

2/87

وزارة التعليم العالي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

# THÈSE

PRÉSENTÉE PAR M<sup>ELLE</sup> NADIA ABSI

INGÉNIEUR E.N.P.

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN GÉNIE-CHIMIQUE

## SUJET

Contribution à la récupération des normales  
paraffines par les tamis moléculaires

SOUTENUE LE 27 JUIN 1987 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Monsieur R. BELABBES	Professeur E.N.P.....	Président
Monsieur M. H. GUERMOUCHE	Professeur U.S.T.H.B. ....	Examineur
Monsieur A. TYCZKOWSKI	Maître de conférence E.N.P.	Examineur
Madame R. DERRICHE	Chargée de cours E.N.P.	Examinatrice
Monsieur S. BELAIDOUNI	Directeur général S.N.I.C. ....	Invité
Monsieur S. E. CHITOUR	Professeur E.N.P.....	Rapporteur

وزارة التعليم العالي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

# THÈSE

PRÉSENTÉE PAR M<sup>ELLE</sup> NADIA ABSI  
INGÉNIEUR E.N.P.

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN GÉNIE-CHIMIQUE

## SUJET

Contribution à la récupération des normales  
paraffines par les tamis moléculaires

SOUTENUE LE 27 JUIN 1987 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Monsieur R. BELABBES	Professeur E.N.P..... Président
Monsieur M. H. GUERMOUCHE	Professeur U.S.T.H.B..... Examineur
Monsieur A. TYCZKOWSKI	Maître de conférence E.N.P. Examineur
Madame R. DERRICHE	Chargée de cours E.N.P. Examinatrice
Monsieur S. BELAIDOUNI	Directeur général S.N.I.C..... Invité
Monsieur S E. CHITOUR	Professeur E.N.P..... Rapporteur

## S O M M A I R E

---

INTRODUCTION .....	1
Etude bibliographique.....	2
- Tamis moléculaires : structure et applications	3
- Régénération des tamis moléculaires .....	18
- Procédés industriels et leurs caractéristiques	20
Etude théorique.....	25
I - Adsorption : généralités.....	26
1- Adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides.....	26
2- Applications de l'adsorption en milieu gazeux.	28
3- Adsorption des liquides par les solides.....	30
4- Applications de l'adsorption en milieu liquide	31
II - Adsorption en lit fixe .....	31
III - Cinétique d'adsorption.....	35
IV - Détermination des isothermes d'adsorption par chromatographie en phase gazeuse.....	37
Etude expérimentale.....	41
I - Caractéristique des tamis moléculaires.....	42
II - Etude de la fraction pétrolière.....	46
III - Adsorption en phase gazeuse.....	48
1- Détermination des isothermes d'adsorption.....	48
2- Equations représentant les isothermes expérimentales.....	75



3	- Détermination des chaleurs isostériques d'adsorption.....	79
IV	- Adsorption en phase liquide.....	85
1	- Adsorption par contact.....	85
2	- Isothermes d'adsorption en phase liquide	112
3	- Détermination des coefficients de diffusion.....	122
4	- Adsorption par percolation.....	124
CONCLUSION GENERALE.....		140



## NOTATIONS EMPLOYEES

- A : Section droite de la colonne ( $\text{cm}^2$ )  
C : Concentration d'adsorbat ( $\text{m.mole/cm}^3$ )  
 $C_i$  : % poids initial de n.paraffine  
 $C_f$  : % poids de n.paraffine à l'équilibre  
D : Débit volumique ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )  
 $D_e$  : Coefficient effectif de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
HC : Hydrocarbure  
K : Coefficient de l'équation de Korta  
K : Constante de l'équation de Langmuir  
 $K'$  : Constante de l'équation de Freundlich  
 $K''$  : Constante de l'équation de Henry  
L : Longueur de la colonne (cm)  
M : Masse de solution contenant la n.paraffine (g)  
MM : Masse moléculaire  
P : Pression du gaz suppose parfait (mmHg)  
PA : Point d'aniline ( $^{\circ}\text{C}$ )  
Q : Chaleur isostérique d'adsorption (Kcal)  
R : Constante des gaz parfaits (l.mmHg/mole. $^{\circ}\text{K}$ )  
 $R_e$  : Rayon de la sphere equivalente (cm)  
 $S_{\text{ads}}$  : Surface d'adsorption ( $\text{cm}^2$ )  
 $S_{\text{pic}}$  : Surface du pic chromatographique ( $\text{cm}^2$ )  
T : Température d'expérience ( $^{\circ}\text{C}$ )  
 $T_c$  : Température colonne ( $^{\circ}\text{C}$ )  
V : Débit gaz vecteur ( $\text{cm}^3/\text{mn}$ )  
 $V_{\text{ads}}$  : Volume de n.paraffine adsorbée ( $\text{cm}^3$ )  
%CA : Pourcentage d'hydrocarbures aromatiques  
%CN : Pourcentage d'hydrocarbures naphteniques  
%CP : Pourcentage d'hydrocarbures paraffiniques  
d : Densité mesures à  $20^{\circ}\text{C}$   
 $d_g$  : Diamètre du grain (m)  
h : Hauteur du pic chromatographique (cm)  
m : Masse d'adsorbant (g)  
 $m_a$  : Masse d'adsorbat (g)  
n-p : Normale paraffine

q :Quantité de n.paraffine adsorbée (m.mole/g)  
q' :Quantité de n.paraffine adsorbée (g/g)  
q<sub>t</sub> :Quantité adsorbée à un temps t  
q<sub>m</sub> :Quantité maximale adsorbée (mole/g)  
q :Quantité adsorbée à l'équilibre  
t :Temps (mn)  
t<sub>0,5</sub> :Temps de demi-saturation de l'adsorbant (mn)  
u<sub>20</sub> :Vitesse superficielle de percolation (cm/s)  
v :Vitesse d'agitation  
M<sub>d</sub> :Indice de refraction mesuré à 20° C  
u :Vitesse de déroulement du papier (cm/mn)  
Ø :Diamètre de la colonne (cm)

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

La distillation du pétrole brut est un procédé qui permet de séparer des groupes d'hydrocarbures ou plutôt des coupes pétrolières distillants dans des intervalles de température assez larges, ce qui ne permet pas, par conséquent de séparer des hydrocarbures en vue d'application spécifique.

L'emploi croissant des hydrocarbures comme intermédiaires pétrochimiques a encouragé le développement de procédés qui offrent la possibilité de séparer ces hydrocarbures.

Pour l'industrie chimique et pétrochimique, il est intéressant d'obtenir des produits paraffiniques contenant plus de 95% de normales paraffines. Les produits à 10-13 atomes de carbone serviront à la fabrication de détergents biodégradables, alors que les hydrocarbures à 14-18 atomes de carbone seront utilisés pour la fabrication de plastifiants.

Dans ce but, la séparation des normales paraffines peut-être réalisée soit par la méthode de chloration à l'urée, soit par la voie des tamis moléculaires qui est une méthode basée sur la séparation d'après les dimensions moléculaires.

Nous avons opté pour la seconde méthode et avons dans un premier temps déterminé les isothermes d'adsorption sur tamis 5A de quelques normales paraffines par chromatographie en phase gazeuse.

Nous nous sommes ensuite, intéressés à la phase liquide, et avons recherché les conditions optimales d'adsorption puis tenté la réalisation de cycles d'adsorption - désorption sur un lit fixe de tamis 5A

- ETUDE - BIBLIOGRAPHIQUE -

(1) Les principaux adsorbants utilisés en industrie sont :

- Les terres décolorantes naturelles ou activées
- La magnésie
- Le noir animal
- Les charbons actifs
- Le gel de silice
- L'alumine activée
- Les tamis moléculaires

Ce sont des corps solides et présentant une grande surface de contact. Le tableau 1 résume leurs principales utilisations.

Parmi tous les adsorbants cités nous nous intéresserons aux tamis moléculaires.

#### 1- Les tamis - moléculaires.

Les tamis moléculaires sont essentiellement des zéolithes déshydratées, silico-aluminates alcalins ou alcalino-terreux à structure microporeuse uniforme. Du fait de cette uniformité; le phénomène d'adsorption n'intervient que si les molécules sont suffisamment petites et de forme convenable pour pouvoir pénétrer dans les pores de la zéolithe.

C'est surtout à partir de 1920 qu'apparurent dans la littérature scientifique de nombreuses publications concernant l'étude des zéolithes naturelles. Puis les travaux des chercheurs de la LINDE Compagny, Division of Union Carbide Corporation, aboutirent en 1950 à la préparation de zéolithes de synthèse qui furent commercialisées dès 1954 [2] [3]

ADSORBANT	USAGE
Terres décolorantes naturelles ou activées	décoloration des huiles minérales, végétales, des huiles et graisses animales et des cires.
Magnésie	Traitement des essences régénération des solvants pour nettoyage à sec.
Noir animal	Raffinage des sucres.
Charbons Actifs -Charbons décolorants	décoloration et raffinage des sucres, décoloration des huiles et graisses végétales. Purification des produits alimentaires et pharmaceutiques, décoloration et purification de substances diverses inorganiques ou organiques, purification de l'eau, des solvants pour nettoyage à sec, récupération de métaux précieux.
-Charbons adsorbants	Récupération des solvants, dégazolinage, désodorisation, purification des gaz industriels fractionnement des gaz et des liquides, protection contre les gaz ou vapeurs toxiques, piles à dépolariation par l'air, catalyse.
-Charbons médicinaux	Elimination des bactéries et des toxiques. Addition aux aliments pour le bétail.
Alumine activée	Déshydratation de l'air, des gaz et des liquides, catalyse.
Bauxite activée	Traitement par percolation de pétrolatum déshydratation des gaz
Gel de silice	Déshydratation et purification de l'air, fractionnement des hydrocarbures.
Tamis moléculaires	Déshydratation de l'air, des gaz et des liquides, fractionnement des gaz et des hydrocarbures.
Echangeurs d'ions	Traitement des eaux, décendrage du sucre, opérations diverses de concentration et fractionnement.

- T A B L E A U "1" -

Les adsorbants et leurs usages.

-Zéolithes naturelles [4] [5]

Les zéolithes les plus couramment rencontrées sont classées en trois catégories :

1°) Zéolithes fibreuses (natrolite)  
2°) Zéolithes plates ou lamellaires (heulandite)  
3°) Zéolithes cubiques ou rhomboédriques  
tridimensionnelles formant la catégorie des meilleurs tamis moléculaires naturels (analcite et chabazite).

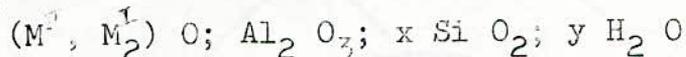
Ces zéolithes ne peuvent pas être utilisées en industrie à cause de leur rareté dans la nature et la présence d'impuretés.

-Zéolithes synthétiques :

Certaines de ces zéolithes se trouvent être analogues à celles que l'on trouve à l'état naturel mais d'autres furent par contre de composition complètement nouvelle. Une de ces dernières fut désignée sous l'appellation (type A), puis vinrent différents autres tamis moléculaires de type 4A, 5A et 13X

1-1 Structure des tamis moléculaires :

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



x et y compris entre 2 et 20 selon la nature du produit  $M^I$ , et  $M^{II}$  cations monovalents et divalents

[6] Le réseau aluminosilicique des tamis A comme celui des tamis x est constitué par un arrangement régulier d'octaédres tronqués couramment désignés sous le nom de "cage" et qui sont des unités de sodalite.

On obtient une représentation de la structure des tamis A en joignant les faces carrées des cubo-octaédres ce qui conduit à la formation de cages plus grandes ou "cages x". On peut les assimiler en première approximation à des sphères de 11,4 Å de diamètre, accessibles par des ouvertures de 4,2 Å de diamètre.

De la même façon, la structure des tamis x est obtenue en joignant les cubo-actédres par leurs faces hexagonales.

On forme ainsi des "super cages" de 13 Å de diamètre, accessibles par des ouvertures de 9 Å de diamètre.

1-2 Préparation des tamis moléculaires [7]

Dans un premier temps on effectue le mélange en solution aqueuse des matières premières, puis on laisse mûrir le mélange ainsi formé à température ambiante pendant plusieurs heures (jusqu'à deux jours). Ensuite, a lieu la cristallisation la température est alors élevée progressivement jusqu'à 100°C. Les cristaux de tamis moléculaires sont séparés des eaux mères par décantation et filtration.

[8] Pour les zéolithes fabriquées à partir d'installation construite à l'intérieur d'un cycle de Bayer, les conditions opératoires sont différentes et nécessitent quatre postes :

-Réacteur : dans lequel les réactifs sont mis en contact intime en un temps très bref à une température de 90°C.

-Mûrisseurs: le gel obtenu en continu dans le réacteur est introduit dans une cuve agitée et chauffée (80 - 100°C) où il va séjourner de 4 à 16 H - le gel va se transformer en zéolithe A cristallisée et très fine.

-Filtres : on obtient un gâteau à 12% d'humidité

-Séchoir : le gâteau de filtration peut être séché dans un appareil à circulation d'air chaud.

Tamis moléculaires de type A :

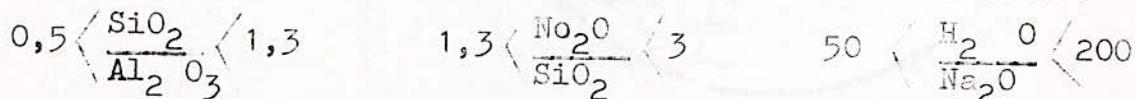
Les matières premières utilisées sont :

-La soude

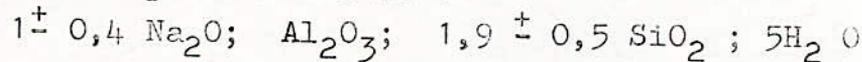
-Le métasilicate de sodium

-L'aluminate de sodium

et la composition molaire varie de la manière suivante :



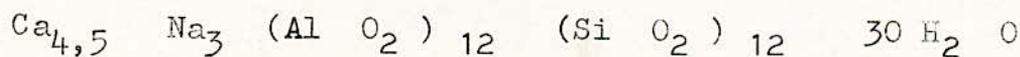
La composition chimique des tamis moléculaires de type 4A sera donnée par la formule :



Ces tamis moléculaires "4A" peuvent être transformés en type 5A en réalisant l'échange d'ions Na<sup>+</sup> par Ca<sup>++</sup> dans une solution de chlorure de calcium, et type 3A par échange de sodium en potassium.

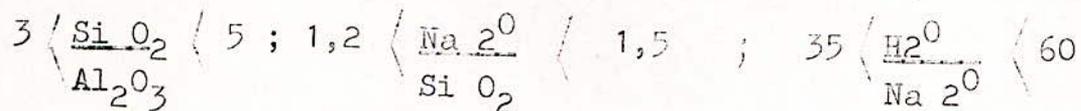
Les tamis ainsi obtenus sont activés thermiquement entre 300 500°C.

Les tamis de type 5A répondent à la formule suivante :

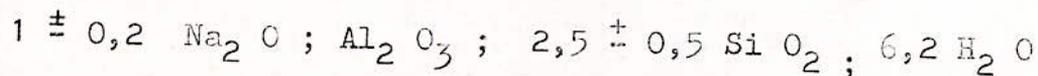


-Tamis moléculaires de type x

Les matières premières et les conditions opératoire demeurent inchangées, seule la composition molaire varie :



Le type 13 x a la composition chimique suivante :



Pour faciliter leur utilisation les tamis sont mis sous forme de granulés obtenus en agglomérant la poudre à l'aide d'un liant inerte tel que l'argile. La teneur en argile ne doit pas dépasser 20% afin de ne pas trop modifier la capacité d'adsorption du produit. Les caractéristiques des divers tamis sont données par le tableau "2"

	3A	4A	5A	10x	13x
Nature du cation	K	Na	Ca	Ca	Na
Densité	0,70	à	0,70	0,6	0,6
Chaleur massique cal/g °c	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
Surface spécifique m <sup>2</sup> /g (B.E.T)		470	à 570		
Diamètre effectif des pores A	3	4,2	5	8	10
Chaleur d'adsorption	1000 Kcal/Kg d'eau				
Molécules adsorbées	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> alcools inférieurs	n-paraffines alcools oléfines linéaires		aromatiques iso-paraf- fines naphtènes iso- alcools
Température de régénération		200 c 300 c	200 c 300 c		

- T A B L E A U "2" -

Caractéristiques des tamis moléculaires.

### 1-3-Propriétés des tamis moléculaires

[9] L'importance des tamis moléculaires réside dans le fait que ces matériaux possèdent une grande capacité et sélectivité : ils peuvent séparer des molécules en se basant sur les dimensions et la forme des molécules ainsi que l'ouverture uniforme dans les zéolithes. C'est le cas des tamis 5A qui retiennent les normales paraffines dont le diamètre effectif n'excede pas 4,9 Å. Les propriétés de base peuvent être modifiées par échange d'ions.

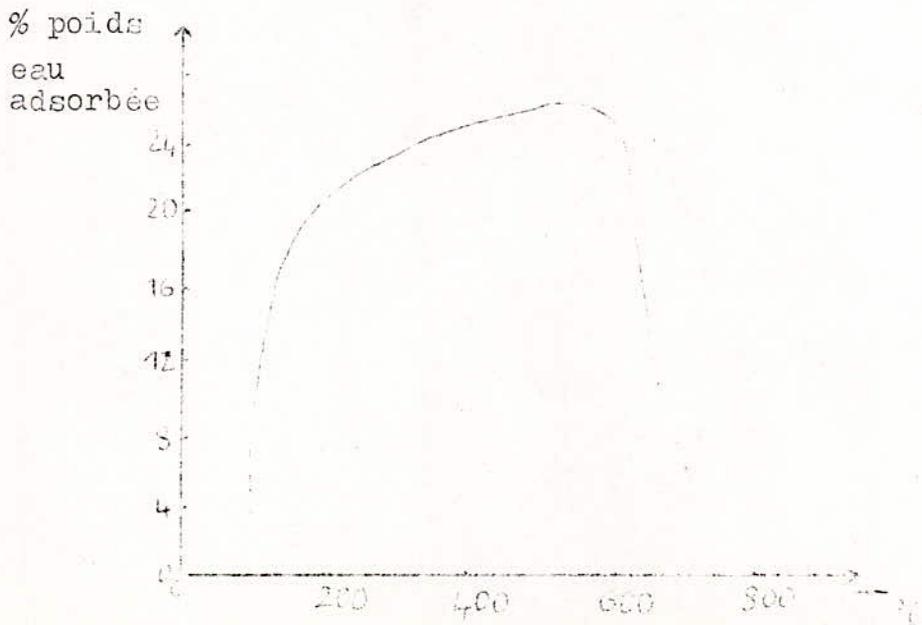
La figure 1 donne les principales caractéristiques de ces tamis.

#### [10] Propriétés thermiques :

Une propriété physique intéressante est l'activation thermique (perte de l'eau d'hydratation) ou stabilité thermique des structures des zéolithes.

Par exemple : La capacité d'adsorption des zéolithes A pour l'eau augmente beaucoup après activation thermique de 100 à 300 c puis devient pratiquement constante et décroît notablement à partir de 600 c quand la destruction de la structure commence.

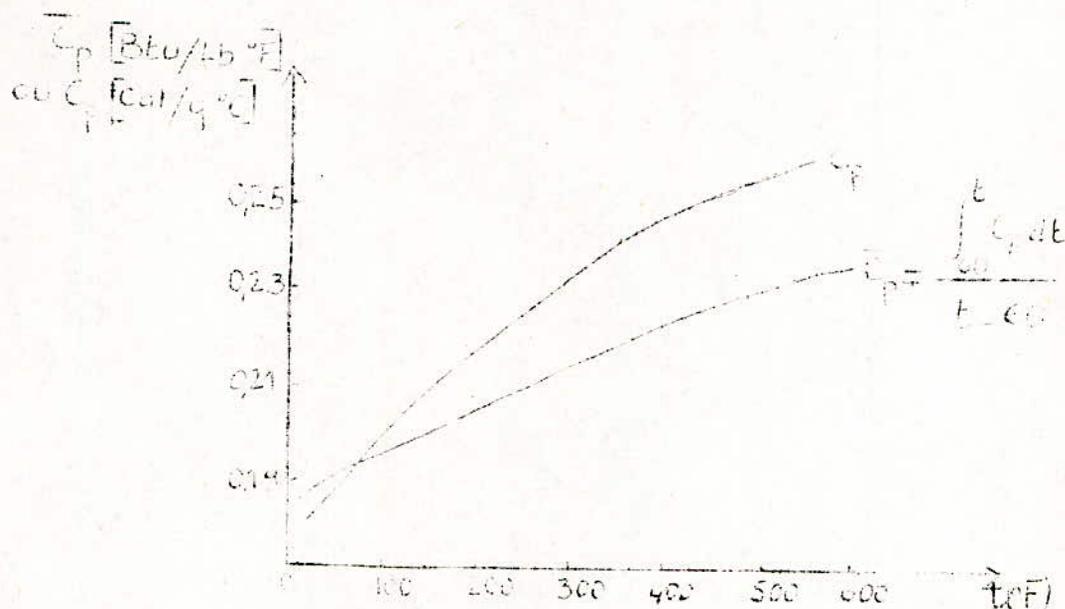
La stabilité thermique sera donc prerequisite pour l'adsorption et les procédés de séparation à haute température.



Variation de la quantité d'eau adsorbée en fonction de la température.

-Capacité calorifique des tamis moléculaires 5A en pellets  
activés pendant douze (12) heures à 662 °F et P=0 à 1 torr

$$C_p = 0,176 + 2,48 \cdot 10^{-4} t - 1,88 \cdot 10^{-7} t^2.$$



## 2-Applications des tamis moléculaires [1], [11 à 15]

Les principales applications des tamis moléculaires sont dues à leur grande affinité pour l'eau, et leur propriétés sorptives. Outre la déshydratation de l'air surtout lorsqu'il contient des impuretés dont il convient d'éviter la coadsorption, les tamis moléculaires sont particulièrement utilisés pour :

- Le séchage
- La purification
- La séparation

### 2-1-Purification :

La purification portera sur l'élimination de  $CO_2$  et  $H_2 S$

on peut citer les exemples suivants de purification de gaz :

-extraction du  $CO_2$  de l'air, de l'azote de gaz de combustion, de l'éthylène destiné à la polymérisation

-désulfuration du gaz naturel

-élimination d'ammoniac de gaz de recuit provenant de la dissociation d'ammoniac.

En phase liquide les tamis sont utilisés dans les cas :

-de désulfuration du propane liquide, des essences par les tamis 13x

-d'élimination d'impuretés n,paraffiniques dans les hydrocarbures aromatiques par tamis 5A.

## 2-2-Séchage :

Les premières applications réalisées dans ce domaine furent en particulier la dessiccation de gaz de raffinerie.

- procédés de séparation de composés sulfureux
- procédés de cracking selectif
- procédés de catalyse selective de déshydratation
- procédés de séparation des hydrocarbures.

En phase liquide les tamis moléculaires sont employés pour la dessiccation industrielle des huiles de transformateurs, des hydrocarbures, des cétones ainsi que des solvants halogénés

## 2-3-Séparation

### -Séparation des gaz :

La purification des gaz est un cas particulier de la séparation où les produits à adsorber sont en faible proportion. La séparation porte sur les mélanges où les composants considérés sont en proportions appréciables. Si les molécules de ces composants ont des dimensions critiques différentes permettant ou non suivant la dimension des pores, leur adsorption, la séparation résultera du choix du tamis moléculaire.

Dans le cas où les composants sont de dimensions voisines la séparation dépendra de la possibilité d'une adsorption préférentielle.

### -Séparation des hydrocarbures : [15]

La séparation des hydrocarbures peut s'effectuer soit en phase vapeur soit en phase liquide. Une application importante dans ce domaine est la séparation d'hydrocarbures normaux adsorbables par tamis 5A d'hydrocarbures à chaînes ramifiées non adsorbables. Cette technique présente un grand intérêt dans la fabrication de détergents biodégradables.

## 3-Adsorption des n;paraffines contenues dans les fractions pétrolières.

### 3-1-Séparation des hydrocarbures saturés :

Généralement le pétrole brut ou les fractions pétrolières doivent subir un certain nombre d'opérations visant à séparer les oléfines et les aromatiques des hydrocarbures saturés, puis le passage sur les tamis moléculaires de cette dernière fraction permettra la récupération des n.paraffines comme le montre la figure 1.

Nous pouvons également récupérer les paraffines linéaires par la méthode dite de cristallisation [16]

Cette méthode consiste à dissoudre l'échantillon dans du chlorure de méthylène chaud selon le rapport 1:10 .A l'aide d'un bain cryogénique (-35°c) la solution obtenue est portée à 32°c et ce pendant trente (30) minutes avec agitation fréquente. Les paraffines cristallisent et sont récupérées par filtration et lavées avec du chlorure de méthylène (-32°c).

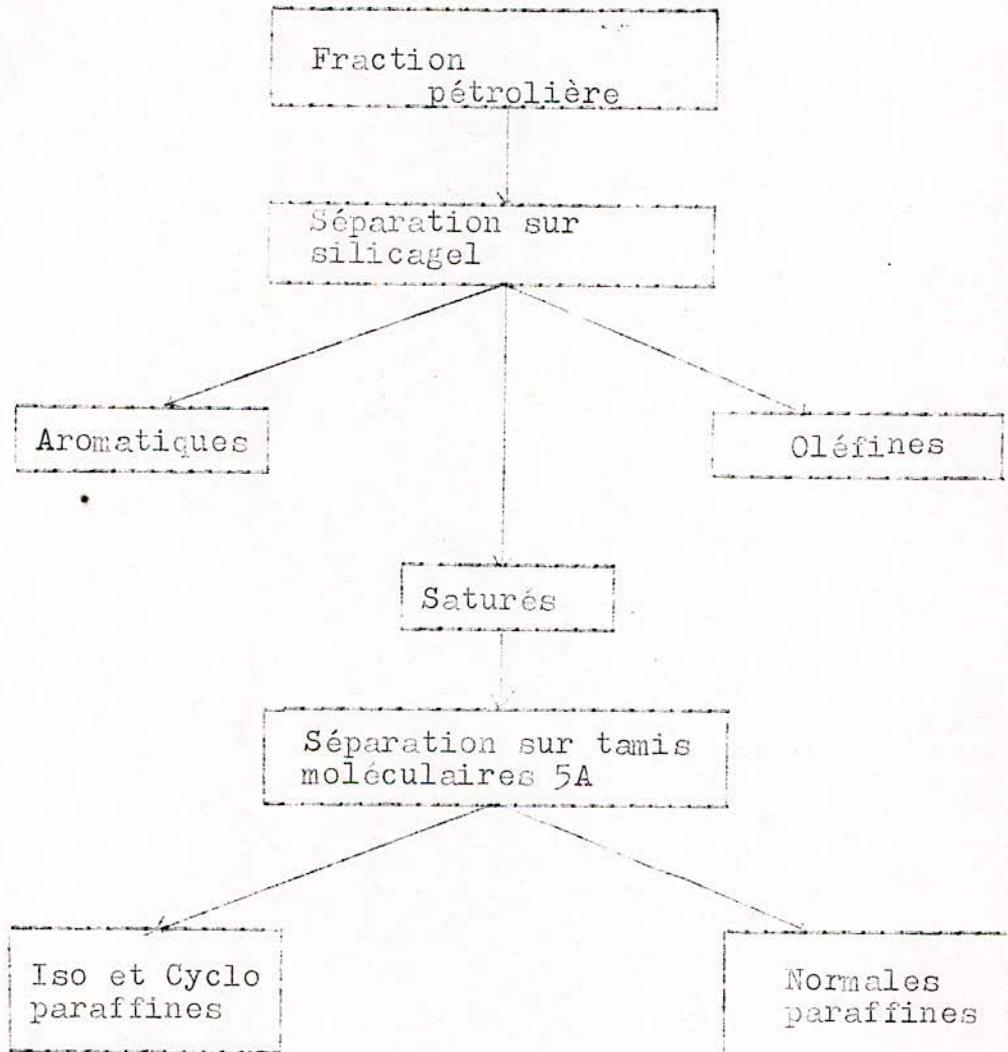


Figure 1 : Schema de traitement initial de la fraction pétrolière.

Elles sont ensuite dissoutes dans du tétrachlorure de carbone chaud et séparées de ce solvant par distillation sous vide à 100°c.

### 3-2-Séparation des normales paraffines

L'extraction des n.paraffines peut s'effectuer soit par l'urée soit par les tamis moléculaires.

-Séparation par l'urée [17] , [18]  
Le mélange hydrocarbures-urée est porté à une température de 55 - 60°c, continuellement agité jusqu'à formation d'un complexe qui sera séparé de la solution mère par filtration. Le complexe est ensuite lavé puis dissout dans l'eau. Les n.paraffines libérées seront extraites par un solvant approprié tel que le n.décane.

-Séparation par les tamis moléculaires [19]  
Avant chaque opération d'adsorption, il est nécessaire d'activer les tamis moléculaires car ceux-ci sont très avides d'eau. Généralement l'activation est réalisée entre 300 et 500°c car à partir de 800°c il y a destruction de la structure du tamis suivie de la fusion à température plus élevée.

Le tableau suivant donne les conditions d'activation utilisées par certains chercheurs :

Auteur	T(°c)	P(mm Hg)	Temps d'activation(h)
Sista et Srivastava	300	0,5 -1	
J.Janack	450	760	3
O'Connor, Matthew. S, Norris	450	1 -5	6
Falkovitch, Chernogukov	400	1	6
Chen et Luki	500	760	6
O'Connor et Burrow	250	1 -5	6

L'adsorption des n.paraffines par les tamis moléculaires est réalisée à reflux en présence d'un solvant (iso-octane - benzine). On effectue ensuite une filtration, puis les tamis sont lavés à l'aide du même solvant afin d'éliminer les hydrocarbures non adsorbés restés à la surface externe du tamis. Le solvant est éliminé sous vide ce qui permet de déterminer la quantité de n.paraffines adsorbées par différence de poids de l'échantillon avant et après adsorption.

[20] Sista et Srivastava utilisèrent une coupe distillant entre 200 et 470°c et réalisèrent l'adsorption de 1g d'échantillon par 12-15g de tamis moléculaires en deux étapes :

- Une (01) heure à température ambiante
- Une heure à température élevée (150° - 200°c)

A température ambiante, seules les n.paraffines légères sont adsorbées, l'élévation de température servant à accélérer l'adsorption des n.paraffines plus lourdes.

[21] O'Connor, Burow et Norris étudièrent l'adsorption des n.paraffines dans la gamme  $C_{20}$  -  $C_{32}$  et adoptèrent les rapports, échantillon - tamis = 2 : 40  
échantillon - solvant = 2g - 100 ml.

Ils constatèrent que la vitesse d'adsorption dépendait du poids moléculaire. Quand ce dernier augmente, la vitesse d'adsorption diminue : le n.icosane (n  $C_{20}$ ) étant adsorbé en 45 minutes alors que le n.dotriacontane (n  $C_{32}$ ) l'est en 3 heures.

Pour une même n.paraffine la vitesse d'adsorption augmente avec la quantité d'adsorbant. Pour 10g de tamis par g de soluté, 90% de  $C_{32}$  sont adsorbés en 4 heures mais quand on utilise un rapport  $C_{32}$  de 30:1 le soluté est complètement adsorbé en 1,5 heures

De leur côté Chen et Luki [22] constatèrent que le temps d'adsorption des n.paraffines d'un gas-oil lourd pouvait être considérablement réduit par élévation de température. Pour cela ils réalisèrent deux expériences avec les mêmes proportions d'échantillon et de tamis soit 1:10 (ou 40g de tamis par g de n.paraffine supposée présente dans l'échantillon)

-Expérience 1 : Le gas-oil est mélangé à 25 ml d'iso-octane le tout étant mis à reflux pendant 17 heures pour assurer une adsorption complète.

-Expérience 2 : (Sans solvant) Le ballon contenant le gas-oil et le tamis est immergé dans un bain d'huile maintenu à 200°C. Dans ces conditions le temps nécessaire à l'adsorption est de 2 heures.

[23] Pour O'Connor et Norris la teneur en n.paraffines dans les coupes 100-600°F est déterminée en faisant passer à travers une colonne de tamis moléculaires, l'échantillon en présence d'un éluant qui entrainerait les hydrocarbures non adsorbés. Ils choisirent l'iso-pentane comme éluant, l'élution durant 2 heures. L'excès d'iso-pentane est alors éliminé par évaporation sous vide à température ambiante. La pesée de la colonne avant et après adsorption indique la quantité de n.paraffine adsorbée.

#### 4. Tamis moléculaires et chromatographie

La teneur en n.paraffines d'un mélange d'hydrocarbures peut être déterminée avec précision par utilisation de la chromatographie en phase gazeuse. [24]

B.T Whitham [25] a étudié la séparation des n.paraffines de  $C_3$  à  $C_{11}$  contenues dans les gas-oils. Pour cela il utilisa deux colonnes, l'une remplie de silicone et l'autre de tamis.

Les caractéristiques des deux colonnes sont :

Colonne à silicone	Colonne de tamis moléculaire
longueur : 2m	longueur : 11cm
30-60 mesh "Sil-O-Cel"	30-60 mesh tamis type 5A
26% de silicone grease E.301	1,6% squalane
température : 164°c	T= 150°c
gaz vecteur = hydrogène	
détecteur à conductivité thermique.	

Il obtint un premier chromatogramme en faisant passer l'échantillon sur la colonne de silicone seule : les pics des n.paraffines ne sont que partiellement séparés des autres pics des hydrocarbures, puis un deuxième chromatogramme en utilisant la précolonne de tamis moléculaires. Sur ce dernier les n-paraffines n'apparaîtront pas car elles auront été retenues par le tamis. La différence d'aire entre les chromatogrammes est une mesure du contenu paraffinique.

Barrall et Baumann [26] ont étudié les hydrocarbures normaux de C<sub>7</sub> à C<sub>20</sub> en présence d'hydrocarbures branchés.

-Caractéristiques des colonnes :

Colonne de silicone : L = 10 feet  
SE 30 sur 60-80 mesh chromosorb W  
T = 273°c

Colonne de tamis 5A : la colonne est un tube en aluminium  
L = 15 feet  
Ø = 1/4 inch  
42-60 mesh tamis 5A  
T = 185-290°c selon le nombre d'atomes de carbone.

Le gaz vecteur est l'hélium (60cm<sup>3</sup>/mn) à 25°c.

La teneur en n.paraffines est alors donnée par la relation :

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

$$\text{avec } F = \frac{\text{aire du pic du décylbenzine sur silicone}}{\text{aire du pic du décylbenzine sur tamis 5A}}$$

graphe 1: chromatogramme correspondant à la colonne de tamis moléculaires.

graphe 2: chromatogramme correspondant à la colonne de silicone.

Pour une concentration en n.paraffines inférieure à 35% ils ont utilisé la programmation de température de 180 à 270°C à raison de 2°C/mn pour la colonne de silicone et ce afin d'obtenir une meilleure séparation.

