés sorptives aussi sélectives que celles des zéolithes synthétisées.

Aussi, l'argile, de par ses propriétés liantes particulières est le plus souvent le matériau choisi par de nombreux procédés. L'argile est mélangée avec la poudre de tamis moléculaire en solution aqueuse. L'ensemble est filtré et séché partiellement jusqu'à ce que la teneur en eau du gâteau soit égale à 37%. La pâte ainsi obtenue est extrudée, puis séchée à l'air vers 450°C. La teneur en argile de la pâte ne doit pas dépasser 20% afin de ne pas trop abaisser la capacité d'adsorption du produit [15,16]. Il arrive parfois, que le tamis ainsi obtenu après séchage à 650°C, soit traité par une solution alcaline, afin d'augmenter sa capacité d'adsorption, en transformant quelque peu l'agent liant [17].

Bien que la préparation des tamis moléculaires soit diversifiée et complexe, elle conduit toutefois à des produits dont la structure est bien définie.

III. STRUCTURE DES TAMIS MOLECULAIRES

Les zéolithes synthétiques, plus communément dénommées tamis moléculaires, sont des silico-aluminates hydratés cristallisés de formule générale écrite selon la relation (3)



dont la structure tridimensionnelle est formée d'un enchaînement de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 reliés entre eux par les ions O^{2-} [18]. En effet, le rapport $(M^{x+}, M_2^{y+})O/Al_2O_3$ étant voisin de l'unité, cela signifie que ces silico-aluminates cristallisés sont constitués de tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 reliés à 4 autres tétraèdres par mise en commun des 4 atomes d'oxygène des sommets.

Remarquons cependant que si les tétraèdres AlO_4 peuvent être associés de cette façon à des tétraèdres SiO_4 , ils ne pourront l'être avec d'autres de leurs homologues, ce qui signifie que x ne peut pas être inférieur à 2 dans la formule générale (3) [19].

Par ailleurs, ces tétraèdres AlO_4 portent un excès de charge négative, compensé par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux. Ces ions peuvent être échangés par des cations monovalents ou polyvalents (éléments de transition, terres rares,...). Le taux de substitution des ions Si^{4+} par les ions Al^{3+} est caractéristique du type de zéolithe.

Ces solides cristallisent dans un système cubique. Leur étude structurale [20,21] a permis de montrer que ces zéolithes sont édifiées à partir d'un motif appelé unité structurale sodalite, de formule globale $(Si,Al)_{24}O_{36}$ contenant donc 24 ions (Si,Al) interconnectés avec 36 atomes d'oxygène.

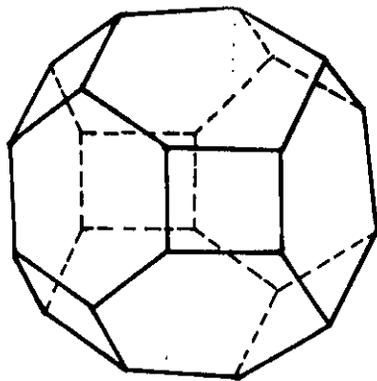


Figure 1. Motif sodalite

Comme représentée sur la figure 1, cette entité appelée également cavité ou cage sodalite, est caractérisée par un arrangement des tétraèdres AlO_4 ou SiO_4 en un cubo-octaèdre tronqué dont chacun des 24 sommets est occupé par le centre d'un des tétraèdres AlO_4 ou SiO_4 . Cette sodalite possède 6 faces carrées, 8 faces hexagonales et 36 arêtes.

Dans les tamis moléculaires de type A, ces cavités sont arrangées dans un simple cube, où chacune d'elles est reliée à sa voisine par 5 ponts oxygène. Par contre, dans les tamis X et Y, ces unités sodalites sont réunies entre elles de manière tétraédrique, un prisme hexagonal formé par 6 ponts oxygène assurant le lien entre 2 cages. Cet arrangement des cavités sodalites est à l'origine de la formation de supercages d'ouverture voisine de 10 à 13 Å dans le cas des tamis moléculaires de type X et Y, et de 3 à 5 Å dans les tamis de type A.

Les figures 2 et 3 montrent respectivement la structure d'une zéolithe A et celle d'une zéolithe X ou Y [6].

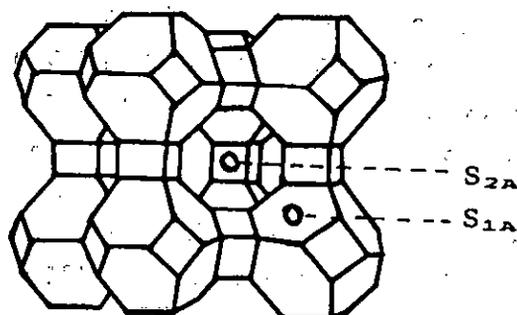


Figure 2. Structure d'une zéolithe A

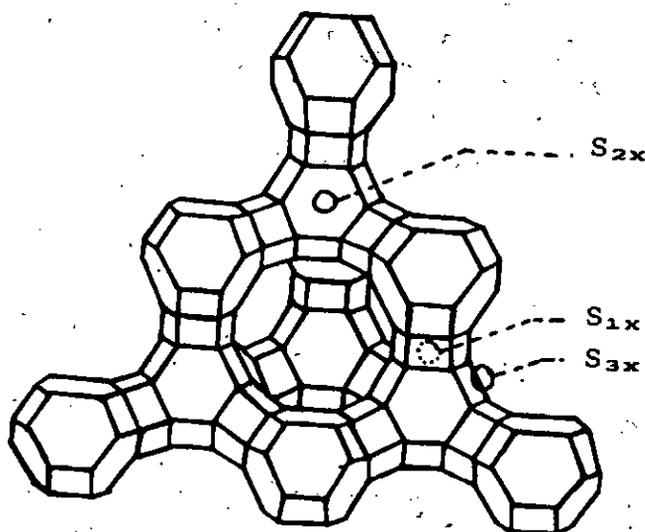


Figure 3. Structure d'une zéolithe X ou Y

D'après Breck [22], il existe divers types de sites, au nombre de deux (S_{1A} et S_{2A}) dans les tamis de type A, et de trois (S_{1X} , S_{2X} et S_{3X}) dans les zéolithes X et Y. Les centres des prismes hexagonaux constituent les sites S_{1A} ou S_{1X} , quant aux sites S_{2A} ou S_{2X} , ils sont localisés près des centres des anneaux à 6 atomes d'oxygène ne participant pas à un pont entre deux cavités sodalites.

Il a été montré [20] que les cations alcalins ou alcalino-terreux se localisent principalement dans les sites de type S_1 ou S_2 . Cependant, lorsque ce n'est pas le cas, Breck [22] les place en S_{3X} au voisinage des anneaux composés de 4 atomes d'oxygène, formant ainsi des sites très exposés. Par ailleurs, les chaînes de tétraèdres sont liées entre elles par les cations de telle façon qu'il se crée une structure ouverte avec des canaux de dimensions constantes, qui, à l'état libre, se remplissent d'eau.

Mentionnons également que la dimension de l'arête de la maille varie selon la nature du cation; ainsi, elle est comprise entre 12 et 12.4 Å pour les types X et Y [23].

Lorsque l'eau zéolithique ou de cristallisation est éliminée par chauffage, des cavités sensiblement sphériques se forment à l'intérieur de chaque cage sodalite et ces cavités sont reliées entre elles au moyen de pores de diamètre bien défini pour chaque type de tamis. La valeur de ce diamètre modifié par la nature du cation est sensiblement de 3, 4 et 5 Å pour les types K-A, Na-A et Ca-A, alors qu'elle avoisine 10 et 13 Å dans le cas des types Ca-X et Na-X ou Y, comme souligné dans le tableau I précédent.

IV. PROPRIETES PHYSIQUES PARTICULIERES DES TAMIS MOLECULAIRES

La structure des tamis moléculaires telle que décrite précédemment nous amène à constater l'existence de propriétés physiques particulières aux zéolithes. En effet, le déficit de valence de l'aluminium leur confère la propriété d'échange d'ions, et la présence de pores ou

canaux aux dimensions constantes, créés par la déshydratation, est responsable de propriétés sorptives intéressantes.

IV. 1. Echangeurs d'ions

Les tamis moléculaires substances insolubles, ont la propriété de réagir avec les électrolytes en solution, en échangeant leurs ions de façon réversible et sans manifester le moindre gonflement [24]. Cette dernière caractéristique importante vient du fait que, dans les tamis moléculaires, l'existence de 5 à 6 liaisons transversales ou ponts oxygène reliant deux cavités sodalites, empêche la dispersion des chaînes polyélectrolytiques de se produire.

Les ions de compensation alcalins ou alcalino-terreux qui se trouvent au voisinage des ouvertures réduisent le diamètre libre de ces zéolithes. En remplaçant l'ion de compensation par un ion de plus grand rayon ionique, le diamètre libre se réduit. De même qu'il est possible d'augmenter ce diamètre en utilisant des ions plus petits ou des ions ayant même rayon ionique mais une charge double [25].

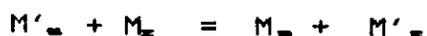
Ainsi, les ions M^{+} et M^{2+} de la formule générale (3) peuvent être échangés par des cations tels que : Na^{+} , K^{+} , Li^{+} , Rb^{+} , Cs^{+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , NH_4^{+} [26-32] ou encore par des ions organiques simples.

Les études systématiques d'échange, entreprises sur les zéolithes synthétiques et naturelles, s'effectuent généralement, dans les conditions suivantes [33]:

- temps de contact zéolithe-ion à échanger relativement court (trois heures environ);
- température d'échange variant entre 25 et 280°C;
- domaine de pH voisin de celui de la solution d'échange;

cette dernière est généralement une solution neutre.

La réaction d'échange s'écrit:



Où les indices s et z désignent respectivement la solution et la zéolithe, M et M' les ions à échanger.

La quantité d'ions M' fixés est déterminée entre autres par gravimétrie, par spectrophotométrie d'émission ou d'absorption atomique ou encore par dosage potentiométrique (electrode spécifique) de la phase liquide avant et après échange.

Le taux d'échange ionique correspond au pourcentage d'ions M remplacés par les ions M'.

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

IV. 2. Propriétés sorptives.

La structure lacunaire des tamis moléculaires détermine leur propriété essentielle qui consiste, lorsque le solide est déshydraté, en une capacité d'adsorption élevée. En effet, canaux et pores développent une surface interne considérable utilisable pour l'adsorption. Cette surface, exprimée en m²/g de tamis déshydraté peut être cent fois plus importante que la surface externe du solide. Dès lors, on comprend l'utilisation des tamis moléculaires comme catalyseurs dans certaines réactions chimiques [34].

Mis en présence de différents corps adsorbables, les tamis en adsorbent de préférence certains. Les corps polaires sont plus facilement adsorbés que les non polaires, et ceci d'autant plus que leur polarité est grande. Ce phénomène est appelé adsorption chimique ou adsorption avec forte énergie. Par ailleurs, les constituants non polaires comme les alcanes normaux, ou les

gaz tels l'oxygène ou l'azote, sont adsorbés de façon particulière et cette propriété appelée "effet de tamis moléculaire" [35] peut être le résultat de l'adsorption physique.

IV. 2. a. "Effet de tamis moléculaire"

Si de nos jours, la détermination de la nature de l'adsorption est assez aisée dans le cas des adsorbants classiques, le choix est bien plus délicat à définir avec les tamis moléculaires. En effet, les propriétés sorptives des gaz tels qu'oxygène, azote, gaz rares et des n-paraffines, sont particulières et sélectives pour chaque type de tamis moléculaires.

Lors d'une adsorption physique, les principales forces d'interaction entre le gaz adsorbé et le solide sont: les forces de dispersion et de répulsion, l'interaction électrostatique avec les dipôles induits et l'interaction électrostatique avec les moments électriques permanents. Cette adsorption physique revêt un caractère assez particulier, surtout dans le cas de l'adsorption de trois gaz: oxygène, azote et argon qui ont fait l'objet de nombreux travaux [36-38]. En effet, les propriétés d'adsorption varient pour un adsorbat donné, avec la texture et la structure de l'adsorbant car la pénétration des molécules gazeuses est conditionnée par la dimension d'ouverture des pores.

Ainsi, l'adsorption d'azote révèle une isotherme de type I pour les tamis 5A et 13X [36], et de type II pour un tamis de type 4A [38], selon la classification de Brunauer. Cependant, il semble qu'aucune équation d'adsorption physique d'un gaz, ne peut convenir avec exactitude dans le cas des tamis, pour lesquels la valeur du diamètre des cavités correspond à l'ordre de grandeur des dimensions des molécules de gaz.

Quant à l'argon et l'oxygène, ils présentent des propriétés similaires en ce qui concerne les isothermes et les chaleurs d'adsorption. Selon Dupont-Pavlovsky et Bastick [37], qui ont travaillé sur des tamis Linde 13X, 5A

et 4A, l'adsorption se produirait différemment, selon trois étapes successives, en fonction de la quantité adsorbée :

- à de faibles taux de recouvrement, l'adsorption serait fortement localisée sans interaction adsorbant-adsorbé;

- quand la quantité adsorbée croît, ces interactions interviendraient et la chaleur d'adsorption augmenterait en fonction du volume adsorbé jusqu'à un maximum correspondant à la saturation des cavités ; cette chaleur diminuant avec le nombre de molécules introduites;

- à saturation des cavités, il se produirait une condensation capillaire et la chaleur d'adsorption tendrait vers la chaleur de liquéfaction du gaz concerné.

En plus de l'adsorption des gaz que nous venons brièvement de présenter, de nombreux auteurs se sont intéressés tout particulièrement à l'adsorption de différents hydrocarbures normaux en solution par les tamis moléculaires de type 5A [39-43]. En effet, le diamètre effectif de ces normales-paraffines n'exédant pas 4.9 Å, permet leur insertion dans les pores de ce tamis.

Nous concluons en disant que , si "l'effet de tamis moléculaire" est une propriété sélective et particulière des tamis, il n'en demeure pas moins que l'adsorption avec forte énergie est également une propriété remarquable qui suscite un vif intérêt auprès des chercheurs.

IV. 2. b. Adsorption avec forte énergie

L'adsorption par les tamis moléculaires de substances polaires telles que eau, alcools, anhydrides, acides, etc., et de substances insaturées comme l'éthylène, le propylène et l'acétylène, s'effectue avec une forte énergie. Cette adsorption peut donc être dénommée adsorption chimique.

De tous ces produits, l'eau est incontestablement le corps le plus fortement adsorbé, que cette eau se présente sous forme de vapeur ou qu'elle soit à l'état liquide. Sa chaleur d'adsorption différentielle déterminée par calorimétrie, en début d'adsorption, atteint la valeur de

25 kcal/mole d'eau adsorbée, lorsque le tamis est déshydraté [44]. Ainsi, la valeur élevée de cette chaleur d'adsorption confirme non seulement l'appellation de chimisorption attribuée au phénomène d'hydratation, mais implique aussi une haute température pour la déshydratation de ce tamis. En effet, pour éliminer la plus grande partie de cette eau fortement adsorbée, la température doit atteindre une valeur voisine de 400°C, l'échantillon de tamis étant généralement maintenu sous vide.

Les substances organiques polaires ont également fait l'objet de nombreuses études, comme les alcools [39], les éthers [45] et autres.

Dans certains cas, comme l'ont montré Bertsch et Habgood [44] en étudiant l'adsorption de dioxyde de carbone CO_2 par le tamis moléculaire 13X, l'adsorption présente aussi bien des caractères de physisorption que de chimisorption. De plus, ils ont remarqué que de faibles quantités d'eau pré-adsorbée accélèrent fortement l'adsorption du CO_2 ; probablement que cette eau catalyse l'étape de la chimisorption.

Toutes ces propriétés sorptives et d'échange fort intéressantes, ne doivent pas nous faire oublier qu'un produit ne présente d'intérêt que si ce dernier est stable et régénérable.

IV. 3. Stabilité des tamis moléculaires

La structure cristalline tridimensionnelle particulière des zéolithes confère à celles-ci une stabilité thermique importante, par contre leur stabilité chimique est peu élevée.

IV. 3. a. Stabilité chimique

A température ambiante, les zéolithes sont insolubles au moins pendant quinze jours, dans des solutions alcalines 7N. Celles-ci par contre, se dégradent rapidement dès que la solution devient acide, même à très faible concentration. L'attaque de la zéolithe à l'acide chlorhydrique de normalité N/20 conduit à de la silice amorphe [33].

Nous avons résumé dans le tableau II suivant, les concentrations des solutions acides et basiques pour lesquelles certaines zéolithes synthétiques et naturelles sont stables.

Tableau II. Concentrations des solutions acides et basiques limites de stabilité de certaines zéolithes synthétiques et naturelles selon Arkhis [33]

	Zéolithes synthétiques	Chabazite	Heulandite
Solution acide H Cl	N/100	N/100	N/100
Solution basique NaOH	7N	<8N	<8N

V. 3. b. Stabilité thermique et activation

Plusieurs auteurs [22,33] ont montré que la stabilité thermique des zéolithes varie selon leur type et leurs conditions de préparation, comme souligné précédemment. Afin d'illustrer cela, nous avons présenté sur la figure 4 suivante, la variation de la quantité d'eau adsorbée par les zéolithes de type A en fonction de la température d'activation.

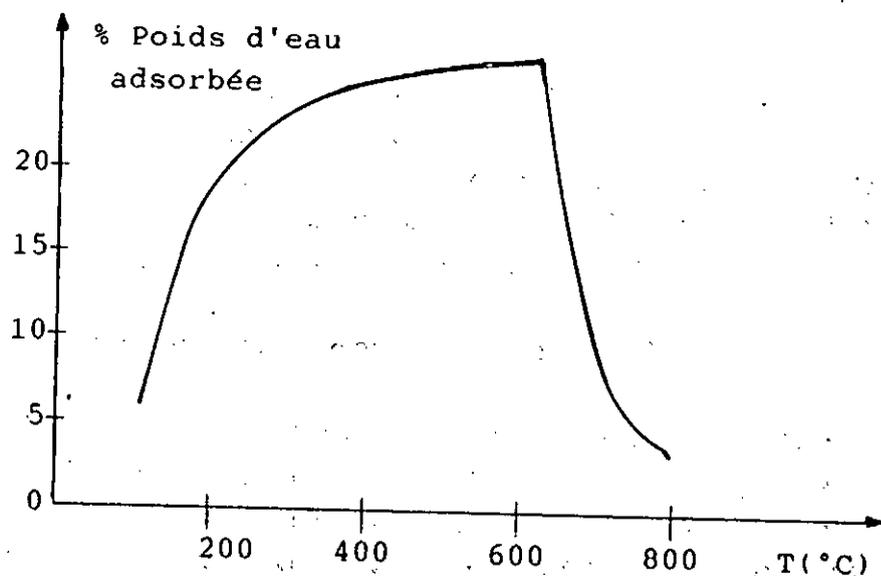


Figure 4. Variation de la quantité d'eau adsorbée par les zéolithes de type A en fonction de la température d'activation.

Nous constatons que la capacité d'adsorption d'eau par les zéolithes de type A augmente de manière significative après leur activation thermique de 100 à 300°C, puis devient pratiquement constante et décroît notablement à partir de 600°C, température à laquelle commence la destruction du tamis [22].

Un autre exemple de stabilité des zéolithes de type NaX est montré sur la figure 5 représentant la courbe ATD de cette dernière [33].

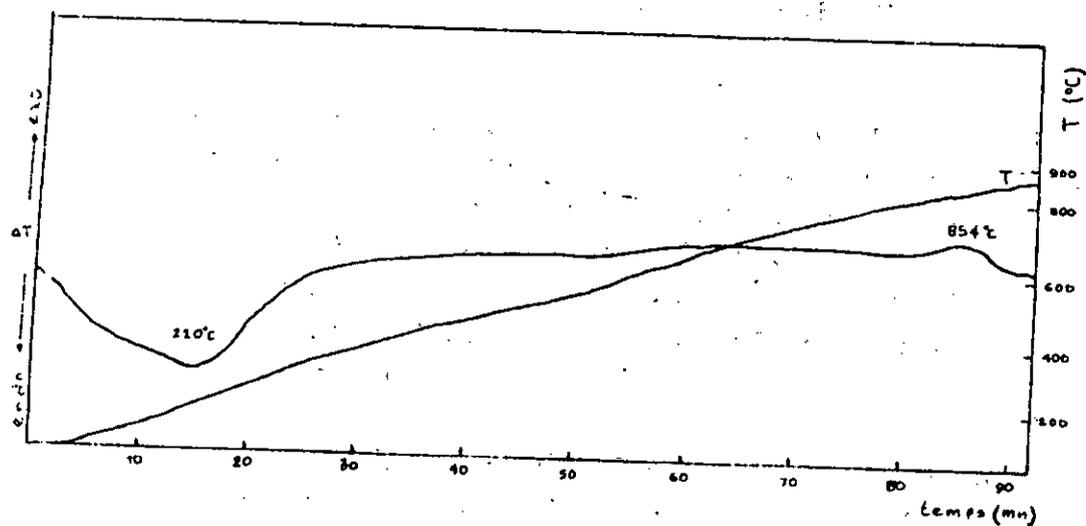


Figure 5. Courbe ATD de la zéolithe NaX selon Arkhis [33].

Cette courbe suggère une perte continue d'eau jusqu'à 800°C. Au delà de cette température, la zéolithe se réorganise et recristallise en une phase semblable à la carnegéite de formule NaAlSiO_4 . Le pic endothermique à 220°C correspond à un départ d'eau physisorbée.

IV. 4. Régénération des tamis moléculaires

les propriétés sorptives particulières des tamis moléculaires énoncées précédemment ne peuvent présenter d'intérêt industriel que dans la mesure où ces tamis sont régénérables facilement, et sans pour autant que leur efficacité n'en soit fortement amoindrie. Or, l'on a constaté que les tamis moléculaires présentent l'avantage de pouvoir être régénérés et réutilisés avec un léger abaissement de leur efficacité. De plus, cet abaissement ne croît pas en fonction des diverses opérations effectuées, mais atteint un palier au-delà duquel la chute du rendement est très lente.

Cet avantage permet donc leur emploi dans des installations fonctionnant en continu et notamment dans des appareils à marche cyclique.

Lorsque le degré de saturation de l'adsorbant est tel que les impuretés ou les composés à séparer risquent de passer à leur tour, on procède à la régénération qui s'effectue en trois opérations: désorption, purge et refroidissement [3]

- La désorption peut se faire de diverses manières: soit par augmentation de la température jusqu'aux environs de 300°C, soit par diminution de la pression partielle de l'adsorbat, à l'aide d'un gaz d'entraînement, soit par déplacement, en utilisant un composé plus adsorbable que le composé à désorber. Cette dernière méthode est la plus utilisée en industrie.

- La purge s'effectue à des températures variant de 200 à 300°C au moyen d'un gaz non adsorbable et complètement anhydre (azote ou air). A cette fin, un lit de tamis préalable servira à adsorber toute trace d'humidité de ce gaz.

- Le refroidissement: Avant d'être de nouveau utilisé, le lit d'adsorption doit subir un refroidissement à l'aide d'un courant de gaz non adsorbable.

Dans certains cas, ces trois opérations peuvent être combinées en une seule. En effet, en prolongeant l'opération de désorption effectuée thermiquement à l'aide d'un gaz non adsorbable, on procède simultanément à la purge du tamis ainsi qu'à son refroidissement par passage de ce même gaz [46].

V. APPLICATIONS DES TAMIS MOLECULAIRES

Hormis les nombreuses et potentielles applications des tamis moléculaires en catalyse que nous ne décrirons pas, les zéolithes, de par leur affinité vis-à-vis des molécules polaires ou polarisables et leurs propriétés sélectives de "tamisage moléculaire", permettent des purifications et des séparations qu'il aurait été impossible de concevoir, il y a encore une quarantaine d'années [3]. Par ailleurs, leur grande affinité pour l'eau les place parmi les agents les meilleurs de déshydratation et de séchage.

Aussi, n'est-il pas étonnant de retrouver parmi les principales utilisations des tamis moléculaires, les opérations de séchage et de purification tant des gaz que des liquides, de même que l'opération de séparation, notamment des normales-paraffines de fractions pétrolières.

V.1. Séchage des gaz et des liquides [47-49]

Qu'il s'agisse de gaz naturel ou de gaz de cracking ou encore de produits liquides, les tamis moléculaires constituent le procédé de choix de déshydratation. En effet, en amont des installations cryogéniques d'extraction de l'hélium contenu dans le gaz naturel, les tamis moléculaires sont mis en oeuvre pour l'élimination complète de l'eau. C'est le cas des installations de Gaz Naturel liquéfié d'Arzew et celles de récupération d'hélium se trouvant aux U.S.A.

De la même manière, dans le domaine des gaz de craquage et de raffinerie, les tamis moléculaires constituent la méthode préférée de déshydratation et de dessiccation. En effet, il existe plus d'une cinquantaine d'installations de déshydratation par tamis, dans l'industrie des oléfines. Le tamis 3A est avantageusement utilisé pour le séchage des hydrocarbures tels que éthylène et propylène.

Les tamis moléculaires ont également trouvé d'importantes applications dans la déshydratation de produits liquides, qu'il s'agisse de matières premières utilisées dans les unités d'alkylation ou d'isomérisation, de condensats de gaz naturel, d'huiles utilisées comme agents d'absorption, de kérosène, de solvants, d'alcools que de composés aromatiques.

V.2. Purification des gaz et des liquides [50,51]

La régularité de la taille des pores des tamis moléculaires et leur affinité pour les molécules polaires sont autant de facteurs sélectifs d'adsorption d'impuretés, faisant de ces tamis de parfaits agents de purification et de dépollution. A titre d'exemples, nous pouvons citer:

* En phase gazeuse:

- l'extraction du dioxyde de carbone (CO_2) de l'air, de l'azote, des gaz de combustion, de l'éthylène destiné à la polymérisation.
- la désulfuration du gaz naturel, par élimination du sulfure d'hydrogène (H_2S) et des composés soufrés.

* En phase liquide:

- la désulfuration du propane liquide, des coupes pétrolières (essences, gas-oil, kérosènes,...) par tamis 13X.
- l'élimination d'impuretés n-paraffiniques contenues dans les hydrocarbures aromatiques par tamis moléculaires 5A.

V.3. Séparation [52,53]

Si la purification ne s'applique qu'aux produits à l'état de traces ou en faibles proportions, la séparation, quant à elle, porte sur les mélanges où les constituants considérés sont en proportions appréciables. Aussi, une application importante dans ce domaine est sans nul doute, la séparation des n-paraffines par tamis 5A des hydrocarbures à chaînes ramifiées non adsorbables. Les séparations ont lieu soit en phase gazeuse, soit en phase liquide, selon les procédés dont les plus connus sont le procédé Isosiv de Linde et le procédé Molex de Universal Oil Product Co.

L'adsorption des n-paraffines peut avoir lieu en phase liquide soit par percolation, soit par contact et filtration, et en phase gazeuse par chromatographie en phase gazeuse. L'adsorption par contact est réalisée à reflux en présence d'un solvant (iso-octane ou benzène). Cette technique de séparation présente un grand intérêt notamment dans la fabrication de détergents, du fait de la biodégradabilité des alcanes normaux. Les iso-paraffines issues de cette séparation sont récupérées de leur côté, afin d'améliorer l'indice d'octane des essences.

Outre ces applications qualifiées de classiques, les propriétés des zéolithes laissent entrevoir d'autres utilisations potentielles, entre autres dans les domaines suivants [54]:

- de l'énergie solaire,
- de la dépollution par traitement des effluents organiques minéraux et même radioactifs,
- des matériaux comme agents adsorbants ou réfractaires de construction,
- de la conduction ionique,
- des biotechnologies comme engrais chimiques ou supports de cultures enzymatiques, etc.

B/ ADSORPTION EN PHASE GAZEUSE
PAR LES TAMIS MOLECULAIRES

	Page
I.	Généralités..... 26
I.1.	Equilibres d'adsorption..... 27
I.2.	Théorie de l'adsorption..... 28
I.2.a.	Equation de Langmuir..... 28
I.2.b.	Equation de Freundlich..... 29
I.3.	Cinétique de l'adsorption..... 30
I.4.	Applications..... 30
II.	Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption sur tamis moléculaires 5A..... 32
II.1.	Par thermogravimétrie..... 33
II.1.a.	Appareillage et mode opératoire..... 33
II.1.b.	Résultats..... 35
II.2.	Par chromatographie en phase gazeuse C.P.G.. 39
II.2.a.	Méthode de détermination d'une isotherme par C.P.G..... 39
II.2.b.	Tracé expérimental des isothermes d'adsorption par C.P.G..... 46
II.2.b.α.	Appareillage et conditions opératoires..... 46
II.2.b.β.	Résultats et interprétations..... 47

B/ ADSORPTION EN PHASE GAZEUSE

PAR LES TAMIS MOLECULAIRES

Avant d'aborder l'étude expérimentale de l'adsorption en phase gazeuse par les tamis moléculaires 5A, et plus précisément le tracé d'isothermes d'adsorption par thermogravimétrie et chromatographie en phase gazeuse, nous présentons quelques généralités et applications relatives à cette dernière.

I. GENERALITES

L'adsorption est un phénomène par lequel les molécules d'un fluide se concentrent spontanément sur une surface solide ou liquide, sans qu'aucune modification chimique n'intervienne. Cette adsorption se produit par suite de l'existence à la surface d'un solide ou adsorbant, de forces non équilibrées qui attirent et maintiennent les molécules présentes dans le fluide ou adsorbat [49].

Suivant la nature des phases en contact, on peut trouver différents types d'interface entre autres gaz-solide et liquide-solide. Selon la quantité d'énergie dégagée et la nature des forces mises en jeu, deux types d'adsorption sont à distinguer:

- Adsorption physique ou physisorption ou encore adsorption de Van der Waals. La chaleur développée est du même ordre de grandeur que celle observée dans la liquéfaction des gaz (<10 kcal/mole). De plus, cette adsorption se caractérise par une réversibilité très rapide.

- Adsorption chimique ou chimisorption. Dans ce cas, la chaleur est de l'ordre de grandeur de celle des réactions chimiques (>10 kcal/mole).

Examinons l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides en suivant leurs équilibres d'adsorption et leurs cinétiques.

I.1. Equilibres d'adsorption:

Pour caractériser l'adsorption d'un gaz par un adsorbant, on mesure à l'aide de techniques volumétriques ou pondérales, la quantité q de gaz adsorbée en fonction de la pression P de ce gaz à l'équilibre, à une température donnée. Les courbes ainsi obtenues s'appellent isothermes d'adsorption. Par ailleurs, deux autres types de courbes peuvent caractériser cette adsorption, il s'agit des isobares et des isostères. Les isobares représentent la variation de la quantité adsorbée de gaz en fonction de la température, à pression constante, et les isostères la variation de la pression d'équilibre en fonction de la température pour une quantité constante de gaz. Les isothermes restent cependant, les plus fréquemment utilisées.

Bien que les isothermes décrites dans la littérature présentent des formes depuis la plus monotone jusqu'à la plus fantastique, la classification introduite par Brunauer et coll. [55] est toujours restée valable. Nous représentons dans la figure 6 suivante, les différents types d'isothermes d'adsorption de gaz ou de vapeurs condensables selon la classification de Brunauer.

Le type I est associé à des systèmes pour lesquels l'adsorption ne dépasse pas une monocouche, alors que tous les autres supposent la formation d'une multicouche.

Les types IV et V sont caractéristiques d'une adsorption en multicouches sur des adsorbants très poreux; l'aplatissement de l'isotherme aux pressions les plus hautes est attribué à des phénomènes capillaires [56].

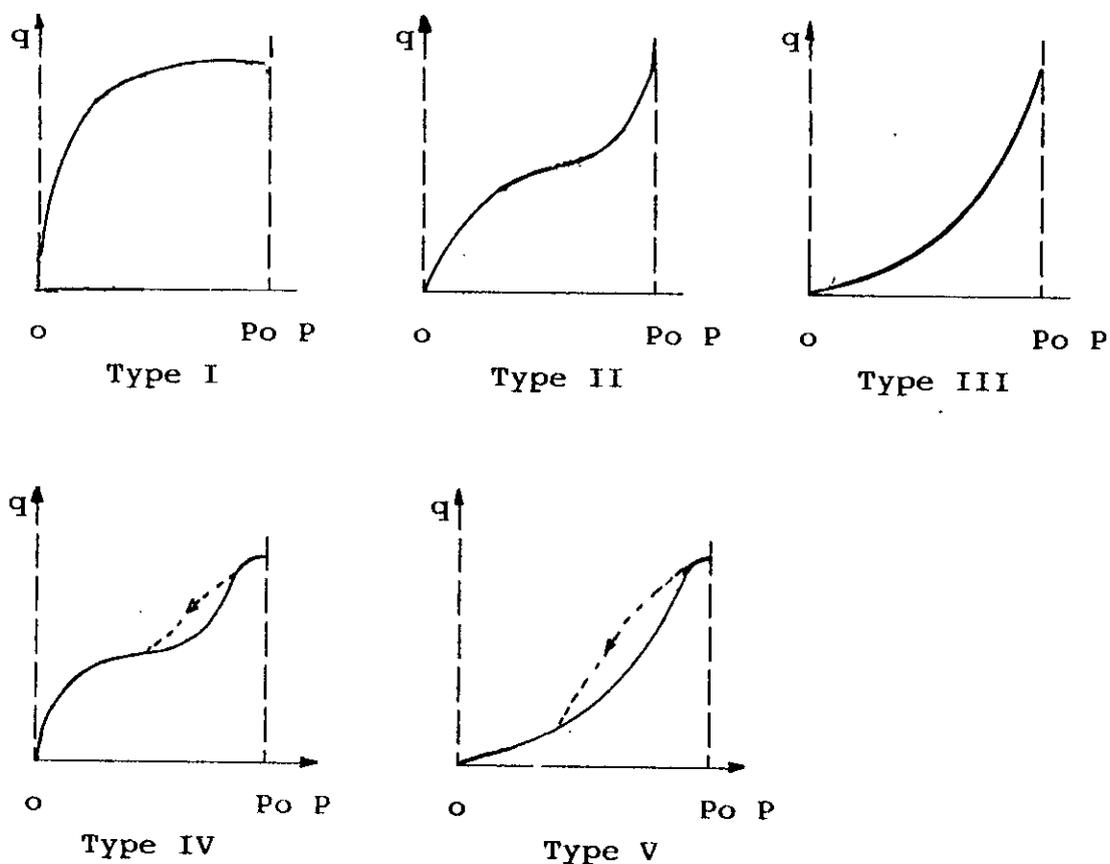


Figure 6. Isothermes d'adsorption de gaz ou de vapeurs condensables.

I. 2. Théorie de l'adsorption [57]

Diverses équations ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption des gaz, mais les plus anciennes et les plus classiques restent les équations de Langmuir et de Freundlich.

I. 2. a. Equation de Langmuir

Pour établir cette équation, plusieurs hypothèses simplificatrices sont admises, à savoir:

- surface du solide homogène,
- formation d'une couche monomoléculaire,

- pas d'interactions entre les molécules adsorbées,
- à l'équilibre, le nombre de molécules fixées sur le solide est égal au nombre de molécules désorbées,
- la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface libre, et celle de désorption est proportionnelle à la surface couverte d'adsorbat.

Si θ est la fraction de la surface recouverte à la pression d'équilibre P , l'équation s'écrit :

$$\theta = \frac{aP}{aP + 1} \quad (4)$$

où a est une constante.

θ représente également le rapport entre la quantité q adsorbée de gaz et celle q_m nécessaire pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire.

Aussi pouvons-nous écrire l'équation (4) sous la forme

$$\frac{q}{q_m} = \frac{aP}{aP + 1} \quad (5)$$

ou mieux encore sous sa forme transformée :

$$\frac{P}{q} = \frac{P}{q_m} + \frac{1}{aq_m} \quad (6)$$

Le graphe, donnant P/q en fonction de la pression P à l'équilibre, est une droite qui permet de déterminer q_m et a , et de vérifier le domaine d'application de cette équation.

I. 2. b. Equation de Freundlich

Celle-ci s'écrit:

$$q = K P^n \quad (7)$$

où K et n sont des constantes caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant déterminées expérimentalement; n est généralement compris entre 0 et 1 et n'excède pas 0.7.

I.3. Cinétique de l'adsorption [58].

Il est généralement admis que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide, peut être divisé en trois étapes qui sont les transferts de masse externe et interne et l'adsorption proprement dite.

- Le transfert de masse externe implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse ou liquide à la surface de la particule. Le grain d'adsorbant est entouré d'une couche laminaire immobile, plus ou moins épaisse, constituée de molécules de soluté ou de solvant, que le soluté doit franchir pour accéder au site d'adsorption. Ce film laminaire ou couche limite oppose une résistance au passage des molécules d'adsorbat.

- Le transfert de masse interne implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.

- L'adsorption proprement dite ou dernière étape, est considérée comme extrêmement rapide.

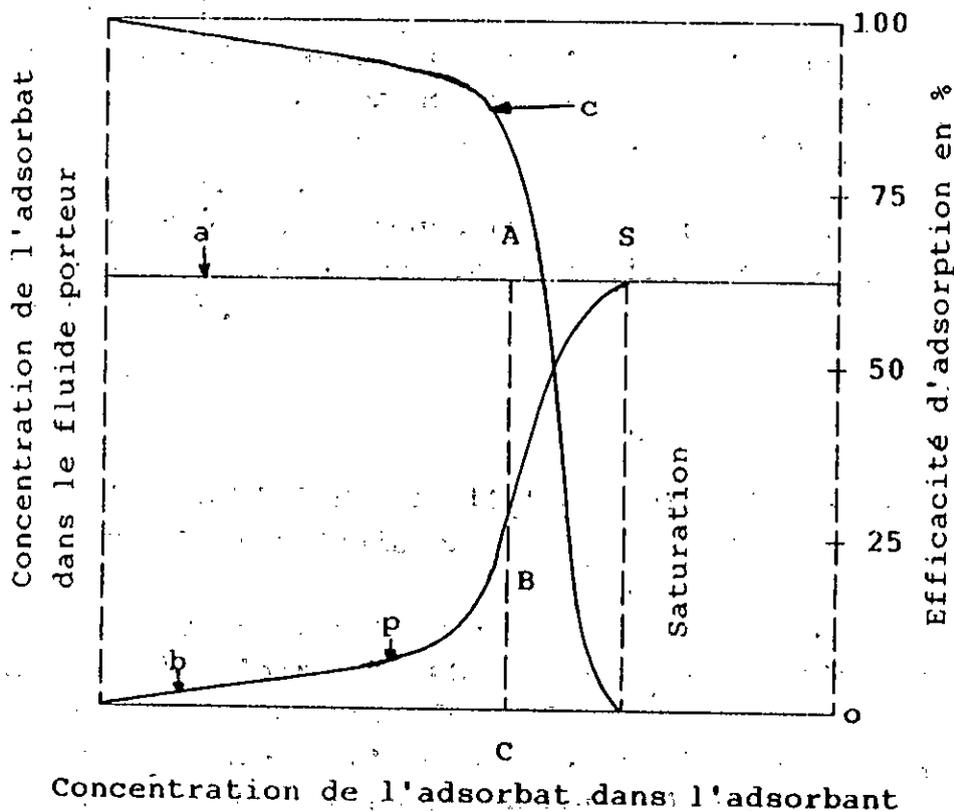
Pour les adsorbants poreux (mésopores), c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

I. 4. Applications

Selon la manière avec laquelle est conduite l'adsorption du gaz ou de la vapeur, on distingue deux méthodes d'adsorption [59]:

- L'adsorption statique qui s'effectue dans un espace clos. L'application majeure reste le conditionnement des emballages. Ainsi les tamis moléculaires de type A sont souvent utilisés comme agents dessiccants.

- L'adsorption dynamique dans laquelle on force le gaz ou la vapeur à traverser le lit d'adsorbant. Dans ce type d'adsorption, l'équilibre est rarement atteint et l'on doit considérer non seulement, la quantité d'adsorbat fixée par l'adsorbant mais aussi, l'efficacité d'adsorption. La figure 7 ci-après représente une courbe typique d'adsorption dynamique .



a: concentration entrée c: efficacité
 b: concentration sortie p: point de rupture

Figure 7. Courbe représentative de l'efficacité de l'adsorption dynamique selon Papin [59].

Cette figure 7 montre qu'au début du cycle, la concentration de l'adsorbate à la sortie (b) est pratiquement nulle. Puis, après qu'une certaine quantité ait été fixée, la concentration à la sortie s'élève pour atteindre en S une valeur égale à celle de l'entrée.

A tout instant, l'efficacité d'adsorption est donnée par le rapport AB/AC qui représente la quantité adsorbée rapportée à la quantité d'adsorbate présente avant le traitement.

Au point S, l'équilibre est atteint et l'efficacité devient nulle; c'est la saturation. Dans la pratique, on ne cherche pas à atteindre cet équilibre et on arrête le cycle d'adsorption au point P dit de rupture ou point de fuite.

Parmi les applications de l'adsorption en phase gazeuse, nous rappellerons brièvement entre autres:

- les procédés avec régénération thermique où l'on retrouve la récupération de solvants dans l'air ou des solvants de manière générale, la dessiccation des gaz ou leur fractionnement;

- les procédés avec régénération par dépressurisation, spécifiques aux méthodes industrielles de séparation et de purification.

II. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION SUR TAMIS MOLECULAIRES 5A

Les caractéristiques de surface des adsorbants tels que tamis moléculaires, sont définies à partir de leurs isothermes d'adsorption. En effet, grâce à de telles courbes, nous pouvons atteindre la surface spécifique, le volume poreux et bien d'autres propriétés du solide.

Deux méthodes, l'une statique et l'autre dynamique, permettent la détermination des isothermes d'adsorption.

Les méthodes statiques [56], volumétriques (B.E.T.) et gravimétriques (Mc Bain, thermobalance), sont le plus souvent utilisées et ce, bien qu'elles nécessitent de longs temps de manipulation et des appareillages à vide compliqué et onéreux.

Quant aux méthodes dynamiques [60], parmi lesquelles nous citerons la chromatographie gaz-solide ou d'adsorption, elles tendent à occuper une place de choix et à être de plus en plus utilisées [61-65].

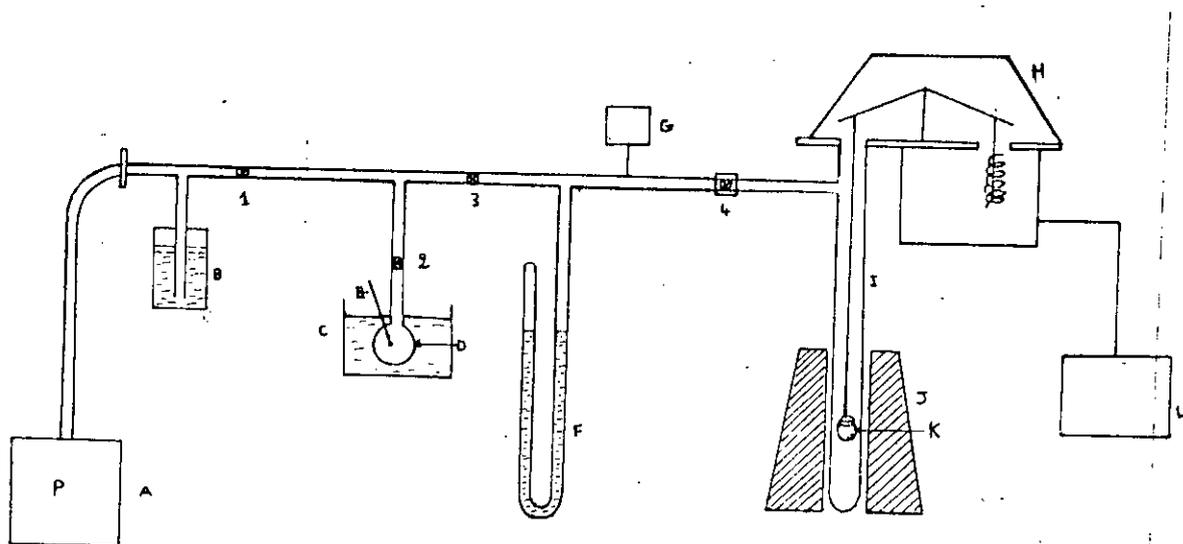
Aussi, dans l'étude qui suit, notre choix s'est porté sur l'utilisation de la thermogravimétrie, comme méthode statique, et de la chromatographie d'adsorption en phase gazeuse, comme méthode dynamique de détermination des isothermes d'adsorption.

II. 1. Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption par thermogravimétrie

La méthode statique qui consiste à déterminer les isothermes d'adsorption en utilisant la thermogravimétrie, est basée sur la mesure de la variation de poids d'un échantillon solide finement divisé et activé, mis au contact d'un gaz ou des vapeurs d'un soluté préalablement dégazé.

II.1. a. Appareillage et mode opératoire

Les manipulations d'adsorption ont été effectuées à l'aide du montage que nous avons réalisé et qui est schématisé sur la figure 8 suivante.



- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| A. Pompes à vide | G. Jauge à vide |
| B. Piège à azote liquide | H. Balance |
| C. Bain thermostaté | I. Tube laboratoire |
| D. Ballon contenant le soluté | J. Four |
| E. Thermomètre | K. nacelle porte-échantillon |
| F. Manomètre à mercure | L. Enregistreur |
| ⊙ Robinets à vide | ⊗ Vanne métallique |

Figure 8. Schéma de la rampe d'adsorption et de ses accessoires

A la thermobalance, H, SETARAM type B70, muni de son four, J, régulant jusqu'à 1000°C et de ses accessoires, notamment d'enregistrement, L, est reliée une "rampe à vide" en pyrex. A l'extrémité de cette rampe, est raccordé un ensemble de deux pompes à vide primaire et secondaire (à diffusion d'huile) BAUDOIN, permettant de faire un vide dynamique poussé de l'ordre de 10^{-3} mm Hg, dans toute l'enceinte (rampe, tube laboratoire, tête de la balance).

Une masse m , d'environ 100 mg, de tamis moléculaire 5A en poudre (siliporite NK 20 de la firme CECA), placée dans la nacelle porte échantillon, K, est portée à une température de 350°C, pendant douze heures sous un vide dynamique d'environ 10^{-3} mm Hg. Cette opération permet ainsi d'obtenir une masse m_r de tamis déshydraté et activé. Le ballon, D, contenant le composé liquide à adsorber, est plongé dans un bain thermostaté, C, maintenu à une température constante T_s . A l'équilibre, régnera dans le ballon, une pression P de vapeur du liquide correspondant à la température T_s .

Quand aucune variation de poids n'est enregistrée, simultanément, nous descendons le four, J, et nous isolons les pompes, A, du reste, à l'aide du robinet 1.

Lorsque le tube laboratoire, I, s'est refroidi, nous ramenons l'adsorbant à la température T_a d'adsorption fixe, choisie en fonction de la nature de l'adsorbat. Dès lors que la stabilité thermique est atteinte, nous établissons le contact adsorbat-adsorbant en ouvrant le robinet 2.

Une fois l'équilibre thermodynamique réalisé, signifiant que la masse apparente mesurée est constante, nous notons la masse adsorbée et nous fixons une autre température T_s du bain. Ainsi, en attribuant différentes valeurs à T_s , nous pouvons suivre les pressions d'équilibre P correspondantes et les quantités adsorbées q qui en résultent. Ceci nous permettra donc de tracer l'isotherme d'adsorption en portant $q = f(P/P_0)$. P_0 est la pression de vapeur saturante du liquide à adsorber à la température T_a d'adsorption.

Nous avons travaillé avec quatre composés: dioxyde de carbone CO_2 , benzène C_6H_6 , n-décane $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ et eau déminéralisée. le choix de ces produits nous a été dicté par les raisons suivantes:

- le dioxyde de carbone de par ses dimensions qui sont inférieures à celles du tamis 5A,

- le benzène de par ses dimensions qui sont du même ordre de grandeur que celles du tamis 5A,

- le n-décane en raison de la grande affinité des tamis moléculaires 5A pour les n- paraffines,

- et l'eau car c'est le produit le plus fortement adsorbé par les tamis moléculaires.

Les principales caractéristiques physiques des produits étudiés son résumées dans le tableau III ci après:

Tableau III. Caractéristiques des produits étudiés

	Marque	Pureté %	M (g)	Teb ($^{\circ}\text{C}$)	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$
Benzène	Fluka	99.5	78.12	80.1	0.88
n-décane	Riedel	98	142.29	174.1	0.73
CO_2 commercial	Air liquide (Alger)	>98	44.01	-	-

II. 1. b. Résultats

L'ensemble des résultats sont consignés dans les tableaux IV à VII et sur la figure 9 où sont regroupées les différentes isothermes d'adsorption obtenues.

Tableau IV. Adsorption du dioxyde de carbone sur tamis moléculaire 5A en poudre (Siliporite NK 20) réalisée dans les conditions suivantes:

$T_a = 0.3^\circ\text{C}$; $P_o = 862.75$ mm Hg ; $m_T = 104.4$ mg

P (mmHg)	x (mg)	q = x/m _T		P/P _o
		%	mg/g	
8.30	11.73	11.23	112.3	0.01
25.80	14.37	13.75	137.5	0.03
42.70	15.31	14.66	146.6	0.05
73.20	16.22	15.55	155.5	0.09
178.00	17.57	16.84	168.4	0.21
286.40	18.52	17.70	177.0	0.33
440.00	19.47	18.65	186.5	0.51

Tableau V. Adsorption du benzène sur tamis moléculaire 5A en poudre (Siliporite NK 20) réalisée dans les conditions suivantes:

$T_a = 20.0^\circ\text{C}$; $P_o = 752$ mm Hg ; $m_T = 78.9$ mg

T _s (°C)	P (mmHg)	x (mg)	q = x/m _T		P/P _o
			en %	mg/g	
18.0	53.20	0.35	0.45	4.5	0.71

Notons qu'avec ce soluté, nous n'avons obtenu qu'un seul point, car aux faibles températures comprises entre 0 et 10 °C, aucune variation sensible de poids n'a pu être enregistrée.