Nombre de carbone	T <sup>o</sup> colonne de tamis
C <sub>7</sub> - C <sub>11</sub>	185
C <sub>10</sub> - C <sub>15</sub>	200
C <sub>14</sub> - C <sub>18</sub>	250
C <sub>16</sub> - C <sub>20</sub>	280
C <sub>20</sub>	290

Luke et Mortimer [27] ont également développé une technique pour l'analyse d'échantillons complexes.

L'échantillon est élué à travers une colonne pour obtenir son chromatogramme complet puis il est de nouveau élué à travers la même colonne précédée d'une colonne de tamis moléculaires 5A. Les tamis adsorbant les n.paraffines, le deuxième chromatogramme ne présentera que les hydrocarbures non linéaires. De la même manière que Whitham, ils déterminent le pourcentage de n.paraffines par différence d'aire entre les deux chromatogrammes. La méthode donne des résultats satisfaisants pour l'estimation des hydrocarbures normaux allant jusqu'au C<sub>24</sub>. La technique proposée s'applique aux distillats allant de 170 à 500°F et présente l'avantage de ne nécessiter que deux à quatre heures.

Dans un premier temps ils effectuent une adsorption en phase vapeur dans un microadsorbeur ( voir figure 2 ) contenant 400 mg de tamis moléculaires 5A et porté à 300°C sous un courant d'azote de 10 ml / mn.

Puis ils récupèrent les n-paraffines par destruction du tamis à l'aide de l'acide fluorhydrique à 40% et extraction à l'isooctane.

Les n-paraffines recueillies sont analysées par chromatographie en phase gazeuse.

#### 5-Récupération des normales paraffines

Les n-paraffines sont récupérées par l'opération dite de désorption . La désorption des n-paraffines peut avoir lieu selon quatre procédés:

- par augmentation de la température: dans ce cas il faut éviter de travailler à des températures trop élevées qui entraîneraient des réactions de craquage.
- par diminution de la pression partielle de l'adsorbat.
- par adsorption d'une molécule plus lourde que celle à désorber
- par déplacement en utilisant un composé moins adsorbable que le composé à désorber.

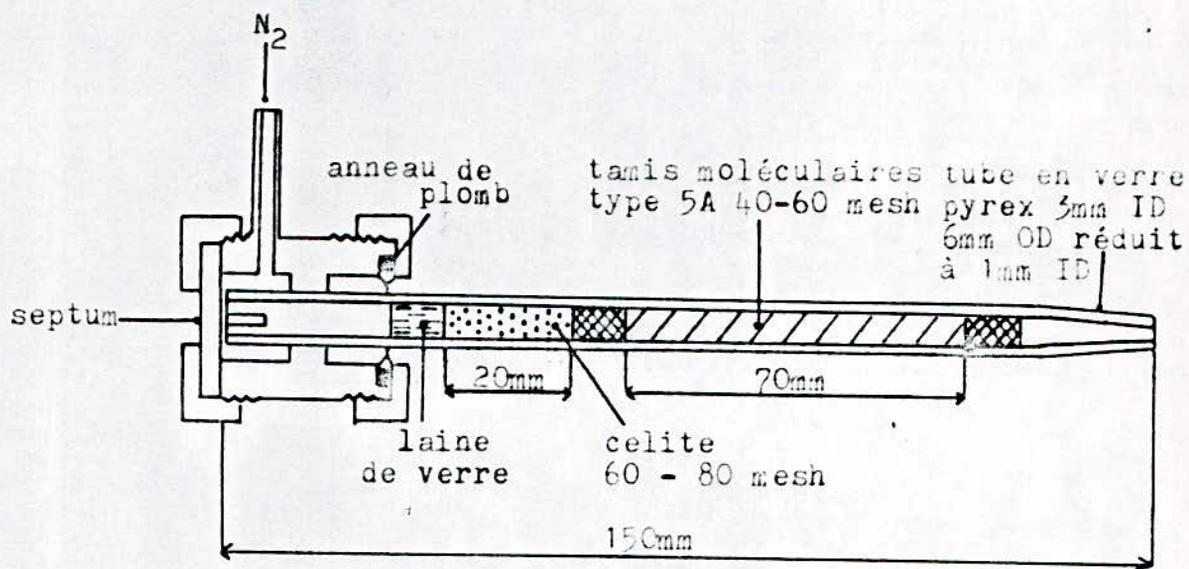


Figure 2: Microadsorbent utilisé par Luke et Mortimer

C'est la méthode la plus utilisée en industrie. Cette désorption s'explique par la diffusion des n.paraffines des pores vers l'extérieur du tamis et par la présence de l'agent de désorption en excès dans l'atmosphère au dessus du lit du tamis, qui aura tendance à s'adsorber en déplaçant les n. paraffines déjà adsorbées.

Dans le cas de molécules légères on peut utiliser un composé non adsorbable comme agent de désorption ce qui aura pour effet de diminuer la pression partielle des n.paraffines dans l'atmosphère au dessus du lit de tamis et entraînera la diffusion des n.paraffines vers l'extérieur du tamis.

Karimova, Khachimov et Martchovadova [28] utilisent l'alcool éthylique et l'élévation de température pour la désorption des n.paraffines lourdes, dans les conditions suivantes :

- Rapport alcool/Hc = 5 : 1
- Vitesse spatiale optimale de l'alcool :  $0,8 \text{ h}^{-1}$
- T =  $270^{\circ}\text{C}$

Ils récupèrent ainsi 98,5% de n.paraffines de grande pureté. Ils déduisent alors que l'alcool éthylique est un bon agent de désorption bien que 12 à 15% de ce dernier se décompose en éther et eau.

Achoumov et Co ont également utilisé comme agent de désorption l'alcool éthylique préalablement séché avec NaA - La température de désorption est de  $220 - 250^{\circ}\text{C}$  pour les hydrocarbures en  $\text{C}_5$  à  $\text{C}_{11}$ . La vitesse de désorption est de  $0,06 \text{ m/s}$  le rapport optimal alcool/np désorbée est de (4,5/1). Après chaque cycle d'adsorption-désorption l'alcool est séparé et réutilisé. La régénération de la zéolithe se fait après 6 à 10 cycles. [29]

[30] Le brevet Français 2.184.461 donne une méthode de désorption des n.paraffines dans la gamme de  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_{18}$ .

L'agent de désorption est une fraction légère des hydrocarbures normaux et la température comprise entre  $80^{\circ}\text{C}$  et la température critique des hydrocarbures mis en contact avec le tamis. L'agent de déplacement est à son tour désorbé par des molécules plus lourdes.

[31] Le brevet Américain 3.309.311 utilise quant à lui un composé polaire comme agent de désorption des n.paraffines en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_{16}$ . La récupération des n.paraffines peut également avoir lieu en phase liquide par destruction du tamis

[32] Le brevet Allemand 2.141.338 a recours aux vapeurs de méthanol comme agent de désorption. Le mélange de vapeurs obtenu est séparé par condensation et séparation de phase. L'adsorption a également lieu en phase vapeur et le tamis utilisé ne doit pas être activé par élévation de température mais seulement par imprégnation à l'aide d'une base ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) à raison de 2 à 10% en poids.

Après désorption au méthanol, condensation et séparation de phase, les derniers restes de méthanol contenu dans les n. paraffines sont éliminés par lavage à l'eau. La séparation méthanol eau des n. paraffines purifiées a lieu par décantation.

Ce procédé est utilisé de préférence pour les mélanges d'hydrocarbures contenant des n. paraffines de 10 à 25 atomes de carbone.

Dans ce but Diboun et Kerboub [33] ont adopté la procédure suivante :

- Mélange de 10,5g de tamis moléculaire avec 70cc d'acide fluorhydrique à 24% et 25cc de benzène
- Chauffage et agitation magnétique pendant vingt minutes
- ajout de 100cc de benzène pour 40g de tamis et chauffage pendant trente minutes encore.
- décautation à chaud : obtention de deux phases : l'une contenant le benzène plus les n. paraffines, l'autre étant une solution aqueuse.
- La phase organique est passée sur une colonne de carbonate de sodium lavée au benzène afin d'éliminer l'acidité de la solution
- Puis passage de la solution sur une colonne de silicagel activé pendant quatre heures à 140°c

Pour Brunnock [16], Hanna et Mahmoud [34] la récupération s'effectue selon les étapes :

- filtration et lavage des tamis moléculaires avec du benzène chaud.
- extraction des tamis moléculaires avec du benzène chaud pendant 48 heures.
- traitement des tamis moléculaires avec de l'acide fluorhydrique à 50% à raison de 40 ml de solution pour 20g de tamis.
- récupération et traitement des n. paraffines avec du tétrachlorure de carbone brillant.
- filtration et lavage des n. paraffines à pression réduite et 100°c jusqu'à poids constant.

Le tableau N°3 résume les principaux travaux d'adsorption-désorption des n. paraffines effectués par certains chercheurs.

#### 6-Régénération des tamis moléculaires.

Quand on utilise pas la voie destructive (HF) les tamis moléculaires présentent l'avantage de pouvoir être régénérés et réutilisés avec un léger abaissement de l'efficacité qui atteint rapidement un palier après lequel la baisse de rendement est très faible.

Les tamis moléculaires peuvent être utilisés dans des installations fonctionnant en continu ou en marche cyclique.

	échantillon	ADSORPTION			DESORPTION	
		Solvant	Température d'adsorption	Temps d'adsorption	Agent de désorption	Temps d'extraction
O'CONNOR - NORRIS	Coupe C 100-650°F	iso pentane		2h	n-pentane	/
O'CONNOR - BURON- NORRIS	paraffines C <sub>20</sub> - C <sub>32</sub>	iso- octane		4h	n-pentane	15jours
BRUNROCK	Coupe HF 371°C	benzène		48h	HF + C Cl <sub>4</sub>	48h
HANWA-MAHMOUD	Coupe 300	benzène	- 32°C	30mn	HF + C Cl <sub>4</sub>	48h
CHEW - LUKI	Gas-oil HF 900°F	sans iso octane	200°C	17h 2h		
KARINOVA- KHACHIMOV- MARTCHOVADOVA	Coupe 350- 400°C	iso- octane	270°C		Alcool éthylque	
SISTA-SRIVASTAVA	Coupe 200- 470°C		ambiante pris 200°C	2h	elevation de température à 560°C	
MORTIMER-LUKE	Coupe 170- 500		300°C	2 à 4h	HF + iso - Octane	

TABIEAU 3 : Conditions d'adsorption - désorption utilisées par certains chercheurs.

Lorsque le degré de saturation de l'adsorbant est tel que les imprégnés ou les composés à séparer risquent de passer à leur tour, on procède à la régénération du tamis qui se fait en trois étapes : désorption - purge et refroidissement.

-la désorption : a déjà été décrite précédemment

-la purge : elle s'effectue à une température de 200 à 300°C au moyen d'un gaz anhydre (azote ou air). A cette fin, un lit de tamis préalable servira à adsorber toute trace d'humidité.

-le refroidissement : lorsque la période de régénération est accomplie, le lit d'adsorption doit subir un refroidissement avant d'être de nouveau utilisé. Un courant de gaz froid sera alors employé à cette fin.

Dans certains cas, ces trois opérations peuvent se résumer en une seule. En effet en prolongeant l'opération de désorption effectuée thermiquement à l'aide d'un gaz, on procédera simultanément à la purge du tamis.

Il en est de même pour le refroidissement du lit qui lui aussi pourra s'effectuer par passage de ce même gaz.

#### 7- Les procédés industriels et leurs caractéristiques.

[35] Les procédés industriels utilisant des charges kérosène ou gas-oil nécessitent trois étages opérant en cycle :

-adsorption des n.paraffines dans les cavités des tamis 5A

-purge

-désorption

Ces procédés diffèrent essentiellement par le choix de la phase (vapeur ou liquide) et par la méthode de désorption BP a montré que des n.paraffines de très grande pureté, spécialement celles à point d'ébullition élevé, étaient obtenues en opérant en phase vapeur.

[36] Six variables influent sur les procédés de récupération des n.paraffines. Ce sont : la phase, la V.V.H, la température, le degré d'adsorption-désorption, le procédé de désulfuration et l'agent de désorption.

-La phase :

L'adsorption sur tamis moléculaire peut avoir lieu aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur.

Les procédés en phase liquide présentent l'avantage de ne pas nécessiter beaucoup d'énergie mais l'inconvénient est que les composés non adsorbés restent en grande partie à la surface de l'adsorbant ce qui demande une opération supplémentaire à savoir le lavage du tamis après adsorption

-La V. V. H :

En général la vitesse de désorption augmente avec la V.V.H ce qui favorise l'utilisation d'un lit de tamis long et étroit. Le compromis entre l'avantage d'avoir un temps de cycle court et une grande V.V.H résulte dans l'optimisation du rapport longueur - diamètre du lit dans la gamme 1 à 2

-La température :

Les températures élevées augmentent la vitesse de transfert de matière mais favorisent le cracking et réduisent la capacité d'adsorption du lit. Il existe cependant une température optimale sur laquelle la capacité atteint un maximum. Pour les procédés travaillant en phase vapeur elle se situe entre 600 et 650°F.

-Le degré d'adsorption-désorption:

Adsorption et désorption sont très rapides au début du cycle ce qui insite à réduire le temps de cycle. Mais cette diminution affecte la géométrie du lit, ce qui à son tour influe sur la V.V.H.

-Elimination du soufre :

Pour éviter l'empoisonnement des tamis par le soufre qui est très fortement adsorbé deux solutions se présentent :

- installation d'une unité de désulfuration
- chauffage du tamis à température élevée ce qui permet par la même occasion d'éliminer le coke et les molécules extra-longues non désorbées par la purge. Le chauffage est réalisé à l'aide de gaz très pauvres en oxygène afin de ne pas détruire la structure du tamis.

-Agent de désorption :

La capacité d'adsorption d'un lit augmente quand la quantité d'agent de purge augmente. Les gaz non adsorbables tels que l'azote désorbent sous pression partielle réduite alors que certains composés polaires plus fortement adsorbés que les alcanes peuvent pénétrer dans les cavités du tamis et désorber par déplacement. La plupart des procédés utilisent des agents de désorption légèrement moins adsorbables que les n.paraffines produites. Ce sont des alcanes à chaîne courte.

Procédés commerciaux :

Les procédés commerciaux d'adsorption des n.paraffines se divisent en trois groupes :

- ceux utilisant la phase liquide
- ceux utilisant la phase vapeur et un agent de purge moins adsorbable que le composé à désorber.
- ceux utilisant la phase vapeur avec un agent de purge plus adsorbable que les n.paraffines à désorber.

[37] Parmi les six procédés commerciaux existant seul le procédé Molex de UOP [36] [38] utilise la phase liquide. Il emploie un système très ingénieux dans lequel une pompe de recyclage permet la circulation du liquide à travers la colonne de tamis. De cette façon le liquide est constamment en mouvement et sa composition peut être changée par addition ou prélèvement de différents composés liquides en amont et en aval des lits d'adsorbants.

Le nombre total de lits est de douze répartis en trois groupes :

- quatre lits pour l'adsorption des alcanes de la charge
- trois en section de lavage
- cinq en désorption

[35] [39] Procédé MS2 de BP research : C'est un procédé isotherme à trois étages opérant en phase vapeur. La charge à l'état vapeur traverse le lit de tamis à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Les n.paraffines sont alors adsorbées selectivement. L'effluent récupéré représente les produits non linéaires. Quand toute la charge est passée, la pression est réduite ce qui permettra de récupérer la phase adsorbée dans les cavités et la surface du tamis.

Ces n.paraffines désorbées sont utilisées comme intermédiaire de purge et favorisent la récupération des non-adsorbés. L'effluent de purge est recyclé vers la charge et la pression réduite à une très faible valeur pour récupérer le maximum de n.paraffines.

Les tamis moléculaires sont régénérés en brûlant le dépôt carboné à l'aide d'un mélange air/azote tous les quatre ou cinq ans.

Le procédé ENSORB [40] utilise quant à lui l'ammoniac comme agent de désorption car ce dernier permet une meilleure récupération des n.paraffines en  $C_{10}+$  du fait qu'il est adsorbé avec une chaleur de 10-12 kcal/mole ce qui compense l'énergie nécessaire à la désorption des n.paraffines lourdes.

L'efficacité de la méthode est montrée par la figure 3. D'autre part l'ammoniac présente des caractéristiques qui en font un agent de désorption idéal :

- il est facile à séparer des n.paraffines produites
- c'est un composé stable qui ne réagit pas pour former des composés délétères.

Cependant les n.paraffines en  $C_{15}/C_{33}$  nécessitent une température de désorption plus élevée et une plus grande quantité d'ammoniac. figure 4

#### Principe et schéma du procédé.

C'est un procédé isobare (15-50 psia) et isotherme (500-700°F) nécessitant deux lits d'adsorbant (tamis 5A)

A l'étage d'adsorption la fraction pétrolière vaporisée passe à travers un lit fixe de tamis 5A qui a été préalablement désorbé par l'ammoniac.

Les n.paraffines de la charge s'adsorbent et déplacent l'ammoniac. La quantité d'ammoniac déplacée dépend essentiellement du poids moléculaire de la charge. L'effluent déparaffiné est condensé puis séparé de l'ammoniac.

Dans le deuxième étage l'ammoniac passe à travers le lit qui a déjà réalisé une adsorption complète. La température de l'ammoniac est égale à celle de la charge pour maintenir l'opération en isotherme.

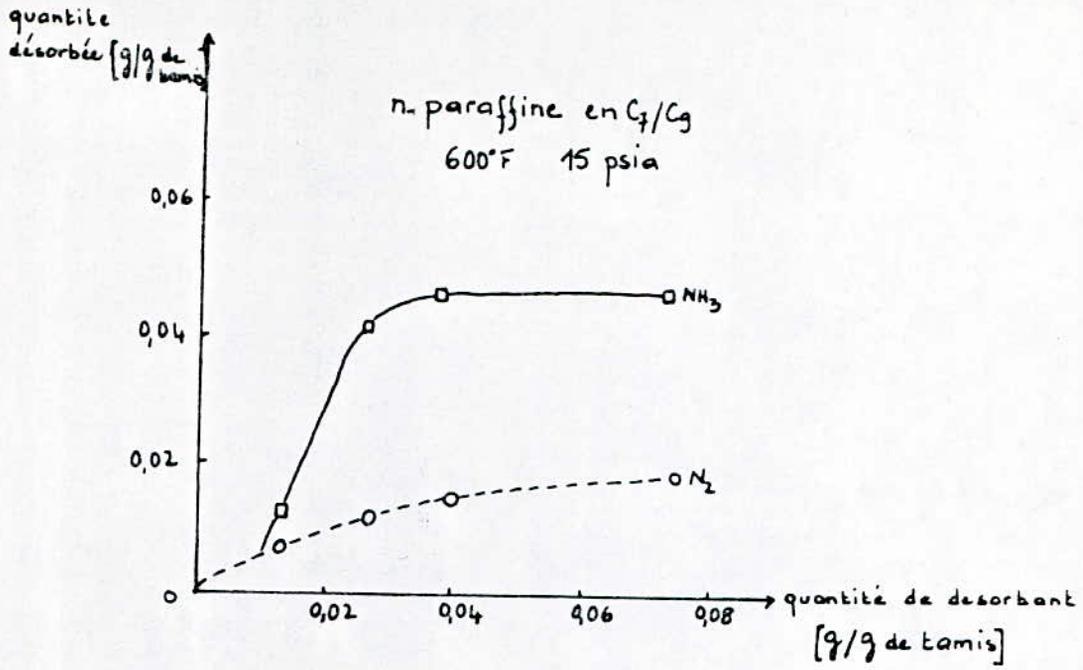


Figure 3: Procédé ENSORB : Efficacité de désorption

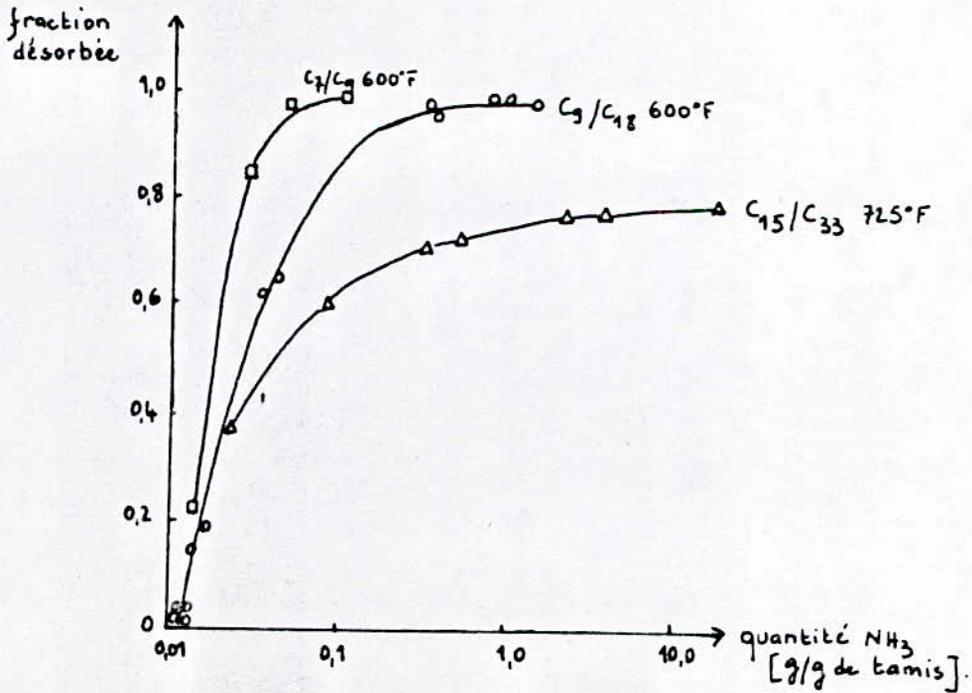


Figure 4: Procédé ENSORB : désorption des n-paraffines C<sub>7</sub> à C<sub>33</sub>

L'effluent est un mélange d'ammoniac et de n.paraffines contenant des impuretés, aussi la première fraction de l'effluent est soit recyclée vers la charge, soit rejetée. Les produits restants sont condensés et séparés de l'ammoniac on récupère ainsi plus de 99% de n.paraffines de grande pureté et en même temps un sous produit pauvre en paraffines et présentant un point de congélation très bas.

Pour le procédé ISO-SIV [41] [42] la charge est chauffée à 700°F sous 40 psia. Du n.hexane est ajouté à la charge pour éviter la condensation capillaire. Le mélange à l'état vapeur passe dans un adsorbant où les n.paraffines de haut poids moléculaire sont préférentiellement adsorbées.

Quand le tamis est proche de la saturation, un autre lit d'adsorbant est alimenté et le premier est lavé avec du n.hexane pour éliminer les hydrocarbures non adsorbés.

On augmente ensuite le débit de n.héxane et diminue la pression partielle pour entraîner la plus grande partie des n.paraffines adsorbées. L'effluent composé de n.héxane et des hydrocarbures désorbés est séparé dans la section "dehexaniseur" et l'agent de désorption est recyclé.

Le coke provenant de l'exposition à de hautes températures des n.paraffines extra-longues qui restent adsorbées, et qui réduit la capacité d'adsorption du tamis peut être éliminé par oxydation en injectant dans l'adsorbant un mélange air/azote. Pour terminer le tableau suivant indique les principaux procédés.

Procédé	Nombre de C dans le produit	Phase	agent de désorption	Capacité MM Lbs/an
MOLEX	12 - 15	Liquide		75
T S F [43]	10 - 15	Vapeur	C <sub>5</sub> - C <sub>8</sub>	150
B P [44]	13 - 17	Vapeur		100
Shell		"		110
ISO-Siv	10 - 18	"	nC <sub>6</sub>	250
Ensoorb	11 - 15	"	NH <sub>3</sub>	210

- ETUDE THEORIQUE -

## I Adsorption : Généralités.

L'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes ou les molécules d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance : ils se concentrent à l'interface.

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

-adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals  
phénomène réversible mettant en jeu de faibles énergies

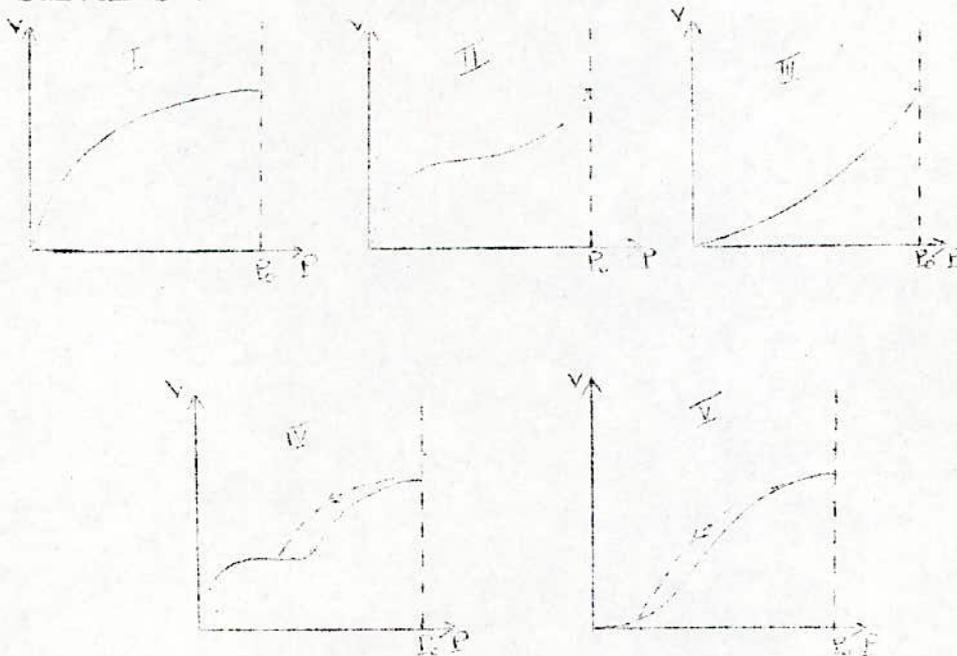
-adsorption chimique : énergie supérieure à 10Kcal/mole.

### 1-Adsorption physique des gaz ou des vapeurs par des solides.

#### 1-1 Equilibres d'adsorption :

Les équilibres d'adsorption sont exprimés par la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée en fonction de la température pour une pression constante : courbes isobares ou par la variation de la pression d'équilibre en fonction de la température pour une quantité de gaz constante : courbes isostères.

Les isothermes d'adsorption s'apparentent à l'un des cinq types suivants :



#### 1-2 Théories de l'adsorption.

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

##### 1- Equation de Freundlich :

$$q = K'P^{1/n} \quad (1)$$

avec  $q$  : quantité adsorbée [g/g]

$P$  : pression

$K'$  et  $n$  : constantes caractéristiques du gaz et de l'adsorbant  $1 \leq n \leq 2$ .

2- Equation de Langmuir:

La saturation est attribuée à la formation sur l'adsorbant d'un film monomoléculaire. En admettant qu'à l'équilibre le nombre de molécules fixées sur le solide est égal au nombre de molécules désorbées et que d'autre part, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface libre et la vitesse de désorption à la surface couverte d'adsorbant on peut écrire :

$$\frac{q}{q_m} = \theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (2)$$

$\theta$  : fraction recouverte à la pression P.

3- Equation de Brunauer, Emmett et Teller:

Elle est basée sur le fait que l'adsorbant serait recouvert de couches multimoléculaires d'adsorbant.

Cette théorie est établie en partant des données suivantes :

si l'on représente par  $S_0, S_1, S_2, \dots, S_n, \dots$  l'aire de l'adsorbant couvert par 0, 1, 2, ... n, ... couches moléculaires d'adsorbant à l'équilibre,  $S_0, S_1, S_2, \dots, S_n, \dots$  sont des constantes, et leur constance est liée au fait que le nombre de molécules condensées par seconde est égal au nombre de molécules évaporées pendant le même temps.

L'équation proposée est :

$$V = \frac{V_m C x}{1 - x} \left[ \frac{1 - (n + 1) x^n + n x^{n+1}}{1 + (C - 1) x - C x^{n+1}} \right] \quad (3)$$

V : Volume total d'adsorbant

n : Nombre de couches moléculaires d'adsorbant

$V_m$  : Volume de gaz nécessaire pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire.

C : Constante caractéristique du gaz

X = P/Po où P : pression d'équilibre d'adsorption et

Po : pression saturante de l'adsorbant.

4- Equation de Dubinin - Radukevitch - Kaganer

Elle tient compte du volume de remplissage des micropores.

$$\theta = \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^m \right] \quad (4)$$

A : Différence d'énergie libre d'adsorption

E : Energie d'adsorption

m : Constante

$\theta$  : Fraction de recouvrement.

Une autre équation proposée par Kaganer est :

$$\ln \theta = - D \left[ (\ln P_0/P)^2 \right] \quad (5)$$

D : Constante.

Cette équation s'applique aux solides non poreux ou microporeux.

### 1-3 Chaleur d'adsorption.

L'adsorption est toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur.

La chaleur totale d'adsorption est celle qui est développée par l'adsorption d'une quantité définie de gaz ou de vapeur tandis que la chaleur différentielle est celle libérée par l'adsorption à température constante d'une mole de gaz ou de vapeur adsorbée par une grande quantité d'adsorbant ayant déjà fixé une quantité donnée d'adsorbat.

La chaleur différentielle libérée diminue avec l'augmentation du taux d'adsorption.

Elle peut être définie par l'équation :

$$\frac{d(\text{Log } P)}{dT} = \frac{dQ}{RT^2}$$

dQ : Chaleur différentielle molaire

P : Pression

T : Température absolue

R : Constante des gaz parfaits

### [1] 2: Applications de l'adsorption en milieu gazeux :

On utilise les adsorbants de deux manières différentes : en statique ou en dynamique.

L'adsorption statique est effectuée dans un espace clos dans lequel est introduit l'adsorbant.

Dans l'adsorption dynamique, on force le gaz ou la vapeur à traverser le lit d'adsorbant.

#### 2-1 Adsorption dynamique :

En adsorption statique nous nous référons directement aux courbes d'équilibre alors qu'en adsorption dynamique l'équilibre étant rarement atteint on doit considérer non seulement la quantité d'adsorbat fixé mais aussi l'efficacité d'adsorption.

Au début du cycle, la concentration de l'adsorbat à la sortie est pratiquement nulle puis après qu'une certaine quantité ait été fixée, la concentration à la sortie s'élève plus ou moins rapidement pour atteindre une valeur égale à celle d'entrée. L'efficacité d'adsorption est donnée par le rapport AB/AC quantité adsorbée/quantité d'adsorbat présente dans le fluide avant traitement.

S : équilibre atteint, la concentration dans l'adsorbant est à son maximum et l'efficacité devient nulle.

Dans la pratique, nous ne cherchons pas à atteindre cet équilibre (saturation) nous arrêtons l'adsorption au point de rupture. (voir figure 5)

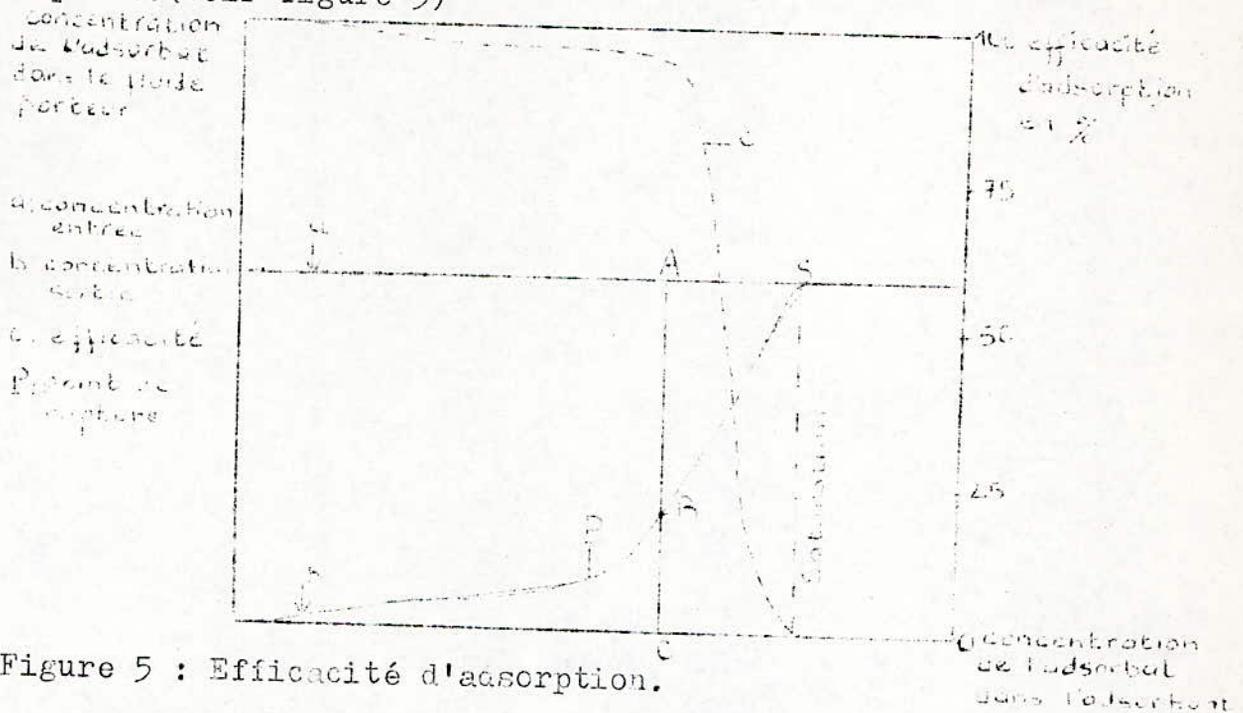


Figure 5 : Efficacité d'adsorption.

## 2-2 Facteurs pratiques de contrôle de l'adsorption.

La température : L'élévation de température abaisse non seulement le taux de saturation mais aussi l'efficacité de l'adsorption.

La concentration : La réduction de la concentration de l'adsorbé soit par effet du vide, soit par dilution avec un fluide contenant peu ou pas d'adsorbé, engendre la désorption.

La granulation : La granulation n'a aucune influence sur la capacité de saturation mais a par contre un effet appréciable sur l'efficacité.

L'augmentation des dimensions diminue le taux de chargement de l'adsorbant au point de rupture.

Épaisseur du lit : Quand l'épaisseur du lit augmente la capacité de chargement au point de rupture augmente également.

Vitesse du fluide : Une augmentation du débit accélère l'élévation de température de l'adsorbant et conduit à une rupture plus rapide donc à une diminution de la capacité pratique de chargement.

Nature de l'adsorbant : L'adsorbant est non seulement caractérisé par sa surface mais aussi par le degré de polarité de cette surface.

Nature de l'adsorbat : Il existe une certaine relation entre la température critique ou le point d'ébullition de l'adsorbat et la quantité de ce dernier qui peut être adsorbée à une température donnée bien qu'il ne puisse pas être établi de relation quantitative simple à ce sujet.

### 3- Adsorption des liquides par les solides.

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides.

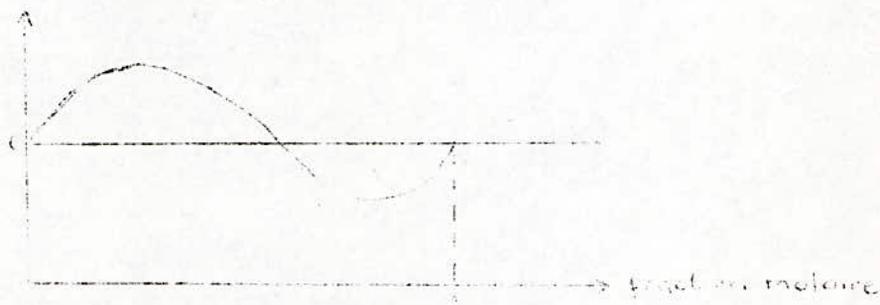
#### -Influence de certains facteurs :

La concentration : Pour les faibles concentrations de produit dissous, on observe que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich qui s'écrit pour les solutions :

$$q = K'C^{1/n}$$

C : Concentration de la substance dissoute.

Cette équation ne s'applique pas à concentration élevée, avec l'augmentation de la concentration l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative.



Nature de l'adsorbant : Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. La diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient de plus en plus lente dans les petits capillaires.

Alors qu'en phase gazeuse généralement on opère en lit fixé sur adsorbant relativement dense, en phase liquide l'adsorption a lieu par mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent et séparé par filtration.

Nature du solvant : L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique. La désorption sera par contre plus aisée avec un solvant organique.

Nature de l'adsorbat : En accord avec la règle de Traube l'adsorption de substances organiques en solution croît fortement et régulièrement lorsqu'on s'élève dans une série homologue. Plus une substance est polaire plus grande est son adsorption sur une surface polaire et inversement.

Vitesse d'adsorption : Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapides, l'adsorption en phase liquide est beaucoup plus lente. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on accroît la vitesse.

#### 4 - Applications de l'adsorption en milieu liquide.

Le traitement des liquides par un adsorbant solide peut être réalisé de deux manières :

- Par percolation
- Par contact et filtration.

##### 4-1 La percolation.

Le liquide à traiter s'écoule à travers un lit épais de l'adsorbant qui doit avoir une résistance mécanique suffisante et une granulométrie convenable afin d'éviter la formation de canaux. La vitesse d'adsorption étant lente il faut adopter un temps de contact suffisant et régler en conséquence le débit du liquide .

L'écoulement du liquide se fait généralement par pesanteur, on peut augmenter la vitesse d'adsorption en élevant la température de l'opération. On arrête l'adsorption lorsque l'effluent n'a plus la qualité requise et on procède alors à la régénération.

##### 4-2 Le contact et filtration.

Dans ce cas l'adsorbant à l'état pulvérulent est mélangé avec la solution à traiter, porté à une température convenable, agité et séparé après un temps de contact suffisant par filtration. Les adsorbants utilisés dans ce procédé sont rarement régénérés.

## II Adsorption en lit fixe [45]

### 1- Evolution des concentrations dans un lit fixe.

Nous supposons que nous avons affaire à un mélange binaire dans lequel un seul des constituants est pratiquement adsorbé. L'opération se déroule en quatre étapes comme le montre la figure (6).

(a) la première couche d'adsorbant reçoit un mélange à la concentration initiale  $C_0$ , les couches suivantes reçoivent un mélange appauvri par l'adsorption dans les couches précédentes par suite, la concentration du fluide diminue quand on s'éloigne de l'entrée. La première couche se met rapidement en équilibre avec la charge et par suite sa concentration ne variera plus. A une certaine distance de l'entrée, le fluide est pratiquement débarrassé de soluté  $C = 0$ . A un instant voisin de l'état initial nous aurons un profil de concentration tel qu'en (b). Quelques instants plus tard une partie plus importante de la colonne est saturée : les concentrations ne commencent à varier qu'à une certaine distance de l'entrée et s'annulent avant l'extrémité de la colonne, de celle-ci sort un fluide encore débarrassé de soluté.

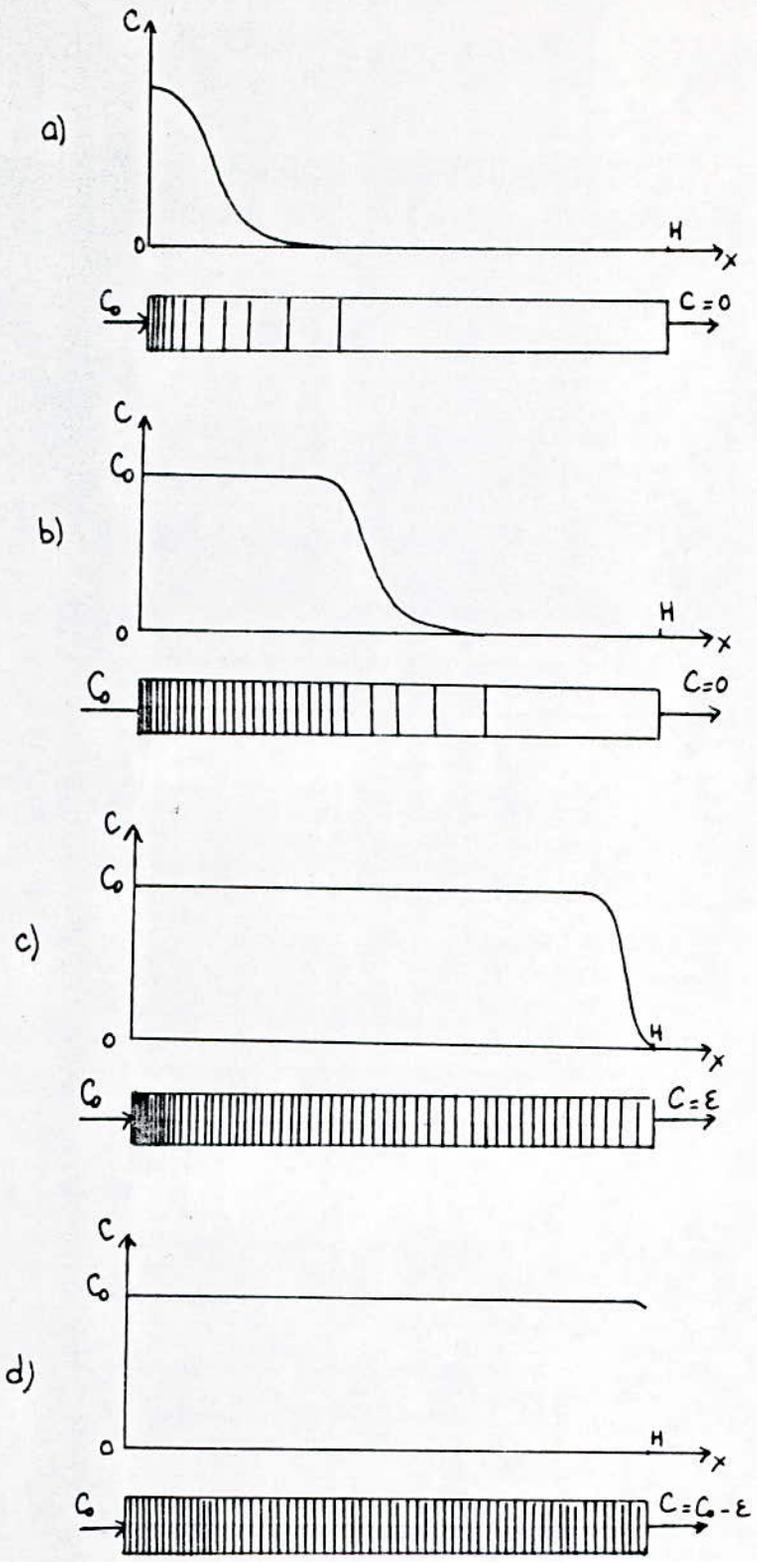
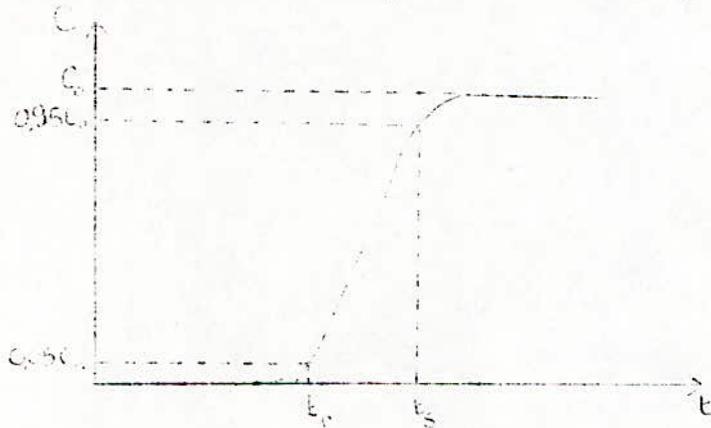


Figure 6a: Evolution des concentrations au cours l'adsorption en lit fixe

La zone où les concentrations varient s'appelle la zone ou l'onde d'adsorption. C'est dans cette région que se produisent les phénomènes d'échange entre le fluide et l'adsorbant. Sa forme et son étendue dépendent de l'isotherme d'adsorption et de la cinétique de transfert de matière, (c) correspond à l'instant  $t_r$  où l'onde d'adsorption atteint l'extrémité L de la colonne. A partir de cet instant, du soluté commence à apparaître dans l'effluent :  $t_s$  est le temps de "rupture". En pratique ce temps de rupture est celui pour lequel la concentration dans l'effluent atteint une certaine valeur petite, mais suffisante pour pouvoir être détectée par un appareil de mesure convenable. C'est vers ce moment que l'on arrête l'adsorption et qu'on passe à la désorption. Si on continue d'envoyer le fluide dans la colonne, tout l'adsorbant finit par être en équilibre avec la charge : le lit entier est saturé (d).

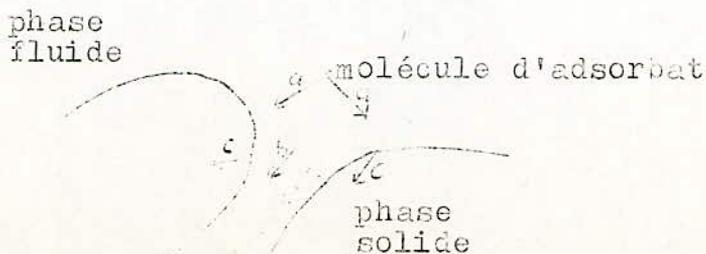
Le temps au bout duquel la concentration de l'effluent est pratiquement égale à celle de la charge est le temps de "saturation"  $t_s$ . Si on mesure la concentration de l'effluent et qu'on trace le diagramme de ses variations en fonction du temps on obtient une courbe dite "courbe de rupture" ou courbe de transition.



## 2- Processus élémentaires d'adsorption.

Le transfert de matière en adsorption dynamique comprend trois étapes :

- a- diffusion externe en phase fluide
- b- diffusion en phase fluide contenue dans les micropores
- c- diffusion interne en phase solide dans le réseau cristallin.



3- Bilan matière dans un lit d'adsorbant. [46]

- hypothèses :

- .Le mélange fluide est incompressible
- .Les concentrations d'adsorbat en phase fluide et solide sont indépendantes de la température.

.Il n'y a pas de gradient radial de concentration dans le lit.

Si on néglige la dispersion axiale le bilan matière différentiel s'écrira :

$$U \frac{\partial C}{\partial h} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{P_b}{\Sigma} \frac{\partial Q}{\partial t} = 0$$

avec :  $U = F/S\varepsilon$

F : débit du mélange fluide

S : section droite du lit

$P_b$  : masse volumique

$\varepsilon$  : porosité

- Bilan matière global.

Le bilan matière global entre l'introduction du mélange dans le lit et la saturation totale de l'adsorbant traduit l'égalité entre la quantité d'adsorbat introduite et celle recueillie à la sortie en phase fluide augmentée des quantités retenues dans l'adsorbant et le volume mort :

$$F C_0 \tau_{\text{mort}} = \int_0^{\tau_{\text{mort}}} C dt + q_0 M + H S \varepsilon C_0$$

M : masse d'adsorbant

H : longueur du lit

$C_0$  : Concentration en adsorbat en phase fluide à l'entrée de la colonne [Kg m<sup>-3</sup>]

$q_0$  : concentration d'adsorbat en phase solide en équilibre avec

$C_0$  [Kg / Kg].

C : concentration d'adsorbat en phase fluide.

Soit  $\tau_1$  le temps mis par le fluide porteur pour traverser le lit

$$\tau_1 = \frac{H}{U}$$

Nous aurons :  $H S C_0 = F \tau_1 C_0$

et le bilan devient :

$$q_0 M = F \int_0^{\tau_{\text{mort}}} (C_0 - C) dt$$

On définit alors un temps  $\tau_{st}$  appelé temps stochiométrique tel que la droite  $\tau = \tau_{st}$  détermine avec la courbe de perçage et les droites  $C = 0$  et  $C = C_0$  des aires égales

On obtient la relation :

$$\int_0^{\tau_{\text{mort}}} (C_0 - C) dt = (\tau_1 - \tau_{st}) C_0$$

On obtient la relation :

Le bilan matière global se réécrit

$$q_0^* = \frac{FG}{M} (C_{st} - C_0) = \frac{FG}{R_{st} M} (C_{st} - C_0)$$

Lorsque le temps  $\tau_i$  est faible en comparaison de  $\tau_{st}$  on obtient :

$$q_0^* = \frac{FG_0}{V_p} C_0$$

### III- Cinétique d'adsorption [47]

En général, nous considérons que pour l'adsorption par les tamis moléculaires la diffusion est l'étape limitante. Parmi les divers modèles représentant l'adsorption par les tamis moléculaires nous nous intéresserons à celui de la "sphère".

-Modèle de la sphère :

hypothèses simplificatrices :

- ; l'adsorption a lieu en régime transitoire
- . le coefficient de diffusion D est constant pour un couple adsorbant - adsorbé et ne varie pas avec la quantité adsorbée. Cette hypothèse bien que fautive est adoptée par tous les auteurs car elle rend le calcul possible.

[48] [49] Une variation possible du coefficient D avec le taux de remplissage du tamis moléculaire est présentée sous la forme :

$$D = D_0 \frac{d \ln P}{d \ln C}$$

Le coefficient de diffusion est apparent puisque l'on admet que l'adsorption a lieu sur toute la surface de la sphère et non à l'intérieur des canaux tridimensionnels. La diffusion a en fait lieu en travers des canaux constitués par les pores.

Les cybes de tamis moléculaires sont considérés comme sphériques.

Equations de diffusion [50] , [51]

Pour un coefficient D constant, la diffusion radiale est décrite par la deuxième loi de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right]$$

Les conditions initiales et les conditions aux limites sont :

$t = 0$	$C = 0$	$r \leq a$	
$t > 0$	$C = C_0$	$r = a$	$q_t$
$t \rightarrow \infty$	$C = C_0$	$0 \leq r \leq a$	$q_{\infty}$

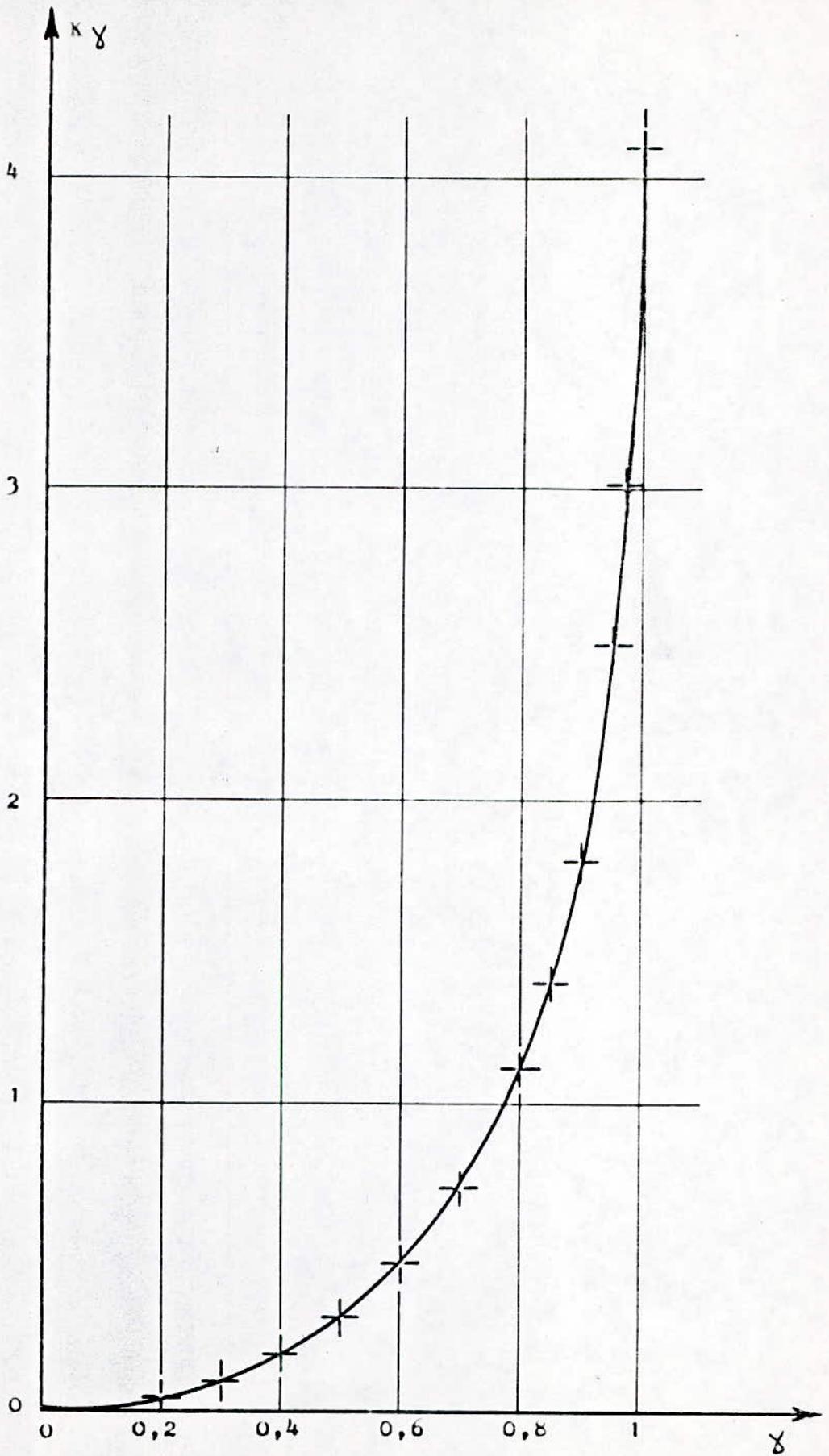


Figure:6b  $\kappa\gamma = f(\delta)$ .

a : rayon de la sphère

$q_t$ ,  $q_{\infty}$  : quantités adsorbées au temps t et à l'équilibre

La résolution de l'équation précédente donne :

$$\frac{q_{\infty} - q_t}{q_{\infty}} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_e t}{a^2}\right) \quad (6)$$

$$\text{soit } \text{Ln} \frac{q_{\infty} - q_t}{q_{\infty}} = \text{Ln} \frac{6}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_e t}{a^2} \quad (7)$$

Si le modèle est applicable, la courbe représentant

$\text{Ln} \frac{q_{\infty} - q_t}{q_{\infty}}$  en fonction du temps doit être une droite de pente  $-\frac{\pi^2 D_e}{a^2}$  et d'ordonnée à l'origine  $\text{Ln} \frac{6}{\pi^2}$

Ruthven [52], Kossaczky et BOBOK [53] ont appliqué ce modèle à l'adsorption de n.paraffines sur zéolithe 5A.

En phase liquide deux autres équations permettent de déterminer le coefficient effectif de diffusion.

-Méthode de Timofeev [54]

Pour un grain sphérique nous aurons :

$$\frac{D_e}{R_e^2} = 0,308 \frac{1}{\pi^2 t_{0,5}} \quad (8)$$

-Méthode de Korta [55]

$$\frac{D_e}{R_e^2} = K_y \frac{1}{\pi^2 t} \quad (9)$$

$K_y$  : Coefficient dépendant du rapport  $\frac{q_t}{q_{\infty}}$  =

Les variations de  $K_y$  en fonction de  $\frac{q_t}{q_{\infty}}$  sont schématisées par la figure(6')

D'autres méthodes peuvent être utilisées pour la détermination des coefficients de diffusion [56, 57 58, 59]

#### IV - Détermination des isothermes d'adsorption à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse.

##### 1- Introduction

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physique d'analyse qui permet la séparation des constituants d'un mélange. Ce processus nécessite deux phases : une phase fixe, dite stationnaire, contenue dans une colonne traversée par un gaz inerte appelé gaz vecteur qui constitue la phase mobile.

La manière d'introduire les solutés permet de définir la méthode dite d'élution si l'injection est instantanée et la méthode dite frontale si l'introduction du soluté dans la colonne chromatographique est réalisée de façon continue.

Nous nous intéresserons à la chromatographie d'élution et supposerons que les conditions d'idéalité sont réalisées à savoir :

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

##### 2- Détermination des isothermes.

De nombreux auteurs se sont intéressés à la détermination des isothermes d'adsorption par chromatographie [60 à 67].

Les déviations  $h$  de la plume de l'enregistreur étant proportionnelles à la concentration  $C$ , nous pouvons écrire :

$$C = K.h \quad (10)$$

avec  $C$  : concentration de l'adsorbat dans la phase gazeuse

$h$  : hauteur du pic

$k$  : coefficient constant pour un adsorbat donné et pour une sensibilité donnée du détecteur.

$k$  peut être déterminé à partir des chromatogrammes d'élution en introduisant dans la colonne une masse d'adsorbat  $m_a$ .  
A la sortie de la colonne nous aurons :

$$m_a = \int C \, dV_B \quad (11)$$

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

La connaissance de la vitesse de déroulement du papier,

$$U = \frac{dL}{dt}$$

et du débit de gaz vecteur dans le détecteur  $V$ ,

$$V = \frac{dV_B}{dt}$$

permet la détermination de  $dV_B$  soit :

$$dV_B = \frac{V}{U} dL \quad (12)$$

$$d'où m_a = \int C \cdot \frac{U}{V} dL = \frac{K \cdot V}{U} \int h \cdot dL$$

$$m_a = \frac{K \cdot V}{U} S_{pic}$$

$$\text{alors : } K = \frac{m_a \cdot U}{S_{pic} \cdot V} \quad (13)$$

d'autre part :

$$q = \frac{1}{m} \int V_R^i dC \quad (14)$$

avec :  $q$  : concentration de la vapeur dans la phase stationnaire

$m$  : masse de la phase stationnaire

$V_R^i$  : volume de rétention réduit à la température de la colonne.

En introduisant les équations (1) et (13) nous aurons :

$$q = \frac{m_a \cdot U}{m \cdot V S_{pic}} \int V_R^i dh \quad (15)$$

Le volume de rétention réduit peut s'exprimer par :

$$V_R^i = \frac{V}{U} (L_R - L_m) \quad (16)$$

$L_R$  : distance de rétention

$L_m$  : distance morte

d'où :

$$q = \frac{m_a}{S_{pic} \cdot m} \int (L_R - L_m) dh \quad (17)$$

Soit :

$$q = \frac{m_a}{m} \frac{S_{ads}}{S_{pic}} \quad (18)$$

et à partir de (13) et (10)

$$C = \frac{m_a}{S_{pic}} \frac{U}{V} h \quad (19)$$

Ces deux relations (18) et (19) permettent avec un seul pic de tracer l'isotherme dans les domaines de concentrations de zéro à la concentration maximale donnée par la hauteur maximale du pic.

L'intégration graphique des courbes chromatographiques est donnée par la figure (7).

- ETUDE - EXPERIMENTALE -

## I - Caractéristiques des tamis utilisés :

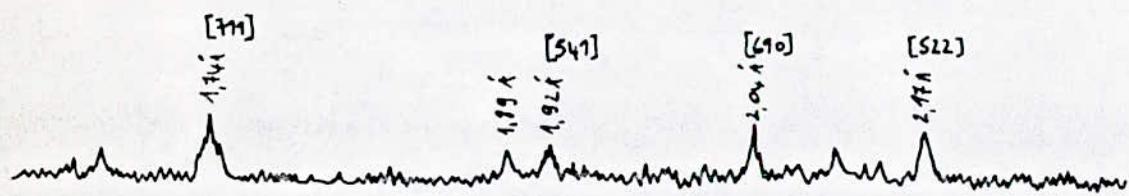
Nous avons travaillé avec des tamis moléculaires de type 5A se présentant sous forme de billes de 2 mm de diamètre, contenant environ 20% de liant, et caractérisés par :

- Une densité  $d = 0,76$
- Une surface spécifique  $S = 445\text{m}^2/\text{g}$  mesurée par la méthode B.E.T (méthode à l'azote liquide et argon pour laquelle les résultats de l'adsorption - désorption sont donnés en annexe)
- Une formule chimique  $\text{Na Ca Al}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{12}$  obtenue par une analyse aux rayons X. Cette structure est celle d'une zéolite 5A déshydratée comme le montre le spectre N°1 et la fiche ASTM 19-1183.

D'autre part l'analyse thermogravimétrique a permis de déterminer la perte relative en eau du tamis en fonction de la température comme indiqué par la figure ci-après :

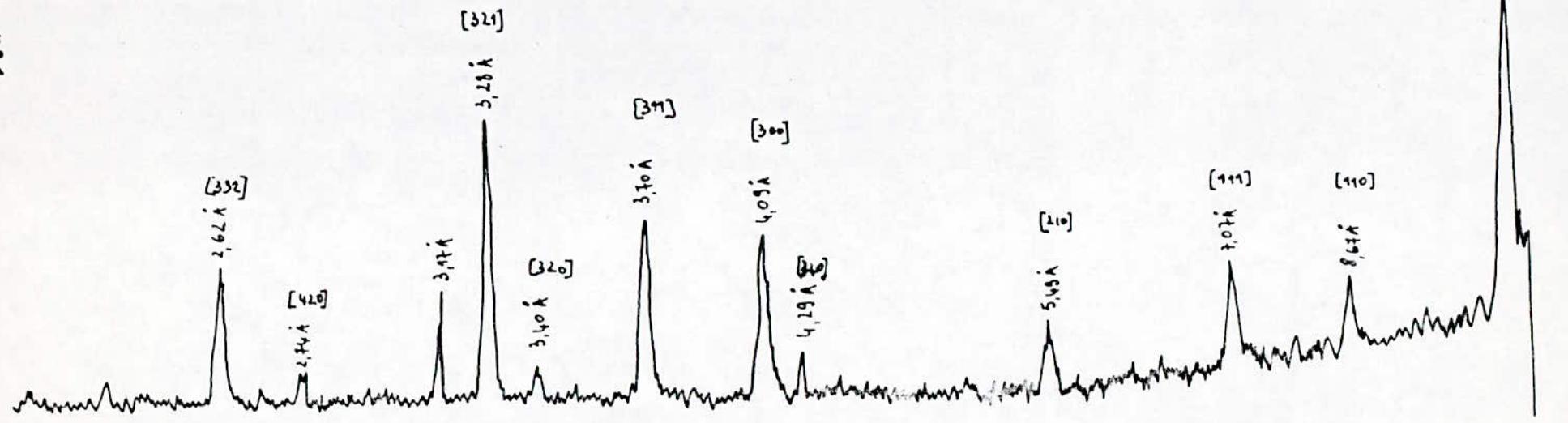
1- Influence de la température d'activation :  
Afin de pouvoir choisir, une température d'activation pour le tamis moléculaire, nous allons procéder à des essais d'adsorption du n.dodécane en mélange avec le meta-xylène,

Spectre n°1.



$\lambda_{CoK\alpha} = 1,79 \text{ \AA}$   
Diffractogramme enregistré de  $8^\circ$  à  $80^\circ$   $2\theta$   
 $1.10^\circ - 3\%$   
33 KV - 8 mA  
 $\frac{1}{2}^\circ 2\theta$ ,  $\frac{1}{2}$  cm par minute

NaCaAl3Si3O12  
ASTM 19-1183



19-1183

d	1.76	1.37	2.65	12.4	NaCaAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Sodium Calcium Aluminum Silicate (Zeolite 5A, anhydrous)	
l/l <sub>1</sub>	100	100	85	50		
Rad. CuKα λ	1.5418	Filter		Dia. 114.6mm		
Cut-off	1/1	Calibrated Strip				
Ref.	Seff and Shoemaker, Acta Cryst., 22 162 (1967)					
Sys. Cubic		S.G.	P6mm (223)			
a <sub>0</sub> 12.42101 Å	α	a	A	C		
β	β	γ	Z	4	Dx 1.456	
Ref. Ibid.						
εα		α=β	εγ	Color	Sign	
2V	D		mp			
Ref.						
Synthetic, dehydrated from 29H <sub>2</sub> O hydrate with a <sub>0</sub> =12.248 Dx=1.965. d spacings calculated from a <sub>0</sub> =12.42.						
See following card						
	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl
	12.4	50	100	2.784	20	500
	8.78	12	110	2.436	4	510
	7.17	20	111	2.390	30	511
	6.21	2	200	2.306	2	520
	5.55	30	210	2.268	4	521
	5.07	4	211	2.199	20	440
	4.39	6	220	2.167	20	522
	4.14	45	300	2.130	14	530
	3.93	42	310	2.099	12	531
	3.74	30	311	2.070	50	600
	3.59	42	222	2.042	4	610
	3.44	42	320	1.940	30	621
	3.32	80	321	1.916	30	541
	3.01	65	410	1.851	10	630
	2.927	10	330	1.756	100	710
	2.849	6	331	1.739	4	711
	2.777	10	420	1.706	50	720
	2.710	10	421	1.690	6	721
	2.648	85	332	1.645	16	722
	2.535	4	422	1.617	45	731

FORM 7-2

5

19-1183A

d	1.76	1.37	2.65	12.4	NaCaAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Sodium Calcium Aluminum Silicate (Zeolite 5A, anhydrous)	
l/l <sub>1</sub>	100	100	85	50		
Rad. A		Filter		Dia.		
Cut-off	1/1					
Ref.						
Sys.		S.G.				
a <sub>0</sub>	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	A	C		
β	β	γ	Z	Dx		
Ref.						
εα		α=β	εγ	Color	Sign	
2V	D		mp			
Ref.						
See preceding card						
	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl
	1.590	55	650	1.028	30	974
	1.541	6	810			
	1.529	6	811			
	1.495	14	821			
	1.484	8	653			
	1.464	20	822			
	1.444	40	831			
	1.434	25	751			
	1.415	75	832			
	1.380	10	900			
	1.372	100	910			
	1.359	45	921			
	1.317	10	922			
	1.309	25	930			
	1.268	20	844			
	1.261	20	940			
	1.248	14	933			
	1.236	35	942			
	1.129	18	962			
	1.061	35	883			

FORM 7-2

5

en maintenant constante la quantité de tamis utilisé, la température d'expérience et la vitesse d'agitation. Pour un temps de contact de 80 minutes nous obtenons :

Température d'activation	% initial de dodécane	% final de dodécane
Tamis non activé	11	7,25
200° c	12	8,5
350° c	11,25	5,5
450° c	10	5,25
550° c	10	5,25

Tableau 4 : Influence de la température d'activation du tamis sur l'adsorption.

La comparaison des résultats indique que 350° c est la meilleure température d'activation vu que la différence de concentration en dodécane est plus importante à cette température.

D'autres essais ont concerné la durée de l'activation : au delà de trois heures, le temps d'activation est sous influence sur l'adsorption.

Des essais réalisés avec du tamis activé sous vide  $P = 1\text{mmHg}$  ne permettent pas d'aboutir à l'adsorption d'une quantité plus importante de dodécane aussi avons nous choisi d'activer les tamis à 350° c à pression atmosphérique.

## II Etude de la fraction pétrolière.

La fraction pétrolière est un kérosène issu du pétrole brut de Hassi-Messaoud et ayant les caractéristiques suivantes :

$$\begin{aligned} \eta_{d}^{20} &= 1,4478 \\ d^{20} &= 0,8001 \\ PA &= 65^{\circ}c \end{aligned}$$

### Distribution ASTM :

% (vol)	PI	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	94
T(°c)	168	182	191	204	208,5	213	217	222,5	228	235	248	255

L'application de la méthode empirique  $\eta_{dPA}$  nous permet d'aboutir à la composition suivante :

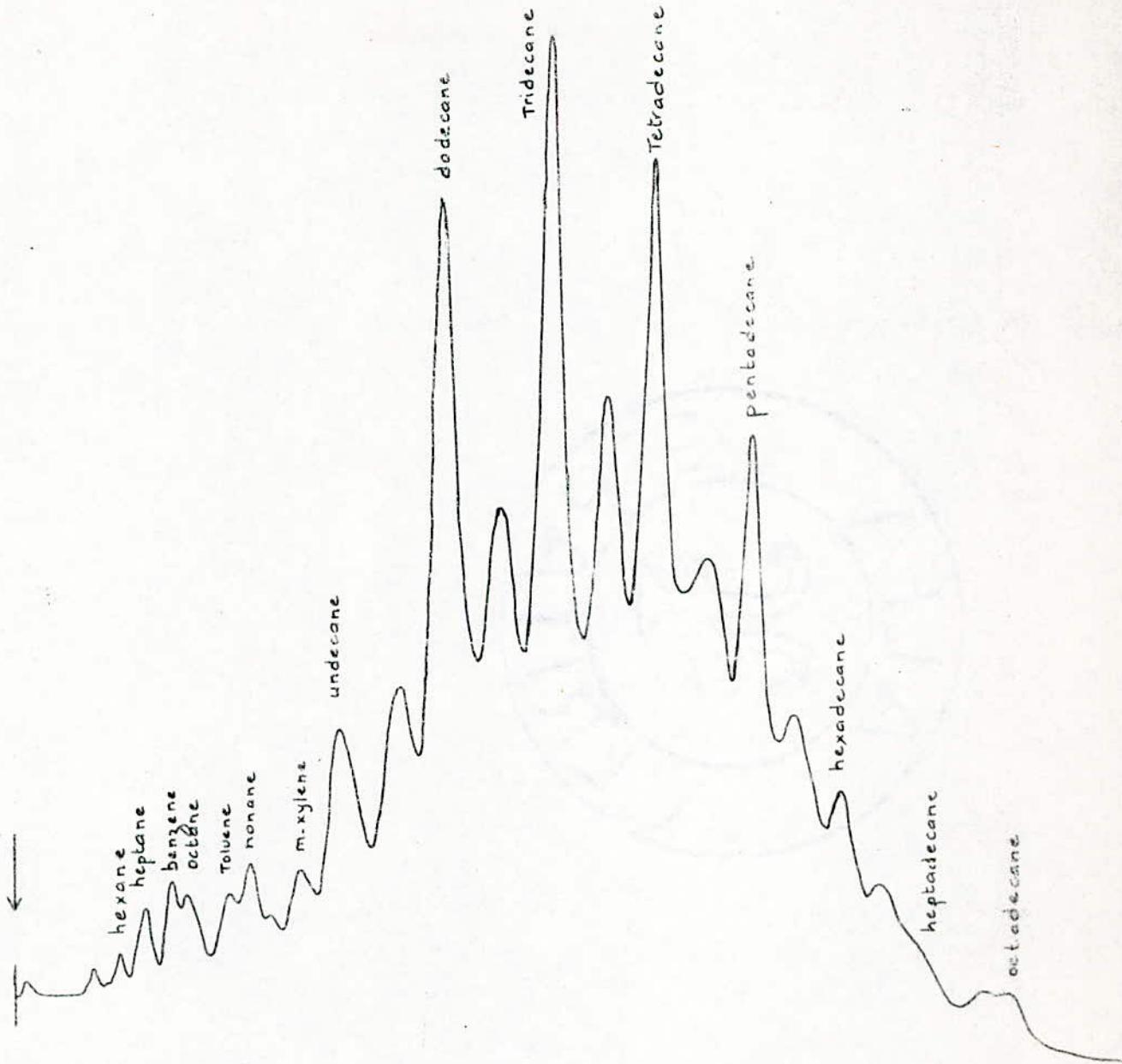
$$\% C_A = 13,70 ; \quad \% C_N = 26,55 ; \quad \% C_p = 59,75$$

ce qui indique une tendance paraffinique.