Tableau VI. Adsorption du n-décane sur tamis moléculaire 5A en poudre (Siliporite NK 20) réalisée dans les conditions suivantes:

$T_a = 30.0^\circ\text{C}$; $P_o = 1.92 \text{ mmHg}$; $m_T = 80.3 \text{ mg}$

Ts ($^\circ\text{C}$)	P (mmHg)	x (mg)	q=x/m _T		P/P _o
			en %	mg/g	
0.5	0.77	5.29	6.59	65.9	0.40
10.0	1.14	5.98	7.46	74.6	0.59
20.0	1.52	6.43	8.01	80.1	0.79

Tableau VII. Adsorption d'eau déminéralisée sur tamis moléculaire 5A en poudre (Siliporite NK 20) réalisée dans les conditions suivantes:

$T_a = 22.3^\circ\text{C}$; $P_o = 20 \text{ mmHg}$; $m_T = 105.3 \text{ mg}$

Ts ($^\circ\text{C}$)	P (mmHg)	x (mg)	q=x/m _T		P/P _o
			en %	(mg/g)	
-4.4	2.90	19.66	18.68	186.8	0.145
0.9	4.90	20.56	19.52	195.2	0.245
5.4	6.70	21.33	20.25	202.5	0.335
10.2	9.30	22.27	21.12	211.2	0.465
14.4	12.30	23.51	22.33	223.3	0.615
18.8	17.30	24.10	22.90	229.0	0.865

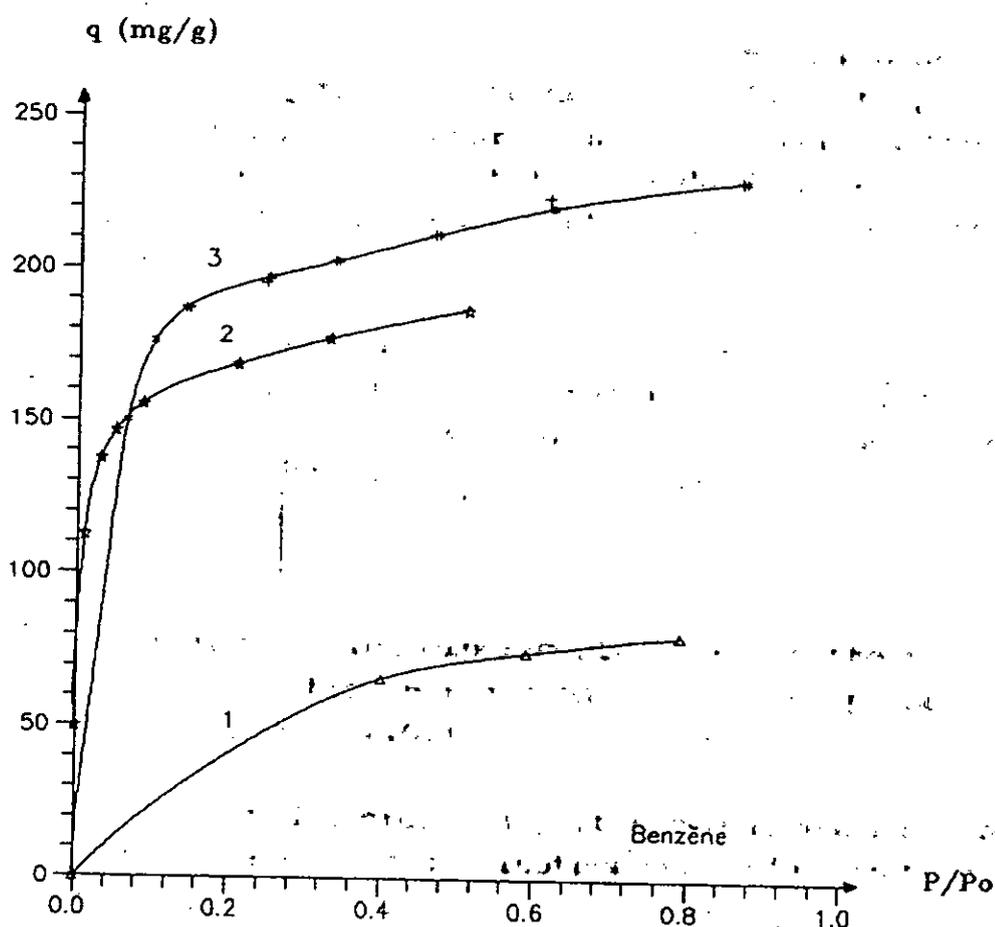


Figure 9. Isothermes expérimentales d'adsorption obtenues par thermogravimétrie, sur tamis 5A en poudre (NK 20 CECA) de:
 1. n-décane à $T_a = 30^\circ\text{C}$
 2. CO_2 à $T_a = 0.3^\circ\text{C}$
 3. H_2O à $T_a = 22.3^\circ\text{C}$

L'examen de ces résultats et de la figure 9, montre que les isothermes ainsi obtenues sont toutes du type I eu égard à la distribution très étroite des pores du tamis 5A [22]. Ces dernières sont d'ailleurs conformes à celles données par la littérature [3,37]. En effet, les tamis moléculaires 5A adsorbent le dioxyde de carbone, le n-décane et l'eau et peuvent prendre jusqu'à 23% de leur poids en eau.

A la lumière de ces observations, nous pouvons dire que la thermogravimétrie donne de bons résultats pour peu que les températures d'adsorption T_a soient convenablement choisies; c'est notamment le cas du dioxyde de carbone et de l'eau dans notre étude, et à un degré moindre pour le n-décane.

Aussi, dans un souci d'amélioration du tracé des isothermes d'adsorption des n-paraffines et autres produits liquides, nous avons été amenés à utiliser une autre méthode dite dynamique, en l'occurrence la chromatographie en phase gazeuse C.P.G.

II. 2. Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.)

Avant d'aborder la partie expérimentale proprement dite du tracé des isothermes d'adsorption, nous présenterons la méthode chromatographique permettant la détermination de ces dernières.

II. 2. a. Méthode de détermination d'une isotherme d'adsorption par C.P.G. [66]

Rappelons que la chromatographie gaz-solide est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases, l'une fixe et stationnaire appelée adsorbant, l'autre mobile appelée gaz vecteur. La manière d'introduire le soluté permet de définir la méthode dite d'élution lorsque l'injection est instantanée, et la méthode dite frontale lorsque l'introduction du soluté s'effectue en continu.

Dans les deux cas, pour obtenir des pics exploitables, il faut réaliser simultanément certaines conditions dites d'idéalité, à savoir:

- une colonne uniformément garnie,
- une température de colonne constante et uniforme en tout point x de celle-ci,
- un débit D de gaz constant,
- une diffusion axiale négligeable,
- un équilibre instantané dans chaque tranche de la colonne

En réalité, ces conditions ne sont jamais totalement satisfaites, car l'équilibre thermodynamique n'est jamais établi; cependant, on peut s'en approcher.

Dans de telles conditions, la concentration C du soluté ou de l'adsorbé, dans la phase mobile, est une fonction complexe de deux variables indépendantes qui sont le temps t et la distance x dans la colonne.

$$C = f(t, x) \quad (8)$$

Aussi sa variation peut se représenter sous la forme d'une différentielle totale:

$$dC = \left(\frac{\delta C}{\delta x}\right)_t dx + \left(\frac{\delta C}{\delta t}\right)_x dt \quad (9)$$

Pour un débit D , à travers un élément dx de la colonne, la quantité d'adsorbé qui s'écoule à l'instant t , s'écrit:

$$- D \left(\frac{\delta C}{\delta x}\right)_t dx \quad (10)$$

La valeur négative provient du fait que les sens de la vitesse d'écoulement et du gradient de pression, dans la colonne, sont opposés.

Cette quantité se distribue entre la phase mobile et la phase stationnaire.

Si V est le volume de la phase mobile et V' le volume de la couche adsorbée, la quantité totale d'adsorbé par, unité de longueur de la colonne s'écrit:

$$V.C + V'.C_s$$

où C_s désigne la concentration de l'adsorbé, dans la phase stationnaire.

La variation de la quantité d'adsorbé, dans la tranche de colonne d'épaisseur dx , s'écrit:

$$\left\{ \frac{\delta}{\delta t} (V.C + V'_m.C_m) \right\}_x dx \quad (11)$$

A l'équilibre, les relations (10) et (11) deviennent égales et nous pouvons donc écrire :

$$- D \left(\frac{\delta C}{\delta x} \right)_t = v \left(\frac{\delta C}{\delta t} \right)_x + V'_m \left(\frac{\delta C_m}{\delta t} \right)_x \quad (12)$$

En combinant la variation de la concentration de l'adsorbant

dans la phase stationnaire $\left(\frac{\delta C_m}{\delta t} \right)_x$ avec celle dans la phase

mobile $\left(\frac{\delta C}{\delta t} \right)_x$ nous pouvons écrire :

$$\left(\frac{\delta C_m}{\delta t} \right)_x = \left(\frac{\delta C_m}{\delta C} \right)_x \left(\frac{\delta C}{\delta t} \right)_x \quad (13)$$

soit encore

$$\left(\frac{\delta C_m}{\delta t} \right)_x = \frac{dC_m}{dC} \left(\frac{\delta C}{\delta t} \right)_x \quad (14)$$

En substituant la relation (14) dans l'équation (12), nous obtenons

$$- D \left(\frac{\delta C}{\delta x} \right)_t = \left(v + V'_m \frac{dC_m}{dC} \right) \left(\frac{\delta C}{\delta t} \right)_x \quad (15)$$

Par ailleurs, à l'équilibre, la différentielle totale (9) s'annulant, les dérivées partielles seront reliées entre elles par la relation (16) ci-dessous :

$$\left(\frac{\delta C}{\delta t} \right)_x = - \left(\frac{\delta C}{\delta x} \right)_t \left(\frac{dx}{dt} \right) \quad (16)$$

En reportant cette valeur dans la relation (15), nous obtenons l'expression (17) suivante:

$$D = \left(V + V' \frac{dC_s}{dC} \right) \left(\frac{dx}{dt} \right) \quad (17)$$

dans laquelle $\frac{dx}{dt}$ n'est autre que la vitesse linéaire du gaz vecteur, soit encore la vitesse U_c de migration de l'adsorbant de concentration C , le long de la colonne et qui s'écrit:

$$U_c = \frac{D}{V + V' \frac{dC_s}{dC}} \quad (18)$$

U_c peut aussi s'exprimer en fonction du temps de rétention t_R de l'adsorbant et de la longueur L de la colonne, par la relation (19) suivante:

$$U_c = \frac{L}{t_R} \quad (19)$$

La combinaison des relations (18) et (19) conduit à la relation (20) ci-dessous:

$$L \left(V + V' \frac{dC_s}{dC} \right) = D t_R \quad (20)$$

Par ailleurs, en substituant C_s par la quantité de soluté adsorbée q par gramme de solide, q étant égal à $V' \cdot C_s / m$ où m est la masse de l'adsorbant, nous pouvons écrire la relation (20) comme suit:

$$V_m + m \frac{dq}{dC} = V_R \quad (21)$$

avec $V_M = L.V$ et $V_R = D.t_R$.

V_M et V_R désignent respectivement le volume mort de la colonne occupé par la phase mobile et le volume de rétention du soluté.

La relation (21) pourra également s'écrire en introduisant le volume de rétention réduit V'_R

$$\frac{dq}{dc} = \frac{V_R - V_M}{m} = \frac{V'_R}{m} \quad (22)$$

L'intégration de l'expression (22) nous donnera:

$$q = \frac{1}{m} \int_0^c V'_R dc \quad (23)$$

Quelque soit la technique utilisée pour déterminer l'isotherme d'adsorption, le problème sera de trouver la quantité adsorbée q correspondant à la pression d'équilibre P régnant dans la phase mobile, pour chaque point de l'isotherme. Pour cela, nous transformons l'équation (23) en utilisant les grandeurs obtenues à partir du chromatogramme, dont un exemple est représenté sur la figure 10 suivante.

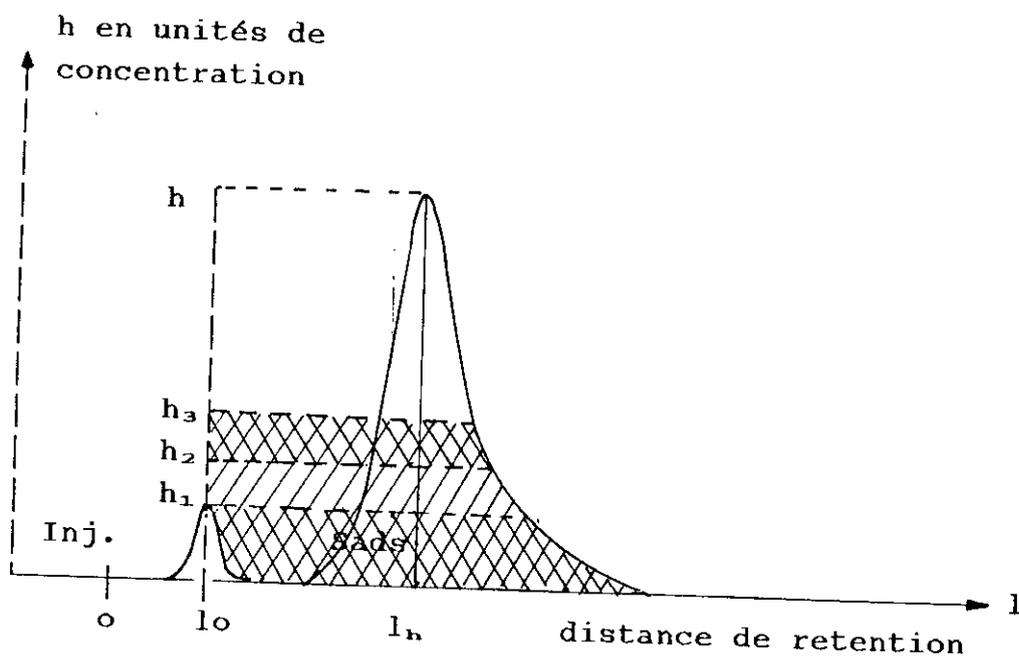


Figure 10. Intégration graphique des chromatogrammes

Le volume de rétention réduit du soluté V'_R pourra s'écrire en fonction de la distance de rétention réduite $(l_R - l_0)$ lue sur le chromatogramme:

$$V'_R = D \cdot t'_R = D (l_R - l_0) \frac{1}{\mu} \quad (24)$$

où μ est la vitesse de déroulement du papier en cm/mn. Par ailleurs, la concentration C du soluté, dans la phase mobile, est reliée à la déviation h , de la plume de l'enregistreur, exprimée en unités de concentration, par la relation suivante:

$$C = k \cdot h \quad (25)$$

où k désigne la constante ou facteur de réponse du détecteur.

Ainsi la quantité adsorbée q exprimée en mmole/g s'écrira donc:

$$q = \frac{k \cdot D}{m \cdot \mu} \int_0^h (l_R - l_0) dh \quad (26)$$

ou encore

$$q = \frac{k \cdot D}{m \cdot \mu} \text{ Sads} \quad (27)$$

Notons que Sads , désignant la surface adsorbée exprimée en cm^2 , est représentée sur la figure 10, par les différentes aires hachurées correspondantes aux différentes valeurs de h .

Tous les paramètres D , m , et μ étant connus et maintenus constants, il restera à déterminer la constante k du détecteur. Cette dernière est facilement évaluée pour un soluté donné, en injectant dans la colonne des quantités précises n_a de cet adsorbat, et en mesurant les surfaces des pics correspondants. L'on pourra donc écrire:

$$n_a = \frac{kD}{\mu} h dl = \frac{kD}{\mu} \text{Spic} \quad (28)$$

où Spic désigne la surface du pic en cm².
k s'exprimera donc par la relation:

$$k = \frac{n_a \mu}{D \text{Spic}} \quad (29)$$

En substituant cette valeur dans l'équation (27), nous obtenons l'équation fondamentale:

$$q = \frac{1}{m} \frac{n_a}{\text{Spic}} \text{Sads} \quad (30)$$

La combinaison des relations (25) et (29) permet d'exprimer la concentration C dans la phase mobile, en fonction des paramètres expérimentaux, et par la même, de déduire la pression d'équilibre P correspondante, en vertu de la loi de Boyle-Mariotte $P = CRT$. Ainsi

$$C = \frac{n_a \mu h}{D \text{Spic}} \quad (31)$$

et

$$P = \frac{n_a \mu R T}{D \text{Spic}} h \quad (32)$$

L'isotherme d'adsorption sera donc déduite en portant q en fonction de P/P_0 ; P_0 étant la tension de vapeur saturante à la température T de la colonne.

II.2.b. Tracé expérimental des isothermes d'adsorption par C.P.G.

II.2.b.a. Appareillage et conditions opératoires.

Pour déterminer les isothermes d'adsorption par chromatographie en phase gazeuse, nous avons travaillé sur un chromatographe Perkin Elmer type F17, muni de son détecteur à conductibilité thermique et d'un enregistreur-intégrateur Pye-Unicam type 4810. La colonne en acier inoxydable est remplie de tamis moléculaire 5A. Son conditionnement initial a été effectué à 300°C, sous un courant d'hélium à faible débit, durant vingt quatre heures, afin d'éliminer toutes traces d'impuretés.

Les solutés étudiés ainsi que leurs principales caractéristiques sont rassemblés dans le tableau VIII.

Tableau VIII. Caractéristiques des solutés étudiés

produit	benzène	toluène	m-xylène	p-xylène	o-xylène	n-C ₁₄
Marque	Fluka	Merck	Merck	Merck	Merck	Riedel
pureté%	99.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98
M (g)	78.12	92.14	106.17	106.17	106.17	198.4
ρ (g/cm ³)	0.88	0.86	0.87	0.86	0.88	0.76

Les conditions opératoires générales chromatographiques sont décrites comme suit:

- Chromatographe: Perkin Elmer type F17
- Enregistreur-intégrateur: Pye-Unicam type 4810
Vitesse de déroulement de papier $\mu = 0.5$ cm/mn

- Colonne: Acier inoxydable
Longueur = 80 cm
Diamètre intérieur = 8 mm
Diamètre extérieur = 10 mm
- Remplissage: Tamis moléculaire 5A (Shimadzu) de granulométrie 60-80 mesh (0.25-0.18 mm)
Masse de tamis déshydraté et activé
 $m_T = 22.97$ g
- Détecteur: Double catharomètre
- Gaz vecteur: Helium N 60 (Air liquide)
Débits D : 6.5 ml/mn pour les cinq premiers solutés et 10ml/mn pour n-C₁₄
- Températures: Détecteur: 300°C
Injecteur: 150°C pour les cinq premiers solutés et 260°C pour n-C₁₄
Colonne Tc = 80°C et 170°C pour n-C₁₄
- Quantités: De 15 à 20 μ l de soluté et le complément à injectées 100 μ l d'air avec une seringue Hamilton de 100 μ l.

II.2. b.β. Résultats et interprétation

Pour chaque soluté ayant traversé la colonne, le tracé de son isotherme d'adsorption $q = f(P/P_0)$ nécessite le calcul des grandeurs q (quantité adsorbée en mg/g d'adsorbant) et P (pression d'équilibre en mm Hg); P_0 étant la pression de vapeur saturante à la température d'adsorption ou de colonne Tc.

Ces grandeurs sont obtenues à partir des chromatogrammes, dont un exemple est représenté sur la figure 11, en utilisant respectivement les relations (30) et (32) suivantes:

$$q = \frac{m_a}{m_T M Spic} Sads \quad \text{et} \quad P = \frac{m_a \mu R Tc}{M D Spic} h$$

où m_a désigne la masse du soluté injecté en g, m_T la masse de tamis déshydraté en g, S_{pic} la surface du pic du soluté en cm^2 , S_{ads} la surface adsorbée en cm^2 , T_c la température d'adsorption en K, μ la vitesse de déroulement du papier en cm/mn , M la masse moléculaire du soluté en g, R la constante des gaz parfaits = $62.36 \text{ mm Hg cm}^3/\text{mole K}$, D le débit de gaz vecteur en cm^3/mn et h la hauteur du pic du soluté en cm .

Les surfaces S_{ads} et S_{pic} sont déterminées par découpage et pesée.

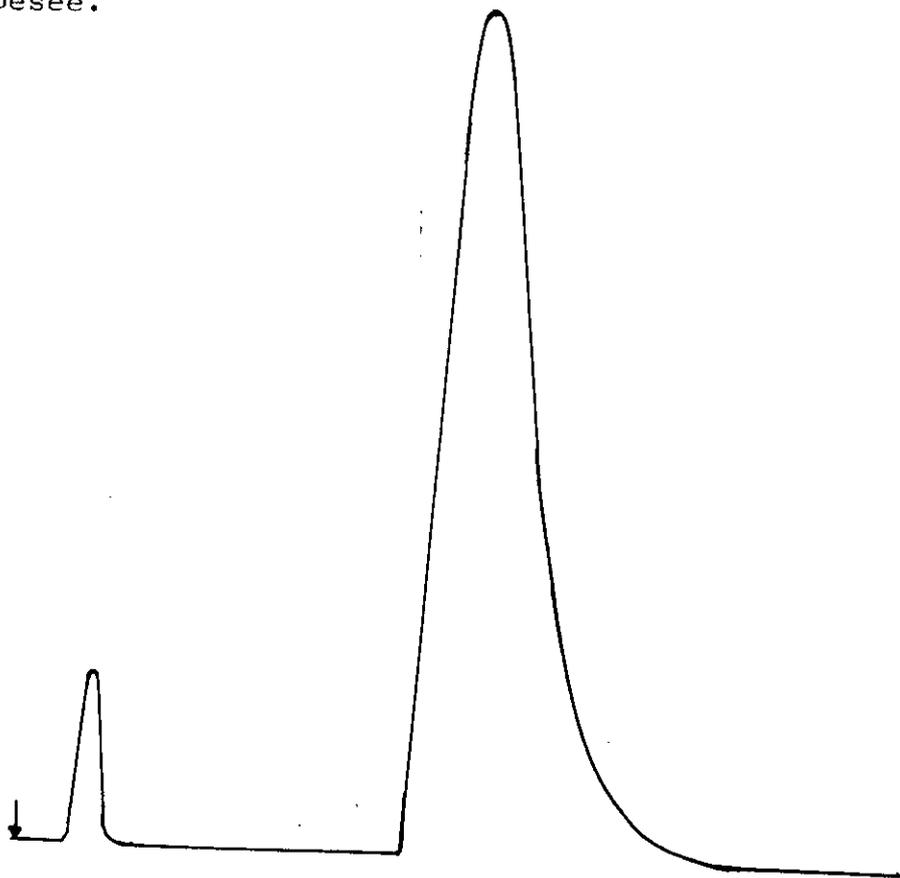


Figure 11. Chromatogramme du n-tétradécane élué sur colonne de tamis moléculaire 5A (60-80mesh) à $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$

Les différentes grandeurs déduites des chromatogrammes, spécifiques à chacun des solutés élués et nécessaires au tracé de leurs isothermes, sont reportées dans les tableaux IX à XIV.

Tableau IX. Grandeurs spécifiques au benzène à $T_c = 353 \text{ K}$
(80°C), sur colonne de tamis moléculaire 5A,
60-80 mesh

$M = 78.12$ $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$
 $S_{pic} = 29.57 \text{ cm}^2$ $P_o = 757.53 \text{ mmHg}$
 Quantité injectée = $15 \mu\text{l}$ (air = $85 \mu\text{l}$)

h cm	Sads cm^2	q mg/g	$C \cdot 10^3$ mmole/cm^3	P mmHg	P/P _o
0.5	6.09	0.09	0.23	5.06	0.007
2.5	17.84	0.29	1.15	25.31	0.034
4.5	24.32	0.38	2.07	45.56	0.060
6.5	28.83	0.45	2.99	65.81	0.087
8.5	32.30	0.51	3.91	86.06	0.114
10.5	34.86	0.55	4.83	106.31	0.140
12.5	36.62	0.57	5.75	126.56	0.170

Tableau X. Grandeurs spécifiques au toluène à $T_c = 353 \text{ K}$
 (80°C), sur colonne de tamis moléculaire 5A,
 60-80 mesh

$M = 92.14$ $\rho = 0.86 \text{ g/cm}^3$
 $\text{Spic} = 53.03 \text{ cm}^2$ $P_o = 291.22 \text{ mmHg}$
 Quantité injectée = $20 \mu\text{l}$ (air = $80 \mu\text{l}$)

h cm	Sads cm^2	q mg/g	$C \cdot 10^3$ mmole/cm^3	P mmHg	P/ P_o
0.6	15.50	0.25	0.18	3.96	0.014
1.5	27.35	0.44	0.45	9.91	0.034
3.0	39.55	0.64	0.90	19.81	0.070
5.0	51.34	0.83	1.50	33.02	0.110
7.0	60.73	0.97	2.09	46.01	0.160
9.0	68.44	1.09	2.69	59.22	0.200
11.0	75.35	1.21	3.29	72.42	0.250
13.0	81.68	1.31	3.89	85.63	0.290
15.0	87.40	1.40	4.49	98.84	0.34
15.4	88.60	1.43	4.61	101.48	0.35

Tableau XI. Grandeurs spécifiques au m-xylène à $T_c = 353 \text{ K}$
(80°C), sur colonne de tamis moléculaire 5A,
60-80 mesh

$M = 106.17$. $\rho = 0.87 \text{ g/cm}^3$
 $\text{Spic} = 37.45 \text{ cm}^2$ $P_o = 112.78 \text{ mmHg}$
 quantité injectée = $20 \mu\text{l}$ (air = $80 \mu\text{l}$)

h cm	Sads cm^2	q mg/g	$C \cdot 10^3$ mmole/cm^3	P mmHg	P/ P_o
0.4	9.92	0.21	0.15	3.30	0.03
1.5	23.71	0.48	0.51	11.23	0.10
3.0	35.97	0.73	1.01	22.23	0.20
5.0	48.73	0.99	1.69	37.20	0.33
7.0	60.15	1.22	2.36	51.95	0.46
9.0	70.77	1.43	3.03	66.70	0.59
11.0	80.76	1.46	3.71	81.67	0.72
13.0	89.95	1.82	4.38	96.42	0.86
14.4	96.10	1.95	4.85	106.76	0.95

Tableau XII. Grandeurs spécifiques au p-xylène à $T_c = 353 \text{ K}$
(80°C), sur colonne de tamis moléculaire 5A,
60-80 mesh

$M = 106.17$ $\rho = 0.86 \text{ g/cm}^3$
 $S_{pic} = 55.05 \text{ cm}^2$ $P_o = 117.16 \text{ mmHg}$
 quantité injectée = $20 \mu\text{l}$ (air = $80 \mu\text{l}$)

h cm	Sads cm^2	q mg/g	$C \cdot 10^3$ mmole/cm^3	P mmHg	P/Po
0.7	22.11	0.30	0.16	3.52	0.03
1.5	36.63	0.49	0.34	7.48	0.06
3.0	53.03	0.73	0.68		0.13
5.0	69.66	0.95	1.13	24.87	0.21
7.0	83.08	1.13	1.58	34.78	0.30
9.0	95.40	1.30	2.04	44.91	0.38
11.0	106.92	1.45	2.49	54.81	0.47
13.0	117.63	1.60	2.94	64.72	0.55
14.8	126.68	1.73	3.35	73.74	0.63

Tableau XIII. Grandeurs spécifiques au o-xylène à $T_c = 353$ K
(80°C), sur colonne de amis moléculaire 5A,
60-80 mesh

$M = 106.17$ $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$
 $Spic = 36.42 \text{ cm}^2$ $Po = 94.98 \text{ mmHg}$
quantité injectée = 20 μl (air = 80 μl)

h cm	Sads cm ²	q mg/g	$C \cdot 10^3$ mmole/cm ³	P mmHg	P/Po
0.4	10.21	0.21	0.14	3.08	0.03
1.5	24.56	0.51	0.52	11.45	0.12
3.0	38.00	0.79	1.04	22.89	0.24
5.0	52.47	1.09	1.73	38.08	0.40
7.0	65.02	1.35	2.42	53.27	0.56
9.0	76.71	1.60	3.11	68.46	0.72
11.0	88.13	1.83	3.81	83.87	0.88
12.3	94.97	1.97	4.26	93.78	0.99

Tableau XIV. Grandeurs spécifiques au n-tétradécane à
 $T_c = 443 \text{ K}$ (170°C), sur colonne de tamis
moléculaire 5A, 60-80 mesh

$M = 198.4$ $\rho = 0.76 \text{ g/cm}^3$
 $S_{pic} = 41.89 \text{ cm}^2$ $P_o = 71.88 \text{ mmHg}$
quantité injectée = $18 \text{ } \mu\text{l}$ (air = $82 \text{ } \mu\text{l}$)

h cm	S _{ads} cm ²	q mg/g	C.10 ³ mmole/cm ³	P mmHg	P/P _o
1.8	19.74	0.29	0.15	4.14	0.06
3.8	38.35	0.55	0.31	8.56	0.12
5.0	49.44	0.70	0.41	11.33	0.16
7.0	67.05	0.95	0.58	16.02	0.22
9.0	84.63	1.21	0.74	20.44	0.28
11.0	101.60	1.44	0.91	25.14	0.35
13.0	118.24	1.69	1.07	29.56	0.41
15.0	134.89	1.92	1.23	33.98	0.47
17.0	150.35	2.14	1.40	38.68	0.54
18.3	160.48	2.29	1.51	41.71	0.58

La connaissance de ces grandeurs spécifiques nous a permis de tracer les isothermes d'adsorption de nos six solutés que nous reportons sur la figure 12a et 12b.

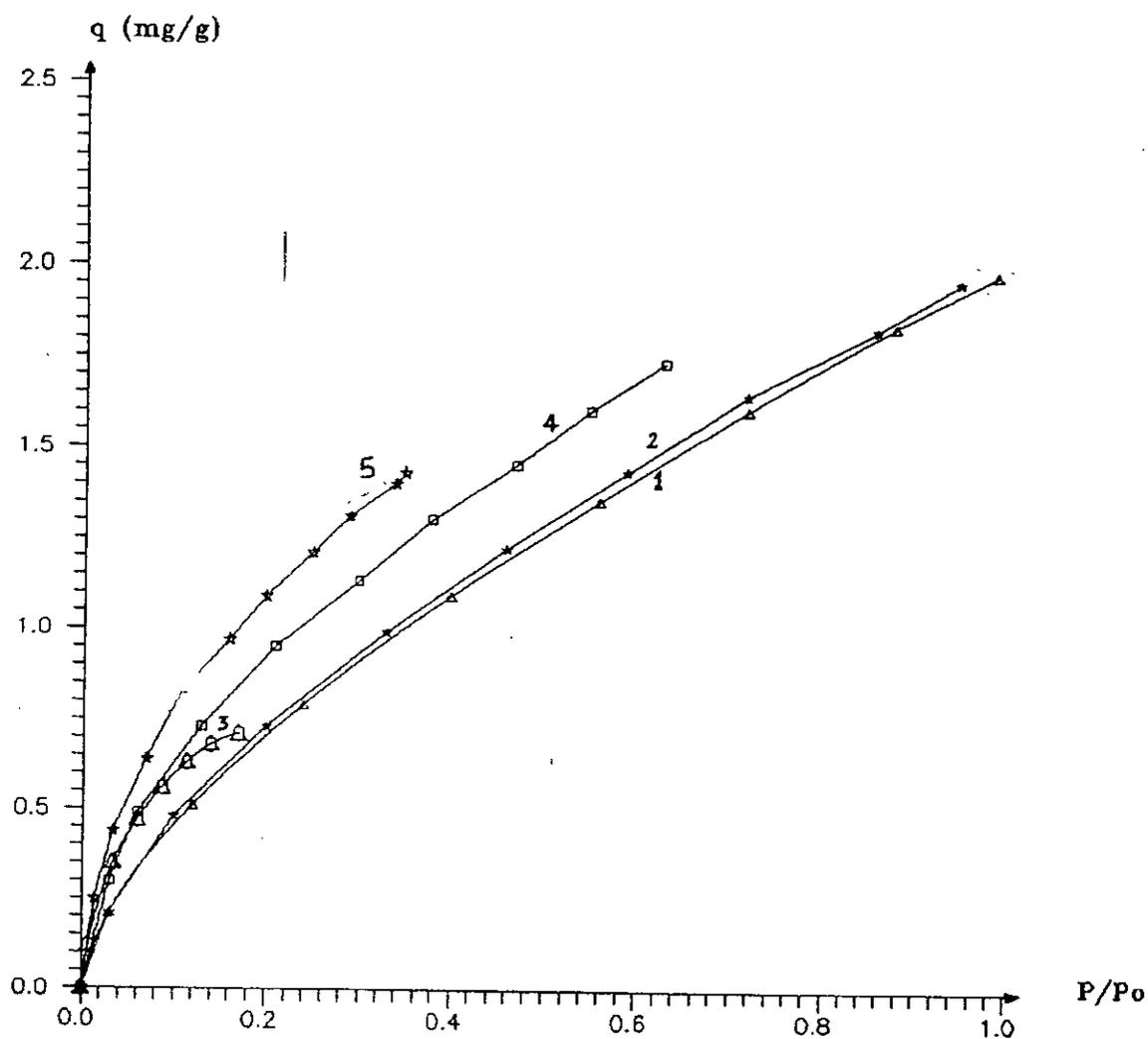


Figure 12a. Isothermes expérimentales d'adsorption obtenues par C.P.G., à $T_c = 80^\circ\text{C}$, sur tamis moléculaire 5A (60-80 mesh) de divers solutés:
 1. o-xylène ; 2. m-xylène ; 3. benzène ; 4. p-xylène ;
 5. toluène.

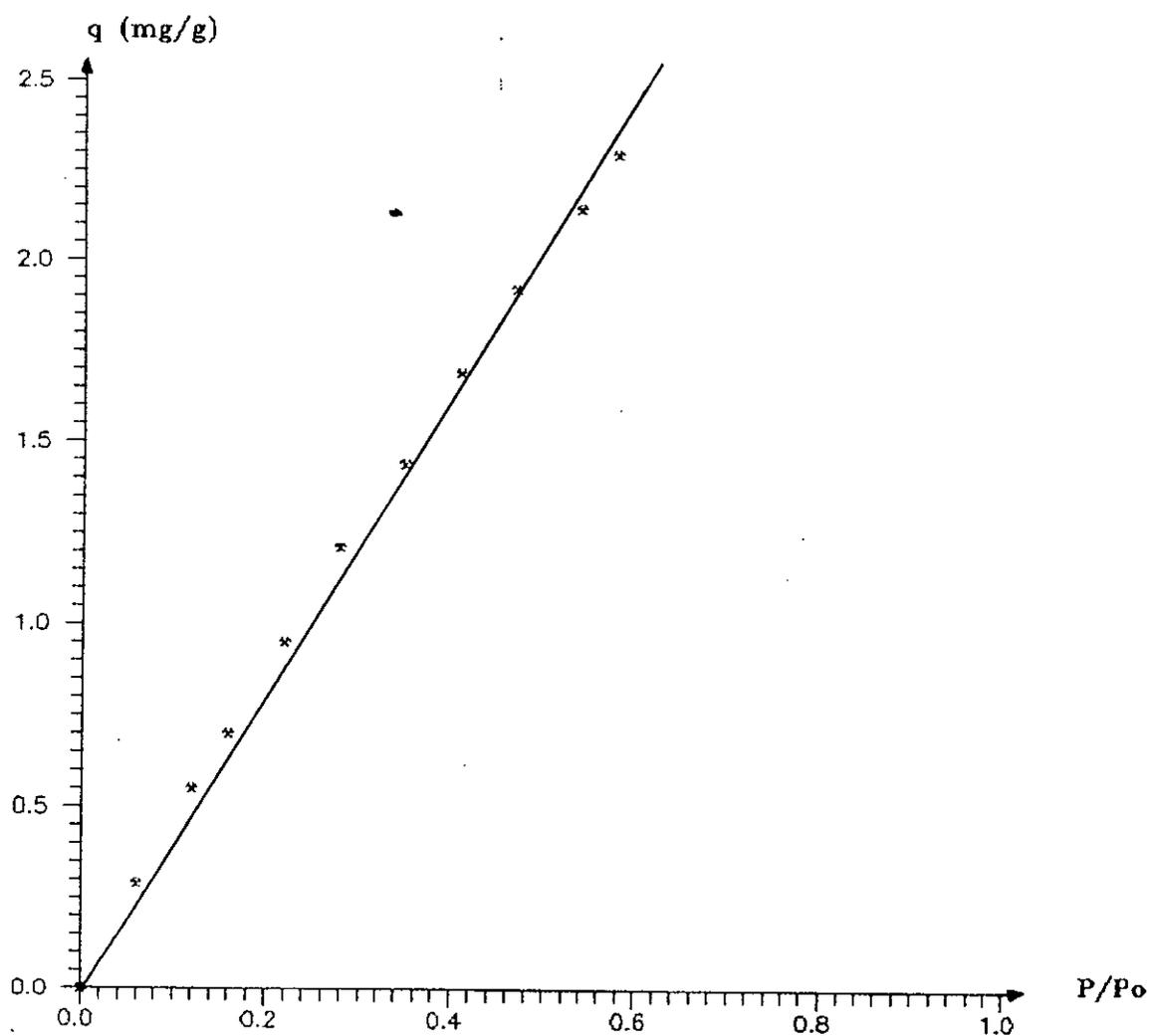


Figure 12b. Isotherme expérimentale d'adsorption du n-tétradécane obtenue par C.P.G., à $T_c = 170^\circ\text{C}$, sur tamis moléculaire 5A (60-80 mesh).

L'examen de ces figures 12a et 12b montrent qu'hormis l'isotherme du n-tétradécane qui est quasi-linéaire, obéissant donc à la loi d'Henry, toutes les autres présentent l'allure des isothermes de type I, tout particulièrement celle du benzène. Pour confirmer ce résultat, nous avons appliqué les équations de Freundlich et de Langmuir à nos six solutés: benzène, toluène, m-xylène, p-xylène^{n-C₁₄} et o-xylène, adsorbés, sur tamis moléculaire 5A.

- Equation de Freundlich

$$q = K P^n$$

avec K et n constantes caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant.

Cette équation n'est applicable que pour des domaines restreints de pressions relatives. Le tracé de $Lg(q)$ en fonction de $Lg(P)$ est une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine LgK .

L'application de cette équation aux solutés étudiés nous a permis d'obtenir les résultats suivants reportés sur la figure 13 et le tableau XV.

Tableau XV. Valeurs des constantes K et n de l'équation de Freundlich appliquée à nos solutés adsorbés sur tamis moléculaire 5A, 60-80 mesh

	benz	toluène	m-xylène	p-xylène	o-xylène	n-C ₁₄
P/Po	>0.06	0.20-0.35	0.33-0.59	0.30-0.55	0.24-0.56	0-1
K	0.077	0.134	0.103	0.223	0.101	0.080
n	0.474	0.510	0.625	0.463	0.658	0.918

Nous constatons que dans les domaines de pression étudiés, les représentations graphiques de l'équation de Freundlich transformée sont bien des droites et que les valeurs de n sont effectivement comprises entre 0 et 1.

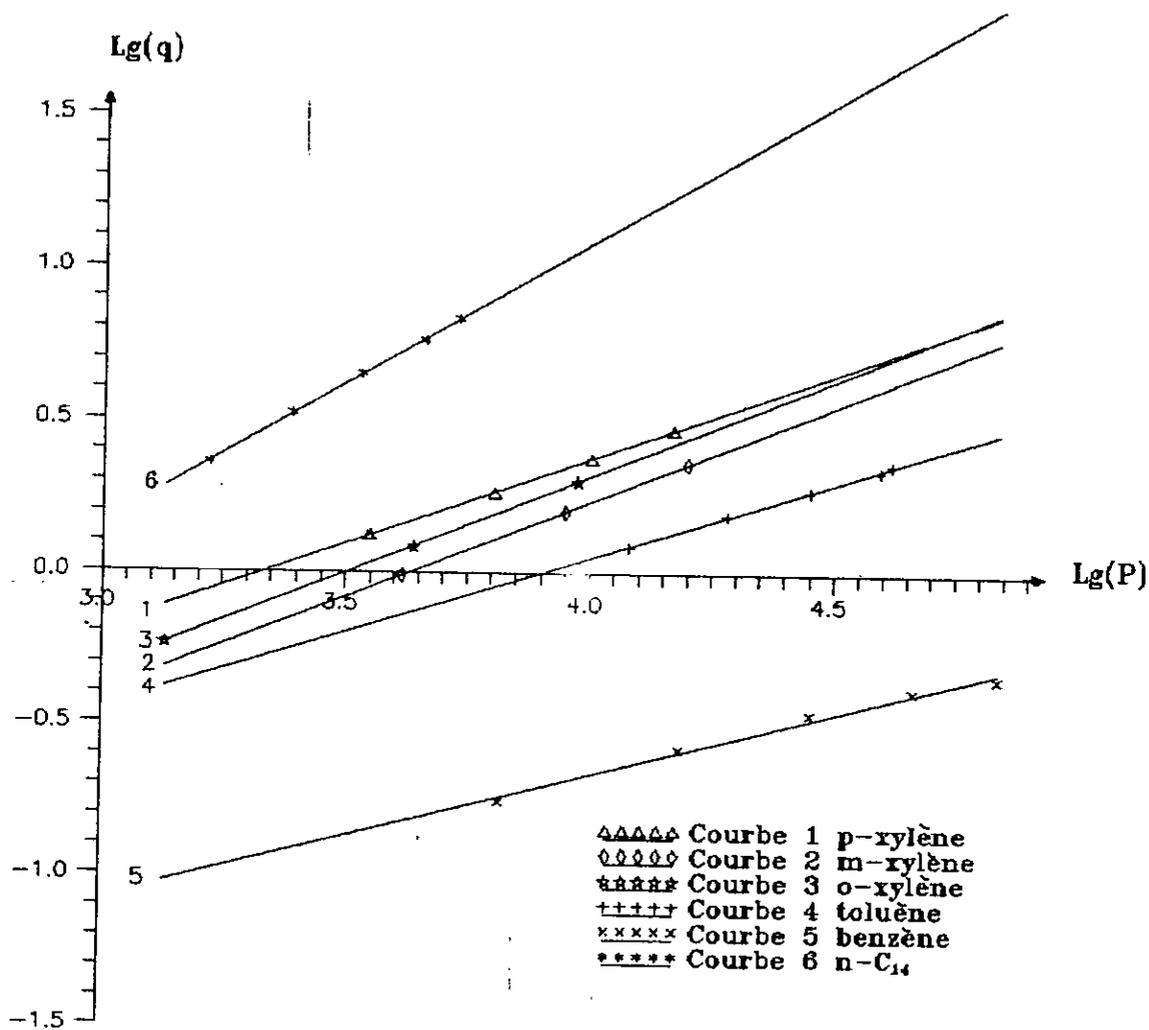


Figure 13. Equation de Freundlich transformée appliquée aux isothermes expérimentales d'adsorption obtenues par C.P.G., sur tamis moléculaire 5A (80-80 mesh), de nos divers solutés.

Nous concluons donc que le modèle de Freundlich représente bien les isothermes expérimentales d'adsorption, toutefois, dans un domaine relativement restreint de pression.

- Equation de Langmuir

Cette équation, plus générale que celle de Freundlich, s'applique à tout le domaine de pression.

Pour des raisons pratiques, nous utiliserons l'équation transformée suivante:

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

avec q_m la quantité adsorbée nécessaire pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire, et a , une constante.

En traçant $\frac{P}{q}$ en fonction de P , nous obtenons une droite

de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{a q_m}$.

Les résultats obtenus avec nos six solutés sont représentés sur les figures 14a et 14b et dans le tableau XVI où sont réunies les valeurs de a et q_m .

Tableau XVI. Valeurs de a et de q_m de l'équation de Langmuir appliquée à nos solutés adsorbés sur tamis moléculaire 5A, 60-80 mesh

	benzène	toluène	m-xylène	p-xylène	o-xylène	n-C ₁₄
a	0.024	0.020	0.012	0.014	0.014	0.003
q_m (mg/g)	0.94	2.08	3.53	3.33	3.12	18.51

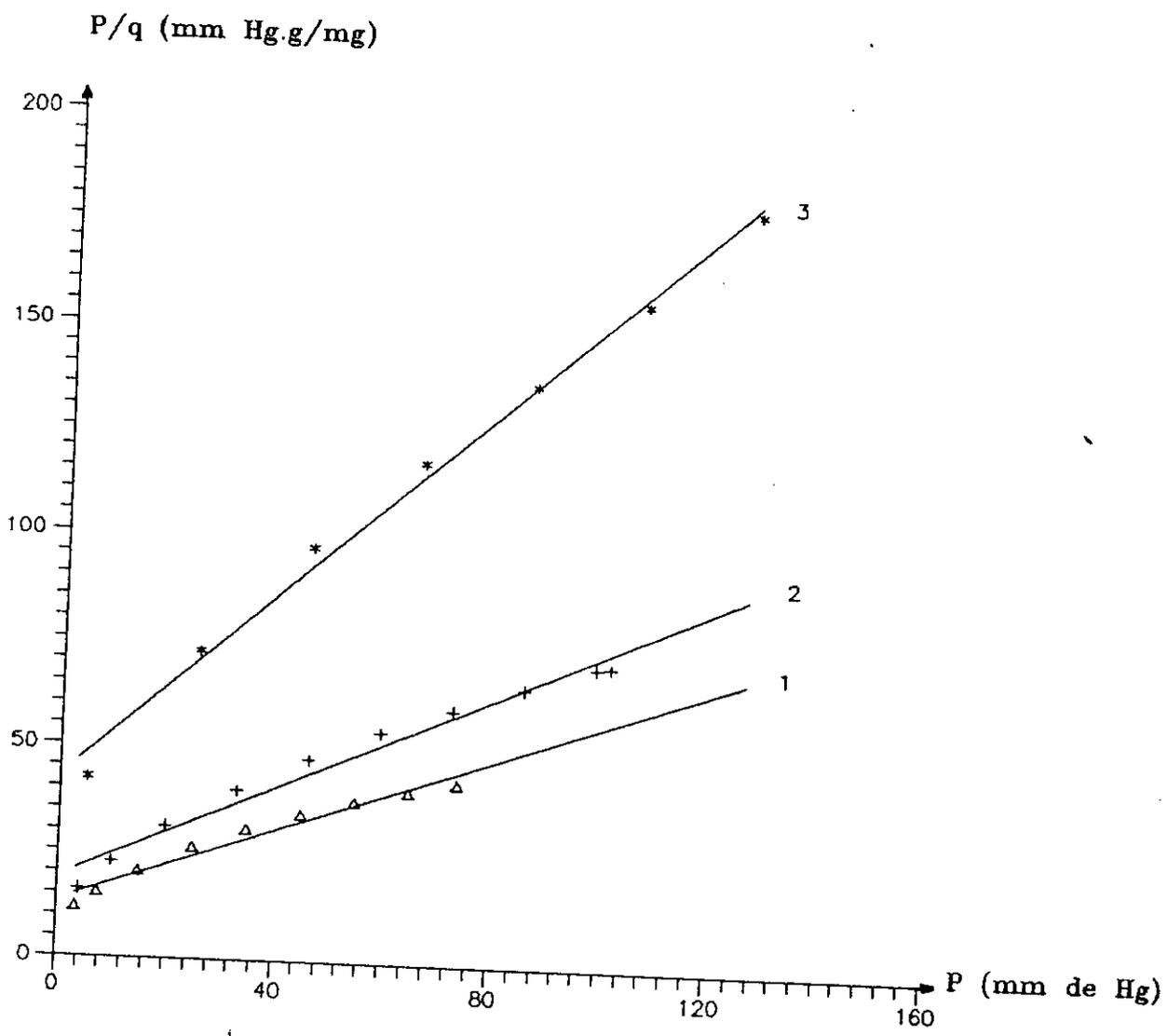


Figure 14a. Equation de Langmuir transformée appliquée aux isothermes expérimentales d'adsorption obtenues par C.P.G., sur tamis moléculaire 5A (60-80 mesh) de: 1. p-xylène ; 2. toluène ; 3. benzène.

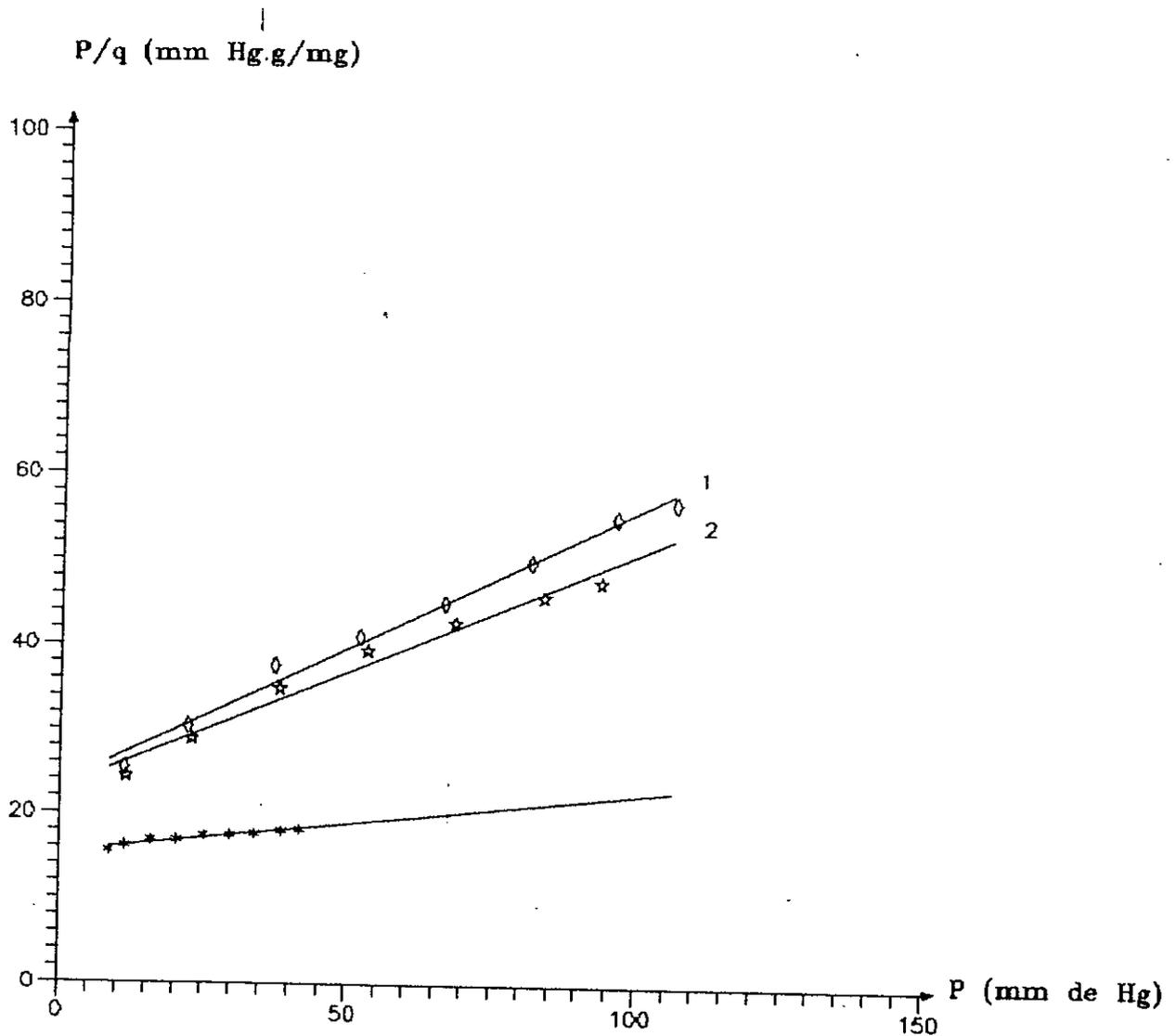


Figure 14b. Equation de Langmuir transformée, appliquée aux isothermes expérimentales d'adsorption obtenues par C.P.G., sur tamis moléculaire 5A (60-80 mesh), de: 1. m-xylène ; 2. o-xylène ; 3. n-tétradécane.