La répartition des n.paraffines dans cette fraction sera déterminée par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide d'un appareil de type PERKIN-ELMER F17.

Nous avons opté pour une colonne OV17, un débit de gaz vecteur (Helium) de 12 cm<sup>3</sup>/mn et une programmation de température de 100°c à 250°c à raison de 10°c/mn.

Les n.paraffines identifiées vont du n.héxane au n.octadécane, (voir chromatogramme n°1), aussi avons nous choisi de réaliser des essais d'adsorption en phase liquide avec le n.octane, n.dodécane, n.tétradécane ainsi que le n.hexadécane pour rendre compte du comportement global de la fraction.



$T_C$  : 100                      250 °C  
 $T_D$  : 300 °C  
gaz vecteur : helium  
Débit : 12 cm<sup>3</sup>/mn  
64<sup>l</sup> kerosene  
Colonne OV 17

CHROMATOGRAMME 1 : Fraction Kerosene

### III Adsorption en phase gazeuse.

1- Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption de quelques normales paraffines sur tamis 5A :

Nous avons utilisé un appareil de type Hewlett - Packard 5730 A doté d'un détecteur à catharomètre, une colonne de 300mm de longueur et de 25mm de diamètre remplie de tamis moléculaire de type 5A réduit en poudre et activé pendant cinq heures à 300°C sous faible débit d'azote.

L'utilisation des relations.

$$q = \frac{m_a / MM}{m} \cdot \frac{S_{ads}}{Spic}$$

$$C = \frac{m_a}{MM} \cdot \frac{U}{Spic} \cdot \frac{h}{V}$$

Permet de tracer les isothermes à partir des chromatogrammes obtenus. La détermination de la quantité exacte de paraffine injectée ainsi que les surfaces du pic et d'adsorption se fait par pesée.

Les conditions opératoires pour la détermination des isothermes sont les suivantes :

$$V = 3,5 \text{ Cm}^3/\text{mn}$$

$$U = 1 \text{ Cm} / \text{mn}$$

$$m = 0,3463 \text{ g}$$

n.paraffines : n.hexane à n.octadécane

aromatiques : benzene - toluène.

La température de colonne variera de 100 à 200°C pour les n.paraffines légères et de 200 à 300°C pour les plus lourdes.

1- Isothermes d'adsorption du n.hexane.

Le tableau 5 résume les résultats obtenus.

	h(cm)	S <sub>ads</sub> (cm <sup>2</sup> )	q(m.mole/g)	(m <sup>c</sup> .mole/cm <sup>3</sup> )	P(mmHg)
T <sub>c</sub> = 100° c m <sub>a</sub> = 0,0039 g S <sub>pic</sub> = 3,03 cm <sup>2</sup>	0,7	1,93	0,034	0,003	70,4
	1,7	5,15	0,225	0,007	171,1
	2,4	6,40	0,280	0,010	241,6
	3,2	7,72	0,337	0,013	322,3
	4,2	9,22	0,403	0,018	423,1
	4,4	9,49	0,415	0,019	443,3
T <sub>c</sub> = 130° c m <sub>a</sub> = 0,0029 g S <sub>pic</sub> = 1,23 cm <sup>2</sup>	1,0	1,71	0,135	0,007	196,7
	2,0	3,26	0,258	0,015	393,8
	3,0	4,64	0,357	0,023	590,5
	3,7	5,63	0,445	0,028	718,4
T <sub>c</sub> = 200° c m <sub>a</sub> = 0,0027 g S <sub>pic</sub> = 1,21 cm <sup>2</sup>	1,0	1,25	0,093	0,007	218,6
	2,0	2,20	0,164	0,014	437,4
	3,0	3,06	0,229	0,022	655,9
	3,9	3,84	0,287	0,028	852,8

Tableau 5 : Adsorption du n.hexane sur tamis 5A : quantité adsorbée q en fonction de la pression P pour une température de colonne T<sub>c</sub> variable.

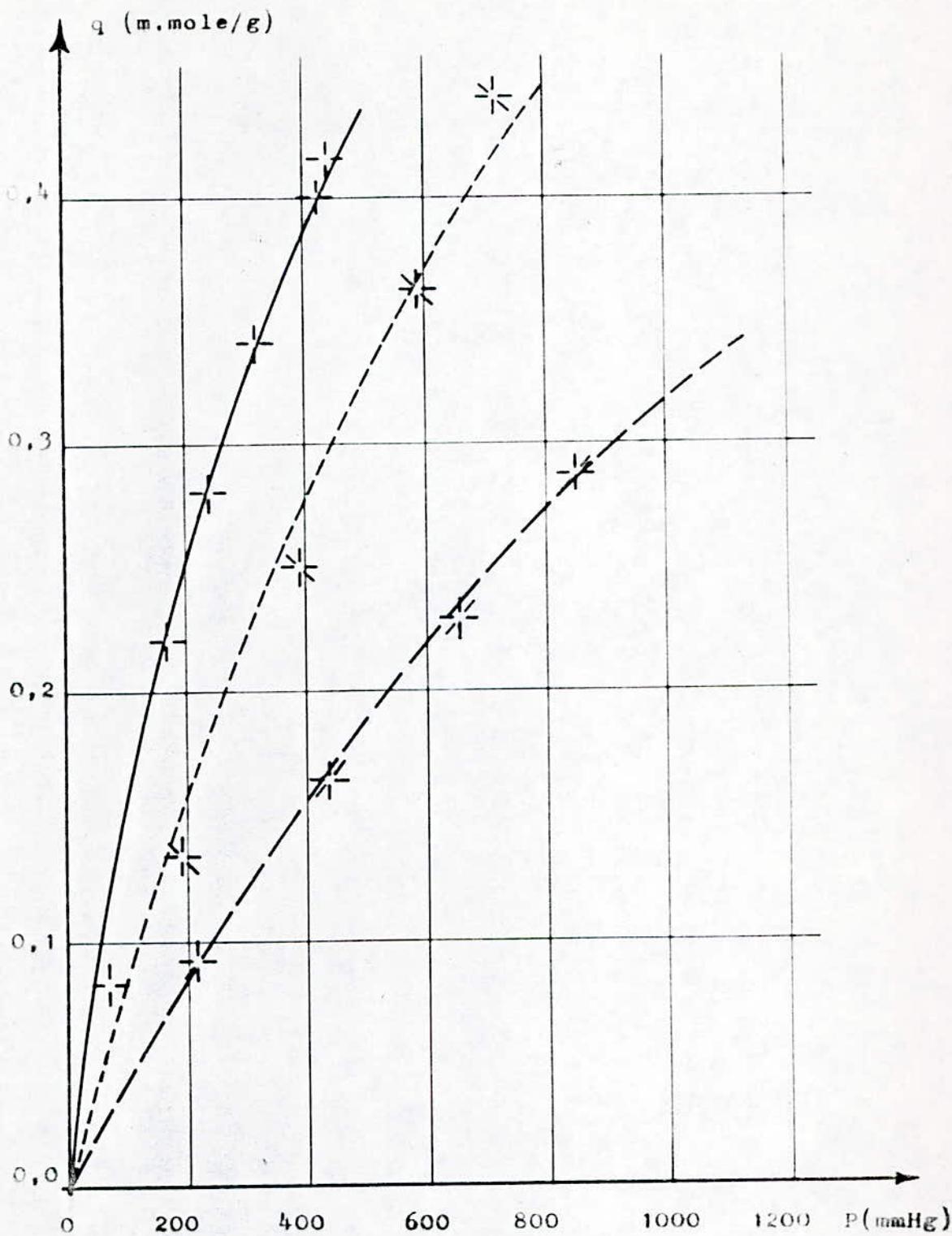
La pression <sup>c</sup>P est obtenue en supposant que nous avons affaire à des gaz idéaux d'où l'utilisation de la relation :

$$P = CRT \quad (20)$$

Le tracé des isothermes est donné en figure (8).

Dans le domaine de pressions considéré, il se dessine globalement, un isotherme de type I.

Les isothermes d'adsorption du n.heptane, n.octane, n.décane, n.undécane, n.dodécane, n.tridécane, n.tétradécane, n.hexadécane et n.octadécane sont consignés dans les tableaux 6 à 14 et les figures (9) à (17).



Figures:8 Isothermes d'adsorption du n-hexane sur tamis moleculaires de type 5A;  $q=f(P)$ .

— T=100°C    - - - - T=130°C    - · - · - T=200°C

- n.heptane MM= 100

	h (cm)	Sads (cm <sup>2</sup> )	q (m.mole/g)	C m.mole/cm <sup>3</sup>	P (mmHg)
$m_a = 0,0024 \text{ g}$ $S_{pic} = 1,32 \text{ cm}^2$ $T_c = 100^\circ \text{c}$	1	2,29	0,120	0,005	120,7
	2	4,66	0,244	0,010	241,6
	2,8	6,14	0,322	0,014	338,2
$T_c = 130^\circ \text{c}$ $m_a = 0,0020 \text{ g}$ $S_{pic} = 2,87 \text{ cm}^2$	1,1	3,04	0,061	0,002	55,0
	2,1	5,30	0,106	0,004	105,0
	3,1	7,33	0,147	0,006	155,0
	3,6	8,23	0,165	0,007	180,2
$T_c = 200^\circ \text{c}$ $m_a = 0,0026 \text{ g}$ $S_{pic} = 2,1 \text{ cm}^2$	1	1,44	0,051	0,003	104,4
	2	2,60	0,093	0,007	208,8
	3	3,64	0,130	0,010	312,9
	4	4,67	0,166	0,014	417,3
	5	5,60	0,200	0,017	521,8
	6,2	6,69	0,239	0,022	646,8

Tableau 6.

Les isothermes semblent être de type Henry ou Freundlich.  
 Entre 100 et 130°C l'influence de la température est faible  
 vu que les deux isothermes sont très proches l'un de l'autre.

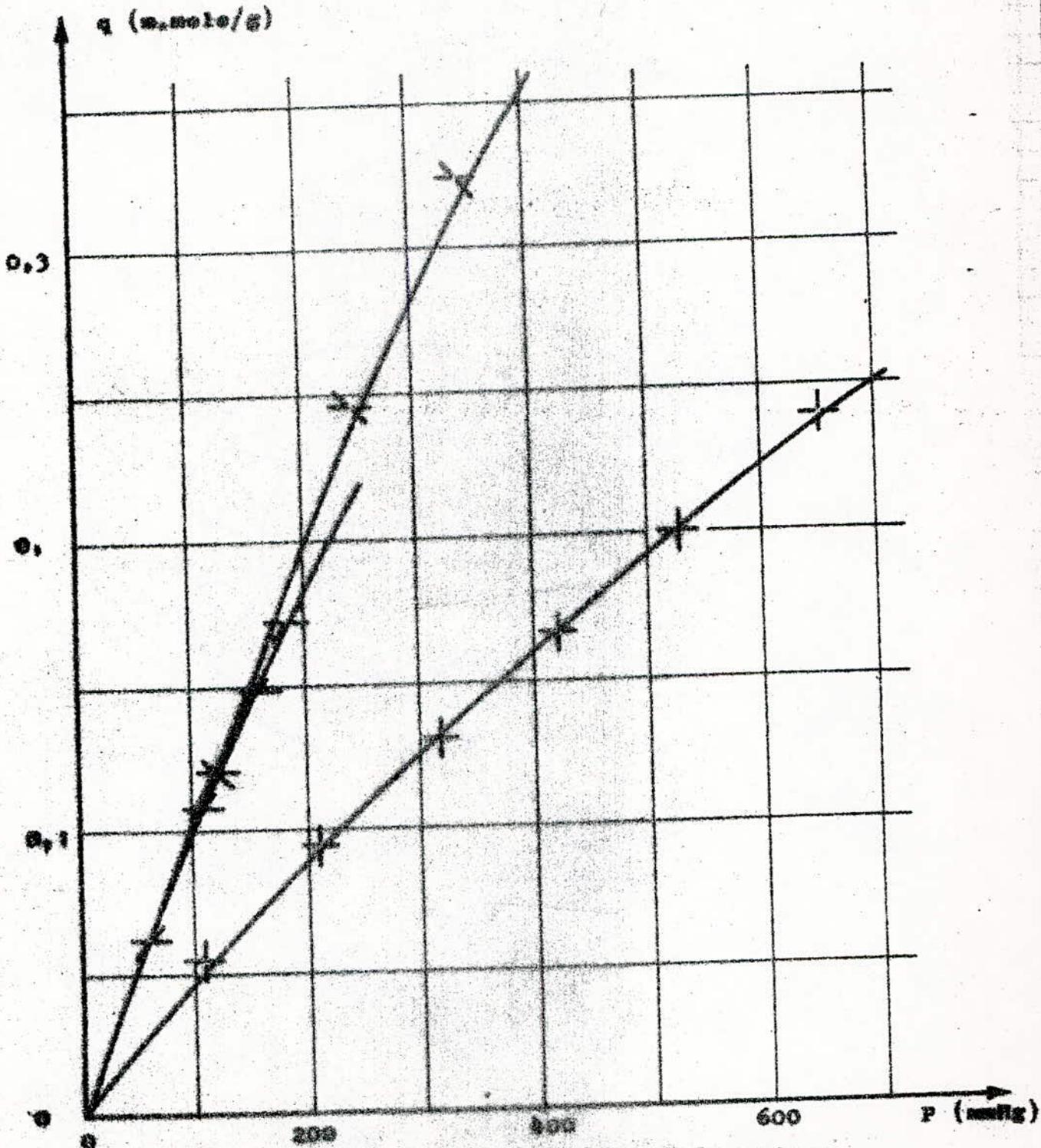


Figure 9 Isothermes d'adsorption du n-heptane sur tani cellulaires II.  $q = f(P)$

\* T=303K    + T=373K    / T=403K

n.octane MM = 114,22.

	h (cm)	Sads (cm <sup>3</sup> )	q (m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>3</sup> )	P (mmHg)
T <sub>c</sub> = 100° c m <sub>a</sub> = 0,0025g Spic = 1,83cm <sup>3</sup>	1	4,31	0,128	0,0029	68,4
	2	8,09	0,240	0,0058	138,7
	2,6	10,38	0,308	0,0076	177,7
T <sub>c</sub> = 130° c m <sub>a</sub> = 0,00351g Spic = 4,49cm <sup>3</sup>	1	2,85	0,051	0,0017	44,7
	2	4,73	0,085	0,0035	89,4
	3	6,50	0,117	0,0053	134,1
	3,7	7,57	0,136	0,0065	165,3
	4,4	8,05	0,144	0,0078	196,7
T <sub>c</sub> = 200° c m <sub>a</sub> = 0,00185g Spic = 2,26cm <sup>3</sup>	1	1,98	0,041	0,0020	60,3
	2	3,20	0,066	0,0041	120,8
	3	4,34	0,089	0,0061	181,2
	4	5,50	0,113	0,0082	241,5
	5,65	7,19	0,148	0,0115	341,2

Tableau 7.

A 100° c l'isotherme est presque linéaire, à 130° c et 200° c il se dessine un palier correspondant plutôt à un type I. Les quantités adsorbées tendent vers une même valeur.

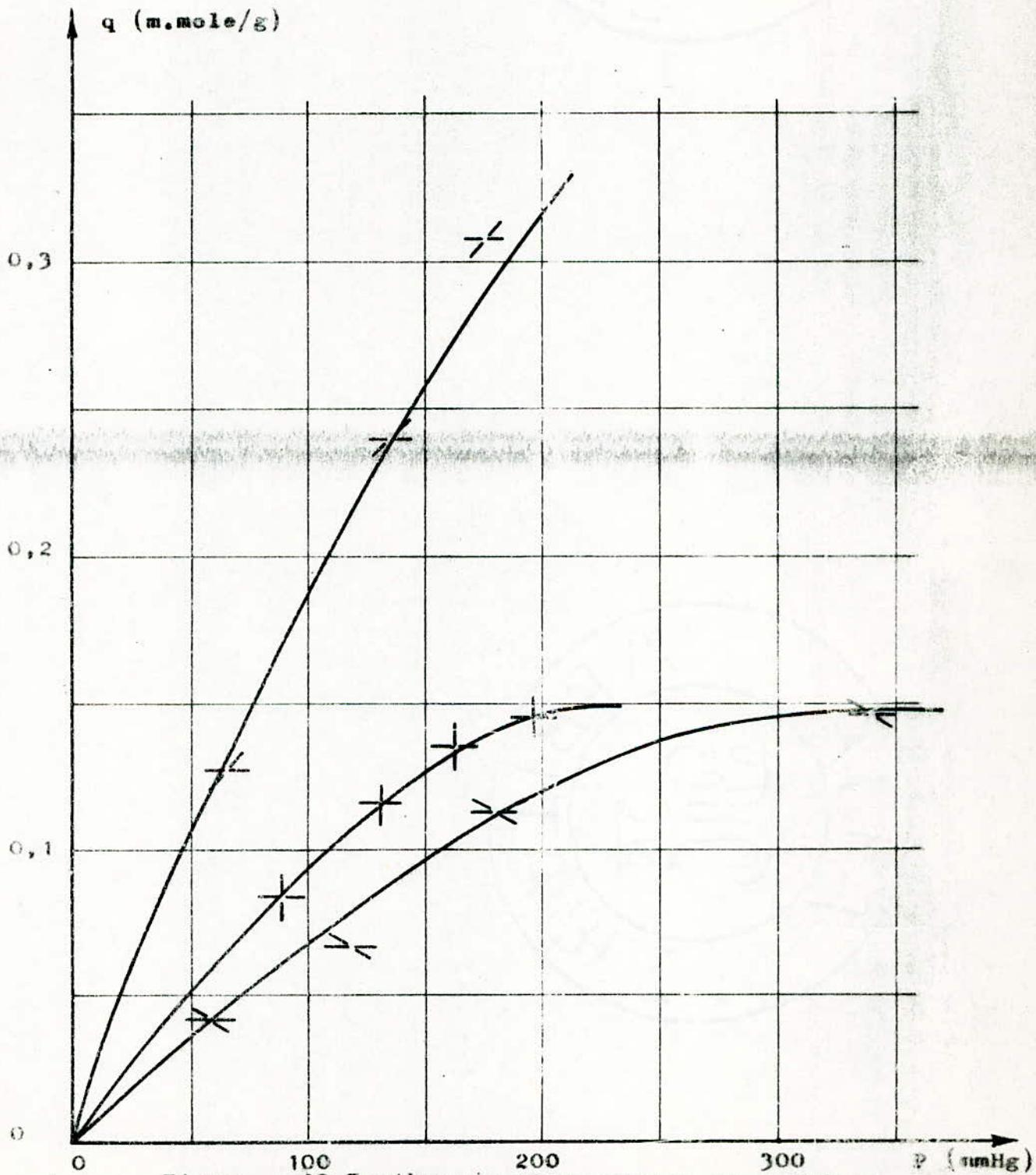


Figure : 10 Isothermes d'adsorption du n-octane sur tamis moléculaires 5A.  $q = f(P)$

$\searrow$   $T=200^{\circ}\text{C}$      $\perp$   $T=130^{\circ}\text{C}$      $\swarrow$   $T=100^{\circ}\text{C}$

-n. décane MM = 142,28

	h (cm)	Sads (cm <sup>2</sup> )	q (m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>3</sup> )	P (mmHg)
T <sub>c</sub> = 473 K m <sub>a</sub> = 0,0021 g Spic = 3,59 cm <sup>2</sup> μ = 1145,00 mmHg	1	2,22	0,026	0,0011	34,6
	2	3,70	0,044	0,0023	69,3
	3	5,21	0,061	0,0035	103,8
	4	6,74	0,080	0,0048	138,6
	5	8,19	0,097	0,0058	173,1
	6	9,50	0,112	0,0070	207,9
	7	10,82	0,128	0,0082	242,4
	7,9	12,08	0,143	0,0092	273,7
T <sub>c</sub> = 503 K m <sub>a</sub> = 0,0014 g Spic = 2,64 cm <sup>2</sup> μ = 2611,94 mmHg	1	1,62	0,017	0,0010	33,4
	2	2,92	0,031	0,0021	66,7
	3	4,25	0,045	0,0032	100,2
	4	5,44	0,058	0,0042	133,6
	5	6,64	0,071	0,0053	166,8
	6	7,85	0,084	0,0063	200,4
	7,3	9,33	0,100	0,0077	243,7
T <sub>c</sub> = 523 K m <sub>a</sub> = 0,0027 g Spic = 2,93 cm <sup>2</sup> μ = 323 mmHg	1	1,07	0,020	0,0018	60,3
	2	2,85	0,053	0,0037	120,7
	3	4,12	0,077	0,0055	181,0
	4	5,34	0,099	0,0074	241,3
	5	6,52	0,129	0,0092	301,6
	6	7,59	0,142	0,0111	362,0
	7	8,09	0,151	0,0129	422,3
	7,6	9,26	0,173	0,0140	458,5

Tableau 8.

Suite du tableau 8.

	h (cm)	S <sub>ads</sub> (cm <sup>-2</sup> )	q (m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>3</sup> )	P (mmHg)
T <sub>c</sub> =548 K m <sub>a</sub> =0,0041 g Spic=3,59cm <sup>2</sup>	1	1,30	0,030	0,0023	78,2
	2	2,52	0,058	0,0045	156,5
	3	3,63	0,084	0,0068	235,1
	4	4,70	0,109	0,0091	313,3
	5	5,73	0,133	0,0114	391,6
	6	6,66	0,154	0,0137	470,2
	7	7,54	0,175	0,0160	548,4
	8	8,41	0,195	0,0183	626,7
	9	9,26	0,215	0,0206	705,3
T <sub>c</sub> =573 K m <sub>a</sub> =0,00225 g Spic=2,59 cm <sup>2</sup>	1	1,40	0,024	0,0017	62,1
	2	2,65	0,046	0,0035	124,7
	3	3,68	0,065	0,0052	186,8
	4	4,74	0,083	0,0069	249,4
	5	5,69	0,100	0,0087	311,5
	6	6,65	0,117	0,0105	375,2
	7	7,52	0,132	0,0122	435,9
	7,65	8,09	0,142	0,0133	475,2

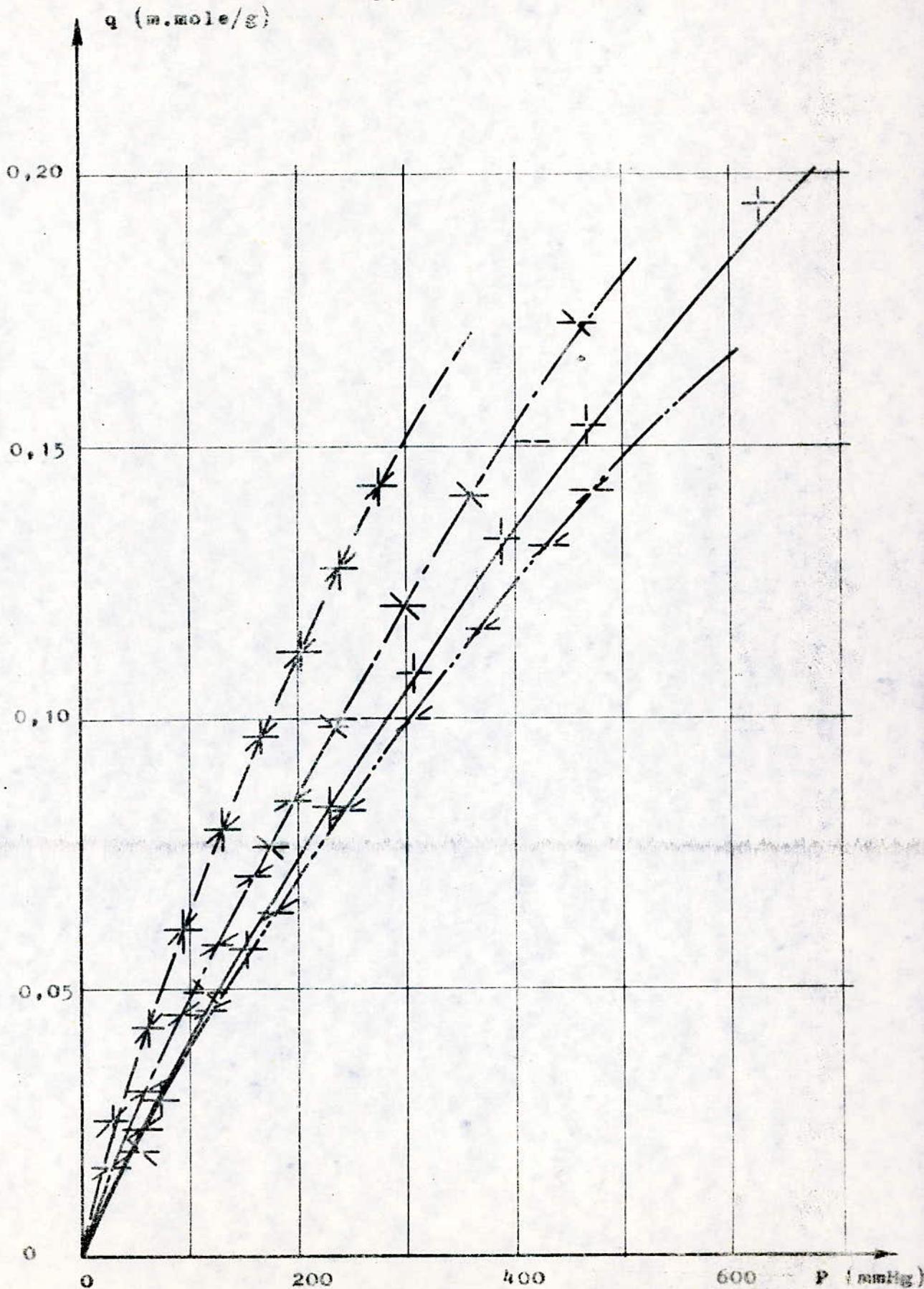


Figure 11 Isothermes d'adsorption du n-décane

-n.undécane MM = 156.

	h (cm)	Sads (cm <sup>2</sup> )	q (m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>3</sup> )	P (mmHg)
T <sub>c</sub> =200° c m <sub>a</sub> =0,0034 g Spic=2,96 cm	1,1	2,58	0,054	0,0023	68,2
	2,1	4,64	0,098	0,0044	130,3
	3,1	6,68	0,142	0,0065	192,3
	4,1	8,69	0,184	0,0086	254,4
	5,1	10,65	0,226	0,0107	316,4
	6,1	12,67	0,269	0,0128	378,4
	6,5	13,47	0,286	0,0136	403,2
T <sub>c</sub> =230° c m <sub>a</sub> =0,0022 g Spic=2,7 cm	1	1,85	0,027	0,0014	46,4
	2	3,45	0,051	0,0029	92,8
	3	4,87	0,073	0,0044	139,5
	4	6,31	0,094	0,0059	186,0
	5	7,69	0,115	0,0074	232,3
	6	9,06	0,135	0,0088	278,8
	6,9	11,24	0,168	0,0102	320,5
T <sub>c</sub> =250° c m <sub>a</sub> =0,0022 g Spic=3,17 cm	1	1,77	0,022	0,0012	41,4
	2	3,28	0,042	0,0025	82,8
	3	4,62	0,059	0,0038	124,2
	4	6,02	0,077	0,0050	165,6
	5	7,27	0,093	0,0063	207,4
	6	8,56	0,109	0,0076	248,8
	7	9,80	0,125	0,0089	290,1
	8,3	11,35	0,145	0,0105	344,0
T <sub>c</sub> =275° c m <sub>a</sub> =0,00325 g Spic=2,91 cm	1	1,39	0,028	0,0020	69,8
	2	2,58	0,053	0,0041	139,7
	4	4,86	0,100	0,0081	279,5
	6	6,97	0,144	0,0122	419,3
	8	8,89	0,183	0,0163	559,0
	8,7	9,56	0,197	0,0177	607,9

Tableau 9.

Suite du tableau 9.

	h (cm)	Sads (cm <sup>2</sup> )	q (m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>3</sup> )	P (mmHg)
$T_c = 300^\circ \text{C}$ $m_a = 0,00135 \text{ g}$ $S_{pic} = 2,50 \text{ cm}^2$	1	1,48	0,014	0,0009	35,3
	2	2,76	0,027	0,0019	70,6
	3	3,88	0,038	0,0029	106,0
	4	4,99	0,049	0,0039	141,3
	5	5,94	0,059	0,0049	176,7
	6	6,93	0,069	0,0059	212,0
	7	7,87	0,078	0,0069	247,3

-n. dodécane MM = 170.

	h (cm)	Sads (cm <sup>2</sup> )	q (m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>3</sup> )	P (mmHg)
$T_c = 473 \text{ K}$ $m_a = 0,00055 \text{ g}$ $S_{pic} = 2,53 \text{ cm}^2$	1	2,80	0,010	0,0003	10,7
	2	5,62	0,020	0,0007	21,5
	3	8,40	0,031	0,0011	32,1
	4	11,80	0,043	0,0014	43,0
	4,75	13,33	0,049	0,0017	51,0
$T_c = 503 \text{ K}$ $m_a = 0,0022 \text{ g}$ $S_{pic} = 3,02 \text{ cm}^2$	1	2,25	0,027	0,0012	38,4
	2	4,14	0,051	0,0024	76,8
	3	5,99	0,074	0,0036	115,2
	4	7,82	0,096	0,0049	153,6
	5	9,61	0,119	0,0061	192,0
	6	12,42	0,153	0,0073	230,4
	7,2	13,50	0,167	0,0088	276,5
$T_c = 523 \text{ K}$ $m_a = 0,0028 \text{ g}$ $S_{pic} = 2,98 \text{ cm}^2$	0,9	1,75	0,028	0,0014	46,3
	1,9	3,30	0,052	0,0030	97,8
	2,9	4,76	0,076	0,0045	149,4
	3,9	6,22	0,099	0,0061	200,8
	4,9	7,57	0,120	0,0077	252,3
	5,9	8,93	0,142	0,0093	303,8
	6,9	10,20	0,162	0,0108	355,1
	8	10,65	0,186	0,0126	411,9

Tableau 10.