De la même façon que pour le modèle de Freundlich, les courbes, obtenues à l'aide de l'équation transformée de Langmuir, sont toutes des droites. En conséquence, les isothermes expérimentales du benzène, du toluène, du m-xylène, du p-xylène, de l'o-xylène et du n-tétradécane sont décrites aussi bien par le modèle de Freundlich que par celui de Langmuir. L'adsorption se fait donc en monocouche localisée sans interaction entre molécules adsorbées.

Quant au n-tétradécane, l'isotherme étant linéaire, nous lui avons également appliqué la loi d'Henry relative elle aussi à l'adsorption en monocouche localisée sans interaction entre molécules adsorbées:

$$q = H P$$

et nous trouvons une valeur de la constante d'Henry $H = 58.75 \cdot 10^{-3} \text{ mg/g.mm Hg}$.

La chromatographie en phase gazeuse montre qu'effectivement, le benzène, le toluène et les xylènes s'adsorbent sur les tamis moléculaires de type 5A. Toutefois, les quantités adsorbées restent faibles et ceci est probablement dû à la taille et à la configuration des molécules étudiées, ainsi qu'à la température d'adsorption. En effet, les faibles valeurs obtenues pour le benzène proviendraient du fait de sa tension de vapeur très élevée à la température de l'adsorption, de sorte que le benzène se désorbe pratiquement aussitôt qu'il s'adsorbe. Par contre pour le n-tétradécane, la température est probablement plus adaptée. Par ailleurs, les travaux antérieurs de Breck [18] confirment les résultats que nous obtenons, notamment dans le cas du benzène.

En conclusion, la C.P.G. s'avère être une méthode plus aisée et plus appropriée que la thermogravimétrie, lorsqu'il s'agira de tracer les isothermes d'adsorption de composés liquides vaporisables. C'est donc une méthode complémentaire à la thermogravimétrie qui elle convient bien aux gaz et à l'eau.

C/ ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE
PAR LES TAMIS MOLECULAIRES

Page

I.	Généralités relatives à l'adsorption des corps dissous.....	64
I.1.	Equilibres et théorie de l'adsorption.....	64
I.1.a.	Isothermes d'adsorption composites.....	65
I.1.b.	Isothermes d'adsorption individuelles.....	67
I.1.c.	Cas des solutions diluées et des mélanges binaires de liquides à solubilité limitée....	70
I.2.	Cinétique d'adsorption.....	71
I.3.	Applications de l'adsorption en phase liquide.	71
II.	Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption composites et individuelles de mélanges binaires liquides (n-tétradécane-aromatiques) sur tamis moléculaires 5A.....	75
II.1.	Etude préliminaire.....	76
II.1.a.	Choix de la méthode d'analyse.....	76
II.1.b.	Détermination des conditions optimales.....	78
II.2.	Détermination expérimentale des isothermes composites et individuelles.....	81
II.2.a.	Détermination et tracé des isothermes composites.....	81
II.2.b.	Détermination et tracé des isothermes individuelles.....	88
II.3.	Interprétation des résultats.....	103

C/ ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE
PAR LES TAMIS MOLECULAIRES

I. GENERALITES RELATIVES A L'ADSORPTION DES CORPS DISSOUS

Lorsqu'un solide est mis au contact d'une solution, chaque constituant de la phase liquide, y compris le solvant, manifeste une tendance à s'adsorber à la surface de ce solide. Il en résulte donc une concurrence entre les divers constituants pour le substrat. Aussi, l'étude de tels phénomènes, à savoir l'évaluation de la quantité de chaque composé adsorbé, devient beaucoup plus difficile. En effet, de nombreux facteurs tels que la nature chimique du composé, sa polarité, sa solubilité, sa concentration et la température, interviennent.

L'adsorption en phase liquide n'est utilisable, sur le plan pratique, que dans le cas des mélanges où apparaît un phénomène d'adsorption préférentielle. Elle se distingue de l'adsorption en phase gazeuse, par le fait que la pression n'est pas un paramètre important et que le recouvrement de la surface de l'adsorbant, par les molécules, est total.

I.1. Equilibres et théorie de l'adsorption

Dans le cas d'une solution binaire, la méthode habituelle, d'obtention de l'isotherme d'adsorption du soluté, consiste à mettre une masse convenable de solide en contact avec une solution de titre connu, à température constante. Lorsque l'adsorption atteint un équilibre, on sépare les deux phases et on analyse la solution. Si x représente la quantité de soluté adsorbé par une masse m_T de solide, les résultats peuvent être représentés en

portant $q = \frac{x}{m_T}$, exprimé en milligrammes par gramme, en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre, exprimée en unités convenables.

Le phénomène d'adsorption sera donc mis en évidence expérimentalement, en suivant la variation de la composition du mélange, lors de sa mise en contact avec le solide adsorbant, en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre.

Cependant, il y a lieu de se rendre compte que q ne représente pas la vraie quantité adsorbée de soluté, car en principe, une adsorption de solvant a lieu en même temps. Par conséquent, la méthode que nous venons de décrire ne donne qu'une isotherme d'adsorption apparente.

I. 1. a. Isothermes d'adsorption composites

La signification de ce type d'isotherme devient aisée, lorsque l'on considère l'adsorption d'un mélange de deux constituants, représentés par les indices 1 et 2, et miscibles en toutes proportions.

Admettons que la solution binaire soit composée de n° moles au total. Représentons par X_1° et X_2° les fractions molaires initiales des constituants, et par X_1 et X_2 celles lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. Généralement, la quantité totale de matière adsorbée est nettement inférieure à celle présente dans la phase liquide. Nous pouvons écrire:

$$\phi = n^\circ (X_1^\circ - X_1) = n^\circ \Delta X_1 \quad \text{ou} \quad n_1^\circ = \frac{\phi}{m_T} = \frac{n^\circ}{m_T} \Delta X_1 \quad (33)$$

où ϕ représente le nombre de moles du constituant 1 adsorbé sur une masse m_T de solide, et n_1° la quantité de 1 adsorbée en millimoles rapportée à la masse m_T d'adsorbant en grammes [67].

En supposant le composé 1 préférentiellement adsorbé, la quantité n_1^s prend une valeur positive. Aussi sa variation, à une température T donnée, en fonction de X_1 représente l'isotherme d'adsorption composite du mélange, appelée aussi isotherme d'adsorption préférentielle ou apparente.

On rencontre deux catégories principales d'isothermes composites, celles en U (types Ia, Ib et Ic) et celles en S (type II). Sur la figure 15 sont représentées les isothermes les plus couramment observées.

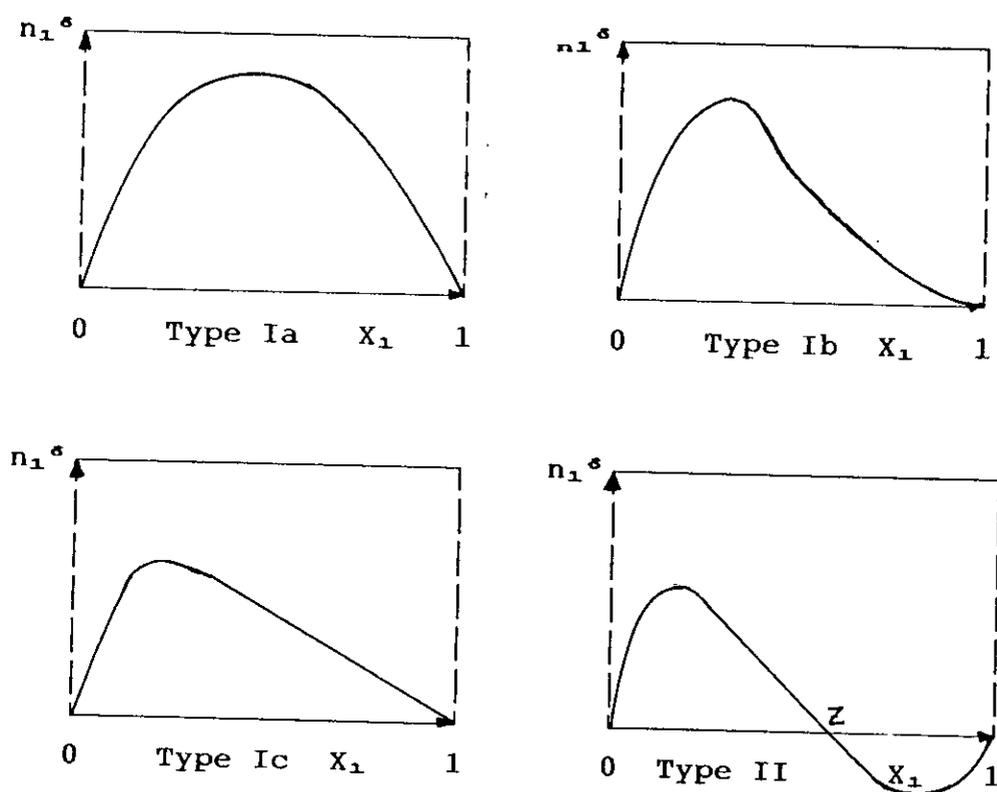


Figure 15. Différents types d'isothermes d'adsorption composites selon Robert [67]

Nous constatons que pour les isothermes en U, l'un des deux composés du mélange binaire est toujours préférentiellement adsorbé, quel que soit son domaine de concentration. Dans cette catégorie d'isothermes en U, différents types sont rencontrés:

- le type Ia présente une courbure totalement convexe pour tout le domaine de concentration,

- le type Ib présentant une terminaison concave se caractérise par l'existence d'un point d'inflexion,
- le type Ic présente une terminaison linéaire sur un intervalle important du domaine de concentration.

Quant aux isothermes en S du type II, selon le domaine de concentration, soit le composé 1, soit le composé 2 est préférentiellement adsorbé. En effet, lorsque X_1 croît, l'adsorption du constituant 2 augmente progressivement. Au point Z, les deux constituants s'adsorbent en proportions égales à la composition de la solution. Par conséquent, bien que l'adsorption de chaque constituant puisse être considérable, l'adsorption apparente est nulle car la composition de la solution n'est pas influencée par l'adsorption. Aussi, l'existence d'un point azéotrope d'adsorption apparente nulle, à une concentration X_1 donnée, caractérise cette isotherme de type II. Ceci pourrait être dû à des interactions entre les composés 1 et 2 dans la phase adsorbée, et/ou à des hétérogénéités des propriétés superficielles de l'adsorbant.

I. 1. b. Isothermes d'adsorption individuelles

La véritable valeur de l'adsorption d'un corps dissous s'obtient par un calcul basé sur l'isotherme d'adsorption apparente [68].

Représentons par n_1^0 et n_2^0 les nombres de moles de chaque constituant dans la solution initiale, par n_1 et n_2 ceux dans la solution finale, et par n_1^s et n_2^s les nombres de moles de chaque constituant réellement adsorbé par gramme de solide. Il est alors possible d'écrire les relations suivantes:

$$n^0 = n_1^0 + n_2^0 \quad (34)$$

$$n_1^0 = n_1 + m_T n_1^s \quad (35)$$

$$n_2^0 = n_2 + m_T n_2^s \quad (36)$$

Pour obtenir l'adsorption vraie de chaque constituant, il est nécessaire de trouver une relation entre l'adsorption apparente n_1^0 et les quantités n_1^s et n_2^s . Ceci s'obtient, à partir de la relation (33), comme suit:

$$\begin{aligned}
 \phi &= n^{\circ}(X_1^{\circ} - X_1) = n^{\circ} X_1^{\circ} - n^{\circ} X_1 = n_1^{\circ} - n^{\circ} X_1 \\
 &= n_1 + m_T n_1^{\text{S}} - (n_1^{\circ} + n_2^{\circ}) X_1 \\
 &= n_1 + m_T n_1^{\text{S}} - (n_1 + m_T n_1^{\text{S}} + n_2 + m_T n_2^{\text{S}}) X_1 \\
 &= n_1 (1 - X_1) + m_T n_1^{\text{S}} (1 - X_1) - n_2 X_1 - m_T n_2^{\text{S}} X_1 \\
 &= n_1 X_2 - n_2 X_1 + m_T (n_1^{\text{S}} X_2 - n_2^{\text{S}} X_1)
 \end{aligned}$$

D'après la définition d'une fraction molaire, $n_1 X_2 = n_2 X_1$ il vient que:

$$\frac{n^{\circ}}{m_T} (X_1^{\circ} - X_1) = n_1^{\text{S}} X_2 - n_2^{\text{S}} X_1 = n_1^{\text{S}} (1 - X_1) - n_2^{\text{S}} X_1 \quad (37)$$

$$\text{ou encore} \quad n_1^{\circ} = n_1^{\text{S}} - (n_1^{\text{S}} + n_2^{\text{S}}) X_1 \quad (38)$$

Pour obtenir la vraie isotherme d'adsorption du constituant 1, nous devons porter n_1^{S} en fonction de X_1 . Toutefois, l'équation (38), ainsi établie, contenant deux inconnues n_1^{S} et n_2^{S} , nécessitera, pour sa résolution, l'introduction d'une deuxième équation. A cet effet, en admettant l'hypothèse relative à la nature de la couche adsorbée, et selon laquelle l'adsorption d'un liquide quelconque, mis en contact avec un solide, conduit toujours à un recouvrement total de sa surface [69], nous pouvons écrire:

- dans le cas d'une couche monomoléculaire,

$$\frac{n_1^{\text{S}}}{(n_1^{\text{S}})_{\circ}} + \frac{n_2^{\text{S}}}{(n_2^{\text{S}})_{\circ}} = 1 \quad (39)$$

- dans le cas d'une couche polymoléculaire, à condition que les couches adsorbées aient toujours la même épaisseur exprimée en diamètres moléculaires,

$$\frac{n_1^{\text{S}}}{(n_1^{\text{S}})_{\circ}} + \frac{n_2^{\text{S}}}{(n_2^{\text{S}})_{\circ}} = t_{\circ} \quad [70] \quad (40)$$

Dans les relations (39) et (40), $(n_1^s)_0$ et $(n_2^s)_0$ désignent les quantités molaires de 1 et de 2 nécessaires pour recouvrir totalement, d'une couche monomoléculaire, un gramme de solide et t_0 le nombre de couches adsorbées. L'obtention de ces deux valeurs $(n_1^s)_0$ et $(n_2^s)_0$ ne sera possible qu'en supposant que l'adsorption en phase liquide est un phénomène comparable à l'adsorption d'une vapeur saturée avec formation d'une couche monomoléculaire.

La résolution du système d'équations (38) et (39) ou (40) conduit donc aux expressions suivantes, permettant le tracé des isothermes individuelles des constituants 1 et 2 d'un mélange liquide binaire :

$$n_1^s = \frac{n_1^s}{(n_2^s)_0} + X_1 \quad \text{ou} \quad n_1^s = \frac{n_1^s}{(n_2^s)_0} + t_0 X_1 \quad (41)$$

$$n_1^s = \frac{X_1}{(n_1^s)_0} + \frac{X_2}{(n_2^s)_0} \quad \text{ou} \quad n_1^s = \frac{X_1}{(n_2^s)_0} + \frac{X_2}{(n_2^s)_0} \quad (41)$$

$$n_2^s = \frac{X_2}{(n_1^s)_0} \quad \text{ou} \quad n_2^s = \frac{t_0 X_2}{(n_1^s)_0} \quad (42)$$

Il est à remarquer que, parmi les isothermes d'adsorption composites, les types Ic et II présentent des parties linéaires, dans un intervalle de concentration, comme le montre la figure 16 ci-après.

Si l'on admet que dans ce domaine de concentration, la linéarité traduit le fait que la couche adsorbée est constante et ne dépend pas de la composition du mélange, les valeurs de n_1^s et n_2^s resteront constantes et il sera alors possible d'atteindre ces quantités, par la méthode d'extrapolation [71]. En effet, l'équation (38) montre que l'intersection de la droite avec l'ordonnée à $X_1 = 0$ donne n_1^s et celle avec l'ordonnée à $X_1 = 1$ donne n_2^s .

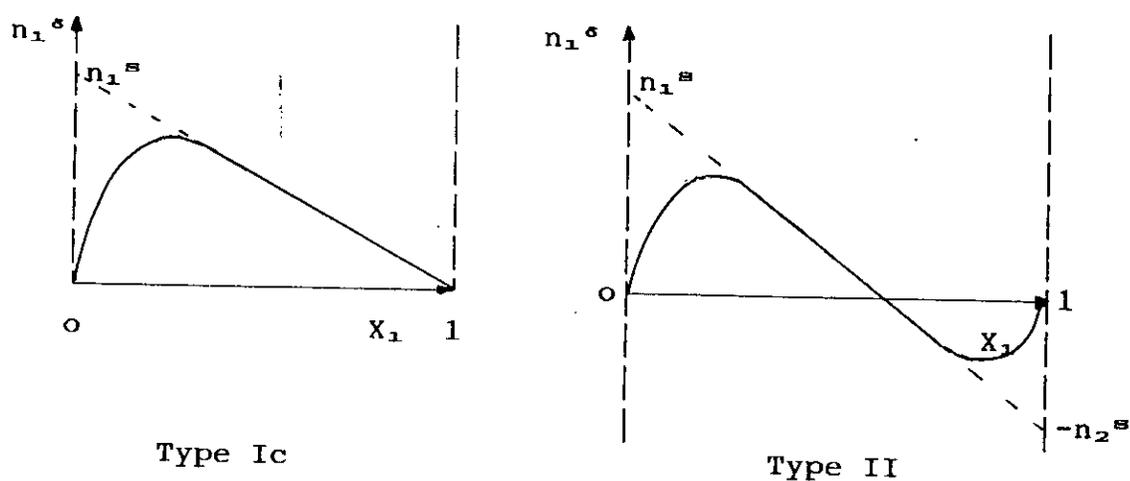


Figure 16. Isothermes d'adsorption composites de types Ic et II

I. 1. c. Cas des solutions diluées et des mélanges binaires de liquides à solubilité limitée

Dans le cas de solutions diluées, X_1 étant très petit, il devient possible de négliger, dans l'équation (37), $n_2^s X_1$ devant $n_1^s X_2$ et X_1 devant 1.

Dans ces conditions,

$$n_1^s = \frac{n^s}{m_x} (X_1^s - X_1) = n_1^s \quad (43)$$

Autrement dit, dans une solution diluée, l'adsorption apparente se confond avec l'adsorption vraie du soluté. Aussi, dans de nombreux cas, cette isotherme ressemblant de près à celle du type I pour l'adsorption d'un gaz, sera représentée par des équations analogues à celles de Freundlich et de Langmuir, où la pression P a été remplacée par la concentration C à l'équilibre.

$$n_1^s = K C_1^n \quad \text{et} \quad n_1^s = \frac{a C_1}{1 + b C_1}$$

Dans le cas de mélanges binaires de liquides à solubilité limitée, l'isotherme d'adsorption composite ne peut être établie que dans un domaine très limité de fraction molaire X_1 . Ce cas d'adsorption rejoint donc celui des solutions diluées. Il apparaît cependant, que les quantités adsorbées n_1^s dépendent, parmi d'autres facteurs, de la solubilité [67]; plus faible est la solubilité d'un composé organique, plus élevée sera son adsorption, pour une concentration C_1 donnée.

I. 2. Cinétique d'adsorption

Tout comme pour les gaz, l'on admet que ce sont les étapes de transferts de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption. Dans le cas des solides poreux, et parmi eux, les tamis moléculaires, c'est généralement l'étape de transfert de masse interne qui limite cette vitesse. L'on remarquera également, que ces vitesses d'adsorption sont beaucoup plus faibles en phase liquide qu'en phase gazeuse. Les coefficients de diffusion effective sont nettement inférieurs, et de plusieurs puissances de 10, par rapport à ceux en phase gazeuse. Ceci se traduit par des délais de temps bien plus importants pour atteindre les équilibres d'adsorption.

I. 3. Applications de l'adsorption en phase liquide

Dans les applications en phase liquide, nous relèverons le traitement des solutions diluées et le fractionnement de mélanges liquides mettant en oeuvre des procédés, soit par contact en réacteur agité, soit par percolation sur colonne [67].

Par traitement de solutions diluées, on entend aussi bien les cas de purification que d'extraction par adsorption.

Parmi les applications industrielles fort nombreuses [72], nous pouvons citer:

- le traitement des eaux,
- la décoloration des jus sucrés,

- la purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales ou végétales,
- la dessiccation de produits organiques industriels.

En revanche, il existe peu de procédés, industriels permettant des fractionnements à grande échelle par adsorption, les plus connus intéressent les produits pétroliers et s'adressent notamment à:

- la séparation des n-paraffines, procédé Sorbex de UOP [73] à partir des coupes pétrolières (naphta, kérosène,...)
- la séparation des alcènes à partir de leur mélange avec les alcanes (séparation oléfine-paraffine) [73],
- la séparation des hydrocarbures aromatiques en C_8 (xylènes et éthylbenzène), procédé Sorbex et procédé japonais Asahi [74].

Dans ces procédés, les adsorbants retenus sont particulièrement les tamis moléculaires, et s'agissant de la séparation des hydrocarbures aromatiques en C_8 ce sont les tamis de type X ou Y.

Pour fractionner ce mélange de xylènes et d'éthylbenzène, il est fait appel au principe de la méthode chromatographique d'adsorption par déplacement, en utilisant un tiers solvant dont l'adsorbabilité se situe, intermédiairement, dans le classement des quatre constituants du mélange. Ce solvant joue alors le rôle de désorbant vis-à-vis des composés de plus faible adsorbabilité que lui et celui d'éluant vis-à-vis des autres.

Le choix de ce solvant de déplacement est cependant délicat, car les facteurs de séparation entre les composés aromatiques en C_8 peuvent être profondément modifiés par l'addition d'autres composés au mélange. C'est pourquoi il existe très peu d'informations publiques sur les tamis utilisés et les solvants mis en oeuvre.

Cette séparation du mélange des hydrocarbures en C_8 est exploitée en simple percolation sur colonne à lit fixe, dans le procédé Asahi [74] que nous décrirons brièvement.

Dans ce procédé, l'opération est menée de façon cyclique, comme représentée sur le schéma de fractionnement chromatographique de la figure 17. Les étapes sont les suivantes:

- (1) un volume du mélange en C_8 est introduit en tête de colonne (10 à 50% du volume libre de la colonne);
- (2) le solvant de déplacement est additionné et le mélange se sépare le long de la colonne comme indiqué sur la figure 17;
- (3) une première fraction A, constituée de m-xylène et d'o-xylène, est recueillie;
- (4) une deuxième fraction B, formée d'éthylbenzène, de m-xylène et d'o-xylène, est à son tour recueillie;
- (5) une troisième fraction C, formée d'éthylbenzène et de p-xylène, est retirée;
- (6) une quatrième et dernière fraction D, contenant le p-xylène seul, est enfin collectée;
- (7) en tête colonne, est réintroduit un volume du mélange en C_8 et le cycle recommence.

Les fractions A, B, C, D contiennent toutes plus ou moins de solvant du déplacement.

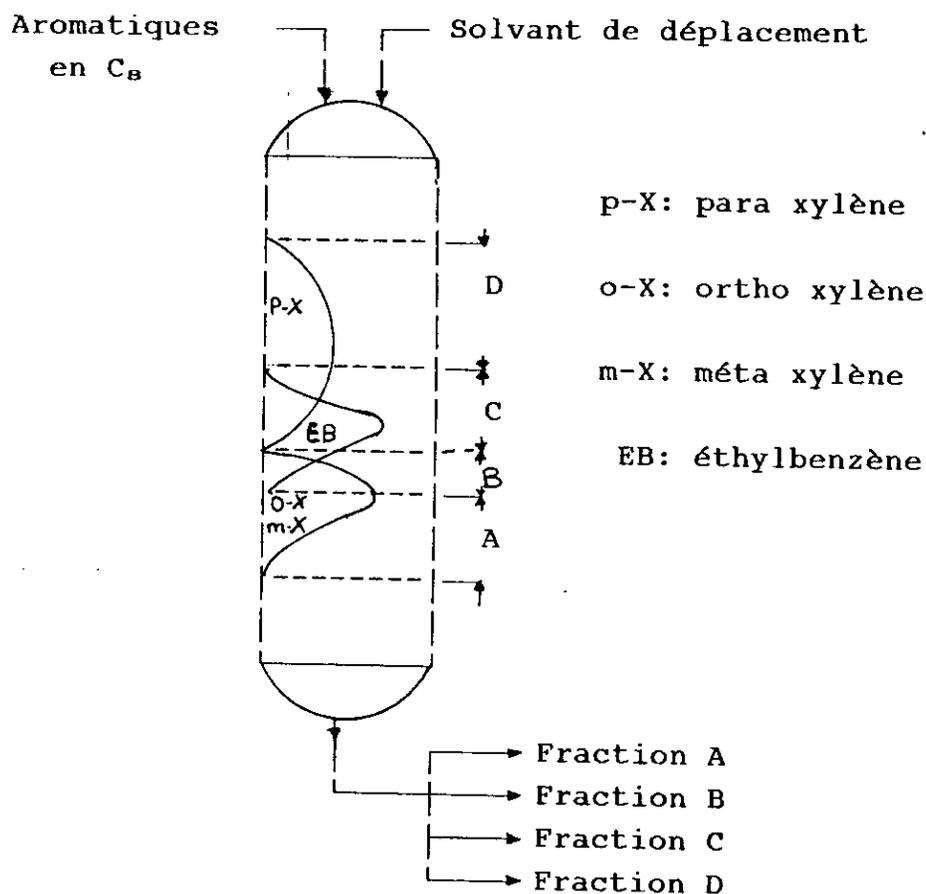


Figure 17. Fractionnement chromatographique du mélange xylènes-éthylbenzène: profil de concentration le long de la colonne.

Si l'on ne s'intéresse qu'au p-xylène, les fractions A, B et C sont renvoyées à une unité d'isomérisation des aromatiques en C₈, après élimination du solvant de déplacement; le produit de l'isomérisation est réutilisé comme charge en C₈.

Si la récupération de l'éthylbenzène est envisagée, les fractions B et C sont renvoyées respectivement dans deux colonnes d'adsorption et soumises à une séparation, selon le même principe.

II. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION COMPOSITES ET INDIVIDUELLES DE MELANGES BINAIRES LIQUIDES (N- TETRADECANE - AROMATIQUES) SUR TAMIS MOLECULAIRES 5A

En phase liquide, l'adsorption des n-paraffines, sur les tamis moléculaires 5A, a fait l'objet de nombreux travaux [3,42,53] parmi lesquels il est fait mention du rôle inhibiteur joué par le solvant. En effet, Eppert et coll. [42], en étudiant l'influence des méthylparaffines (2-méthyltétradécane), des alkylcycloparaffines (n-dodécylcyclohexane) et des aromatiques alkylés (n-dodécylbenzène) sur l'adsorption du n-heptadécane sur tamis moléculaires 5A, aboutissent aux conclusions suivantes. Pour des raisons de structure moléculaire ou de leurs énergies d'activation insuffisantes, les méthylparaffines, les alkylcyclo-paraffines et les aromatiques alkylés ne peuvent pas pénétrer dans les pores des tamis, mais agissent envers les n-paraffines comme inhibiteurs d'adsorption. Cette inhibition est d'autant plus grande que la chaîne linéaire est plus longue, atteignant même une limite d'inhibition. Particulièrement avec les aromatiques alkylés, cette inhibition est très forte car les noyaux aromatiques se placent devant l'entrée des cages et empêchent ainsi la n-paraffine d'y pénétrer.

Aussi nous sommes-nous intéressés, dans le cadre de ce travail, à l'étude et à l'évaluation de l'influence inhibitrice tout particulièrement du benzène, du toluène et des xylènes vis-à-vis de l'adsorption d'une n-paraffine. Cette évaluation a donc été menée en traçant les isothermes d'adsorption composites et individuelles du n-tétradécane en solution respectivement avec du benzène, du toluène, de l'ortho-xylène, du méta-xylène et du para-xylène, sur tamis moléculaire 5A.

Le benzène, molécule plane et le plus petit de la série des aromatiques de par ses dimensions, a été choisi car il pourrait pénétrer dans les pores du tamis 5A dont les dimensions sont de l'ordre de 5Å. En effet, comme l'indique la figure 19 ci-après, les dimensions de la molécule de benzène, déterminées par calcul, à partir des longueurs des liaisons C-H (1.1 Å), C-C (1.54 Å) et C=C (1.4 Å), permettraient son éventuelle adsorption sur un tamis 5A.

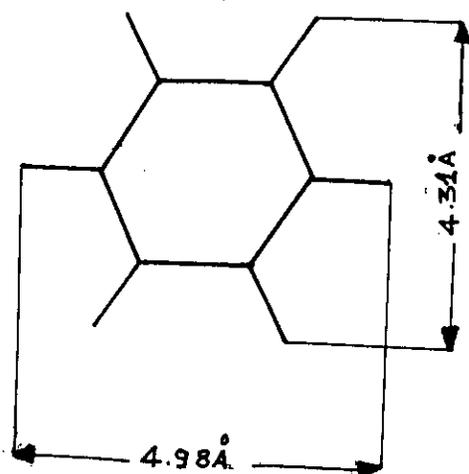


Figure 18. Dimensions calculées de la molécule plane de benzène

Avant d'établir ces isothermes d'adsorption composites, nous avons été amenés à faire une étude préliminaire qui s'est intéressée, dans un premier temps, au choix de la méthode d'analyse la plus performante, puis à la détermination des conditions optimales d'adsorption.

II. 1. Etude préliminaire

II. 1. a. Choix de la méthode d'analyse

Une masse m_T de tamis moléculaire 5A, préalablement déshydratée dans un four à 400°C pendant quatre heures, est mise en contact avec un volume V_s d'une solution binaire de composition connue, dans une fiole de 20 ml hermétiquement bouchée. Par ailleurs, un autre volume V_o de cette même solution est conservé, comme échantillon de référence, dans une autre fiole bouchée également. Ces deux fioles sont maintenues à 25°C dans un bain thermostaté, durant quarante-huit heures sans agitation.

Pour avoir la meilleure évaluation quantitative et la plus précise possible, du comportement du mélange vis-à-vis du tamis 5A, nous avons testé plusieurs méthodes d'analyse en commençant par les plus simples, telles que la réfractométrie et la tensiométrie, pour finir avec des

méthodes nécessitant des appareillages plus sophistiqués, telles que les chromatographies en phase liquide et en phase gazeuse.

Les deux premières méthodes précitées, bien que simples et rapides, nécessitent cependant, un étalonnage et des quantités appréciables d'échantillon et restent très peu précises, dans le cas d'une analyse quantitative d'adsorption. En effet, les résultats obtenus ne permettent pas de les prendre en considération. Aussi, avons-nous préconisé l'utilisation des chromatographies en phase liquide et en phase gazeuse.

La chromatographie en phase liquide, bien que performante dans le cas de l'analyse quantitative, s'est avérée impuissante dans notre cas. En effet, nos échantillons contenant un composé saturé, le n-tétradécane, parfaitement transparent en U.V., n'ont pas pu être analysés. Nous avons donc opté, en définitive, pour la chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode présente l'avantage non seulement d'un plus grand choix de phases stationnaires pour réaliser une bonne séparation de nos différents mélanges binaires, mais aussi de n'utiliser que de très faibles quantités d'échantillon à analyser (de l'ordre de quelques microlitres) ne détruisant pas ainsi l'équilibre d'adsorption.

Ces analyses préliminaires ont été effectuées sur le même appareillage chromatographique que précédemment, à savoir le chromatographe en phase gazeuse Perkin Elmer, type F17, muni de son détecteur à conductibilité thermique ou catharomètre et couplé à un enregistreur-intégrateur Pye Unicam, type 4810.

Après avoir testé plusieurs colonnes remplies de différentes phases stationnaires, notre choix s'est fixé sur une colonne en acier inox de 2m de longueur et de 4 mm de diamètre intérieur, remplie d'une phase stationnaire très peu polaire OV17, imprégnant à 2.5% un support chromosorb G, AW, DMCS, de granulométrie 80-100 mesh.

Les conditions opératoires chromatographiques d'analyse sont les suivantes:

- débit de gaz vecteur (helium) $D = 20 \text{ ml/mn}$,
- température du détecteur $T_D = 300^\circ\text{C}$,
- température de l'injecteur $T_I = 200^\circ\text{C}$,
- température de la colonne $T_C = 200^\circ\text{C}$
- quantité injectée = $2 \mu\text{l}$ de solution.

Les quantités adsorbées par le tamis 5A sont alors déterminées, après intégration des aires des pics, à l'aide des équations suivantes:

$$n_1^0 = \frac{n^0}{m_T} (X_1^0 - X_1) \quad \text{et} \quad q = n_1^0 M$$

où n^0 désigne le nombre total de moles dans le mélange initial, X_1^0 la fraction molaire initiale du composé 1 ($n\text{-C}_{14}$), X_1 sa fraction molaire à l'équilibre, m_T la masse de tamis déshydraté en g et M la masse moléculaire du $n\text{-C}_{14}$.

Pour plus de précision, toutes les analyses sont répétées plusieurs fois pour ne retenir que les trois valeurs reproductibles au $\pm 1/100$ près.

II. 1. b. Détermination des conditions optimales de travail

La méthode d'analyse étant choisie, nous avons tenté d'établir les conditions opératoires optimales d'adsorption en phase liquide. C'est ainsi que nous avons étudié l'influence successivement du temps de contact adsorbant-adsorbant et de la granulométrie du tamis 5A utilisé, sur la quantité adsorbée. Ces études menées, sans agitation à une température de 25°C , à l'aide d'un mélange ($n\text{-tétradécane}$; benzène) à 10% en volume de $n\text{-tétradécane}$ ont conduit aux résultats reportés dans les tableaux XVII et XVIII

Tableau XVII. Variation de la quantité adsorbée q de $n\text{-C}_{14}$ en fonction du temps de contact, observée dans les conditions suivantes sans agitation:

Solution à 10% en volume de $n\text{-C}_{14}$ dans le benzène,
 volume de solution binaire $V_s = 10$ ml,
 diamètre des billes de tamis 5A = 0.5 mm,
 masse de tamis déshydraté = 4.8042 g,
 température d'adsorption = 25°C.

Temps (h)	24	48	168 (1semaine)
n° (mole)	0.1060	0.1060	0.1060
X_1°	0.0366	0.0366	0.0366
X_1	0.0354	0.0350	0.0348
n_1° (mmole/g)	0.0260	0.0353	0.0397
q (mg/g)	5.25	7.00	7.88

Tableau XVIII. Variation de la quantité adsorbée q de $n\text{-C}_{14}$ en fonction du diamètre des particules du tamis 5A, observée dans les conditions suivantes sans agitation:

Solution à 10% en volume de $n\text{-C}_{14}$ dans le benzène,
 volume de la solution $V_s = 10$ ml,
 temps de contact = 48 h,
 masse de tamis hydraté = 5g,
 température d'adsorption = 25°C.

Diamètre des billes(mm)	2	0.5	0.18-0.25 (60-80 mesh)
m_r (g)	4.9318	4.8042	3.7025
n° (mole)	0.1060	0.1060	0.1060
X_1°	0.0356	0.0366	0.0417
X_1	0.0200	0.0350	0.0409
n_1° (mmole/g)	0.3350	0.0353	0.0230
q (mg/g)	66.50	7.00	4.60

D'après ces tableaux, nous constatons que la plus grande quantité adsorbée à 25°C, par le tamis 5A, est obtenue pour un diamètre de particules de 2 mm et un temps de contact adsorbat-adsorbant de 48 heures, sans agitation. Nous maintiendrons donc ces paramètres constants dans toutes les expériences qui vont suivre.

Les résultats observés pour la granulométrie paraissent quelque peu curieux et aller à l'encontre du phénomène logique attendu à savoir que toute division ou réduction de la granulométrie favoriserait l'adsorption. Cette anomalie s'explique par la teneur en agent liant différente d'une granulométrie à une autre.

II.2. Détermination expérimentale des isothermes composites et individuelles

II. 2. a. Détermination et tracé des isothermes composites

Pour tracer les isothermes composites $q = f(X_1)$, nous avons préparé des mélanges (n-tétradécane; solvant) de composition différente allant de 10 à 90% en volume. Les solvants utilisés de provenance Riedel sont respectivement le benzène, le toluène, le méta-xylène, le para-xylène et l'ortho-xylène, le volume V_s de la solution est de 7.5 ml.

Tous les volumes prélevés, au cours de la préparation des solutions ont été également pesés pour atteindre une meilleure précision possible des résultats.

Dans les tableaux XIX à XXIII sont rassemblés les résultats obtenus avec chacun de ces mélanges.

Tableau XIX. Adsorption à 25°C et sans agitation, du mélange (n-tétradécane; benzène) sur tamis moléculaire 5A en billes de 2 mm de diamètre.

n° (moles)	X_1°	X_1	m_T (g)	q (mg/g)
0.0771	0.0335	0.0097	4.7221	77.10
0.0739	0.0801	0.0513	4.8893	86.36
0.0683	0.1236	0.0898	4.8909	93.65
0.0621	0.1756	0.1421	4.8564	84.99
0.0565	0.2469	0.2103	4.8875	83.92
0.0511	0.3115	0.2793	4.8381	67.48
0.0449	0.4088	0.3746	4.8737	62.51
0.0400	0.5377	0.5060	4.8588	51.77
0.0343	0.7150	0.6901	4.8421	34.99

Tableau XX. Adsorption à 25°C et sans agitation, du mélange (n-tétradécane; toluène) sur tamis moléculaire 5A en billes de 2 mm de diamètre.

n° (moles)	X_1°	X_1	m_T (g)	q (mg/g)
0.0665	0.0438	0.0079	4.8580	97.50
0.0622	0.0973	0.0545	4.7498	111.20
0.0581	0.1492	0.1030	4.8846	109.03
0.0540	0.2073	0.1667	4.7522	91.53
0.0494	0.2832	0.2344	4.8736	97.94
0.0452	0.3619	0.3190	4.8836	78.60
0.0411	0.4641	0.4209	4.8831	72.14
0.0371	0.5885	0.5543	4.8783	51.60
0.0332	0.7489	0.7167	4.8824	43.44

Tableau XXI. Adsorption à 25°C et sans agitation, du mélange (n-tétradécane;m-xylène) sur tamis moléculaire 5A en billes de 2 mm de diamètre.

n° (moles)	X_1°	X_1	m_T (g)	q (mg/g)
0.0582	0.0472	0.0057	4.8919	98.00
0.0549	0.1079	0.0612	4.8813	104.21
0.0522	0.1662	0.1200	4.8562	98.53
0.0487	0.2327	0.1839	4.8936	96.35
0.0452	0.3078	0.2634	4.7238	84.29
0.0422	0.3958	0.3547	4.8926	70.33
0.0386	0.4870	0.4520	4.9068	54.63
0.0354	0.6154	0.5807	4.8832	49.91
0.0319	0.7751	0.7588	4.8658	21.20

Tableau XXII. Adsorption à 25°C et sans agitation, du mélange (n-tétradécane;p-xylène) sur tamis moléculaire 5A en billes de 2 mm de diamètre.

n° (moles)	X_1°	X_1	m_x (g)	q (mg/g)
0.0578	0.0477	0.0401	4.8677	17.90
0.0544	0.0946	0.0754	4.8724	42.50
0.0510	0.1735	0.1485	4.8648	52.00
0.0481	0.2339	0.2007	4.8820	64.90
0.0447	0.2937	0.2574	4.8735	66.05
0.0415	0.3958	0.3628	4.8997	55.45
0.0384	0.4619	0.4308	4.9044	48.31
0.0353	0.6156	0.5885	4.8781	38.91
0.0320	0.7670	0.7530	4.8617	18.28

Tableau XXIII. Adsorption à 25°C et sans agitation, du mélange (n-tétradécane; o-xylène) sur tamis moléculaire 5A en billes de 2 mm de diamètre.

n° (moles)	X_1°	X_1	m_T (g)	q (mg/g)
0.0592	0.0477	0.0460	4.8927	4.07
0.0558	0.1151	0.1092	4.8848	13.37
0.0523	0.1741	0.1643	4.8771	20.85
0.0488	0.2454	0.2318	4.8795	26.99
0.0451	0.3175	0.3013	4.8862	29.67
0.0422	0.4015	0.3861	4.8682	26.49
0.0389	0.4909	0.4707	4.8988	31.81
0.0353	0.6282	0.6109	4.8942	24.76
0.0321	0.7748	0.7608	4.8733	18.30

A l'aide des données de ces tableaux, nous avons tracé les isothermes composites $q = f(X_1)$ de chacun de ces mélanges, que nous avons représentées sur la figure 19a et 19b.

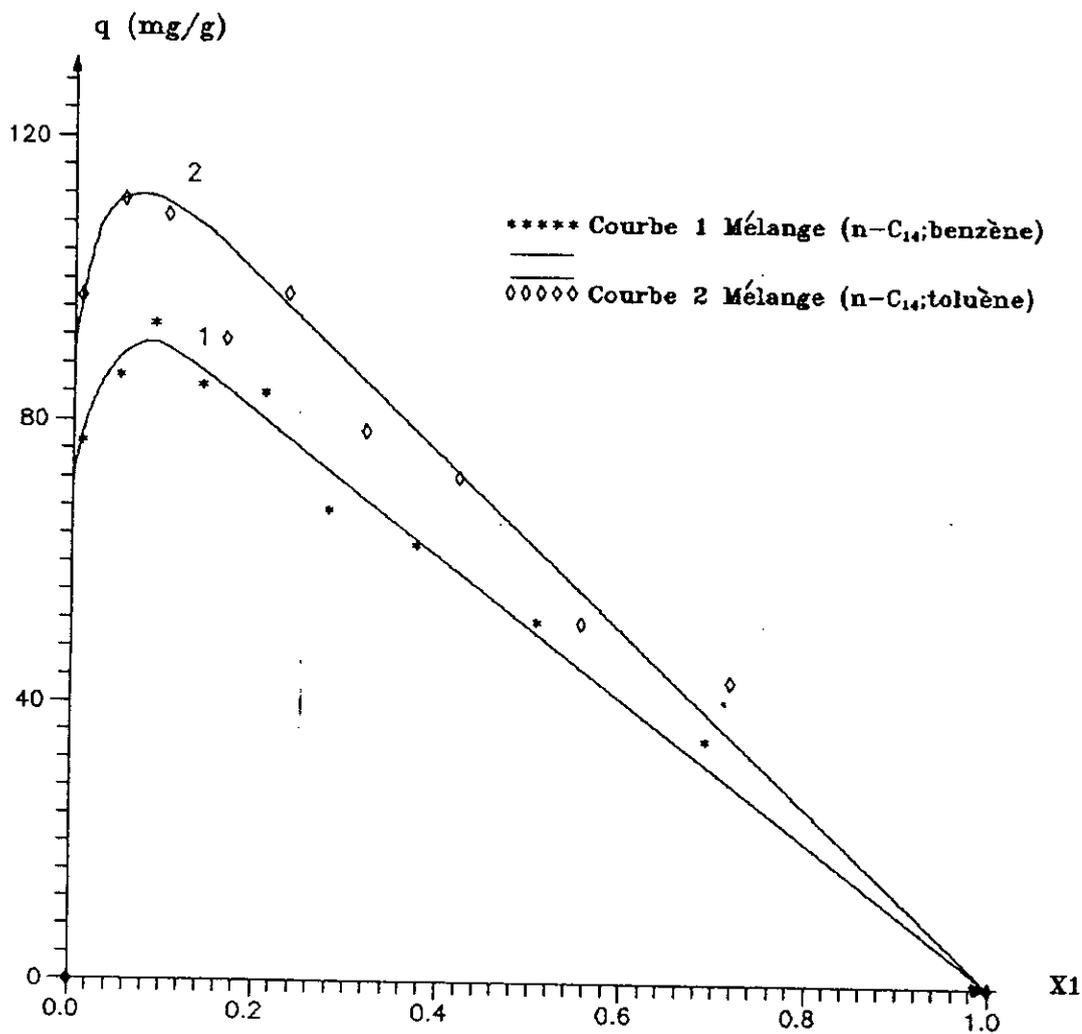


Figure 19a. Isothermes expérimentales d'adsorption composites à $T = 25^{\circ}\text{C}$, de divers mélanges liquides binaires sur tamis moléculaire 5A en billes de 2mm de diamètre.

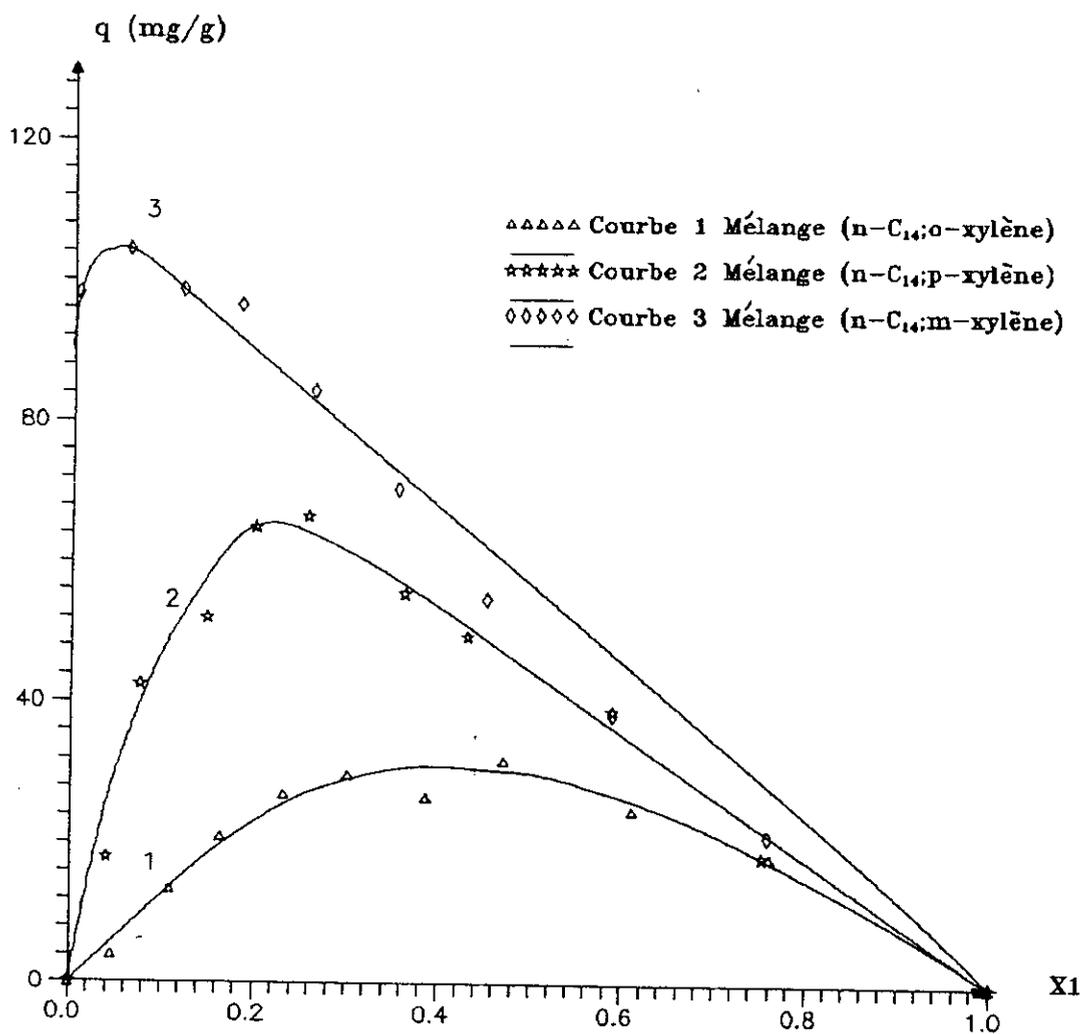


Figure 19b. Isothermes expérimentales d'adsorption composites à $T = 25^{\circ}\text{C}$, de divers mélanges liquides binaires sur tamis moléculaire 5A en billes de 2mm de diamètre.

L'examen de ces figures montre que toutes les isothermes composites sont des isothermes de type I en U, ce qui signifie que le n-tétradécane est le composé préférentiellement adsorbé, dans tout le domaine de concentration, phénomène somme toute attendu. Par ailleurs ces isothermes présentent toutes la même allure à l'exception de celle relative au mélange (n-tétradécane;o-xylène) qui est de type Ia. En effet, pour les mélanges (n-tétradécane;toluène), (n-tétradécane;benzène), (n-tétradécane;m-xylène) et (n-tétradécane;p-xylène), les isothermes sont du type Ic et présentent toutes une terminaison linéaire. Ces terminaisons nous ont permis, et notamment dans le cas du mélange (n-tétradécane;toluène), d'évaluer par extrapolation, la quantité maximale de n-tétradécane adsorbée par le tamis 5A, soit 126 mg/g. Aussi, nous nous sommes permis d'assimiler cette quantité à la capacité maximale d'adsorption $(n_1^s)_\infty$ du tamis en n-tétradécane et ceci, eu égard au fait que la valeur trouvée ne s'éloigne guère de celles reportées par d'autres auteurs [53,75] et relatives aux normales paraffines.

II. 2. b. Détermination et tracé des isothermes individuelles

Les isothermes composites n'étant pas suffisantes à elles seules pour avoir une idée précise de l'effet inhibiteur du solvant et de l'adsorption du n-tétradécane, nous avons jugé intéressant de tracer les isothermes individuelles de chacun des composés $n_1^s = f(X_1)$. Pour cela, nous avons utilisé les relations (41) et (42). La seule difficulté rencontrée cependant, a résidé dans l'évaluation de $(n_1^s)_\infty$ et $(n_2^s)_\infty$. En effet, si $(n_1^s)_\infty$ a pu l'être par extrapolation, à l'aide de l'isotherme composite n-tétradécane-toluène, il n'en est pas de même pour $(n_2^s)_\infty$. Aussi, avons-nous songé à utiliser la relation (43) ci-dessous, applicable aux isothermes de type I avec formation d'une couche monomoléculaire,

$$(n_s)_\infty = \frac{S}{a_m N} \quad (43)$$

où N désigne le nombre d'Avogadro.