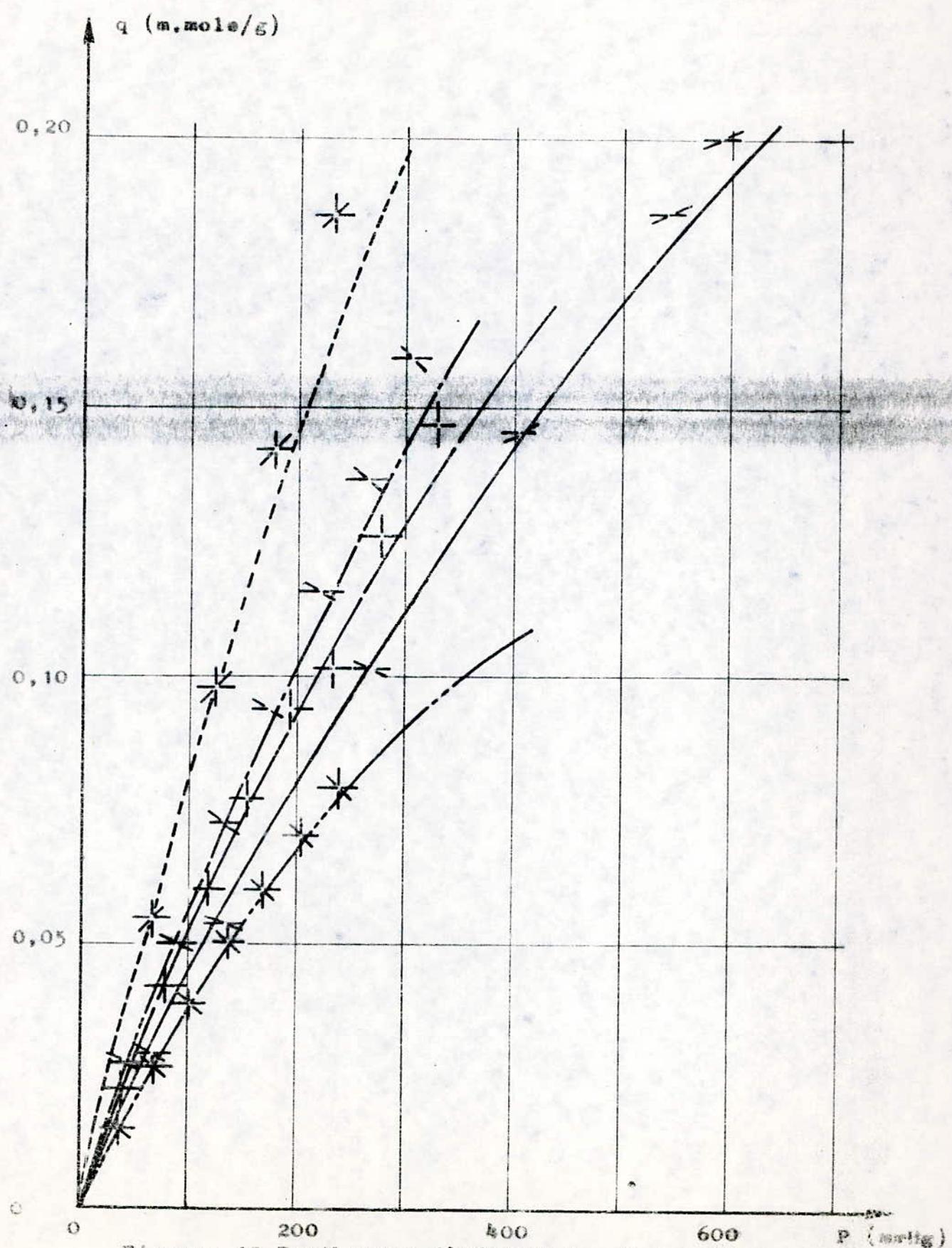
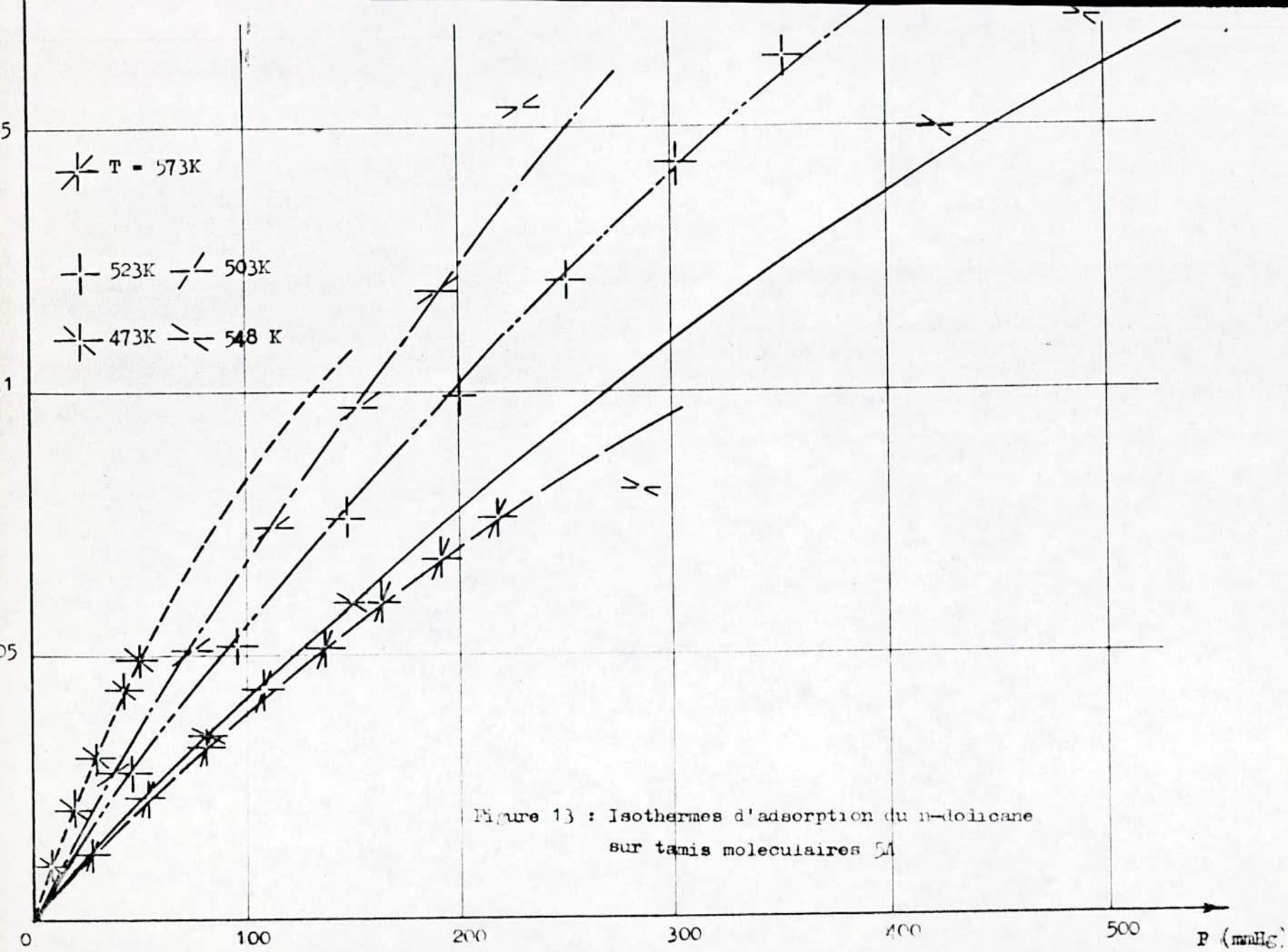


Figure 12 Isothermes d'adsorption du n-undécane



Suite du tableau 10.

	h(cm)	Sads (cm <sup>-1</sup> )	q(m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>3</sup> )	P(mmHg)
T <sub>c</sub> =548 K	1,2	1,82	0,035	0,0023	78,27
m <sub>a</sub> =0,0037 g	2,2	3,12	0,060	0,0042	143,87
Spic=3,24 cm	4,2	5,51	0,081	0,0080	274,77
	6,2	7,78	0,150	0,0118	405,37
	7,2	8,84	0,171	0,0137	470,57
	8,55	10,23	0,197	0,0163	559,07
T <sub>c</sub> =573 K	1	1,59	0,013	0,0008	28,65
m <sub>a</sub> =0,0015 g	2	2,88	0,023	0,0016	57,35
Spic=314 cm	3	4,13	0,033	0,0024	86,0
	4	5,46	0,044	0,0032	114,7
	5	6,35	0,051	0,0040	143,4
	6	7,42	0,060	0,0048	172,1
	7	8,45	0,068	0,0056	200,8
	8	9,44	0,076	0,0064	229,5

-n.tridécane MM = 184.

	h(cm)	Sads (cm <sup>-1</sup> )	q(m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>3</sup> )	P(mmHg)
T <sub>c</sub> =473 K	1,1	4,5	0,048	0,0011	34,6
m <sub>a</sub> =0,0025 g	2,1	8,10	0,087	0,0022	66,2
Spic=3,63cm	3,1	11,90	0,128	0,0033	97,6
	4,1	15,00	0,162	0,0043	129,2
	5,1	18,60	0,201	0,0054	160,7
T <sub>c</sub> =503 K	1	2,60	0,043	0,0016	52,0
m <sub>a</sub> =0,0036 g	2	5,00	0,084	0,0033	104,1
Spic=3,36cm	3	7,40	0,124	0,0049	156,5
	4	9,70	0,163	0,0066	208,6
	5	11,95	0,200	0,0083	260,9
	6	14,10	0,237	0,0099	313,0
	7,2	16,70	0,281	0,0119	375,4

Tableau 11.

Suite du tableau 11.

	h (cm)	Sads (cm <sup>-1</sup> )	q (m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>3</sup> )	P (mmHg)
T <sub>c</sub> =523 K m <sub>a</sub> =0,00305 g Spic=3,00cm <sup>3</sup>	1	2,05	0,032	0,0015	51,4
	2	3,97	0,063	0,0031	102,7
	4	7,51	0,119	0,0063	205,8
	6	10,86	0,173	0,0094	308,8
	7	12,50	0,199	0,0110	360,3
	7,5	13,50	0,215	0,0118	386,1
T <sub>c</sub> =548 K m <sub>a</sub> =0,0027 g Spic=3,94 cm <sup>3</sup>	1	1,57	0,017	0,0010	36,3
	2	2,99	0,032	0,0021	72,7
	4	5,61	0,061	0,0042	145,4
	6	8,20	0,089	0,0063	218,1
	8	10,52	0,115	0,0085	290,9
	10	12,81	0,140	0,0106	363,6
T <sub>c</sub> =573 K m <sub>a</sub> =0,0028 g Spic=3,39 cm <sup>3</sup>	1	1,72	0,022	0,0012	45,7
	2	3,17	0,041	0,0025	91,4
	4	5,78	0,075	0,0051	183,3
	6	8,16	0,105	0,0077	274,9
	8	10,51	0,136	0,0102	366,6
	9,4	12,18	0,157	0,0120	430,5

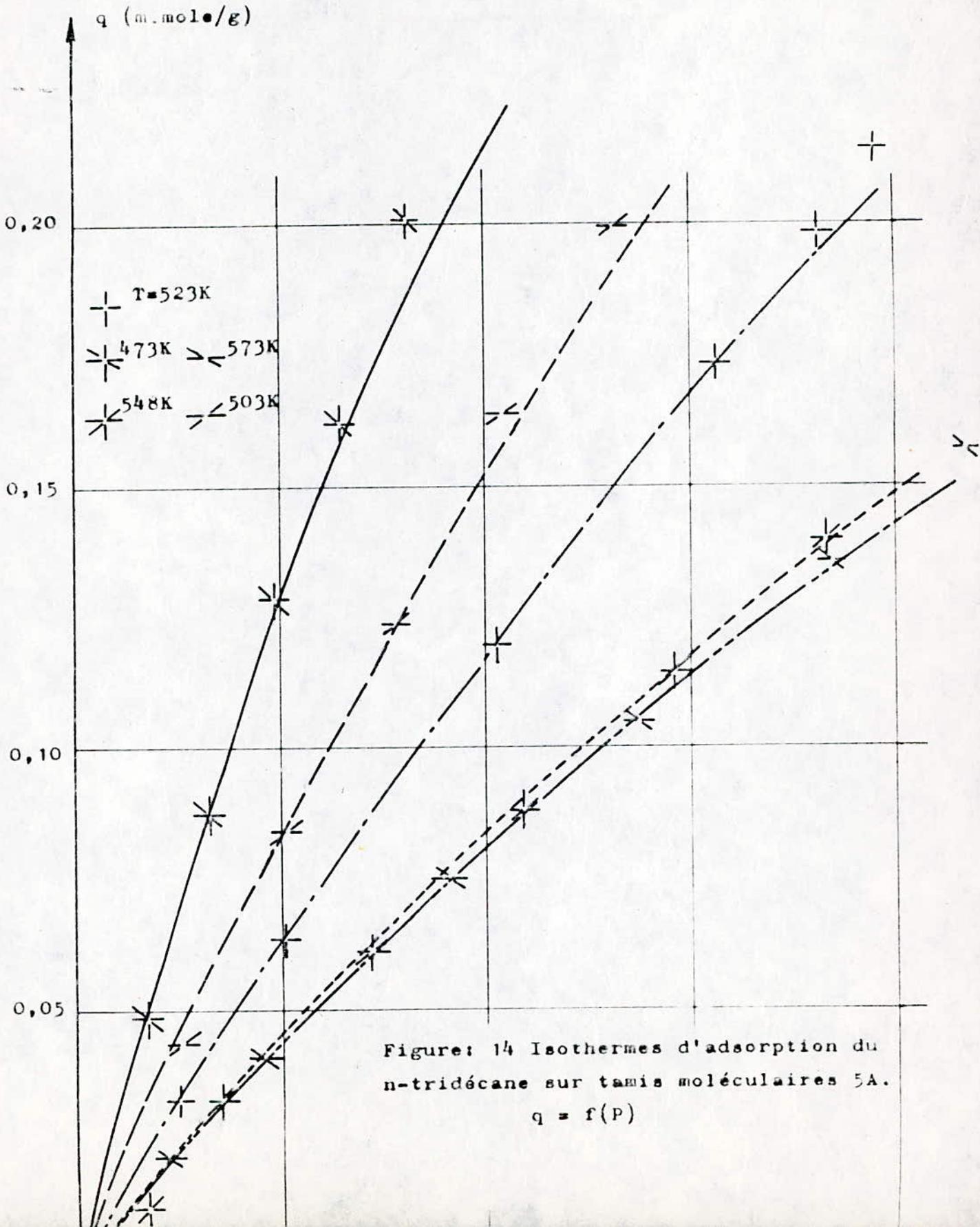


Figure: 14 Isothermes d'adsorption du n-tridécane sur tamis moléculaires 5A.

$$q = f(P)$$

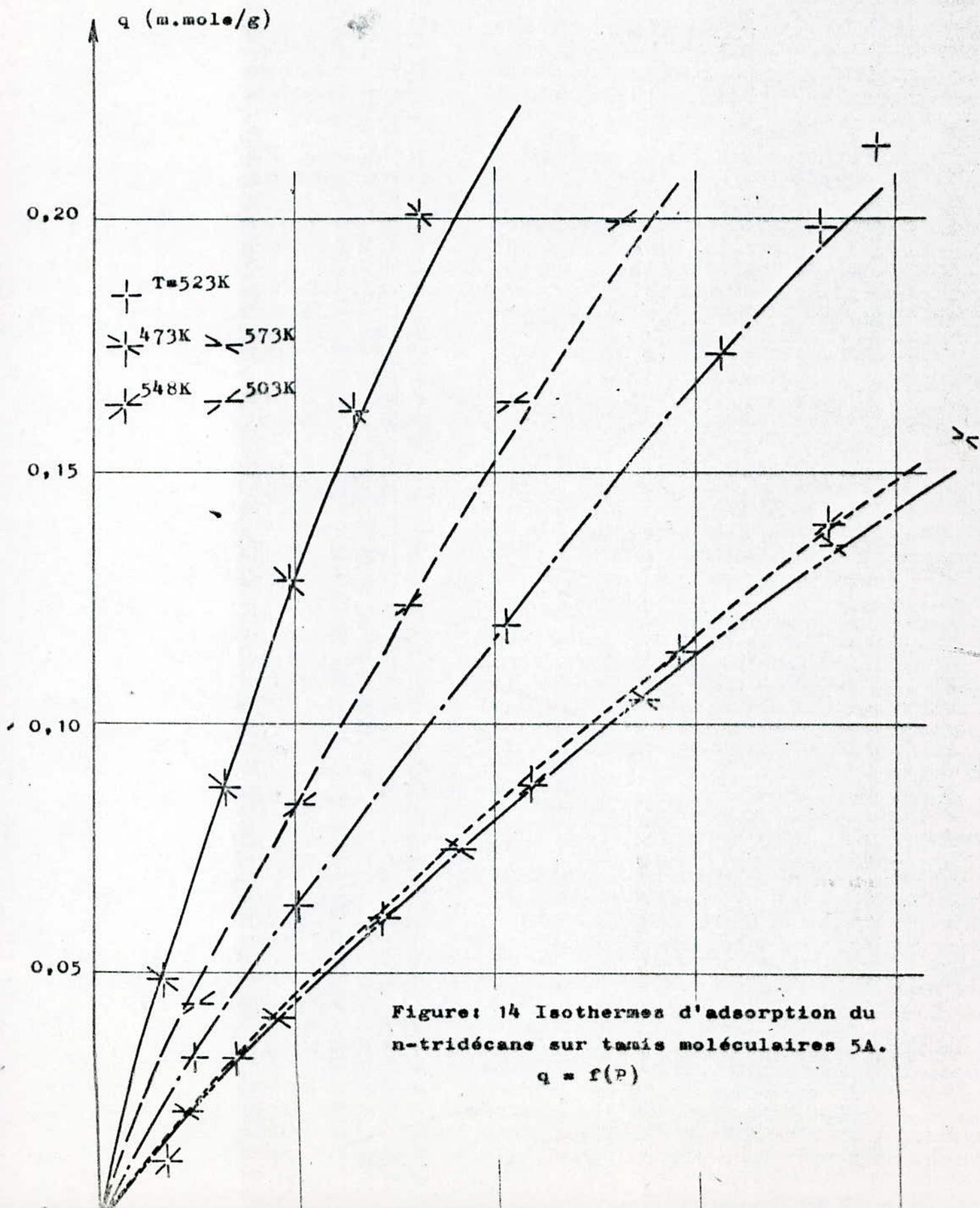


Figure: 14 Isothermes d'adsorption du n-tridécane sur tamis moléculaires 5A.  
 $q = f(P)$

- n.Tétradécane MM = 198.

	h (cm)	Sads (cm <sup>2</sup> )	q (m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>2</sup> )	P (mmHg)
T <sub>c</sub> =473 K m <sub>a</sub> =0,0029 g Spic=3,34 cm	1	5,71	0,072	0,0012	36,9
	2	11,17	0,141	0,0025	73,9
	3	16,14	0,204	0,0037	110,8
	3,4	18,52	0,235	0,0042	125,6
T <sub>c</sub> =503 K m <sub>a</sub> =0,0019 g Spic=3,17 cm	1	3,13	0,027	0,0008	27,1
	2	6,07	0,053	0,0017	54,2
	3	8,88	0,077	0,0025	81,4
	4	11,70	0,102	0,0034	108,5
	5	14,50	0,126	0,0043	135,5
	6,15	17,50	0,153	0,0053	166,8
T <sub>c</sub> =523 K m <sub>a</sub> =0,0022 g Spic=3,32 cm	0,9	2,27	0,022	0,0008	28,0
	1,9	4,56	0,044	0,0018	59,0
	2,9	6,85	0,066	0,0027	90,3
	3,9	8,91	0,086	0,0037	121,6
	4,9	10,97	0,106	0,0046	152,8
	5,9	13,02	0,125	0,0056	183,9
	6,9	14,98	0,144	0,0066	214,9
	7,5	16,25	0,157	0,0071	233,8
T <sub>c</sub> =548 K m <sub>a</sub> =0,00165 g Spic=3,49 cm	1	1,55	0,010	0,0006	23,3
	2	3,10	0,021	0,0013	46,4
	4	6,04	0,041	0,0027	93,2
	6	8,74	0,060	0,0041	139,8
	8	11,17	0,077	0,0054	186,5
	9	12,45	0,085	0,0061	209,8
	T <sub>c</sub> =573 K m <sub>a</sub> =0,0022 g Spic=3 cm	1,1	1,77	0,019	0,0011
2,1		3,24	0,034	0,0022	79,3
4,1		5,85	0,062	0,0043	155,0
6,1		8,46	0,090	0,0064	230,4
8,1		10,75	0,115	0,0085	306,2
8,75		11,41	0,122	0,0092	330,8

Tableau 12.

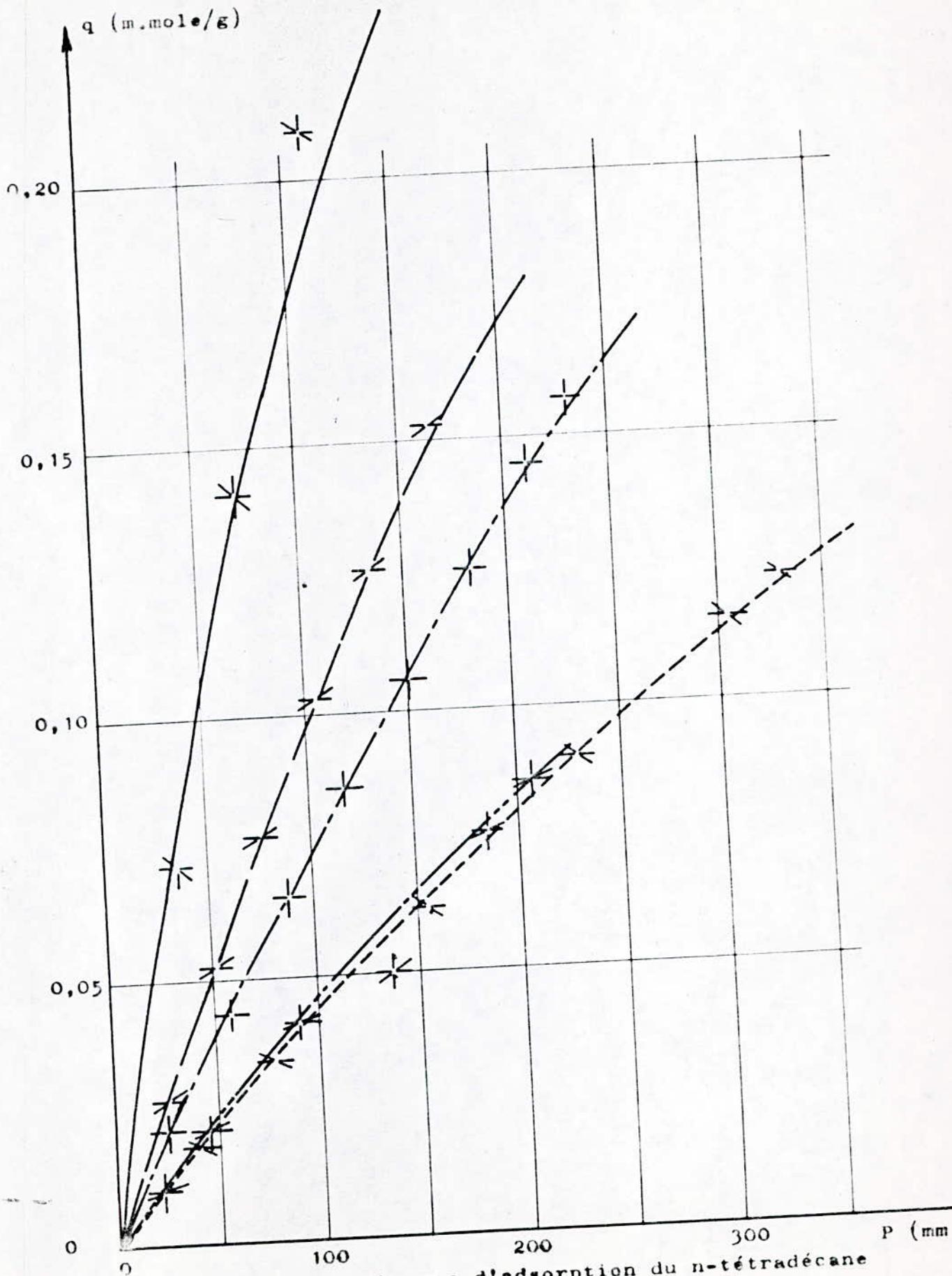


Figure: 15 Isothermes d'adsorption du n-tétradécane sur tamis moléculaires 5A.

$q = f(P)$

$\text{---}^*$  T=548K     $\text{- - -}$   $\leftarrow$  T=503K     $\text{---}$   $\leftarrow$  T=523K     $\text{- - -}$   $\leftarrow$  T=573K     $\text{---}^*$  T=473K

-n.Hexadécane MM = 226.

	h (cm)	Sads (cm <sup>-1</sup> )	q (m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>3</sup> )	P (mmHg)
T <sub>c</sub> =503 K	1	5,43	0,034	0,0006	19,4
m <sub>a</sub> =0,0020 g	2	9,59	0,060	0,0012	38,9
Spic=4,07 cm <sup>-1</sup>	3	15,53	0,097	0,0018	58,3
	4	20,30	0,127	0,0024	77,8
	4,8	23,78	0,149	0,0029	93,4
T <sub>c</sub> = 523 K	1	4,15	0,053	0,0012	41,4
m <sub>a</sub> =0,00385 g	2	7,55	0,097	0,0025	83,1
Spic=3,81 cm <sup>-1</sup>	3	10,81	0,139	0,0038	124,9
	4	14,15	0,182	0,0051	166,3
	5,2	17,97	0,231	0,0066	216,5
T <sub>c</sub> =548 K	1	2,06	0,007	0,0003	11,9
m <sub>a</sub> =0,0017 g	3	6,14	0,021	0,0010	35,3
Spic=6,23 cm <sup>-1</sup>	5	9,98	0,034	0,0017	59,1
	7	14,04	0,049	0,0024	82,7
	9	17,95	0,062	0,0031	105,9
	11	21,28	0,074	0,0037	129,5
	13	24,66	0,086	0,0044	153,1
	14	26,50	0,092	0,0048	165,0
T <sub>c</sub> =573 K	1	2,09	0,018	0,0008	31,2
m <sub>a</sub> =0,0023 g	3	5,63	0,049	0,0026	93,9
Spic=3,32 cm <sup>-1</sup>	5	8,95	0,079	0,0043	156,5
	7	12,23	0,108	0,0061	219,0
	8	13,70	0,121	0,0070	250,1
	8,6	14,61	0,129	0,0075	269,0

Tableau 13.

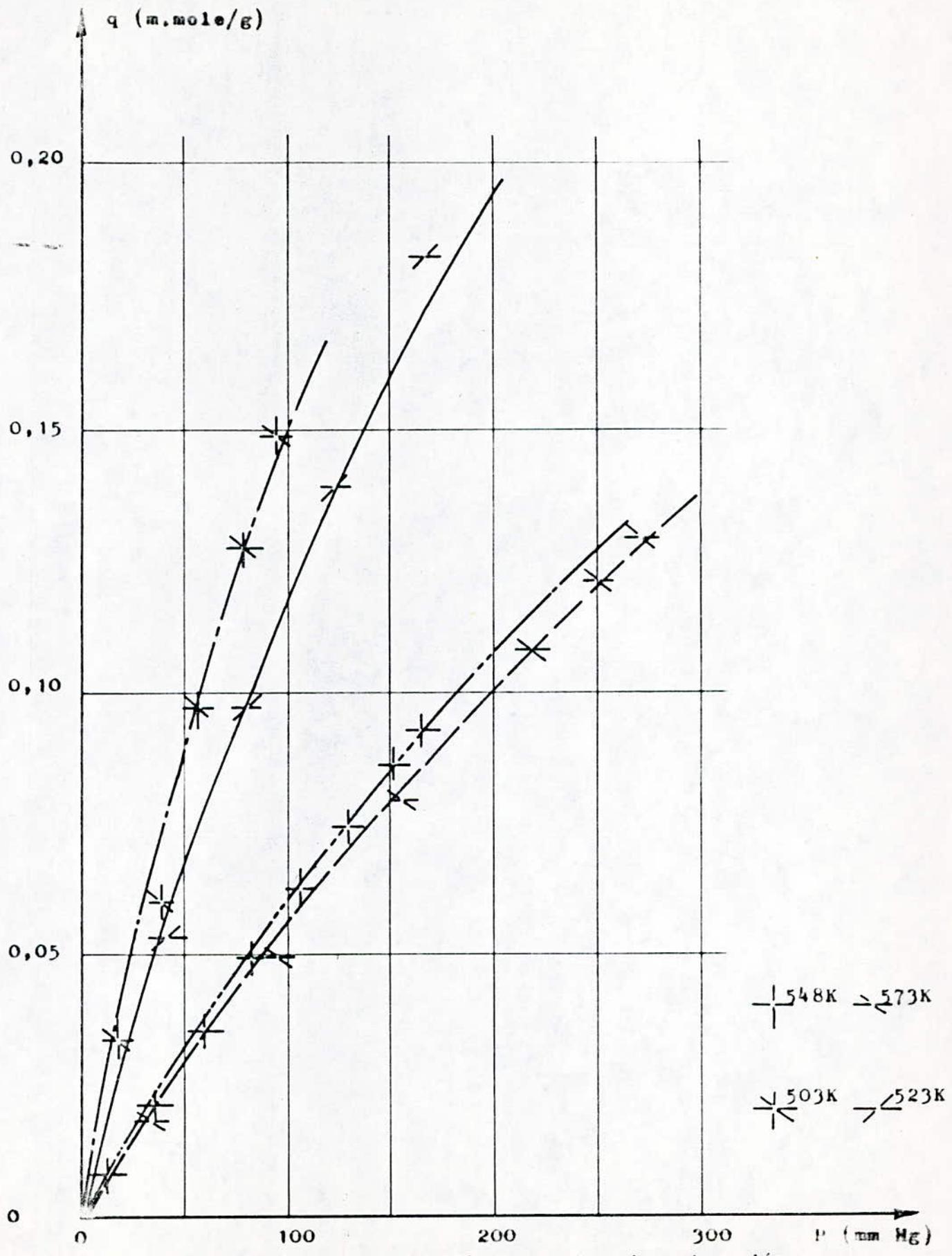


Figure: 16 Isothermes d'adsorption du n-hexadécane sur tamis moléculaires 5A.  $q = f(P)$

-n.octadécane MM = 254

	h(cm)	Sads (cm)	q(m.mole/g)	C (m.mole/cm)	P(mmHg)
$T_c=523$ K	1	5,26	0,043	0,0008	26,4
$m_a=0,0021$ g	2	10,78	0,088	0,0016	52,8
Spic=2,91 cm	31	16,83	0,138	0,0025	81,8
$T_c=548$ K	1	3,07	0,037	0,0012	40,6
$m_a=0,00435$ g	2	6,04	0,072	0,0024	81,6
Spic=4,1 cm	3	8,93	0,107	0,0035	122,3
	4	11,96	0,144	0,0047	163,0
	5	14,97	0,180	0,0059	204,0
	6	17,80	0,214	0,0071	244,6
$T_c=573$ K	1	2,50	0,035	0,0014	50,7
$m_a=0,0040$ g	2	4,85	0,069	0,0028	101,4
Spic=3,17 cm	4	9,24	0,132	0,0056	202,6
	6	13,59	0,195	0,0085	304,0
	7,35	16,45	0,236	0,0104	372,6

Tableau 14.

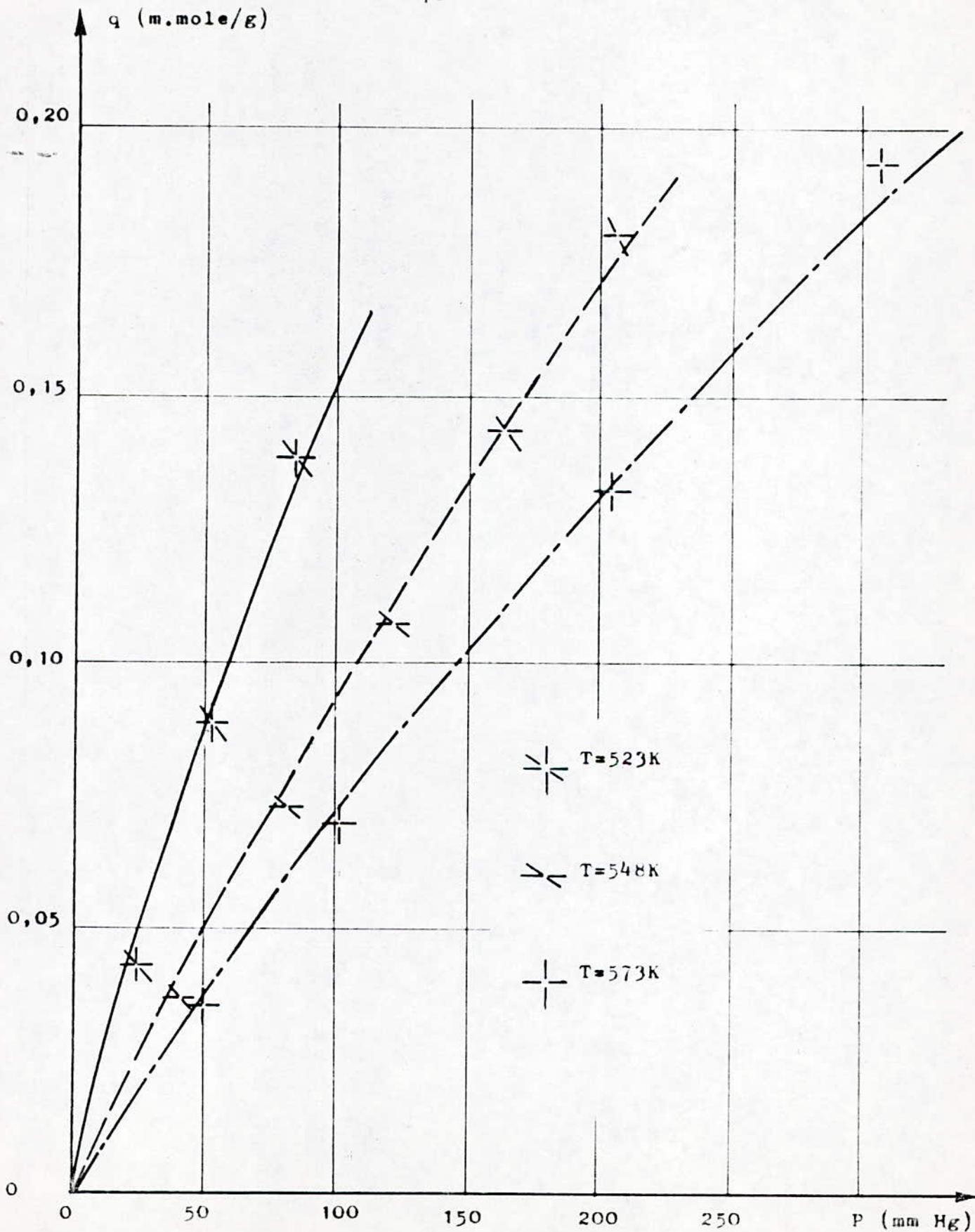


Figure: 17 Isothermes d'adsorption du n-octadécane sur tamis moléculaires 5A.  $q = f(p)$

Pour toutes ces paraffines les isothermes semblent être soit linéaire, soit de type I.

Les quantités adsorbées diminuent quand la température augmente.

Les pics chromatographiques du benzène et du toluène présentant une légère trainée, nous avons également tracé leurs isothermes d'adsorption à 100 et 200°C (Les tableaux 15 et 16 ainsi que les figures 18 et 19 récapitulent les résultats obtenus. A 100°C les isothermes obtenus sont linéaires.

Toluène MM = 92.

	h(cm)	Sads (cm)	q(m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>3</sup> )	P(mmHg)
T <sub>c</sub> =373 K m <sub>a</sub> =0,0012 g Spic=2,95 cm	1	3,37	0,043	0,0012	29,3
	2	6,66	0,085	0,0025	58,7
	3	9,92	0,126	0,0038	88,1
	4	13,33	0,170	0,0050	117,5
	4,7	15,66	0,199	0,0059	138,1
T <sub>c</sub> =473 K m <sub>a</sub> =0,0020 g Spic=3,39 cm	1	1,64	0,030	0,0018	54,0
	2	3,00	0,055	0,0036	108,0
	3	4,35	0,080	0,0055	162,1
	4	5,66	0,103	0,0073	216,1
	5	6,75	0,125	0,0091	270,2
	6	7,84	0,145	0,0109	324,1
	7	8,97	0,166	0,0128	378,1
	8,05	9,94	0,184	0,0147	435,0

Tableau 15.