Cette expression relie la surface spécifique S de l'adsorbant exprimée en m^2/g à l'aire moléculaire a_m en \AA^2 de l'adsorbat. La connaissance de ces deux grandeurs S et a_m permettra donc d'évaluer $(n_2^s)_0$.

La valeur de l'aire moléculaire d'un adsorbat diffère, selon que la molécule se présente horizontalement, verticalement ou en pelote. Ne connaissant pas la position exacte des molécules à l'état adsorbé, nous prendrons une valeur que nous jugeons proche de la valeur réelle et qui correspond à une position intermédiaire entre la position horizontale et la position verticale. Cette valeur tirée de la littérature [56] est donnée par la relation suivante, dans les conditions où les molécules sont sphériques et qu'elles présentent à la surface du solide un arrangement hexagonal compact:

$$a_m = 2\sqrt{3} \cdot 10^{16} \left(\frac{M}{4\sqrt{2} N d_L} \right)^{2/3} \quad (44)$$

où d_L est la densité de l'adsorbat supposé liquide en surface, M sa masse moléculaire et N le nombre d'Avogadro.

Par ailleurs, la connaissance de $(n_1^s)_0$ (126 mg) et de l'aire moléculaire du $n\text{-C}_{14}$ (62.5\AA^2) a permis de déduire, à partir de la relation (43), la valeur de la surface spécifique du tamis 5A utilisé, $S = 239 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les valeurs des aires moléculaires, et des grandeurs $(n_2^s)_0$ ainsi calculées sont reportées dans le tableau XXIV.

Tableau XXIV. Valeurs des aires moléculaires et des grandeurs $(n_2^s)_0$ des différents composés

	benzène	toluène	m-xylène	p-xylène	o-xylène	$n\text{-C}_{14}$
$a_m \text{ \AA}^2$	30.42	34.52	37.65	37.94	37.36	62.50
$(n_2^s)_0$ mmole/g	1.305	1.15	1.054	1.046	1.063	-

A l'aide des relations (41), (42) et de toutes ces données, nous avons pu déterminer les isothermes individuelles des différents composés. Les tableaux XXV à XXIX regroupent les diverses valeurs déduites des isothermes composites et relatives à chacun des mélanges étudiés. Nous y avons également intégré les valeurs de la fraction molaire du n-tétradécane dans la phase adsorbée X_1^s qui s'écrit:

$$X_1^s = \frac{n_1^s}{n_1^s + n_2^s} \quad (45)$$

Tableau XXV. Calcul des isothermes individuelles du n-tétradécane et du benzène, déduites de leur isotherme composite, à 25°C sur tamis moléculaire 5A en billes de 2 mm de diamètre.

X_1	0.0097	0.0513	0.0898	0.1421	0.2103
n_1^c lue (mg/g)	78.00	91.00	92.00	88.50	81.50
n_1^s (mg/g)	80.95	98.98	105.15	109.10	111.30
n_2^s (mg/g)	36.27	21.84	16.85	13.81	11.86
X_1^s	0.691	0.819	0.862	0.887	0.904

X_1	0.2793	0.3746	0.5060	0.6901	0.9750
n_1^c lue (mg/g)	74.50	64.00	50.75	32.25	2.60
n_1^s (mg/g)	113.09	115.47	118.44	122.06	125.78
n_2^s (mg/g)	10.45	8.50	6.01	3.18	0.23
X_1^s	0.915	0.931	0.952	0.975	0.998

Tableau XXVI. Calcul des isothermes individuelles du n-tétra-décane et du toluène, déduites de leur isotherme composite, à 25°C sur tamis moléculaire 5A en billes de 2 mm de diamètre.

X_1	0.0079	0.0545	0.1030	0.1667	0.2344
n_1^s lue (mg/g)	97.50	111.00	109.90	104.00	95.75
n_1^s (mg/g)	98.6	118.25	122.21	124.99	125.39
n_2^s (mg/g)	23.04	6.45	3.15	0.74	0.46
X_1^s	0.811	0.948	0.973	0.994	0.996

X_1	0.3190	0.4209	0.5543	0.7167	0.9750
n_1^s lue (mg/g)	85.30	72.40	55.75	35.50	3.00
n_1^s (mg/g)	125.59	125.59	125.59	125.79	125.99
n_2^s (mg/g)	0.32	0.33	0.37	0.11	0.09
X_1^s	0.997	0.997	0.998	0.999	0.999

Tableau XXVII. Calcul des isothermes individuelles du n-tétradécane et du m-xylène, déduites de leur isotherme composite, à 25°C sur tamis moléculaire 5A en billes de 2 mm de diamètre.

X_1	0.0057	0.0612	0.1200	0.1839	0.2634
n_1^s lue (mg/g)	98.00	104.25	97.50	90.50	81.75
n_1^s (mg/g)	98.83	112.42	113.52	114.97	116.56
n_2^s (mg/g)	24.12	12.05	11.07	9.78	8.37
X_1^s	0.804	0.903	0.911	0.922	0.933

X_1	0.3547	0.4520	0.5887	0.7588	0.9750
n_1^s lue (mg/g)	71.50	60.75	46.50	26.75	2.75
n_1^s (mg/g)	117.98	119.57	121.36	123.56	125.75
n_2^s (mg/g)	7.11	5.70	4.11	2.13	0.21
X_1^s	0.943	0.954	0.967	0.983	0.998

Tableau XXIII. Calcul des isothermes individuelles du n-tétra-décane et du p-xylène, déduites de leur isotherme composite, à 25°C sur tamis moléculaire 5A en billes de 2 mm de diamètre.

X_1	0.0401	0.0754	0.1485	0.2007	0.2574
n_1^s lue (mg/g)	19.50	33.50	54.25	64.50	64.75
n_1^s (mg/g)	27.06	47.00	77.57	93.84	101.18
n_2^s (mg/g)	97.17	69.75	42.68	28.24	20.87
X_1^s	0.237	0.403	0.645	0.769	0.829

X_1	0.3628	0.4308	0.5885	0.7530	0.9750
n_1^s lue (mg/g)	55.50	50.00	35.50	21.25	2.50
n_1^s (mg/g)	05.95	108.92	114.0	119.40	125.59
n_2^s (mg/g)	17.62	14.97	10.40	5.84	0.31
X_1^s	0.857	0.879	0.916	0.953	0.997

Tableau XXIX. Calcul des isothermes individuelles du n-tétra-décane et de l'o-xylène, déduites de leur isotherme composite, à 25°C sur tamis moléculaire 5A en billes de 2 mm de diamètre.

X_1	0.0460	0.1092	0.1643	0.7682	0.3013
n_1^s lue (mg/g)	6.00	14.75	20.75	26.00	29.75
n_1^s (mg/g)	15.28	35.12	50.00	64.68	77.57
n_2^s (mg/g)	99.27	61.43	68.16	54.89	43.42
X_1^s	0.133	0.301	0.423	0.549	0.641

X_1	0.3861	0.4707	0.6109	0.7608	0.9750
n_1^s lue (mg/g)	31.25	30.75	26.75	18.00	2.25
n_1^s (mg/g)	89.49	98.80	110.31	118.05	125.39
n_2^s (mg/g)	32.70	24.42	14.12	7.11	0.53
X_1^s	0.732	0.802	0.886	0.943	0.996

Les isothermes composites et individuelles de chaque mélange sont représentées sur les figures 20 à 24.

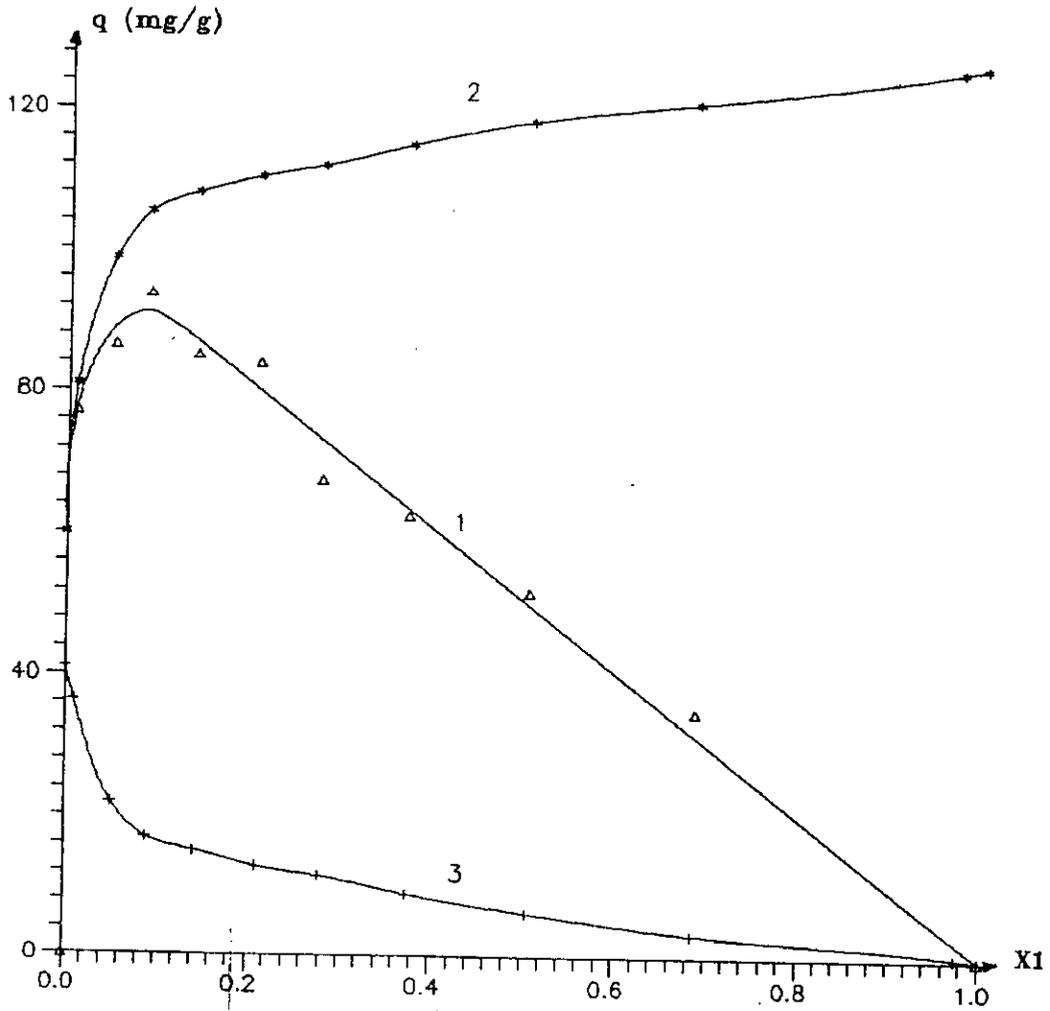


Figure 20. Isothermes expérimentales d'adsorption composite et individuelles du mélange (n-C₁₄;benzène) à T = 25°C, sur tamis moléculaire 5A de 2 mm de diamètre.
1. Mélange ; 2. n-C₁₄ ; 3. Benzène

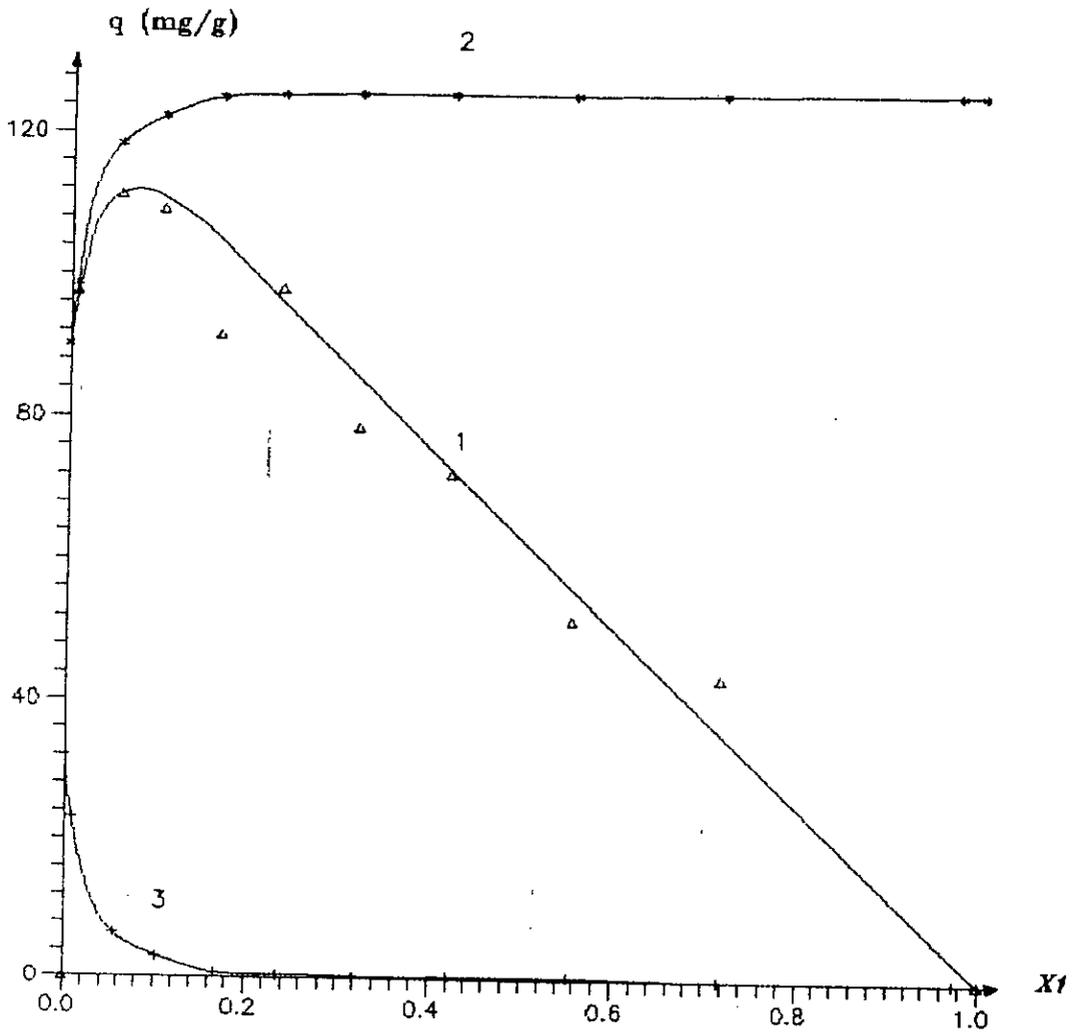


Figure 21. Isothermes expérimentales d'adsorption composite et individuelles du mélange (n-C₁₄; toluène) à T = 25°C, sur tamis moléculaire 5A de 2 mm de diamètre.
1. Mélange ; 2. n-C₁₄ ; 3. Toluène.

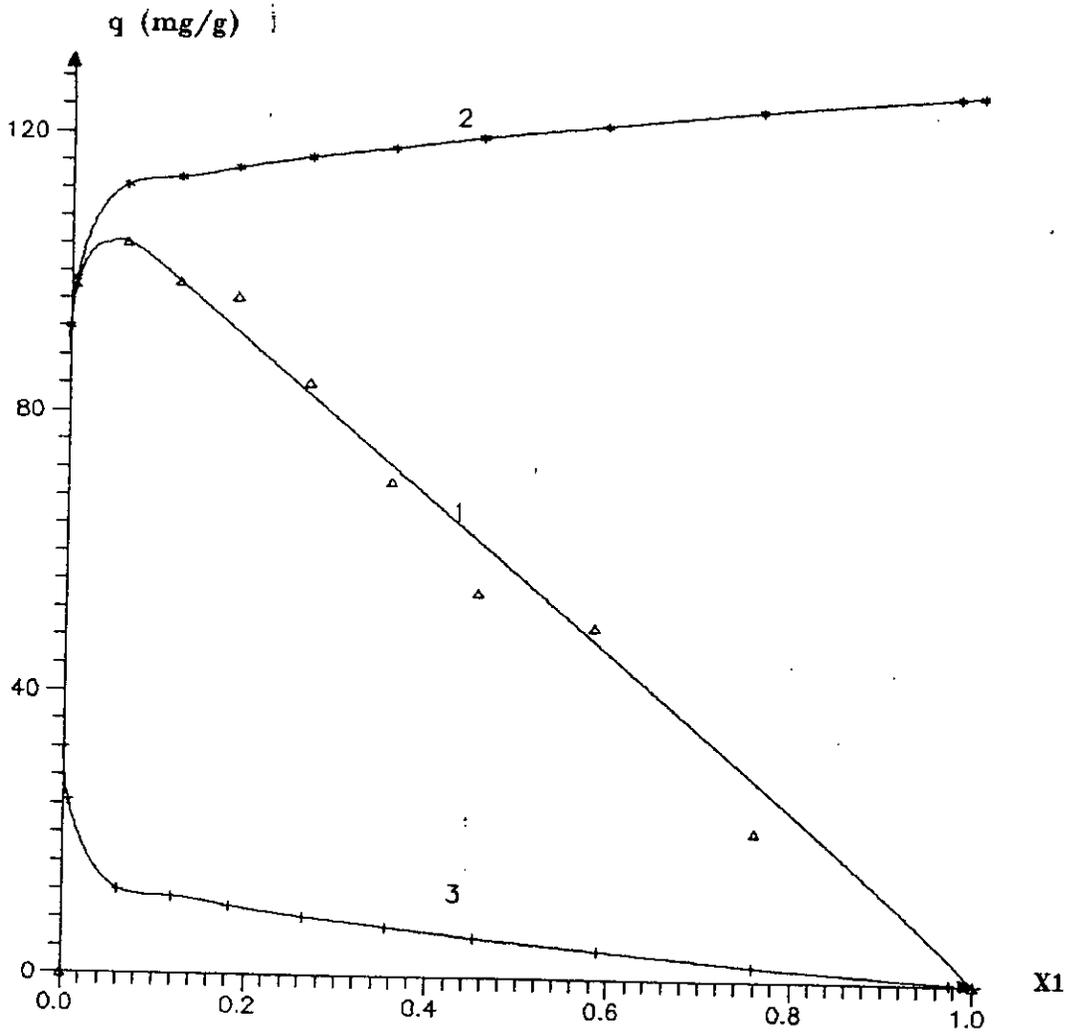


Figure 22. Isothermes expérimentales d'adsorption composite et individuelles du mélange (n-C₁₄; m-xylène) à T = 25°C, sur tamis moléculaire 5A de 2 mm de diamètre.
1. Mélange ; 2. n-C₁₄ ; 3. m-xylène

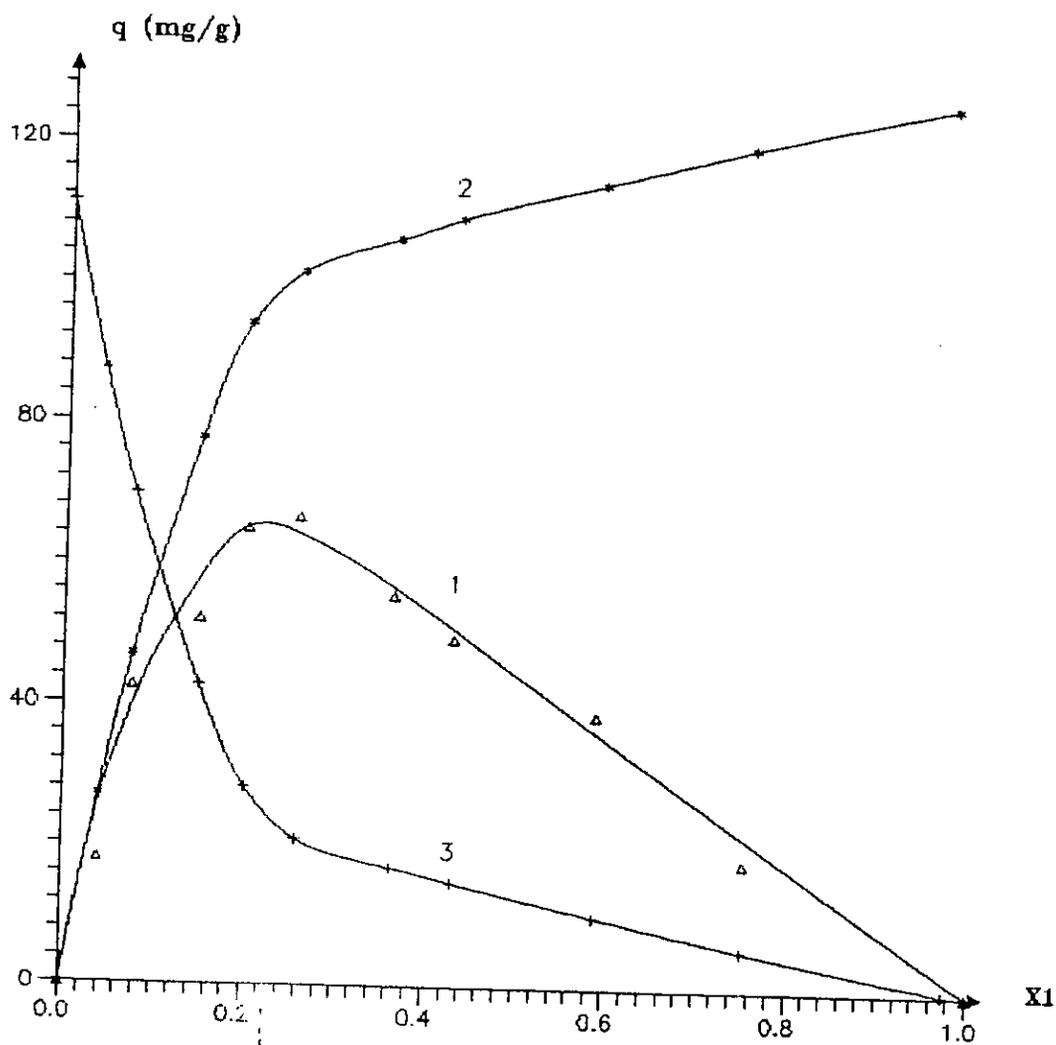


Figure 23. Isothermes expérimentales d'adsorption composites et individuelles du mélange ($n\text{-C}_{14}$; $p\text{-xylène}$) à $T = 25^\circ\text{C}$, sur tamis moléculaire 5A de 2 mm de diamètre.
1. Mélange ; 2. $n\text{-C}_{14}$; 3. $p\text{-xylène}$.

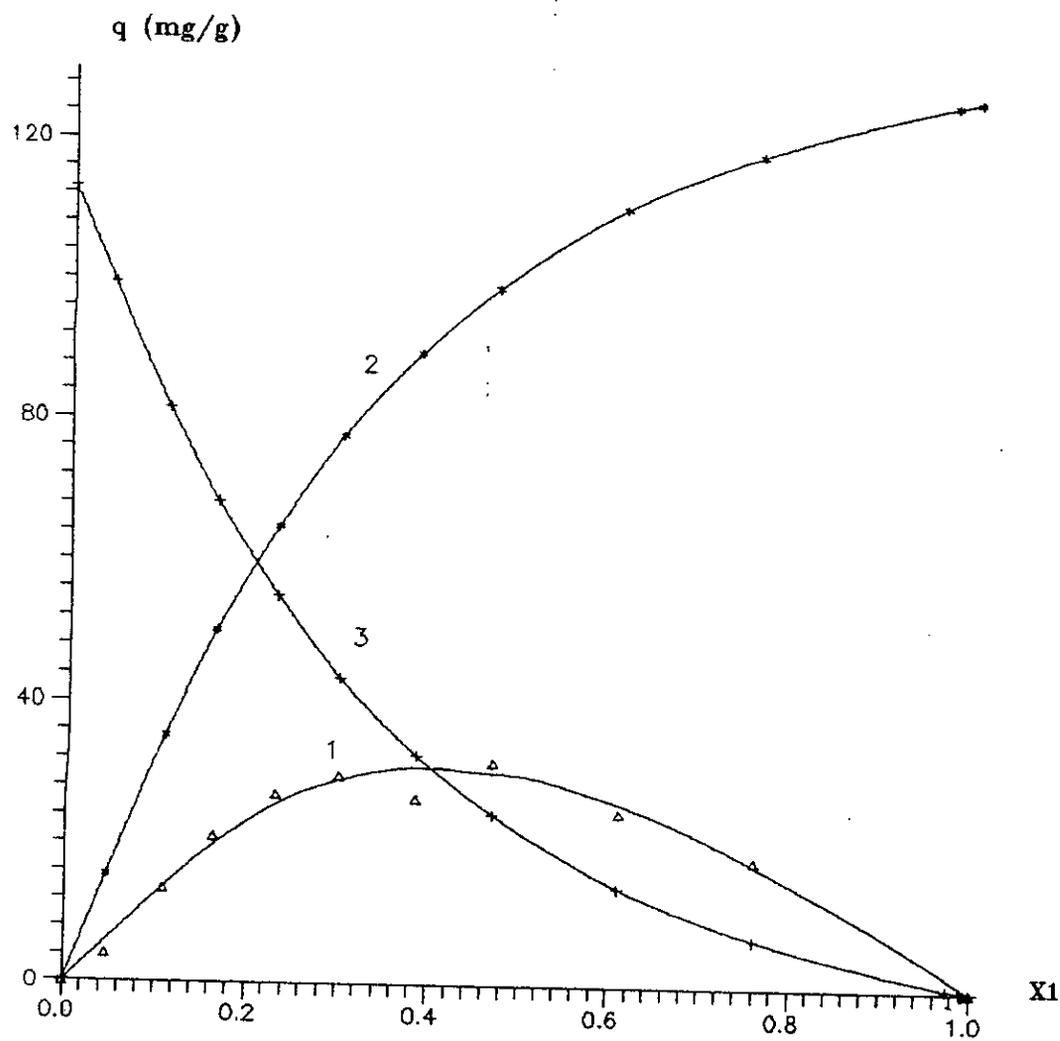


Figure 24. Isothermes expérimentales d'adsorption composite et individuelles du mélange ($n\text{-C}_{14}$; $o\text{-xylène}$) à $T = 25\text{ °C}$, sur tamis moléculaire 5A de 2 mm de diamètre.
1. Mélange ; 2. $n\text{-C}_{14}$; 3. $o\text{-xylène}$.

Les isothermes individuelles ainsi présentées offrent l'avantage de pouvoir évaluer la contribution de chacun des constituants (soluté-solvant) à l'adsorption sur le tamis 5A. En effet, pour une valeur donnée de X_1 , les aires délimitées par chacune des courbes étant proportionnelles à leurs capacités respectives d'adsorption, permettent ainsi d'atteindre les taux de recouvrement du tamis par chacune des espèces en présence.

Compte tenu du fait que les viscosités et les tensions superficielles des différents solvants étudiés sont comparables et pour apprécier davantage le comportement inhibiteur des différents solvants à savoir toluène, benzène et xylènes, nous avons regroupé toutes les isothermes individuelles du n-tétradécane obtenues avec chacun de ces solvants sur un même graphe, comme le montre la figure 25.

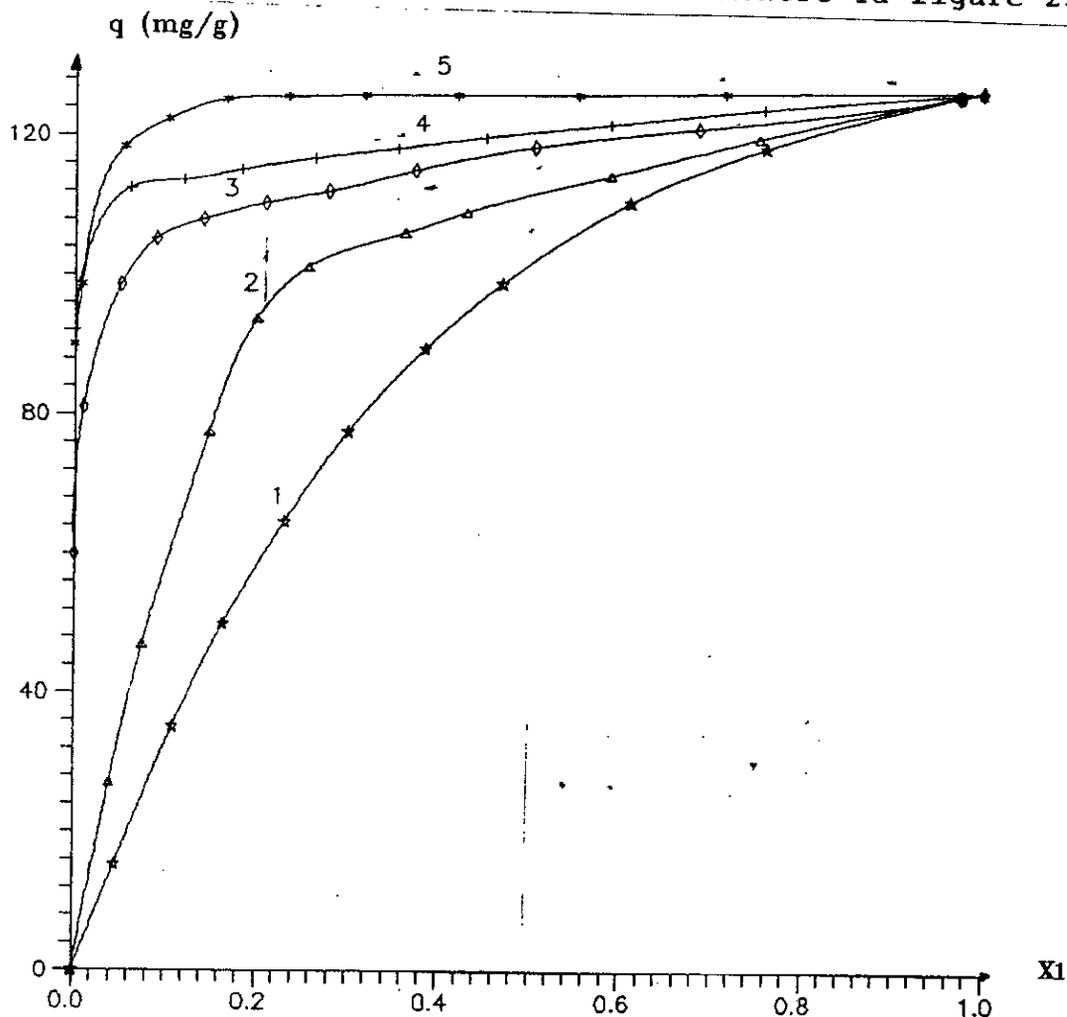


Figure 25. Isothermes expérimentales d'adsorption individuelles du n-C₁₄ à T = 25°C, sur tamis moléculaire 5A de 2 mm de diamètre, dans les solvants suivants: 1. o-xylène; 2. p-xylène; 3. benzène; 4. m-xylène; 5. toluène.

L'examen de cette figure montre que la quantité adsorbée de n-tétradécane croît dans l'ordre suivant: (n-tétradécane; ortho-xylène), (n-tétradécane; para-xylène), (n-tétradécane; benzène), (n-tétradécane; méta-xylène) et (n-tétradécane; toluène). Ceci traduit donc une meilleure sélectivité du tamis vis-à-vis du mélange (n-tétradécane; toluène) ou encore, une inhibition moindre du toluène quant à l'adsorption du n-tétradécane par le tamis moléculaire 5A.

Pour mettre en relief ce caractère sélectif du tamis 5A vis-à-vis de ces divers mélanges étudiés, nous avons choisi de porter, sur le même graphe, figure 26, la variation de la fraction molaire du n-tétradécane dans la phase adsorbée X_1^s en fonction de celle à l'équilibre dans le mélange X_1 .

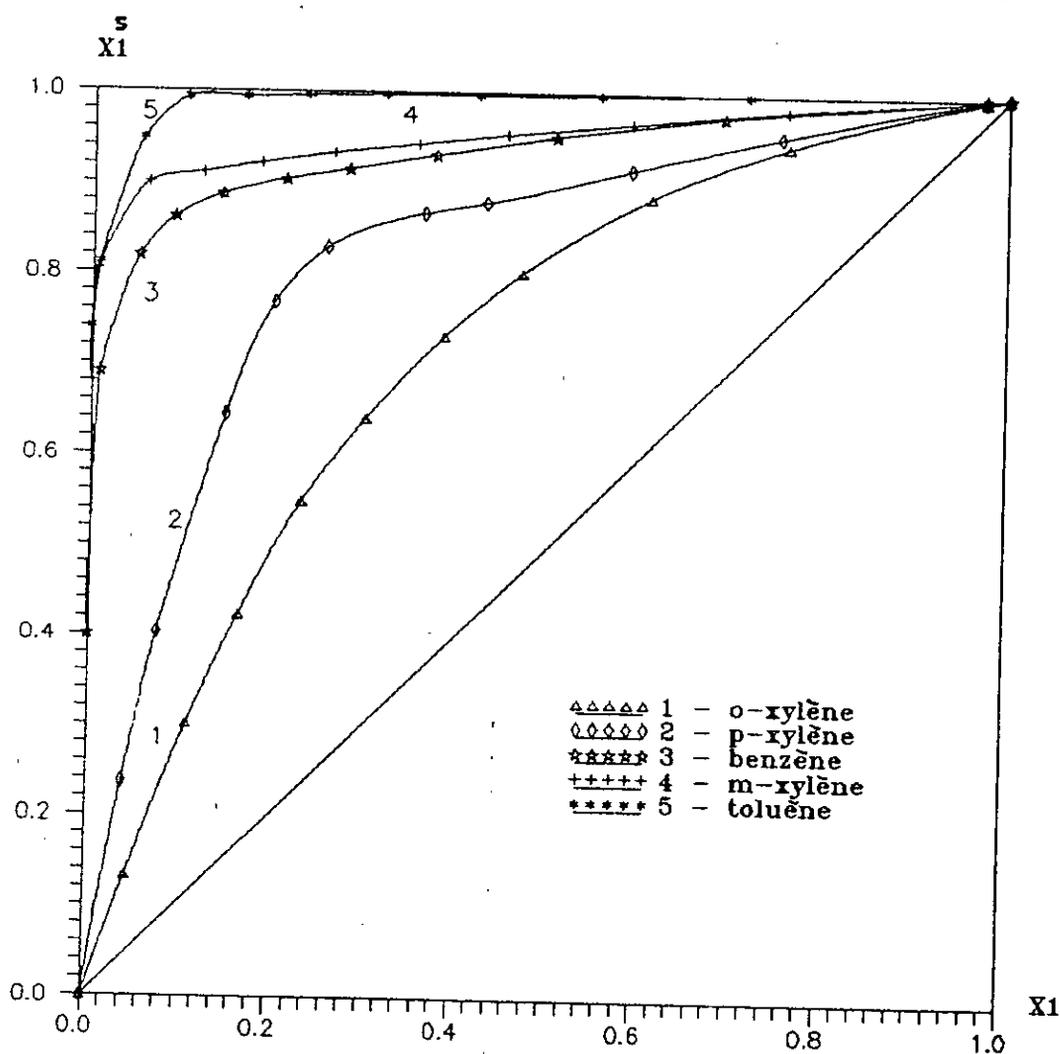


Figure 26. Diagrammes représentant la variation de la fraction molaire du n-tétradécane dans la phase adsorbée X_1^s en fonction de celle à l'équilibre dans la phase liquide X_1 .

Le n-tétradécane étant le composé préférentiellement adsorbé dans tout le domaine de concentration, on aura $X_1^s > X_1$ pour tout X_1 . Aussi, les courbes $X_1^s = f(X_1)$ seraient toutes situées au-dessus de la diagonale $X_1^s = X_1$, droite pour laquelle l'adsorption apparente est nulle. Nous remarquerons que plus la courbe est éloignée de cette diagonale, plus la sélectivité du tamis vis-à-vis du mélange est grande.

Cette sélectivité pourra s'exprimer par un coefficient A_1 de sélectivité donné par la relation [58]:

$$A_1 = \frac{X_1^s (1-X_1)}{X_1 (1-X_1^s)} \quad (46)$$

appelé aussi facteur de séparation ou d'enrichissement. Il reste que ce coefficient dépend très souvent et simultanément de X_1 , X_1^s et de la température. Un exemple de calcul du coefficient A_1 de sélectivité est donné dans le tableau XXX pour $X_1 = 0.1$.

Tableau XXX. Coefficient de sélectivité du tamis 5A vis-à-vis des différents mélanges pour $X_1 = 0.1$

	n-C ₁₄ ;bz	n-C ₁₄ ;tol	n-C ₁₄ ;m-x	n-C ₁₄ ;p-x	n-C ₁₄ ;o-x
n_1^s mg/g	122.00	113.50	53.50	30.00	15.75
n_2^s mg/g	3.00	10.50	20.50	55.00	80.00
A_1	366.0	96.9	23.5	4.9	1.8

II.3. Interprétation des résultats

Mis à part le benzène pour lequel nous ne pouvons nous prononcer, tous les autres composés aromatiques ne devraient pas, en fait, s'adsorber sur les tamis moléculaires 5A à cause de leurs dimensions. Néanmoins, il y a compétitivité entre l'effet stérique engendrant l'effet sélectif de tamisage et la polarité qui donne naissance à des interactions solvant-solvant et solvant-soluté.

Nous donnons dans le tableau XXXI les moments dipolaires des différents composés.

Tableau XXXI. Moments dipolaires des composés étudiés

Produit	n-C ₁₄	Benzène	Toluène	m-xylène	p-xylène	o-xylène
μ (D)	0.0	0.0	0.36	0.36	0.0	0.62

Le n-tétradécane étant non polaire, les interactions du type solvant-soluté sont négligeables devant celles du type solvant-solvant.

L'inhibition observée dans notre cas décroît dans l'ordre suivant: o-xylène, p-xylène, m-xylène et toluène. Hormis le benzène qui sera considéré séparément, ces inhibitions pourraient s'expliquer de la manière suivante:

l'o-xylène: Les deux radicaux méthyles étant très rapprochés, il est probable qu'ils pénètrent dans les pores du tamis simultanément, laissant le noyau aromatique en travers de l'entrée. Les molécules ainsi piégées attirent les molécules environnantes de part leur polarité et forment un agglomérat, empêchant le n-tétradécane d'accéder aux pores du tamis.

le p-xylène: Ce composé a un moment dipolaire nul, donc seule la position des groupements méthyles est à considérer. En effet, il est probable que ces radicaux viennent s'insérer dans les cavités du tamis et le fait que ces groupements soient diamétralement opposés, augmenterait cette probabilité et l'inhibition se trouverait ainsi renforcée.

le m-xylène: A la probabilité qu'ont les radicaux méthyles de s'insérer dans les pores du tamis vient s'ajouter l'effet de répulsion dû au moment dipolaire sur l'inhibition totale.

le toluène: Possédant le même moment dipolaire que le m-xylène, le toluène jouerait le même rôle que ce dernier sur l'inhibition. Cependant, la présence d'un seul radical méthyle diminuerait sa probabilité d'insertion dans les pores du tamis. Ces deux facteurs conjugués font que le toluène est le composé qui inhibe le moins l'adsorption du n-tétradécane par les tamis moléculaires 5A.

Enfin, quant au benzène, ce composé présente une inhibition intermédiaire, car il n'est ni polaire ni encombré stériquement, seule sa structure plane lui permet en toute probabilité de pénétrer dans les cages ou du moins obturer celles-ci.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons envisager une application possible à la séparation des xylènes. En effet, la position intermédiaire du benzène peut jouer un rôle important dans le procédé Asahi [74] en utilisant celui-ci comme solvant de déplacement, non pas dans la séparation du mélange initial, mais dans celle de la fraction A. Cette fraction, qui ne contient que du m-xylène et de l'o-xylène, est renvoyée dans le procédé Asahi, à une unité d'isomérisation des aromatiques. Au lieu de cela, nous pouvons l'utiliser comme charge initiale en utilisant le tamis moléculaire 5A comme adsorbant et le benzène comme solvant de déplacement. Ce dernier jouerait le rôle de désorbant vis-à-vis du m-xylène et d'éluant vis-à-vis de l'o-xylène. Ainsi, en travaillant en série sur deux colonnes, l'une contenant du tamis moléculaire CaX (procédé Asahi) et l'autre du tamis moléculaire CaA, nous pourrions probablement séparer les quatre isomères: o-xylène, m-xylène, p-xylène et éthylbenzène, mélange qui est très difficile à fractionner par les méthodes conventionnelles.

CONCLUSION GENERALE

La première partie de ce travail a été consacrée à la détermination des isothermes d'adsorption en phase gazeuse, sur tamis moléculaire 5A, de plusieurs constituants purs: dioxyde de carbone, eau, n-décane, benzène, toluène, xylènes (ortho, méta et para) et n-tétradécane. Les résultats obtenus, tant par la méthode statique thermogravimétrique que par la méthode dynamique de chromatographie en phase gazeuse, sont conformes à ceux donnés par la littérature.

Par ailleurs, cette étude a permis de constater que les deux méthodes utilisées, loin d'être concurrentielles et compétitives, sont plutôt complémentaires. En effet, la C.P.G., méthode plus aisée et plus rapide, est appropriée aux liquides vaporisables, tandis que la thermogravimétrie, convient bien aux gaz et à l'eau.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption, en phase liquide, par le tamis moléculaire 5A, à 25 °C et sans agitation, de mélanges liquides binaires formés de n-tétradécane et d'un solvant aromatique. Cette étude menée en déterminant les isothermes d'adsorption composites et individuelles, respectivement de ces mélanges et de leurs constituants, a montré que la quantité maximale adsorbée de n-tétradécane est différente, selon la nature du solvant en présence. Cela signifie que l'aromatique, utilisé initialement comme témoin, joue en fait un rôle inhibiteur vis-à-vis de l'adsorption de la n-paraffine. Cette inhibition est conditionnée par l'encombrement stérique de la molécule de solvant étudiée et par son moment dipolaire.

Les résultats observés ont montré que l'inhibition par les xylènes décroît dans l'ordre suivant: o-xylène, p-xylène, m-xylène. Par contre, le toluène est le composé qui inhibe le moins l'adsorption du n-tétradécane par les tamis 5A. Reste enfin que le benzène, molécule plane et de dimensions voisines de 5A, présente une inhibition intermédiaire.

Cette étude a donc permis de mettre en évidence l'effet inhibiteur plus ou moins accentué des B.T.X., vis-à-vis de l'adsorption en phase liquide par le tamis 5A, d'une n-paraffine: le n-tétradécane. Toutefois, ces conclusions devraient être étayées et corroborées par une étude plus approfondie prenant en compte la vitesse d'agitation et la température d'adsorption.

De la même manière, ce travail mériterait également d'être poursuivi par une étude mettant en oeuvre une adsorption dynamique, notamment la méthode de percolation sur colonne à lit fixe, afin d'améliorer la séparation de mélanges aromatiques et/ou n-paraffines-aromatiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.M.BARRER FRS, "Hydrothermal chemistry of zéolites", Academic Press, London, 1982.
- [2] D.BARTHOMEUF, La recherche, N°114, 1980, 908.
- [3] R.PETIT et R.PALLAUD, Chem.anal., 46, 1964, 433.
- [4] D.WEIGEL et E.STEINHOFF, Z. Kristallog., 61, 1925, 125.
- [5] J.W.Mc BAIN, "The sorption of gases and vapors by solids", G.Routledge and sons Ltd, London, 1932.
- [6] R.BELABBES et J.M.VERGNAUD, Chim. et ind., G.C., 104, 1971, 1407.
- [7] D.W.BRECK, Chem.Eng., 73, 1977, 44.
- [8] R.M.BARRER et J.W.BAYNHAM, brevet ger. n°1 038 015, le 4 sept.1958.
- [9] Brevet Ger.East n°58 957, le 5. déc 1967.
- [10] Brevet Fr. Esso Research and Engineering, n°1 516 447, le 8 mars 1968.
- [11] Brevet Pol. ZAKLADI AZATOWE im Paula Fundera n° 54 707, le 11 mars 1968.
- [12] Brevet Ger.East n° 59 075, le 5 déc. 1967.
- [13] Brevet Fr. GRACE and Co n° 1 505 184, le 8 déc. 1967.
- [14] Brevets Fr. PROGIL n° 1 434 419, le 26 fév. 1965 et n° 1 449 031, le 24 juin 1965.
- [15] Brevet Ger. UNION CARBIDE n° 1 040 005, le 2 oct. 1958.
- [16] P. CIOCOIV, A. DINESCU, R. DINESCU, F. GOTHARD, I. MINEA, R. RUSSU et S. SOLACOLU, Rev. Chim., Romin., 15, 1964, 404.

- [17] Brevet USSR. Crozny Petroleum Scientific Res.Institute
n° 210 104, le 6 fév. 1968.
- [18] D.W. BRECK, W.G. EVERSOLE, R.M. MILTON, T.B. REED et
T.L. THOMAS, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1956, 5963.
- [19] R.M. BARRER, Endeavour, 90, 1964, 23.
- [20] L. BROUSSARD et D.P. SHOEMAKER, J. Amer. Chem. Soc., 82,
1960, 1041.
- [21] Y. BEN TAARIT, thèse de doctorat ès sciences physiques,
Université Claude Bernard, Lyon, 1971.
- [22] D.W. BRECK, "Zéolite moléculair sieves, structure,
chemistry and use", Willey and sons, N.Y., 1974.
- [23] J.M. VERGNAUD, M. MANGE et M. BOURSIN, Chim. anal., 48,
1966, 59.
- [24] P. SOUCHAY, "Thermodynamique chimique", Masson et Cie,
1968, 492.
- [25] P. COLLIN, thèse de docteur ingénieur, Université Claude
Bernard, Lyon, 1970.
- [26] H. GAUS et W. LUTZE, J.Phys.Chem., 85, 1981.
- [27] A. DAYER et H. ENAMY, Spec. Publ. Chem. Soc., 33, 1980.
- [28] P. ELLIOT et H.S. HERTZENBERGAND, Amer. Chem. Soc., 1980.
- [29] S. SHALIGRAM et S.P. BANERJEE, J. Inst. Chem., 51, 1979.
- [30] R. MAACHI, thèse de doctorat 3^e cycle, Université Claude
Bernard, Lyon, 1978.
- [31] E.M. CHIKHI, thèse de doctorat 3^e cycle, E.N.S.Mines,
St-Etienne, 1978.
- [32] S. PRASENJIT, Trans. Ind. Ceram. Soc., 36, 1977, 99.

- [33] M. ARKHIS, thèse de doctorat 3^e cycle, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1984.
- [34] P.B. WEISZ et V.J. FRILETTE, J. Phys. Chem., 64, 1960, 382.
- [35] W.A. STEELE et G.D. HALSEY, J. Phys. Chem., 59, 1955, 57.
- [36] C.E. HERSH, "Molecular sieves", Reinhold Publ. Corp., New York, 1961.
- [37] N. DUPONT-PAVLOWSKY et J. BASTICK, Bull.Soc.Chim.Fr., 24, 1970.
- [38] J.M. VERGNAUD, E. DESGEORGES et J. NORMAND, Bull.Soc. Chim. Fr., 1964, 2549.
- [39] A.LAURENT et L. BONNETAIN, C.R. Acad. Sc., Paris, 258, 1964.
- [40] P.E. EBERLY, J. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., U.S.A., 8, 1969, 140.
- [41] Brevet Fr., INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS ET DES LUBRIFIANTS, n°2 184 461, le 17 mai 1972.
- [42] G. EPPERT, I. SCHINKÉ et H. LUDWIG, Chem. Tech., Leipzig, 32, 1980, 427.
- [43] H. SPINDLER, W. ERMISCHER et R. ENTNER, Chem. Tech., Leipzig, 39, 1987, 23.
- [44] L. BERTSCH et H.W. HABGOOD, J. Phys. Chem., 67, 1963, 1621.
- [45] O.M. DZHIGIT, A.V. KISELEV et G.G.MUTTIK, kolloid. Zh., 25, 1963, 34.
- [46] R.A. ANDERSON et J.D. SHERMAN, Aiche Symp. Series, U.S.A., 80, 1984, 118.
- [47] R. BLIN, G. POULENC et G. PALLIER, Inf. Chim. n°135, 1974, 149.

- [48] P. MOLLARD, Tech. Ing., G.C., J 6020, 1981, 2493.
- [49] M. ANDRE et B. CHESNOY, Filtration, 1976, 12.
- [50] J.L. FALS et W.D. HARRIS, Oil and Gas J., 58, 1960, 86.
- [51] F. OEHME, Chem.Ztg., 83, 1959, 330.
- [52] J.D. SHERMAN, Aiche Symp. Series, 74, 1978.
- [53] D.B. BROUGHTON, Chim. et ind. G.C., 104, 1971, 2443.
- [54] A. AZZOUZ, S. OPREA, E. DUMITRU, B. ABBAD, D. NIBOU, et M. ACHACHE, J. Soc. Alg. Chim., 1, 1991, 1.
- [55] S. BRUNAUER, L.S. DEMMING, W.E. DEMMING et E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1940, 1723.
- [56] D.M. YOUNG et A.D. CROWELL, " Adsorption physique des gaz", P. U. F., 1967, 6, 84, 191.
- [57] R. PAPIN, Tech. Ing., G.C., J 2730, 1965, 1.
- [58] L. ROBERT, Tech. Ing., G.C., J 2730, 1989, 1.
- [59] R. PAPIN, Tech. Ing., G.C., J 2732, 1965, 1.
- [60] J.R. CONDER et J.H. PURNELL, Trans. Faraday Soc., 64, 1968.
- [61] D.H. JAMES et C.S.G. PHILLIPS, J. Chem. Soc., 1953, 1600.
- [62] A. SAINT YRIEIX, Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, 3407.
- [63] D. DOLLIMORE,*G.R. HEAL et D.R. MARTIN, J. Chromatog., 50, 1970, 209.
- [64] A. SAINT YRIEIX et R. SIBUT-PINOTE, Bull. Soc. Chim. Fr., 10, 1971, 3433.
- [65] B. POMMIER et F.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, 1268.

- [66] T. PARYJCZAK, "Gas chromatography in adsorption and catalysis", Polish. Scien. Publ., Varsovie, 1984, 84.
- [67] L. ROBERT, Tech. Ing., G.C., J 2731, 1989, 1.
- [68] J.J. KIPLING, "Adsorption from solutions of non electrolytes", Academic Press., N.Y., 1963.
- [69] ELTON, J. Chem. Soc., 1951, 2958.
- [70] N.K. SANDLE et B.R. PURI, Indian J. Chem., 1, 1963, 418.
- [71] SCHAY et NAGY, J. Chim. Phys., 149, 1961.
- [72] C.L. MANTEL, "Adsorption", Mc Graw-Hill, N.Y., 1951.
- [73] D.M. RUTHVEN, "Principles of adsorption and adsorption process", Wiley and sons, N.Y., 1984.
- [74] M. SEKO, H.TAKECHI et K. INADAK, J. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., U.S.A., 21, 1982, 656.
- [75] N. ABSI, Thèse de magister, E.N.P., Alger, 1987.