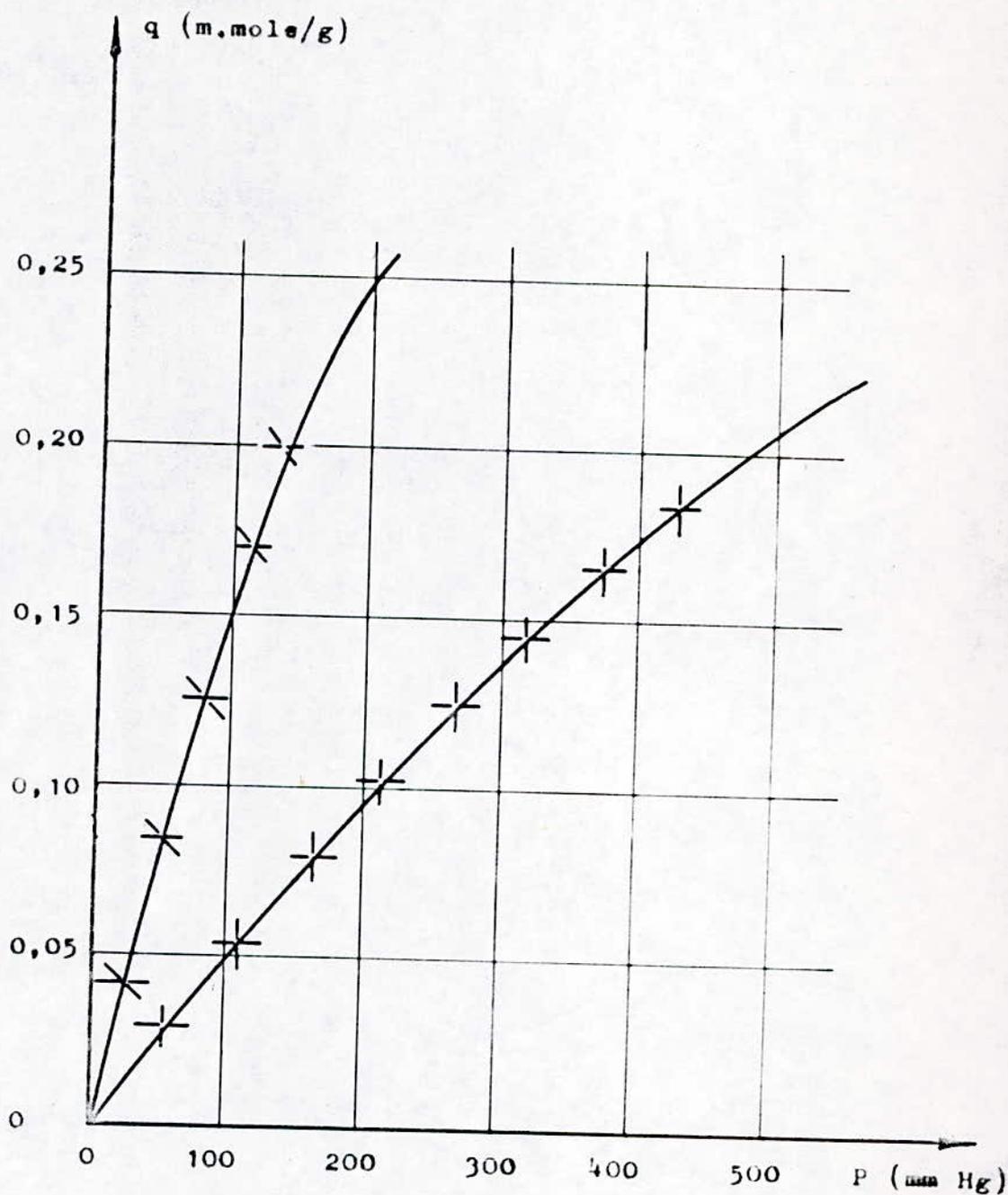


Figure: 18 Isothermes d'adsorption du toluène sur tamis moléculaires 5A.

$$q = f(P)$$

> T=373K

+ T=473K

-Benzene MM = 78.

	h(cm)	Sads (cm <sup>2</sup> )	q(m.mole/g)	C (m.mole/cm <sup>3</sup> )	P(mmHg)
T <sub>c</sub> =373 K	1	2,23	0,104	0,0046	107,9
m <sub>a</sub> =0,0038 g	2	4,25	0,199	0,0092	215,8
Spic=3,00 cm	3	6,19	0,290	0,0139	323,8
	4	8,06	0,377	0,0185	431,7
	5	9,83	0,461	0,0232	539,6
	6	11,68	0,547	0,0278	647,5
	6,5	12,90	0,605	0,0301	701,5
T <sub>c</sub> =473° c	1	1,88	0,044	0,0023	68,3
m <sub>a</sub> =0,00255 g	2	3,15	0,073	0,0046	136,7
	3	4,35	0,102	0,0069	205,0
Spic=4,03 cm	4	5,46	0,128	0,0092	273,4
	5	6,49	0,152	0,0116	341,8
	6	7,53	0,176	0,0139	410,0
	7	8,52	0,199	0,0162	478,4
	8	9,50	0,222	0,0185	546,8
	9	10,46	0,245	0,0208	615,3
	9,45	10,90	0,255	0,0219	645,9

Tableau 16.

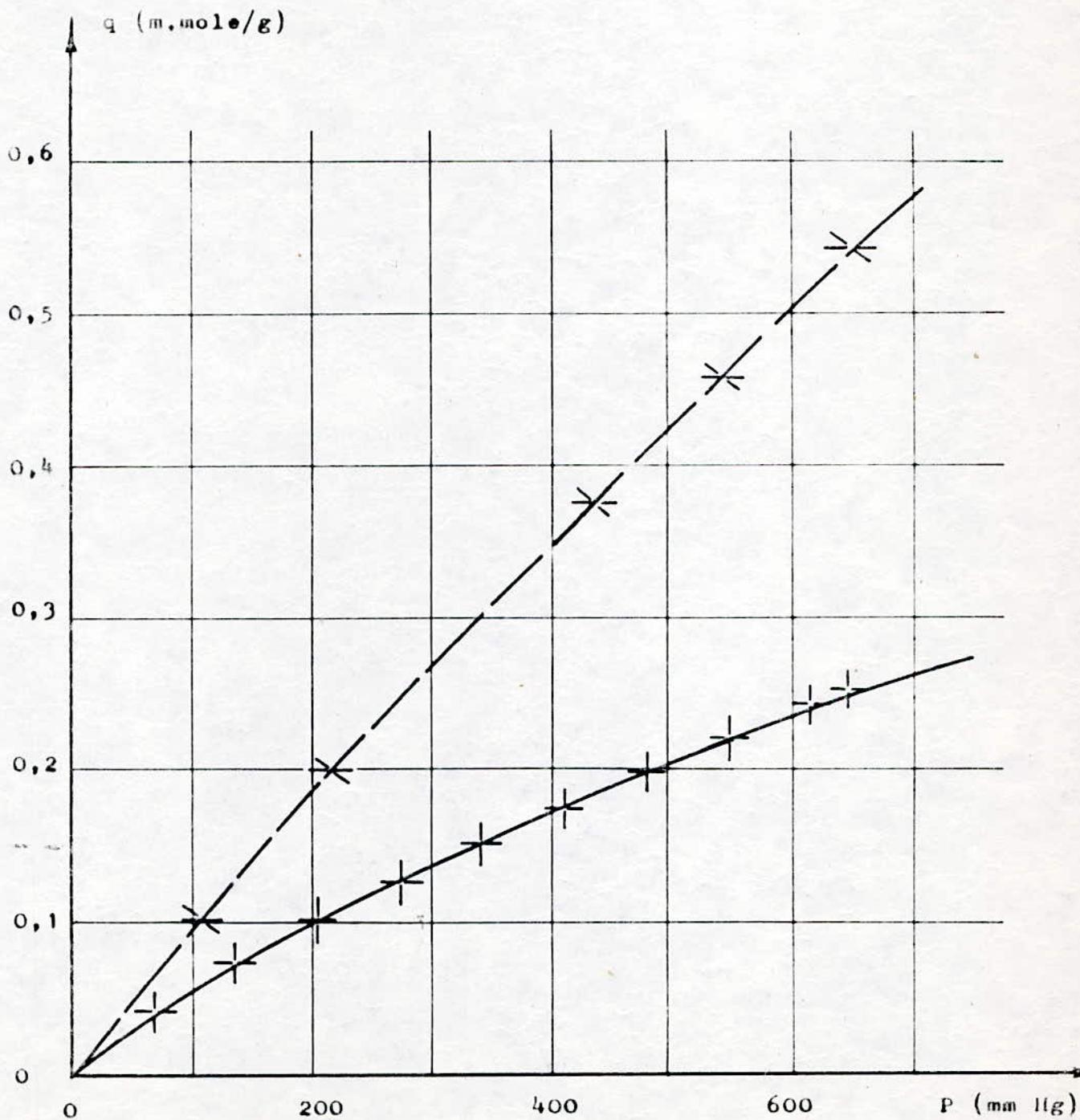


Figure: 19 Isothermes d'adsorption du benzène sur tamis moléculaires 5A.  $q = f(P)$

----- T = 373K

————— T = 473K

2- Equations représentant les isothermes expérimentales :

Nous avons cherché une équation qui puisse décrire aussi exactement que possible les isothermes obtenues.

Nous avons tout d'abord testé l'équation de Henry :

$$q = K'' P \quad (21)$$

Le tracé de q en fonction de P devrait être une droite de pente K''

Nous avons appliqué cette relation pour les cas où l'isotherme semblait linéaire.

Le tableau 17 résume les valeurs obtenues.

T(K)	373	403	473	503	523	548	573
n.P							
n.héxane	11,8	6,17	3,73				
heptane			8,29				
Octane	19,5						
Undécane			71,0	4,86		3,92	3,38
dodécane			9,59				$3,57 \cdot 10^{-4}$
tridécane			12,00	7,61	5,77		4,09
tétradécane			18,0	9,08	6,56	4,01	3,76
hexas-décane				15,6	10,9	5,47	5,06
Octa - décane					17,1	8,71	6,36

Tableau 17 : Détermination du coefficient K'' de l'équation de Henry.

- Toutes les valeurs de K'' ont été multipliées par  $10^4$   
 Cette équation est en bonne relation avec les résultats expérimentaux pour le n.héxane à 403 K, le n.dodécane à 473 K, le n.undécane, n.tridécane, n.tétradécane et n.octadécane à toutes les températures considérées et enfin pour le n.héxadécane à 503, 523 et 548 K.

Pour ces mêmes paraffines, nous avons ensuite déterminé les quantités maximales adsorbées par le modèle de Langmuir.

Dans les cas où ce modèle est applicable le tracé de  $q$  en fonction de  $P/q$  est une droite de pente  $1/q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Kq_m$ .

Les valeurs de  $K$  et  $q_m$  sont consignées dans le tableau 18 ci-après :

T(K)	373	403	473	503	523	548	573	
n.P								
hexane	18,4	2,29	4,57					K q <sub>m</sub> 104
	0,92	3,12	1,01					
heptane		17,4	5,4					
		*0,70	*0,90					
octane	7,86	30,7	5,7					
	2,5*	0,33	0,5					
décane			15,8	13,4	2,56	4,36	7,94	
			*0,46	*0,38	1,81	*0,90	*0,51	
undé - cane			3,44	5,94	15,8	8,29	15,3	
			*2,32	*0,98	0,43	0,53	*0,28	
dodécane			7,3	5,7	4,8	10,5		
			*0,96	*0,96	0,88	0,40		
tridé - cane			14,3	02,9	05,3	4,5	12,5	
			*1,04	*2,81	*1,23	*1,00	*0,41	
tétra - décane			05,3	06,0	05,2	06,4	07,6	
			3,77*	1,66*	*1,45	*0,72	0,60	
héxa - décane			12,7	7,9	06,0	06,2		
			*1,41	1,58	*1,01	0,90		

Tableau 18 : Résultats de l'application de l'équation de Langmuir.

\*: indique les températures pour lesquelles le modèle représente bien les isothermes expérimentales.

Un autre modèle théorique est celui de Freundlich.

Le tracé de  $\ln q$  en fonction de  $\ln C$  correspondrait à une droite de pente  $n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K'$

T(K)	373	403	473	503	523	548	573	
n.P								
hexane	4,95 1,55	10,48 0,51	5,90 1,21					K' n
heptane		13,73 *0,89	5,92 0,81					
octane	24,04 *0,92	10,80 0,67	4,85 0,69					
décane			8,75 0,84	7,76 0,88	10,48 0,88	6,11 0,89	5,92 0,86	
undé - cane			14,73 0,95	7,24 0,84	6,23 0,83	5,47 0,86	6,68 0,87	
dodé - cane			25,79 1	16,44 *0,95	7,92 0,86	6,82 0,86	4,57 0,85	
tridé - cane			21,11 0,88	21,11 0,97	12,18 0,84	9,48 0,93	7,38 0,86	
tétra - décane			39,64 0,92	30,56 1	13,46 0,91	8,33 0,80	26,57 1,12	
hexa - décane				27,66 *0,90	52,45 1,04	18,35 0,98	9,58 0,87	
octa - décane					54,59 0,91	24,04 0,94	16,44 0,94	

Tableau 19 : Valeurs de  $K' n$  obtenues par l'équation de Freundlich.

Il existe des températures pour lesquelles les trois équations s'appliquent aux isothermes expérimentales.

Pour certaines paraffines ces modèles se complètent. C'est le cas du n.undécane pour lequel le modèle de Langmuir est satisfaisant à 473, 503 et 573 K et pour lequel l'équation de Freundlich est valable aux températures de 503 et 523 K.

Les modèles précédents représentent des adsorptions en monocouche, nous allons essayer d'appliquer un modèle d'adsorption en polycouches : le modèle de Dubinin dont l'équation s'écrit :

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

et pour lequel :

$\ln q = ((\ln (P_0/P))^{-2})$  est une droite d'ordonnée à l'origine  $\ln q_m$ .

Cette méthode conduit aux résultats donnés par le tableau 20.

	373	403	473	503	523	548	573
Hexane			0,613				
octane	0,375	0,208	0,263				
décane			0,212	0,249	0,346	0,406	0,436
undécane			0,295	0,290	0,264	0,349	0,223
dodécane			0,138	0,212	0,262	0,304	0,205
tétra - décane			0,201	0,192	0,152	0,130	0,197
hexa - décane				0,183	0,170	0,125	0,195
octa - décane					0,186	0,186	0,227

Tableau 20 : Quantités maximales adsorbées  $q_m$  d'après l'équation de Dubinin

Ce modèle n'est guère applicable, vu que nous avons du tracer des droites moyennes pour  $\ln q = ((\ln (P_0/P))^{-2})$  et que les quantités maximales adsorbées varient de façon aléatoire alors que théoriquement elles devraient diminuer avec l'augmentation de température.

Pour l'adsorption des n.paraffines aux températures considérées le modèle de Langmuir semble être le plus adéquat.

3- Détermination des chaleurs isostériques d'adsorption.

Pour un intervalle de température  $T_1$ ,  $T_2$  la chaleur isostérique d'adsorption s'écrit :-

$$Q = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

- n.paraffines légères :

Nous considérons l'intervalle de température  $373 - 403$  K

Les tableaux 21 et 22 indiquent les variations de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du taux de recouvrement pour le n.hexane et le n.octane.

$\theta$	0,0007	0,03	0,12	0,24	0,37	0,44	0,49	0,51
$P_1$ (mmHg)	5	22,5	66	145	264	355	420	450
$P_2$ (mmHg)	12,5	62	147,5	297,5	465	577,5	650	687,5
$Q$ (Kcal/mole.)	9,18	10,15	8,05	7,20	5,67	4,87	4,37	4,25

Tableau 21 : Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du taux de recouvrement pour le n.hexane.

$\theta$	0,02	0,06	0,15	0,18	0,20	0,21
$P_1$ (mmHg)	10,5	22,5	57,5	67,5	80	82,5
$P_2$ (mmHg)	20	40	110	138,7	177,5	196
$Q$ (Kcal/mole.)	6,45	5,76	6,50	7,22	7,90	8,67

Tableau 22 : Chaleur isostérique d'adsorption pour le n.octane.

Ces variations sont représentées par la figure 20.

-n.paraffines lourdes.

L'intervalle de température est [ 523 - 548 K ]

-n.décane.

$\theta$	0,01	0,02	0,05	0,07	0,11	0,13	0,16
$P_1$ (mmHg)	20	38	112,5	160	240	300	390
$P_2$ (mmHg)	25	50	130	192	285	350	457,5
$Q$ (Kcal/ mole)	5,11	6,29	3,31	4,18	3,94	3,53	3,66

Tableau 23

-n.undécane.

$\theta$	0,018	0,037	0,09	0,132	0,188	0,226	0,264
$P_1$ (mmHg)	15	35	100	145	215	265	325
$P_2$ (mmHg)	22,5	45	127,5	182,5	275	340	405
$Q$ (Kcal/ mole)	9,29	5,76	5,57	5,27	5,64	5,71	5,04

Tableau 24.

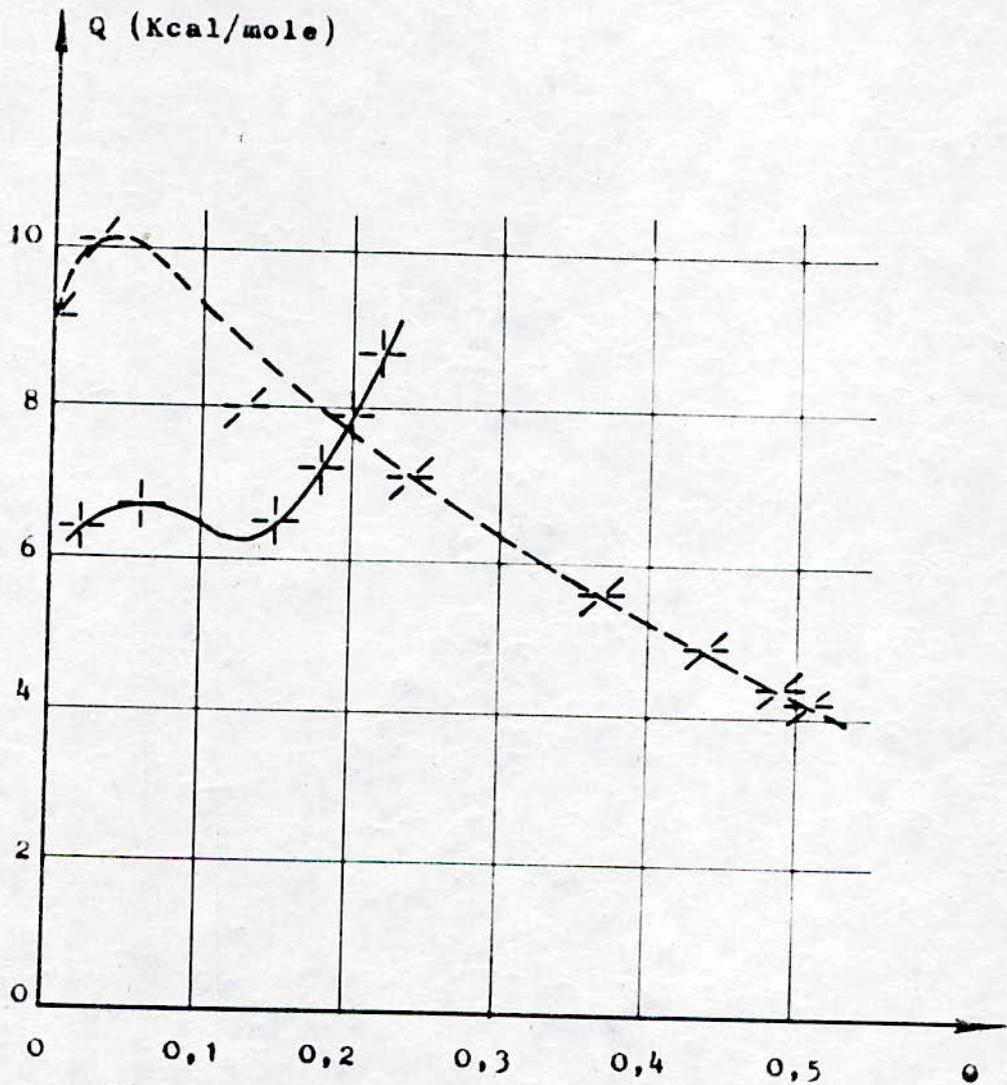


Figure: 20 Chaleur isostérique d'adsorption en fonction du taux de recouvrement  $Q=f(\theta)$

-|\_ n-octane

-< n-hexane

n. dodécane.

$\xi$	0,01	0,02	0,05	0,07	0,11	0,13	0,17
$P_1$ (mmHg)	17,5	35	88	130	200	252,5	322,5
$P_2$ (mmHg)	22,5	47,5	127,5	180	272,5	336	425
$Q$ (Kcal/mole)	5,76	7,00	8,50	7,46	7,09	6,55	6,32

Tableau 25.

n. tridécane.

$\xi$	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1	0,12	0,15
$P_1$ (mmHg)	15	32,5	80	112,5	167,5	205	265
$P_2$ (mmHg)	22,5	45	117,5	167,5	252,5	305	392,5
$Q$ (Kcal/mole)	9,29	7,46	8,81	9,12	9,41	9,10	9,00

Tableau 26.

n. tétradécane.

$\xi$	0,013	0,027	0,069	0,097	0,138	0,166
$P_1$ (mmHg)	12,5	26	67,5	95	140	172,5
$P_2$ (mmHg)	22,5	45	112,5	167,5	247,5	305
$Q$ (Kcal/mole)	13,47	12,57	11,71	13,00	13,06	13,06

Tableau 27.

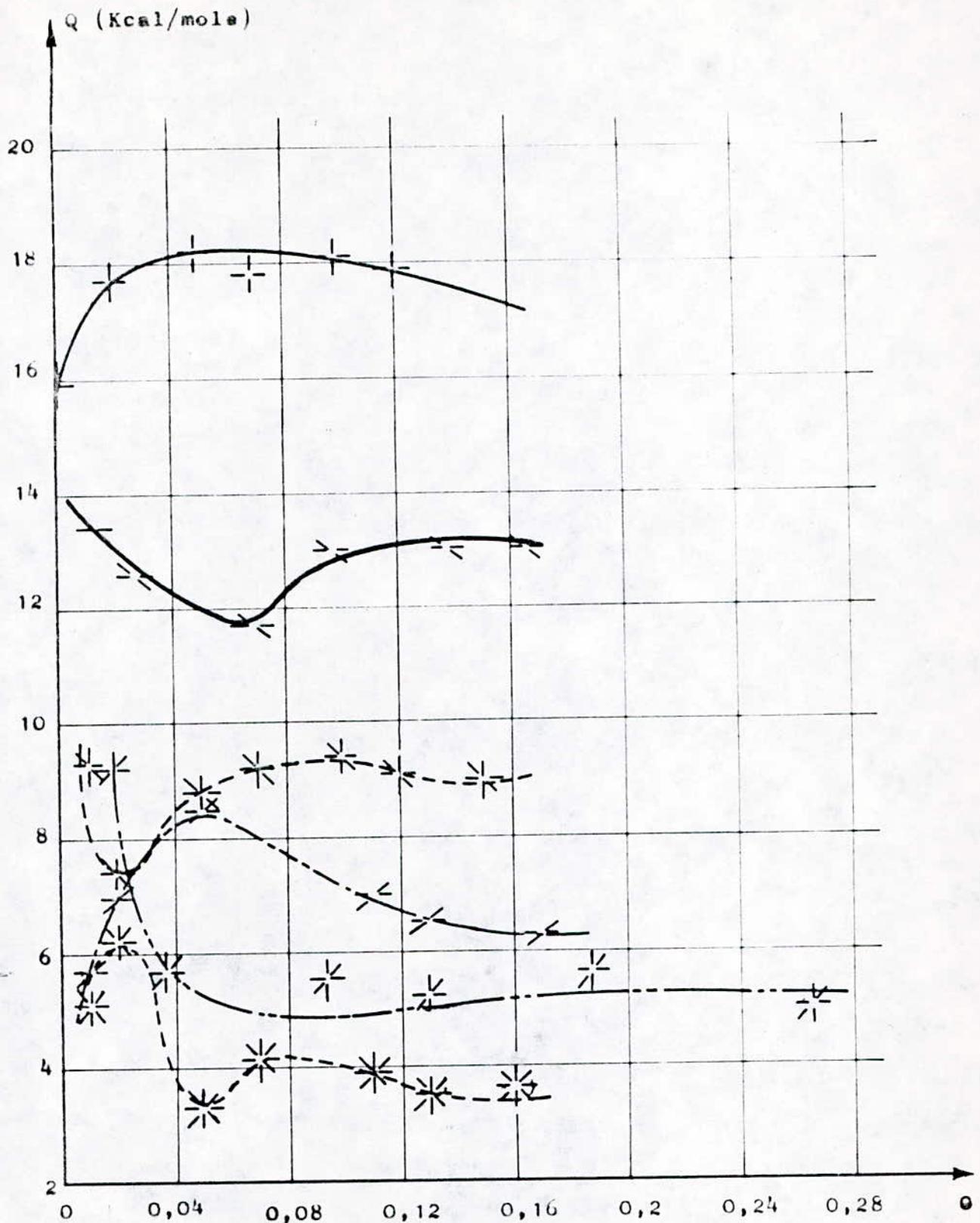


Figure: 21 Chaleur isostérique d'adsorption en fonction du taux de recouvrement  $Q=f(\theta)$

$\text{---} \times \text{---}$	$n-C_{16}$	$\text{---} / \text{---}$	$n-C_{12}$	$\text{---} \backslash \text{---}$	$n-C_{14}$
$\text{---} * \text{---}$	$n-C_{13}$	$\text{---} * \text{---}$	$n-C_{11}$	$\text{---} * \text{---}$	$n-C_{10}$

n.hexadécane.

	0,009	0,019	0,049	0,069	0,099	0,118
$P_1$ (mmHg)	7,5	15	37,5	55	83	105
$P_2$ (mmHg)	15	32,5	85	120	183	230
Q (Kcal/mole)	15,89	17,72	18,21	17,88	18,12	17,97

Tableau 28.

Les tableaux 23 à 28 ainsi que la figure montrent les variations de la chaleur Q en fonction du taux de recouvrement  $\theta$  pour les n.paraffines de  $C_{10}$  à  $C_{16}$ .

Les chaleurs obtenues varient de façon irrégulière.

La partie croissante des courbes pourrait s'expliquer par le fait que les interactions entre les molécules augmentent avec leur nombre jusqu'à la saturation des cavités. A partir de  $\theta = 0,1$  la chaleur devient décroissante pour toutes les n.paraffines.

D'autre part la chaleur isostérique d'adsorption décroît régulièrement avec la longueur de la chaîne quand on passe du n.hexadécane au n.décane.

Des variations aussi irrégulières ont été observées par certains chercheurs parmi lesquels Burgess et Co [68] qui ont étudié l'adsorption des n.paraffines de  $C_5$  à  $C_{20}$  sur tamis 5A et DUPONT-PAVLOVSKY et BASTICK [6] qui eux<sup>20</sup> se sont intéressés à l'adsorption d'azote, d'argon et d'oxygène sur tamis synthétiques.

IV - ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE.

1- Adsorption par contact :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un agitateur, nous introduisons 10g de tamis préalablement activé et 15ml d'un mélange (n.paraffine-aromatique) de concentration connue en paraffine.

Des prélèvements analysés par réfractométrie permettent de suivre l'évolution de la quantité adsorbée.

1-1 Adsorption du n.dodécane en mélange avec le benzène.

La détermination des quantités adsorbées se faisant par réfractométrie il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage :  $n_D^{20} = f(\% \text{ nC}_{12})$

%Vol nC <sub>12</sub>	0	10	20	50	90	100
$n_D^{20}$	1,501	1,4922	1,4835	1,4589	1,4281	1,4210

Le mélange dodécane - benzène est mis au contact des billes de tamis moléculaires pendant 48 H à température ambiante et à 40°C. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau.29

%Vol n...C <sub>12</sub> initial	$(n_D^{20})_i$	$(n_D^{20})_f$	%Vol nC <sub>12</sub> final	Température d'expérience(°c)
20	1,4835	1,4820	24	19
50	1,4589	1,4538	57	19
20	1,4835	1,4820	24	40

Tableau : 29. Adsorption à partir d'un mélange dodécane - benzène.

Nous constatons que l'indice de réfraction diminue ce qui correspondrait à une augmentation de la concentration en dodécane dans le mélange et laisserait supposer que le corps adsorbé est le benzène. Ceci pourrait s'expliquer par les dimensions de la molécule de benzène (5,1Å).

Pour éviter les problèmes "d'adsorption éventuelle" du solvant, nous avons effectué les essais suivants avec un aromatique branché à savoir le toluène

1-2 Adsorption du n.dodécane en mélange avec le toluène.

Les essais d'adsorption seront réalisés à partir de mélanges à 12,5% en volume de n.dodécane, à la température de 19°C, avec une vitesse d'agitation variable. Les résultats obtenus sont donnés par le tableau ( 30 )

Température d'expérience (°c)	(1)	Vitesse d'agitation v (tr/min)	(2)
19	1,4854	0	1,4818
19	1,4854	250	1,4815
19	1,4854	370	1,4810
19	1,4854	500	1,4758

Tableau : 30: Adsorption à partir d'un mélange dodécane - toluène.

Nous constatons également une diminution de l'indice de réfraction. Des essais réalisés avec le para-xylène aboutissent à des résultats analogues. Ces moléculaires pourraient-elles s'introduire dans les cavités du tamis par leur groupement méthyl?

1-3 Adsorption du dodécane en mélange avec le méta-xylène:

Pour des mélanges contenant 12,25% en volume nous étudieront l'influence de la température et de la vitesse d'agitation. La détermination des quantités adsorbées se fait par mesure de l'indice de réfraction.

Nous avons établi une courbe d'étalonnage  $n_D^{20} = f(\% \text{ Vol } nC_{12})$  comme le montre la figure 22

Les variations de la quantité adsorbée sont résumées dans le tableau suivant pour la température de 20°C

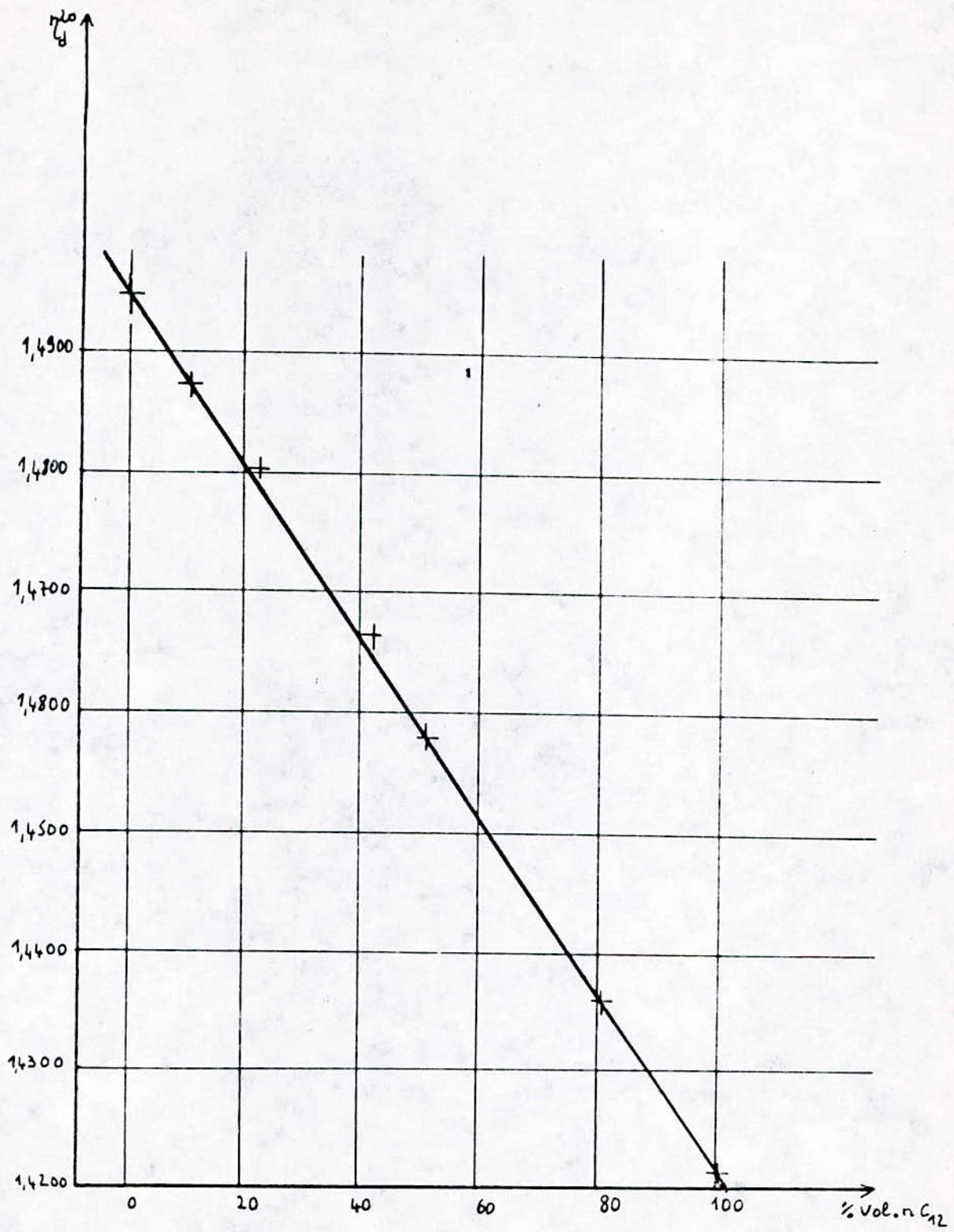


Figure: 22 Courbe d'étalonnage  $n_d^{20} = f(\% \text{Vol. } n-C_{12})$

t(mn)	5	10	20	30	40	50	60	70	
% C <sub>12</sub> restant	9,75	8,95	7,60	7,35	6,80	6,60	6,45	6,25	V=0
Vads (cm)	0,37	0,49	0,69	0,73	0,81	0,84	0,86	0,90	tr/mn
	9,90	9,25	8,50	8,10	7,50	7,25	7,00	7,00	V=250
	0,35	0,45	0,56	0,62	0,71	0,75	7,80	7,80	tr/mn
	10,20	9,90	9,35	9,25	8,80		8,75	8,40	V=370
	0,30	0,35	0,43	0,45	0,51		0,52	0,57	tr/mn
	10	9,05	8,50	8,00	7,40	7,40	7,40	7,40	V=430
	0,33	0,48	0,56	0,63	0,72	0,72		0,72	tr/mn
	11	10	9,25		8,50	8,00		7,60	V=500
	0,18	0,33	0,45		0,56	0,63		0,69	tr/mn

Tableau 31 : Evolution de la quantité de dodécane adsorbé en fonction du temps pour une vitesse d'agitation variable à T=20°C.

Les courbes correspondant au tableau 31 sont données par la figure 23.

A vitesse d'agitation nulle, la quantité adsorbée est plus importante.

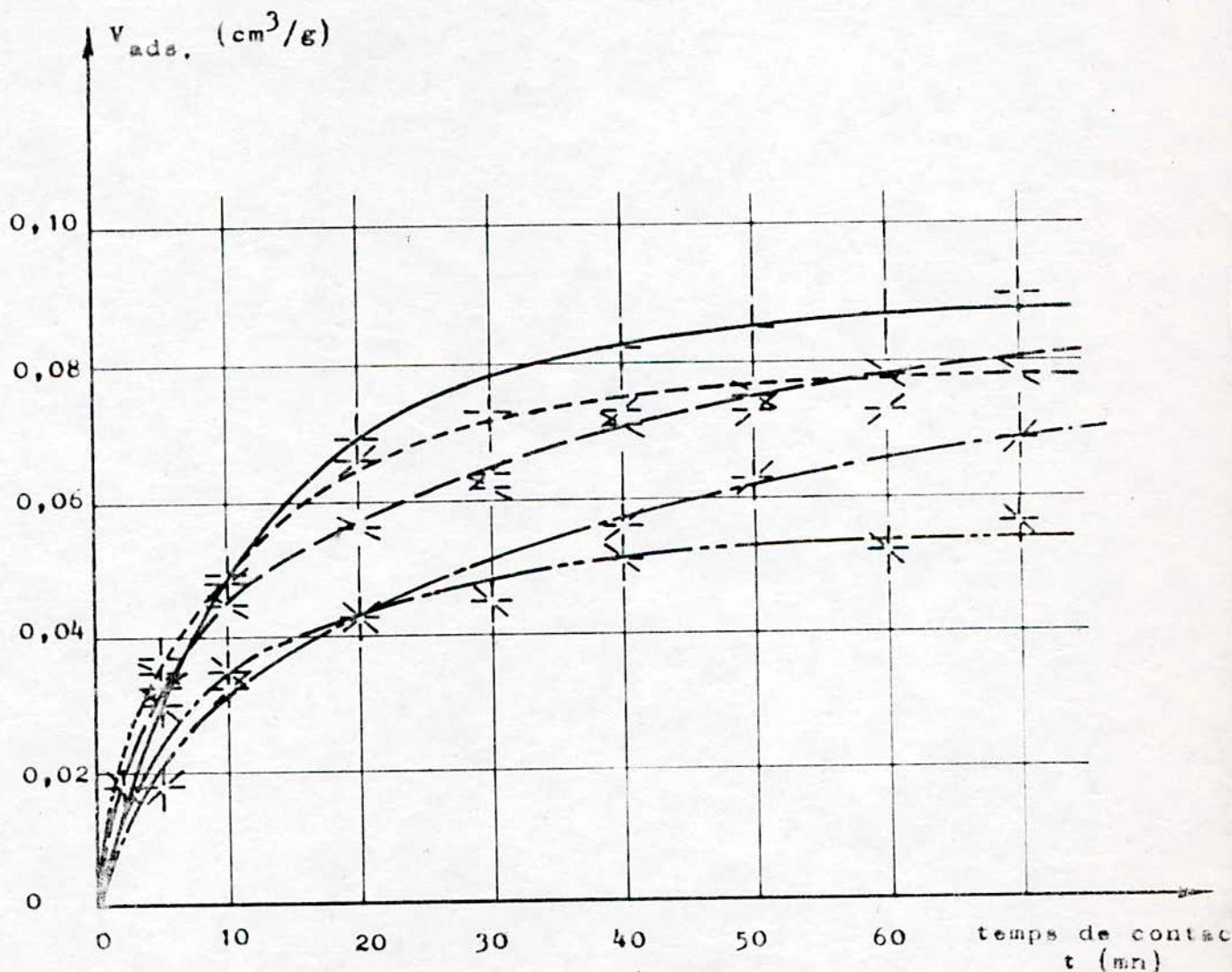


Figure:23 Quantité de n-dodécane adsorbé en fonction du temps de contact pour diverses vitesses d'agitation  $v$  à la température  $T = 20^\circ\text{C}$ .  $v_{ads} = f(t)$

$\text{+}$   $v=0\text{tr/mn}$      $\text{∩}$   $v=250\text{tr/mn}$      $\text{∩}$   $v=430\text{tr/mn}$   
 $\text{∩}$   $v=370\text{tr/mn}$      $\text{∩}$   $v=500\text{tr/mn}$

- T = 26°c

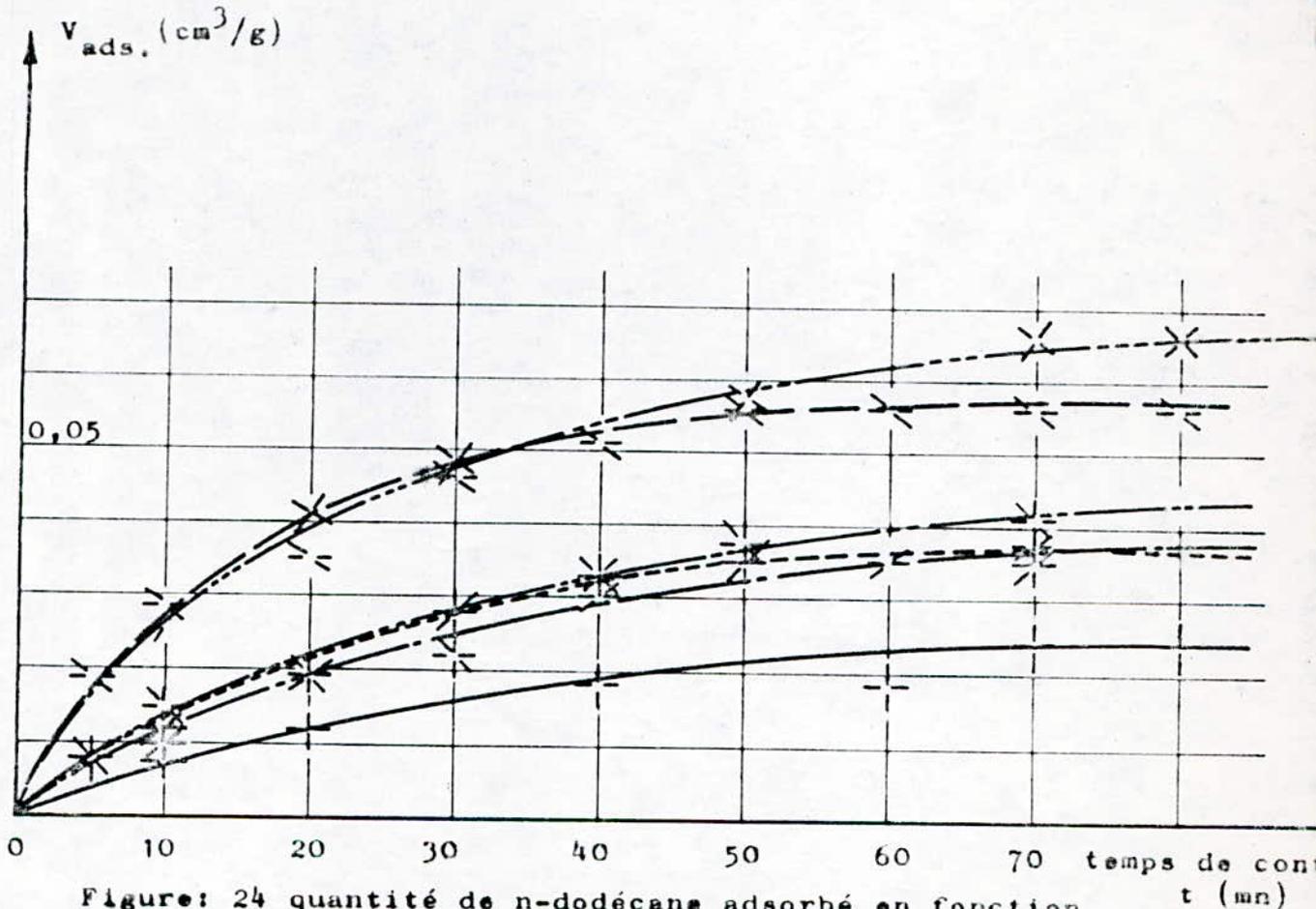
t(mn)	5	10	20	30	40	50	60	70	
$V_{ads}$ (g/g)		11,75	11,45		11,00		11,00	10,60	V=0 tr/mn
		0,07	0,12		0,18		0,18	0,24	
		10,50	9,50	9,05		8,45		7,80	V=120 tr/mn
		0,26	0,41	0,48		0,56		0,66	
	11	10,30	9,90	9,15	8,80	8,50	8,50	8,50	V=250 tr/mn
		0,18	0,28	0,35	0,46	0,51	0,56	0,56	
	11,70	11,25	11,00	10,75	10,00	9,75		9,50	V=370 tr/mn
		0,08	0,15	0,18	0,22	0,33	0,37	0,41	
		11,40	11,00		10,20		9,90	9,75	V=430 tr/mn
		0,12	0,18		0,30		0,35	0,37	
	11,75	11,60	11,00	10,30	10,00	9,90	9,90	9,90	V=500 tr/mn
		0,07	0,09	0,18	0,28	0,33	0,35	0,35	

Tableau 32 : Quantité de dodécane adsorbé en fonction de la vitesse d'agitation à T = 26°c.

La figure 24 montre les variations du volume adsorbé en fonction du temps à 26°c.

A cette température, l'essai sans agitation est le plus défavorable. La quantité adsorbé diminue quand la vitesse d'agitation augmente de 120 tr/mn à 500 tr/mn.

Les quantités adsorbées à 26°c sont inférieures à celles adsorbées à 20°c.



$\perp$   $v=0\text{tr/mn}$   $\supset$   $v=250\text{tr/mn}$

$\star$   $v=370\text{tr/mn}$   $\supset$   $v=430\text{tr/mn}$

$\star$   $v=500\text{tr/mn}$   $\times$   $v=120\text{tr/mn}$

T = 40°C

L'évolution de la quantité adsorbée est montrée par le tableau 33 et la figure 25

	5	10	20	30	50	60	70	80	
% C <sub>12</sub> restant	10,75		10,30	9,25	8,50	8,20		7,60	V=0
Vads (cm <sup>3</sup> )	0,22		0,28	0,45	0,56	0,60		0,69	tr/mn
	10,00	9,25	8,50	7,35	6,45		5,75	5,75	V=250
	0,33	0,45	0,56	0,73	0,86		0,97	0,97	tr/mn
	10,00	9,75	8,50	7,50	6,80	6,60	6,25	6,15	V=370
	0,33	0,37	0,56	0,71	0,81	0,84	0,90	0,91	tr/mn
	11,25	9,80	8,50	7,75	7,00	6,80		6,50	V=430
	0,15	0,36	0,56	0,67	0,77	0,87		0,87	tr/mn

Tableau 33 : Evolution de la quantité adsorbée de dodécane en fonction du temps et de la vitesse d'agitation à T = 40°C

La vitesse d'agitation augmente la quantité adsorbée.  
Cependant à la vitesse la plus faible, correspond la plus grande quantité.

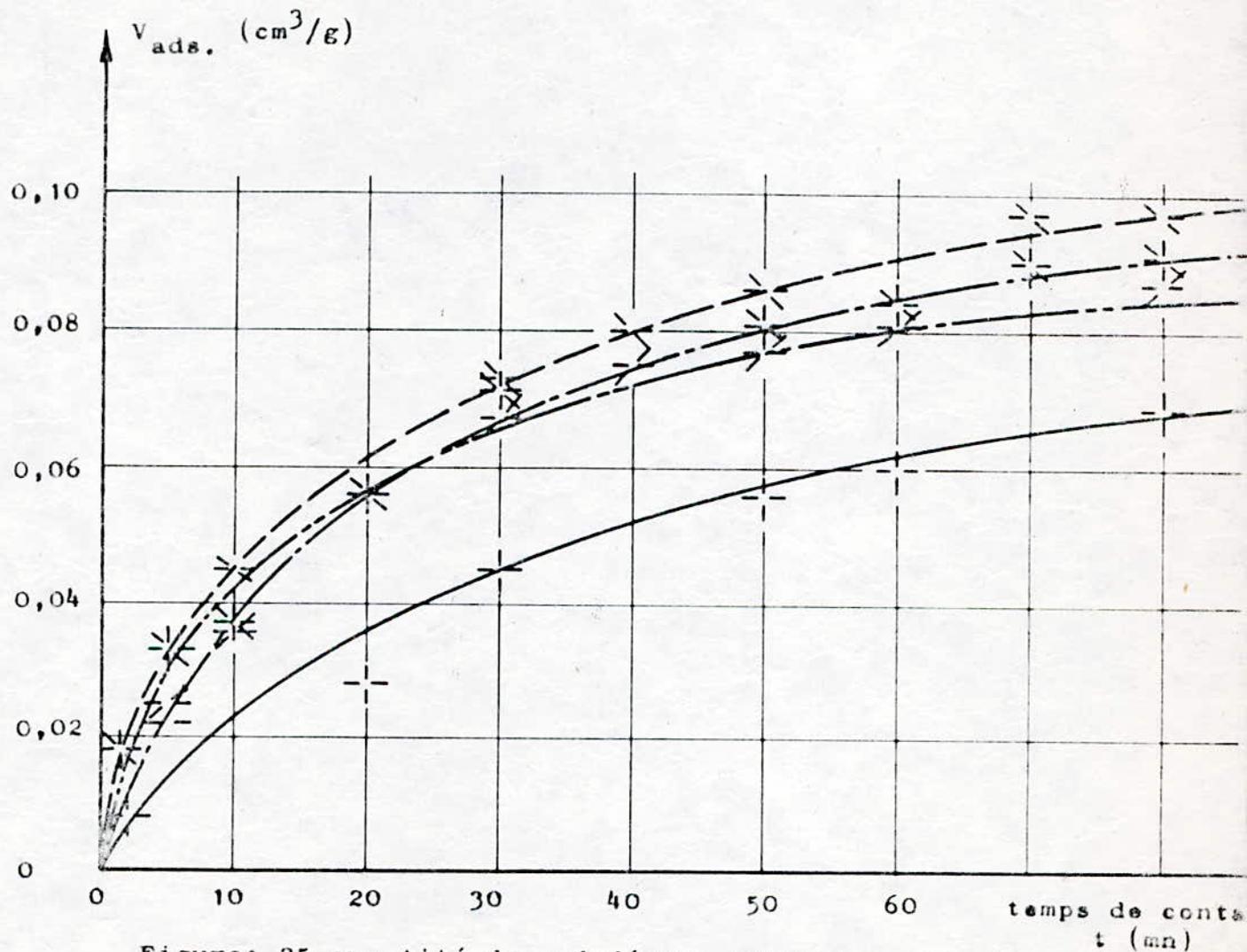


Figure: 25 quantité de n-dodécane adsorbé en fonction du temps de contact pour diverses vitesses d'agitation  $v$  à la température  $T = 40^\circ C$ .  $V_{ads} = f(t)$

$\text{+} \quad v=0 \text{ tr/mn} \quad \text{x} \quad v=250 \text{ tr/mn} \quad \text{o} \quad v=430 \text{ tr/mn} \quad \text{v} \quad v=370 \text{ tr/mn}$

- T = 60°c

La figure 26 et le tableau 34 représentent les variations de la quantité adsorbée

t(mn)	5	10	20	30	40	50	60	70	
% C <sub>12</sub> restant	11,00	10,50	9,50	8,75	8,40	7,75	7,50	7,25	V= 0
Vads (cm <sup>3</sup> )	0,18	0,26	0,41	0,52	0,57	0,67	0,71	0,75	tr/mn
	10,30	9,90	8,80		8,50	8,40	8,00	8,00	V=250
	0,28	0,35	0,51		0,56	0,57	0,63	0,63	tr/mn
	10,50	10,00	9,25	9,10	8,75		8,50	8,50	V=370
	0,28	0,33	0,45	0,47	0,52		0,56	0,56	tr/mn
	10,75	10,00	9,50	9,15	9,15		9,15	9,15	V=430
	0,22	0,33	0,41	0,46	0,46			0,46	tr/mn

Tableau 34 :Variation de la quantité de dodécane adsorbé en fonction du temps et de la vitesse d'agitation à T = 60°c

La quantité adsorbée est plus importante quand la vitesse d'agitation est nulle. Dans les autres cas, elle est plus élevée pour la vitesse la plus faible.

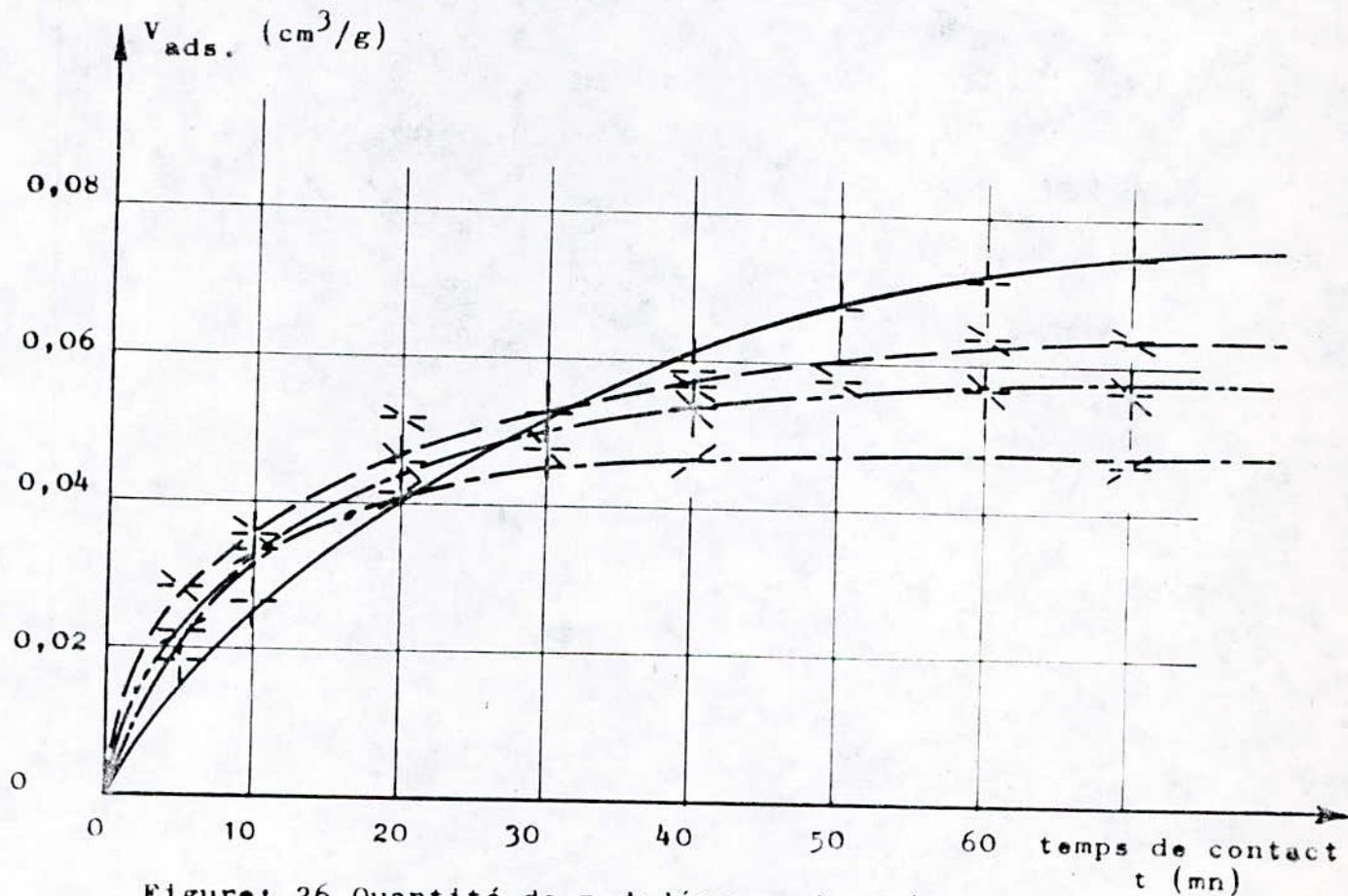


Figure: 26 Quantité de n-dodécane adsorbé en fonction du temps de contact pour diverses vitesses d'agitation  $v$  à la température  $T = 60^\circ\text{C}$ .  $V_{ads.} = f(t)$

$\text{—|—}$   $v=0 \text{ tr/mn}$        $\text{—>}$   $v=250 \text{ tr/mn}$

$\text{—*—}$   $v=370 \text{ tr/mn}$        $\text{—<}$   $v=430 \text{ tr/mn}$

- T = 80° c

	5	10	20	30	40	50	60	70	
% C <sub>12</sub> restant	10,90	9,90	8,50	7,50	6,90	6,60	6,25	5,8	V = 0 tr/mn
Vads (cm <sup>3</sup> )	0,20	0,35	0,56	0,71	0,80	0,84	0,90	0,96	
	10,30	9,25	8,5		6,25	5,8	5,8	5,8	V=250 tr/mn
	0,28	0,45	0,56		0,90	0,96	0,95	0,96	
	10,75	9,50	8,50	8,0	7,25	7,25	7,25		V=370 tr/mn
	0,22	0,41	0,56	0,63	0,75	0,75	0,75		
	10,75	10,30	9,10	8,50	8,00	7,50	7,50	7,50	V=430 tr/mn
	0,22	0,28	0,41	0,56	0,63	0,71	0,71	0,71	

Tableau 35 :Variation de la quantité de dodécane adsorbé en fonction de la vitesse d'agitation à T = 80° c

La figure 27 indique que jusqu'à t =60 mn, la vitesse de 250 tr/mn favorise le processus d'adsorption et qu'au delà de ce temps l'agitation n'est plus nécessaire.

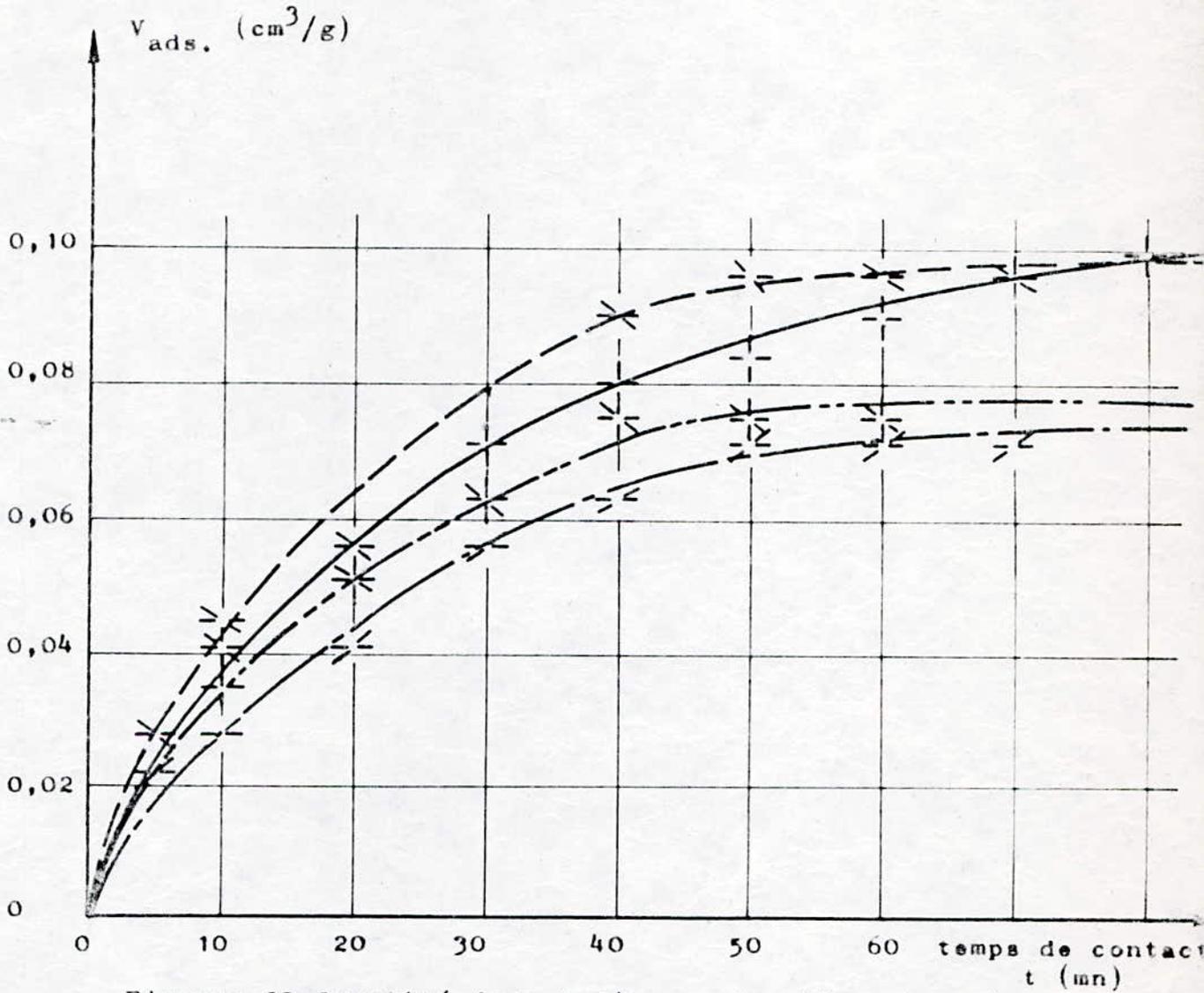


Figure: 27 Quantité de n-dodécane adsorbé en fonction du temps de contact pour diverses vitesses d'agitation  $v$  à la température  $T = 80^{\circ}C$ .  $V_{ads.} = f(t)$

⊥  $v=0$ tr/mn

➤  $v=250$ trs/mn

✱  $v=370$ trs/mn

➤  $v=430$ trs/mn

- T = 100° c

La compétition ayant lieu entre les vitesses nulle et de 250 tr/mn. Nous ne déterminerons les quantités adsorbées qu'à ces deux vitesses d'agitation.

Le tableau 36 et la figure 28 montrent ces variations.

t(mn)	5	10	20	30	40	50	60	80	
% C <sub>12</sub> restant	9,5	7,6	6,25	5,15	4,25	3,75	3,5	3,25	V= 0
V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> )	0,41	0,69	0,90	1,06	1,20	1,27	1,31	1,35	tr/mn
	9,9	8,75	7,25	6,3	5,8	5,8	5,8		V=250
	0,35	0,52	0,75	0,89	9,6	9,6	9,6		tr/mn

Tableau 36 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée à T = 100° c pour le n.dodécane.

Un essai réalisé à la température de 0° c a permis d'aboutir à une adsorption totale du n.dodécane après 75 h de contact pour une vitesse d'agitation nulle.

Pour des temps plus courts cette température des variations très faibles de la quantité adsorbée.

Pour un rapport n.dodécane/tamis constant, nous remarquons que l'agitation ne favorise pas l'adsorption du dodécane aux températures de 0, 20, 60, 80 et 100° c et que la température de 20° c semble être la plus adéquate, si on se fixe un temps de contact de 60 mn bien que les quantités adsorbées à 80 et 100° c soient plus importantes. A ces températures, les pertes ne sont pas négligeables malgré l'utilisation d'un réfrigérant.

Quelque soit la vitesse d'agitation la température de 26° c demeure la plus défavorable.

#### 1-4 Adsorption du n.octane

Les essais seront réalisés à partir de 15ml d'un mélange octane - méta-xylène à 12% en n.octane.

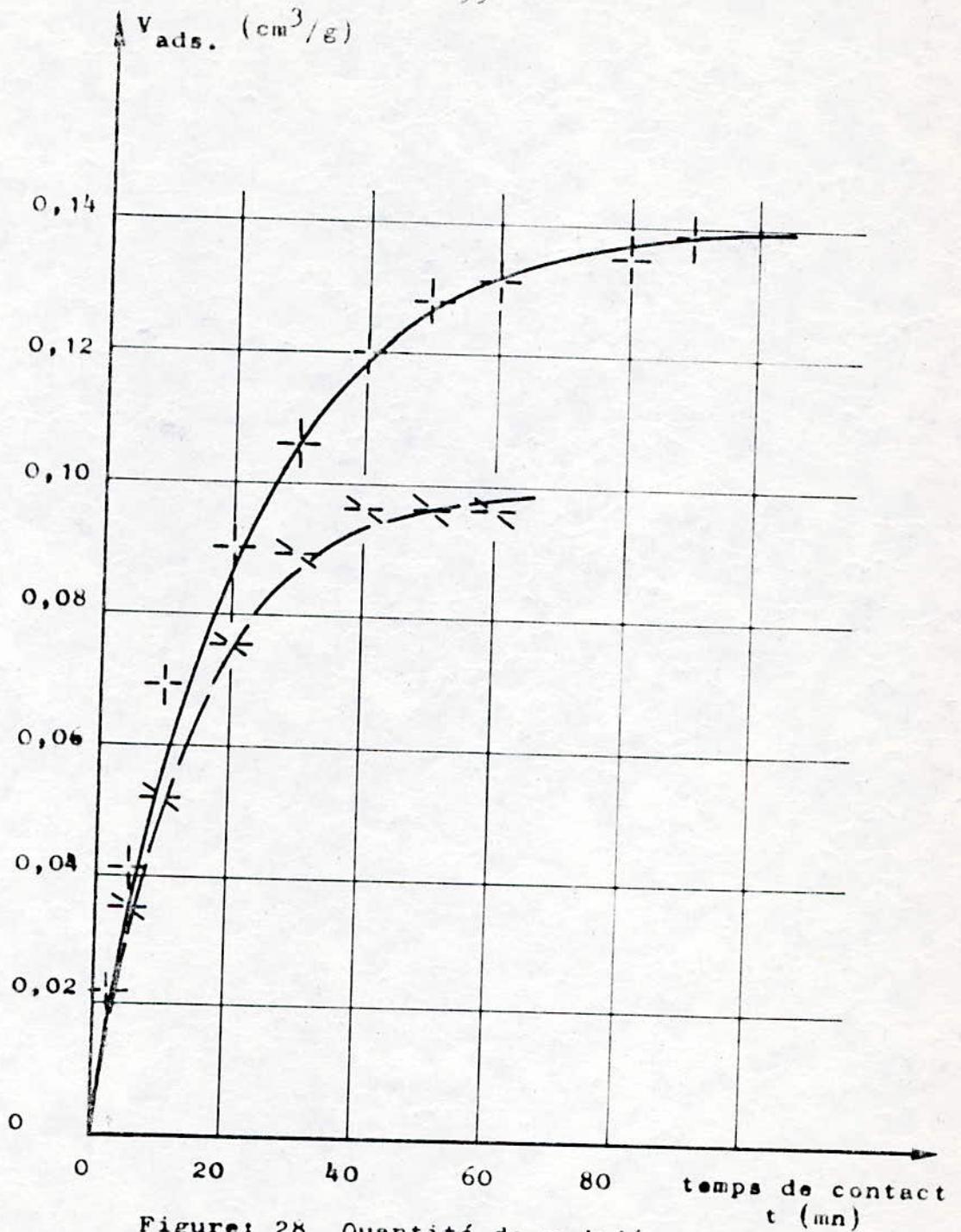


Figure: 28 Quantité de n-dodécane adsorbé en fonction du temps de contact pour diverses vitesses d'agitation  $v$  à la température  $T=100^{\circ}C$ .  
 $V_{ads.} = f(t)$

+  $v=0$ tr/mn      >  $v=250$ tr/mn

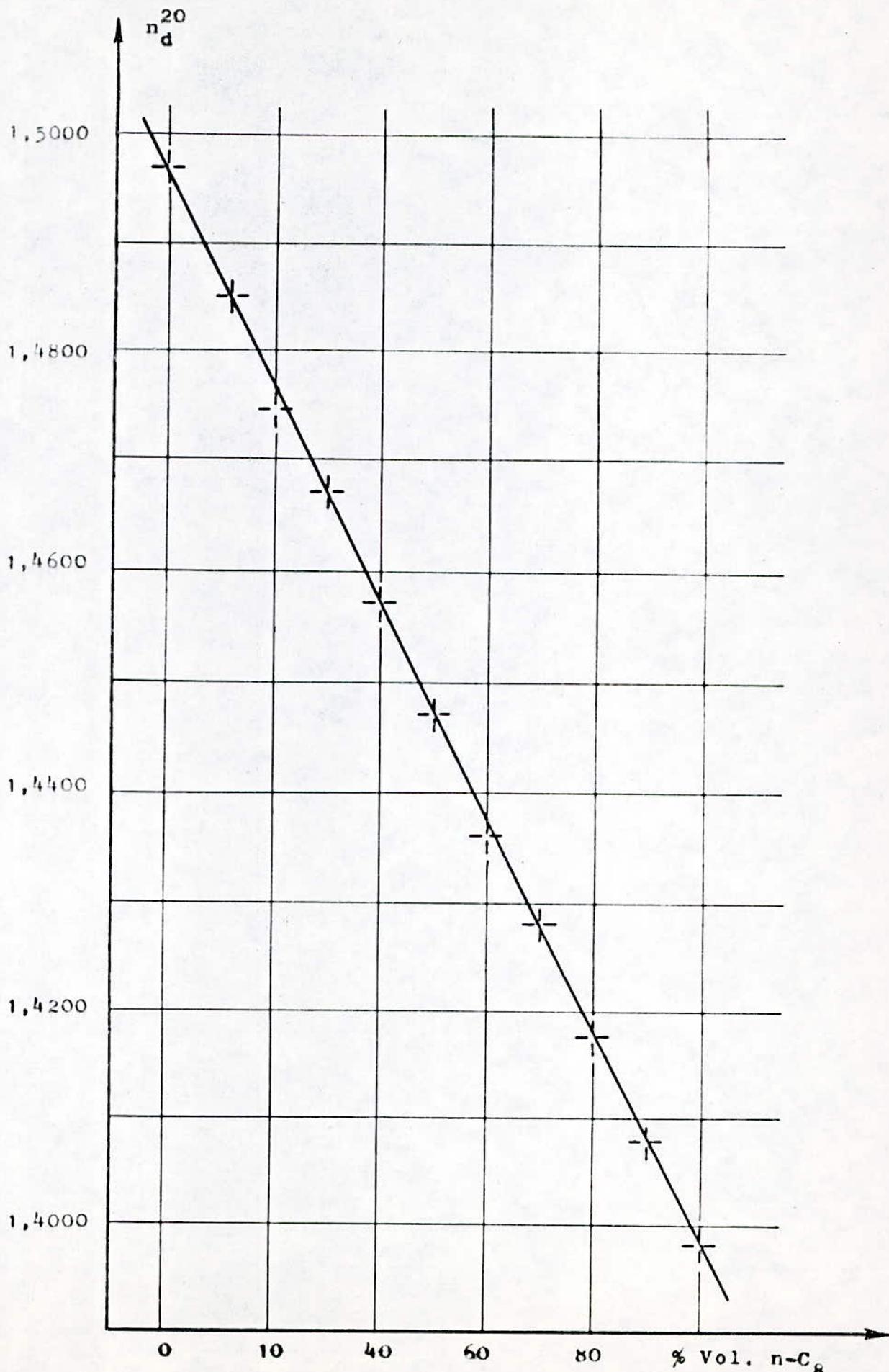


Figure: 29 Courbe d'élégance -20  $n_d^{20}$  (%Vol.  $n\text{-C}_8$ )

La courbe d'étalonnage  $V_{L}^{10} = (\% nC_8)$  nous permettra de suivre l'évolution des quantités adsorbées. (figure 29)

T = 20°c

	V=0 (tr/mn)		V=250tr/mn		V=430 tr/mn	
t(mn)	% nC <sub>8</sub> restant	Vads (cm <sup>3</sup> )	% n C <sub>8</sub> restant	Vads (cm <sup>3</sup> )	%n C <sub>8</sub> restant	Vads (cm <sup>3</sup> )
5	11,5	0,07	11,8	0,03	11,2	0,12
10	11	0,15	11,5	0,07	10,8	0,18
20	10,6	0,21	10,6	0,21	10,6	0,21
30			9,75	0,33		
40	9,15	0,42	9,15	0,42	9,6	0,36
50			8,50	0,54	9,15	0,42
60	8,25	0,54	8,25	0,56	8,75	0,48
80	7,45	0,68	8,00	0,60	8,50	0,54

Tableau 37

La vitesse d'agitation de 430 tr/mn conduisant toujours aux quantités adsorbées les plus faibles, pour les autres températures, nous ne donnerons que les essais à vitesse d'agitation nulle et à 250 tr/mn.

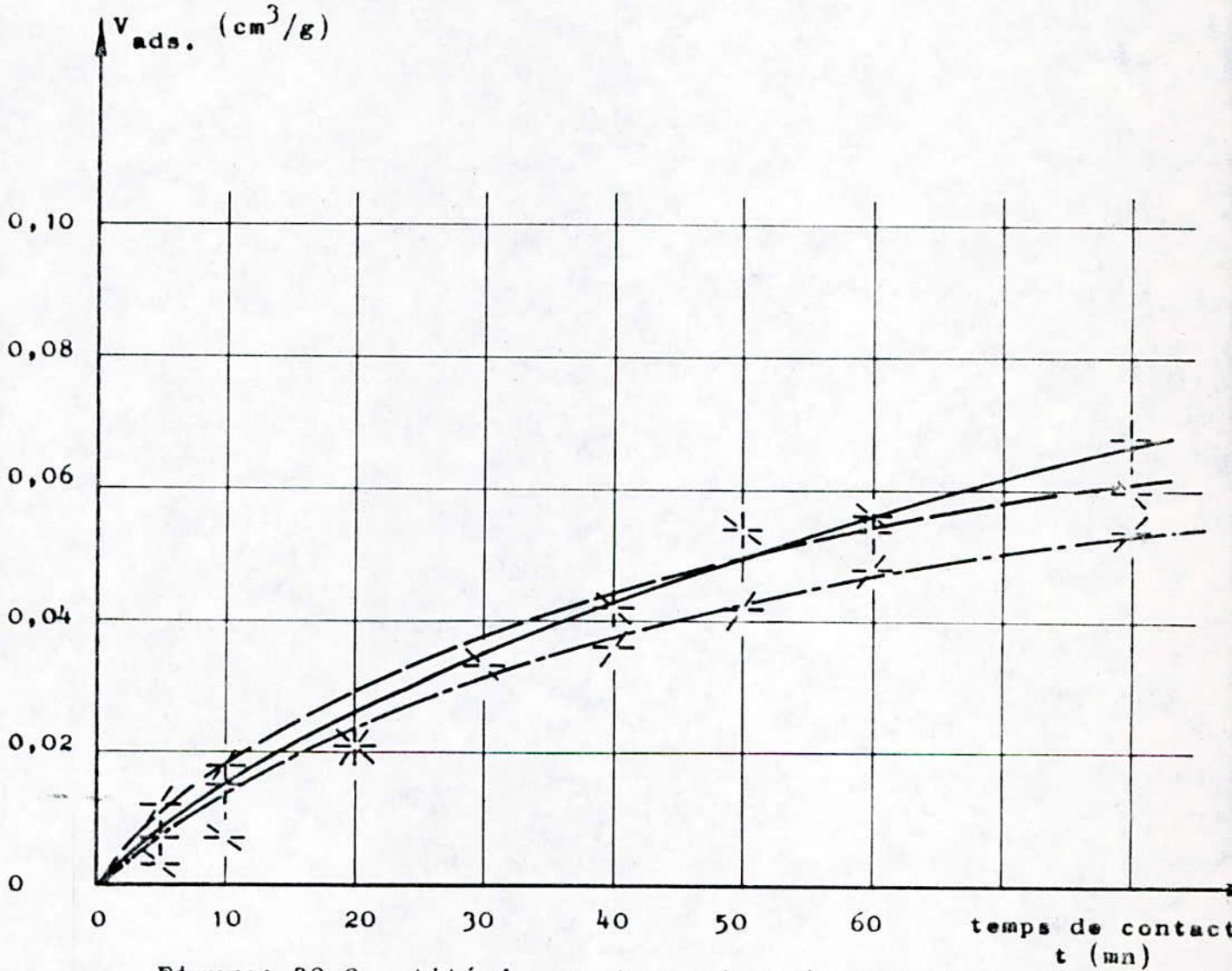


Figure: 30 Quantité de n-octane adsorbé en fonction du temps de contact pour diverses vitesses d'agitation  $v$  à la température  $T = 20^\circ C$ .  $V_{ads.} = f(t)$

$$\left| \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right. v=0 \text{tr/mn} \geq \left| \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right. v=250 \text{tr/mn} < \left| \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right. v=430 \text{tr/mn}$$

T = 40°c

t(mn)	V = 0 tr/mn		V = 250 tr/mn	
	%n C <sub>8</sub> restant	Vads (cm <sup>3</sup> )	%n C <sub>8</sub> restant	Vads (cm <sup>3</sup> )
5	11	0,15	11	0,15
10	10,75	0,18	10	0,30
20	10,50	0,22	9	0,45
30	10,0	0,30	8	0,60
40	10	0,30	7,45	0,68
50	10	0,30	6,50	0,82
60	10	0,30	6,50	0,82

Tableau 39.

T = 60°c

t(mn)	V = 0 tr/mn		V = 250 tr/mn	
	%n C <sub>8</sub> restant	Vads (cm <sup>3</sup> )	%n C <sub>8</sub> restant	Vads (cm <sup>3</sup> )
5	11	0,15	11	0,15
10	10	0,30	10	0,30
20	9,5	0,37	8,2	0,57
30	8,2	0,57	8	0,60
40	7,45	0,68	7,25	0,71
50	7,1	0,73	7	0,75
60	6,75	0,78	7	0,75

Tableau 40.

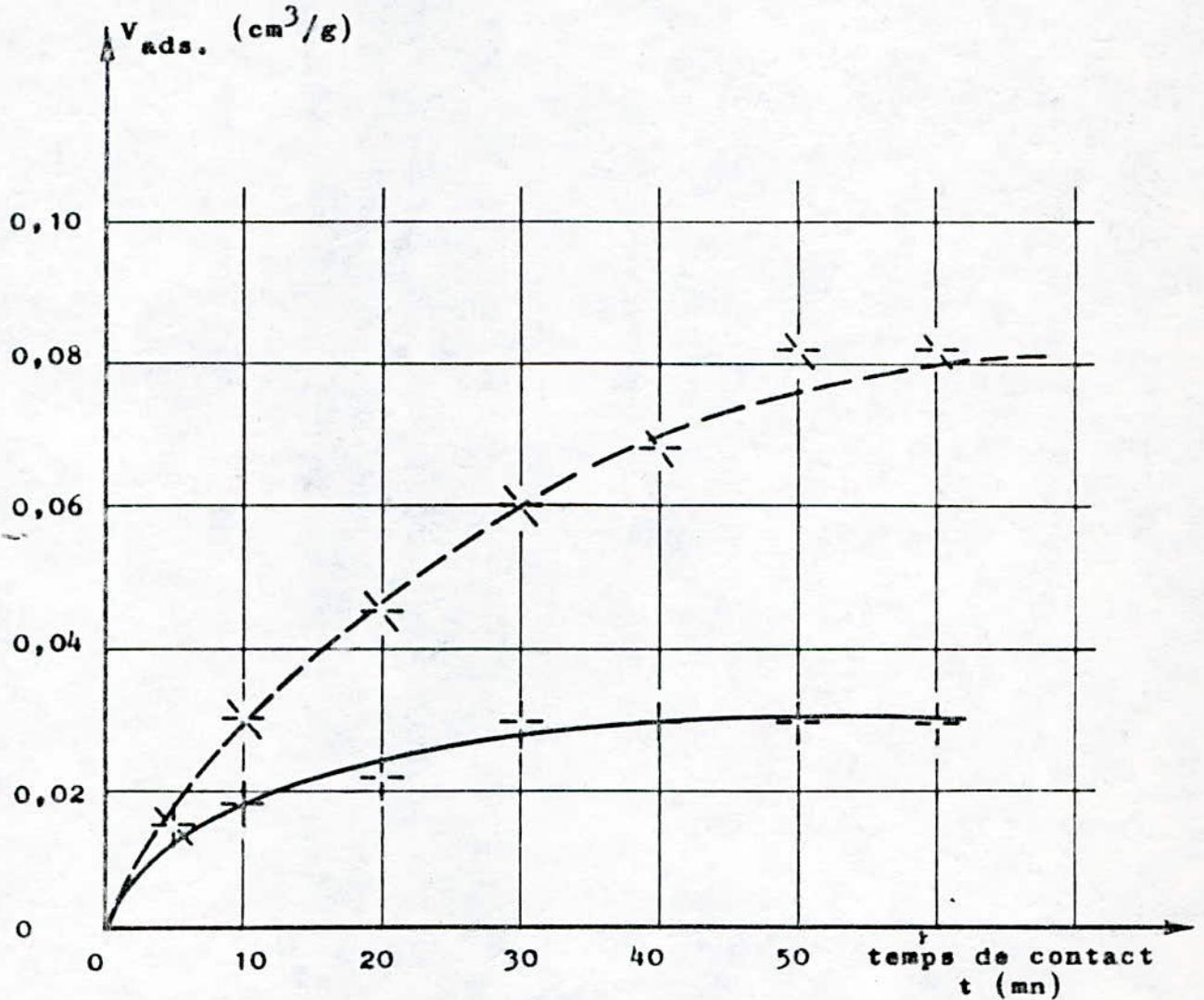


Figure: 31 Quantité de n-octane adsorbé en fonction du temps de contact pour diverses vitesses d'agitation  $v$  à la température  $T = 40^\circ C$ .  $V_{ads.} = f(t)$

$\dashv$   $v=250$  trs/mn  $\text{---}$   $v=0$  tr/mn

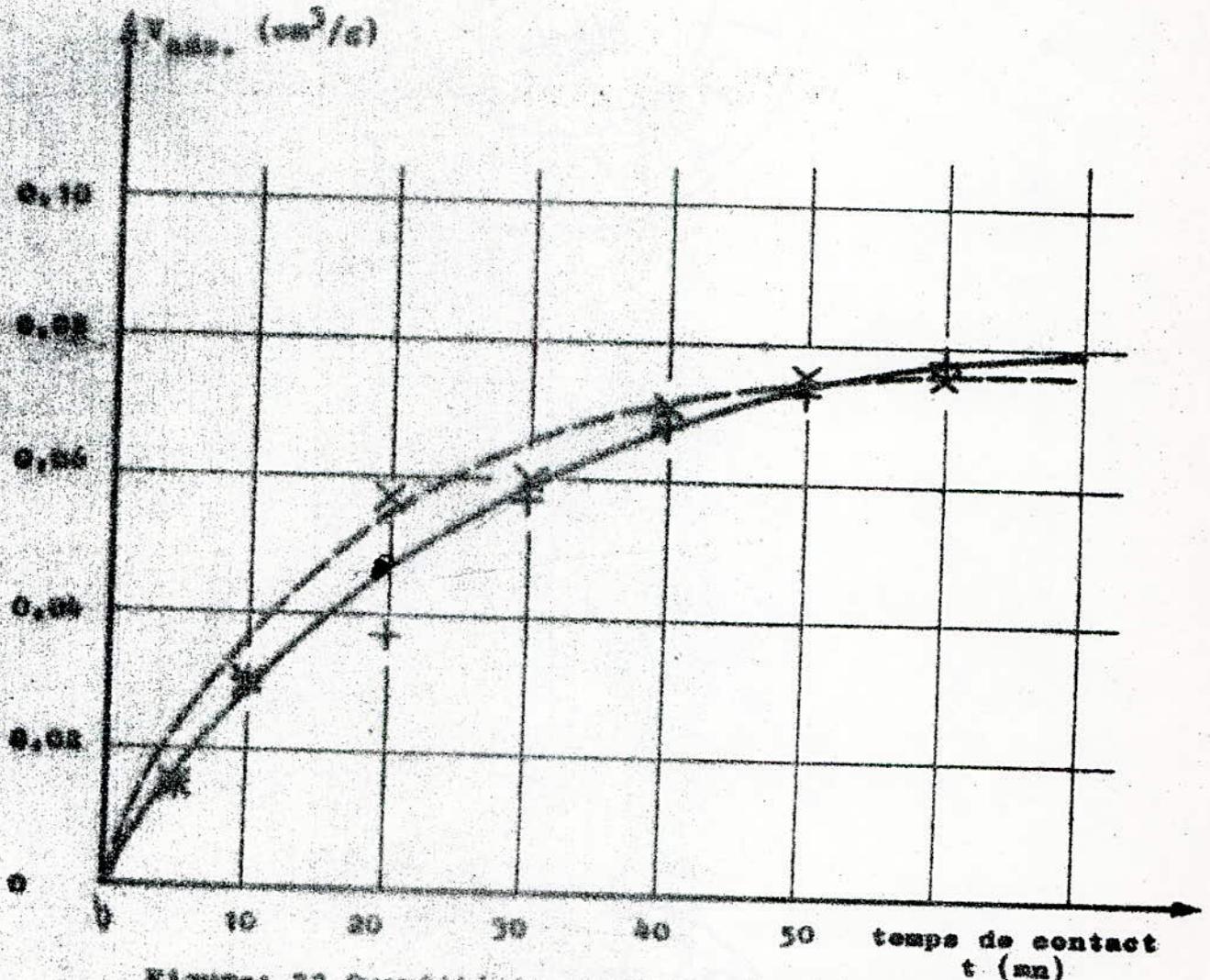


Figure: 32 Quantité de acetone adsorbé en fonction de temps de contact pour diverses vitesses d'agitation  $v$  à la température  $T = 50^{\circ}C$ .  $V_{ads.} = f(t)$

x 250 rev/min    + 100 rev/min

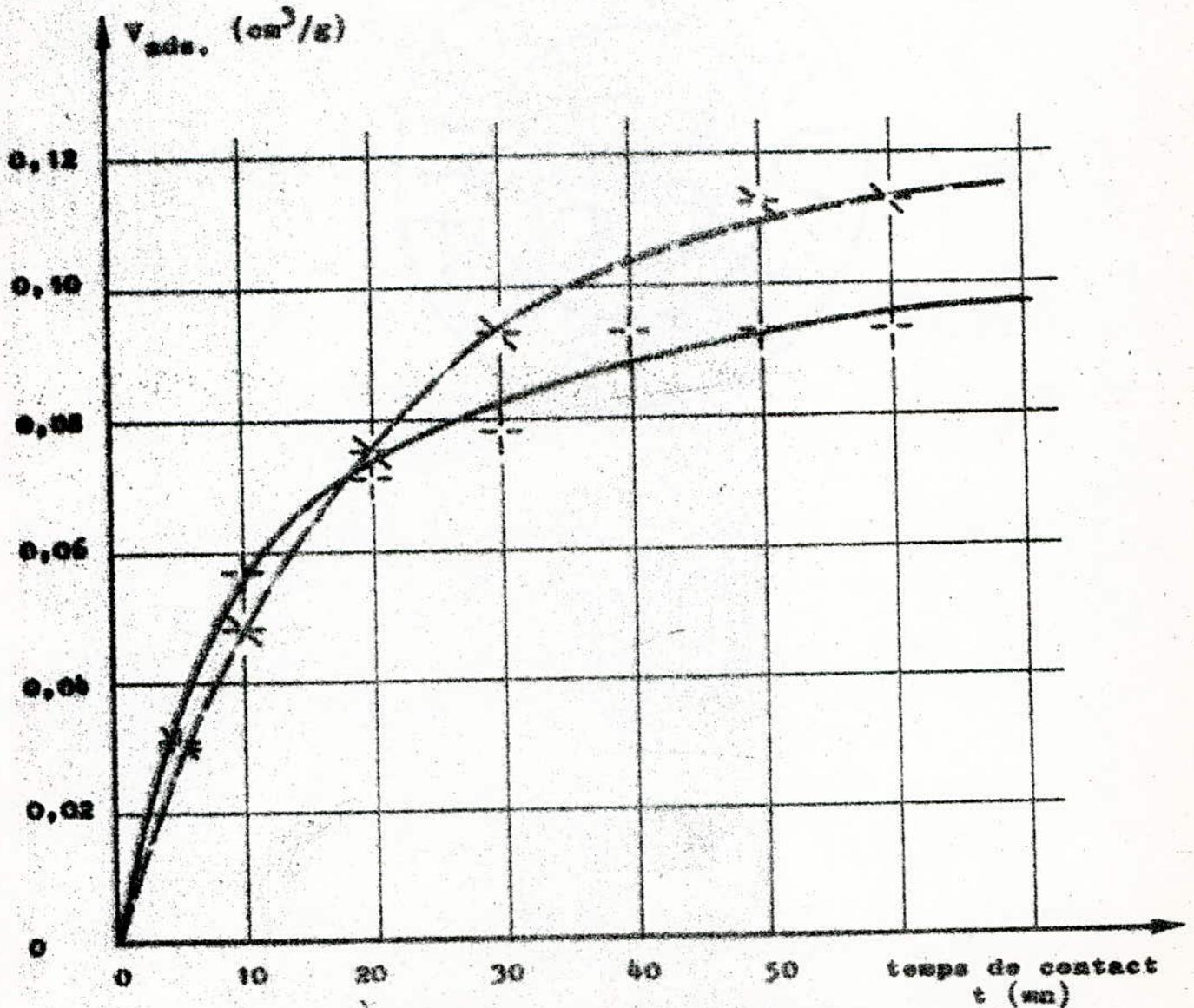


Figure: 33 Quantité de n-octane adsorbé en fonction du temps de contact pour diverses vitesses d'agitation  $v$  à la température  $T = 80^{\circ}C$ .  $V_{ads} = f(t)$

✕  $v=0tr/mn$

\*  $v=250tr/mn$

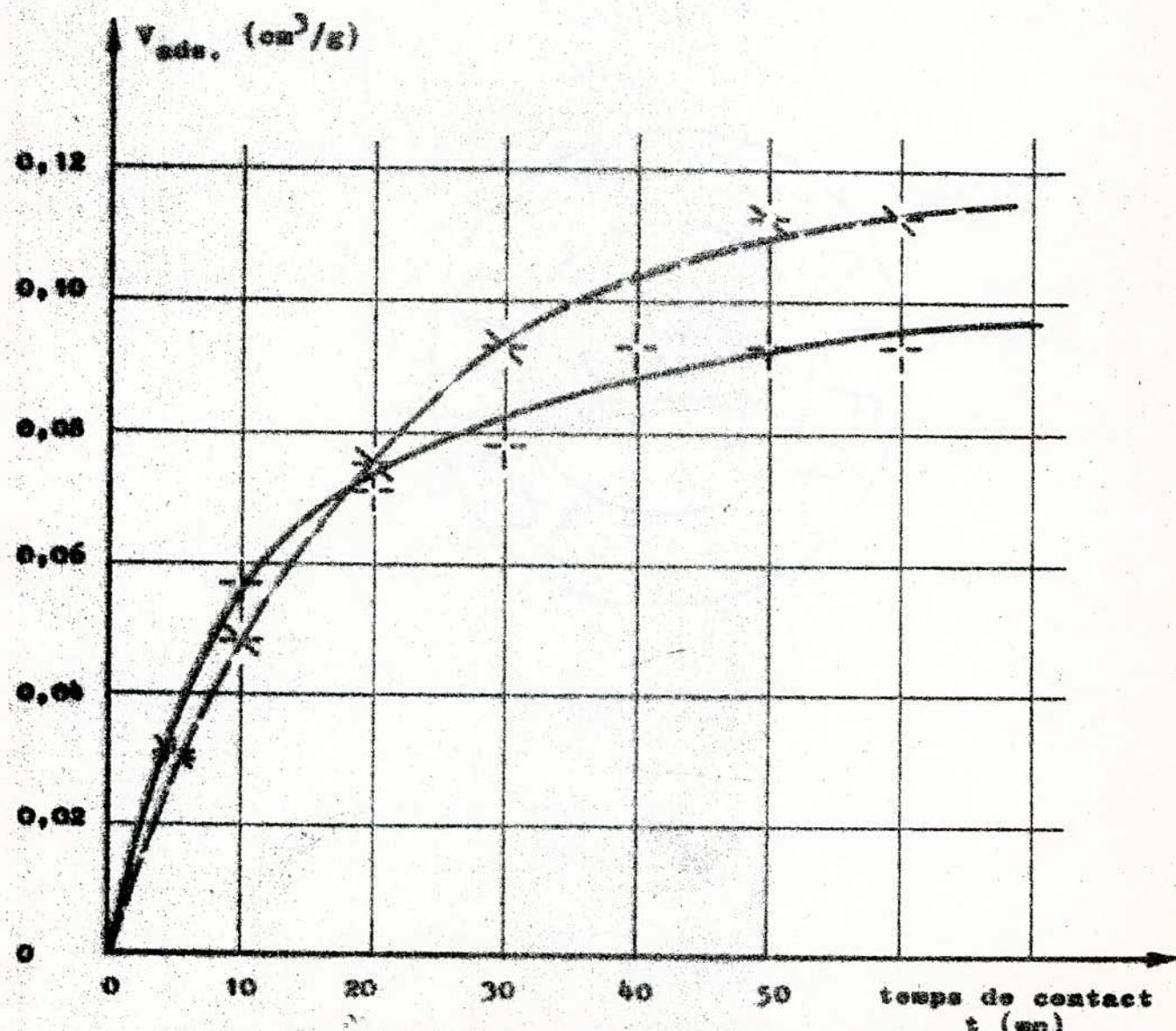


Figure: 33 Quantité de n-octane adsorbé en fonction du temps de contact pour diverses vitesses d'agitation  $v$  à la température  $T = 80^\circ C$ .  $V_{ads} = f(t)$

$\times$   $v=0tr/min$

$\blacktriangleright$   $v=250tr/min$

T = 80°c

t(mn)	V = 0 tr/mn		V = 250 tr/mn	
	%n C <sub>8</sub> restant	Vads (cm <sup>3</sup> )	%n C <sub>8</sub> restant	Vads (cm <sup>3</sup> )
5	10	0,30	9,9	0,31
10	8,2	0,57	8,8	0,48
20	7,25	0,71	7,0	0,75
30	6,75	0,78	5,75	0,93
40	5,75	0,93		
50	5,75	0,93	4,5	1,12
60	5,75	0,93	4,5	1,12

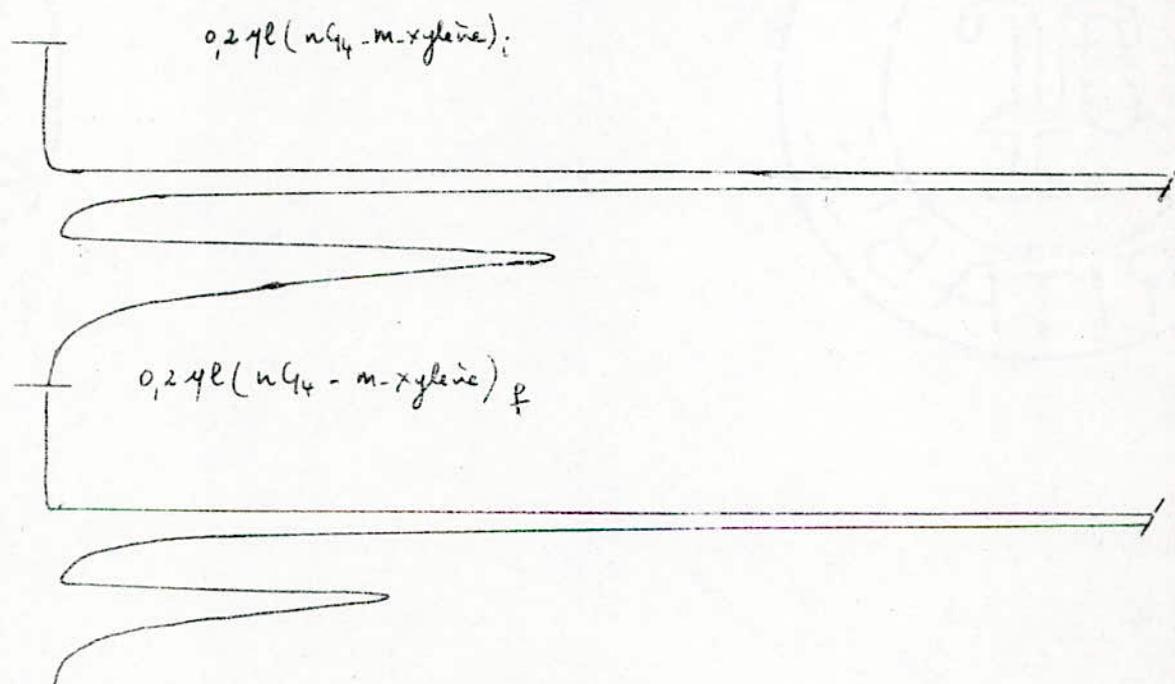
Tableau 40.

Les tableaux 37 à 40 ainsi que les courbes 30 à 33 représentent les variations du volume adsorbé de n.octane en fonction du temps et de la vitesse d'agitation à diverses températures.

L'agitation augmente la quantité adsorbée pour les températures de 40 et 80°c alors que pour les deux autres cas elle est pratiquement sans influence .

#### 1-5 Adsorption du n.tétradécane sur tamis moléculaire 5A.

L'adsorption est réalisée à partir de mélanges à 20% en volume de n.tétradécane aux températures de 20, 40 et 60°c. La courbe d'étalonnage utilisée pour la détermination des quantités adsorbées est donné en figure 34.



Chromatogrammes obtenus avant et après adsorption  
du n-tétradécane sur tamis moléculaires SA à T = 20°C

T = 20° c

t(mn)	30	60	105	165	225	1005	1365
%n C <sub>14</sub>	16,80	15,25	14,50	13,25	13	9,5	9,5
Vads (cm <sup>3</sup> )	0,48	0,71	0,82	1,01	1,05	1,57	1,57

Tableau 4.1 : Evolution de la quantité de n.tétradécane adsorbé en fonction du temps à T = 20° c

T = 40° c

t(mn)	15	40	100	130	160	205	1105	1320
%n C <sub>14</sub>	19	18,25	16,80	16	15,25	14,50	11	11
Vads (cm <sup>3</sup> )	0,15	0,26	0,48	0,60	0,71	0,82	1,35	1,35

Tableau 4.2 : Evolution de la quantité de n.tétradécane adsorbé en fonction du temps à T = 40° c

T = 60° c

t(mn)	30	90	170	600	910	1090	1350
%n C <sub>14</sub>	19	18,25	16	13,2	12,75	12,75	12,75
Vads (cm <sup>3</sup> )	0,15	0,26	0,60	1,01	1,08	1,08	1,08

Tableau 4.3 : Evolution de la quantité de n.tétradécane adsorbé en fonction du temps à T = 60° c

La figure 35 montre que la quantité adsorbée a diminué avec l'augmentation de température.

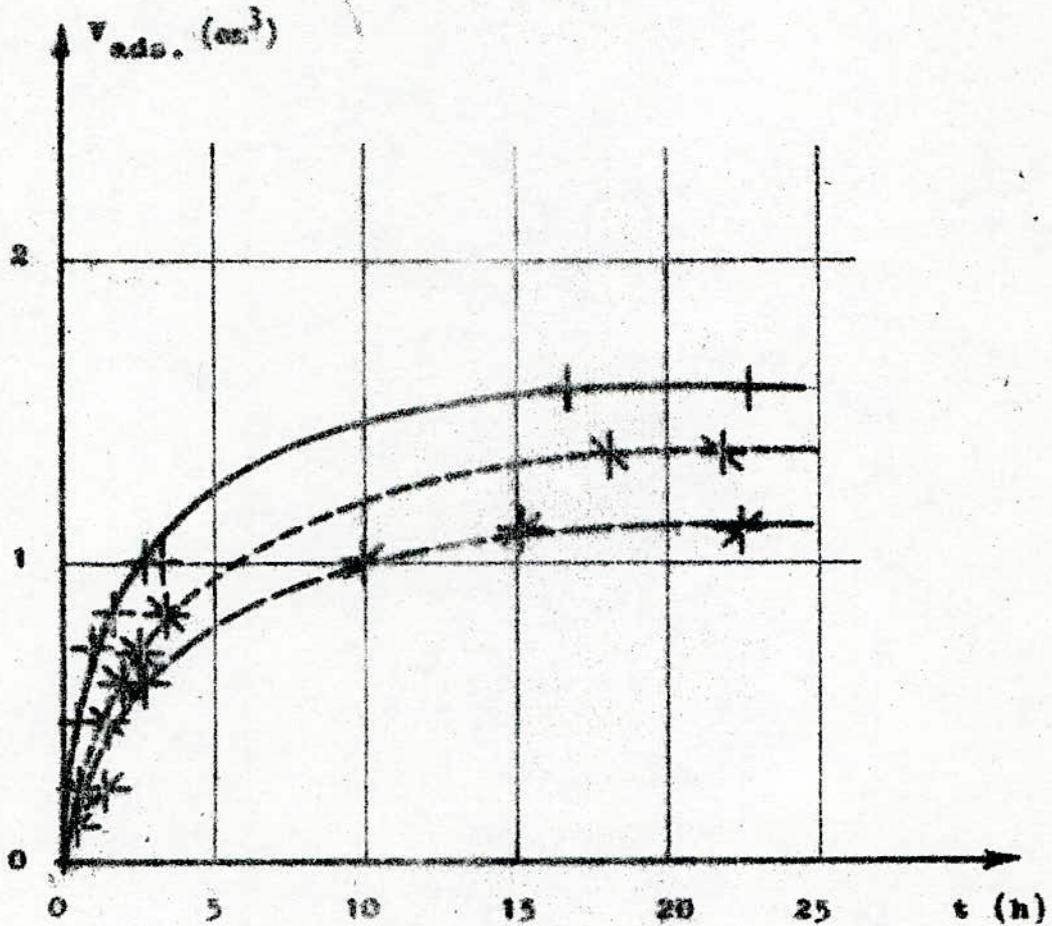


Figure 35 Volume adsorbé du n-tétradécane en fonction du temps;  $V_{ads.} = f(t)$ .

—  $T=20^\circ C$       - - - -  $T=40^\circ C$       - · - ·  $T=60^\circ C$

### 1-6 Adsorption du n.hexadécane

Un mélange (n.hexadécane -- méta-xylène) à 12% en hexadécane est mis au contact de 10g de tamis préalablement activés.

Le volume de mélange utilisé est de 15ml. L'adsorption sera réalisée aux températures de 20, 50 et 80°c sans agitation.

L'analyse sera faite par chromatographie en phase gazeuse sur des prélèvements de 1 µl, dans les conditions suivantes :

$$T_c = 250^\circ c$$

$$T_i = T_D = 300^\circ c$$

$$V = 12,5 \text{ cm}^3/\text{mn}$$

$$\mu = 1 \text{ cm/mn}$$

colonne : OV 17

gaz vecteur : hélium

Nous avons alors comparé les surfaces relatives au pic du méta-xylène et à celui de l'hexadécane

$$\text{Soit } r = \frac{S_{nC_{16}}}{S_{m\text{-xylène}}}$$

Le tableau 44 résume les variations de ce rapport en fonction du temps

t(mn).	0	10	30	60	90	120	155	175
20	0,43	0,42	0,41	0,38	0,37	0,36		
60	0,45	0,46	0,39	0,38	0,37	0,36		
80	0,43	0,43	0,25			0,34	0,33	0,32

Tableau 44 : Variations de r en fonction du temps et de la température.

- Tous les essais précédents ont été réalisés avec 10g de tamis, nous allons maintenant augmenter à 100g la quantité de tamis et essayer de récupérer la normale paraffine adsorbée.

Pour ce faire nous utilisons une petite cuve munie d'un robinet latéral dans laquelle nous introduisons 100g de tamis et 180ml d'une solution contenant 29,2g de dodécane en mélange avec le méta-xylène.

L'indice de réfraction de cette solution est de 1,4780. Après 5h de contact, cet indice se stabilise à 1,4816.

Nous récupérons alors la solution surnageante, lavons le tamis avec du cyclo-hexane et procédons à la désorption à l'aide du n.hexane. La désorption est d'une distillation ce qui nous permet de recueillir une solution d'indice de refraction 1,4222 pesant 3,25g et correspondant au dodécane adsorbé, soit 11% de la quantité initiale.

Cet essai a été réalisé à la température de 23°C.

#### 1-7 Adsorption du kérosène.

15ml de kérosène sont mis au contact de 10g de tamis à 20°C, sans agitation. Des prélèvements de 6 µl sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Pour comparer les spectres obtenus en fonction du temps nous mesurerons les surfaces des pics.

Le tableau 45 ci-après regroupe les surfaces obtenues

	Surfaces des pics (cm <sup>2</sup> )			
	t = 0mn	t = 10mn	t = 40mn	t = 70mn
hexane	0,8	0,6	0,4	0,4
heptane	4,0	1,7	1,3	1,0
benzène	1,6	1,7		2,0
octane	1,0	1,0	0,6	0,4
toluène	1,4	1,6		
nonane	1,8	1,2	0,6	0,4
m.xylène	1,6	2,0		2,0
undécane	9,0	8,0	6,0	6,0
dodécane	30	29	24	23
tridécane	36	36	32	30
tétradécane	21	21	20	19
pentadécane	14	13	12	12
hexadécane	3	2,3	2,5	2,5
octadécane	0,4			

Tableau 45.

L'analyse chromatographique a été réalisée dans les conditions suivantes :

colonne : OV 17

gaz vecteur : helium

V = 12 cm<sup>3</sup>/mn

$\mu = 1$  cm/mn

Programmation de température de 100 à 250°c à raison de 10°c/mn

## 2- Isothermes d'adsorption en phase.

Il est possible de tracer les isothermes d'adsorption apparente en déterminant la quantité adsorbée en fonction du pourcentage massique de n.paraffine à l'équilibre :

$$q' = \frac{M}{m} (C_i - C_y) \quad (22)$$

Pour retrouver l'isotherme réel il suffit de porter

$q'$  en fonction de  $C$

1-C

2-1 Isothermes d'adsorption du n.tétradécane.

Pour les températures de 20 et 60°C les quantités adsorbées à partir de mélanges n.tétradécane méta-xylène de concentration initiale variable sont données par les tableaux 46 et 47 ainsi que les figures (36) et (37).

$M(g)$	2,4597	2,4119	2,4731	2,4602	2,4381	2,4406	2,4325
$C_i$ (%poids)	13,74	14,43	23,97	27,51	48,21	49,72	55,53
$C_f$ (%poids)	2,44	0,008	11,91	22,79	40,05	42,26	49,97
$m(g)$	2,8343	2,9079	2,8821	2,7835	2,7536	2,6159	2,2530
$q'$ (g/g)	0,0980	0,1196	0,1035	0,0417	0,0722	0,0696	0,0600

Tableau 46.

$M(g)$	5,3570	3,8976	4,0275	3,8240	3,3420	3,8208
$C_i$ (%poids)	36,88	55,42	70,54	94,11	8,50	22,25
$C_f$ (%poids)	34,70	52,74	68,96	93,55	2,50	15,40
$m(g)$	2,1150	2,6144	2,3128	2,3778	2,8440	2,6652
$q'$ (g/g)	0,0552	0,0399	0,0275	0,0090	0,0705	0,0691

Tableau 47.

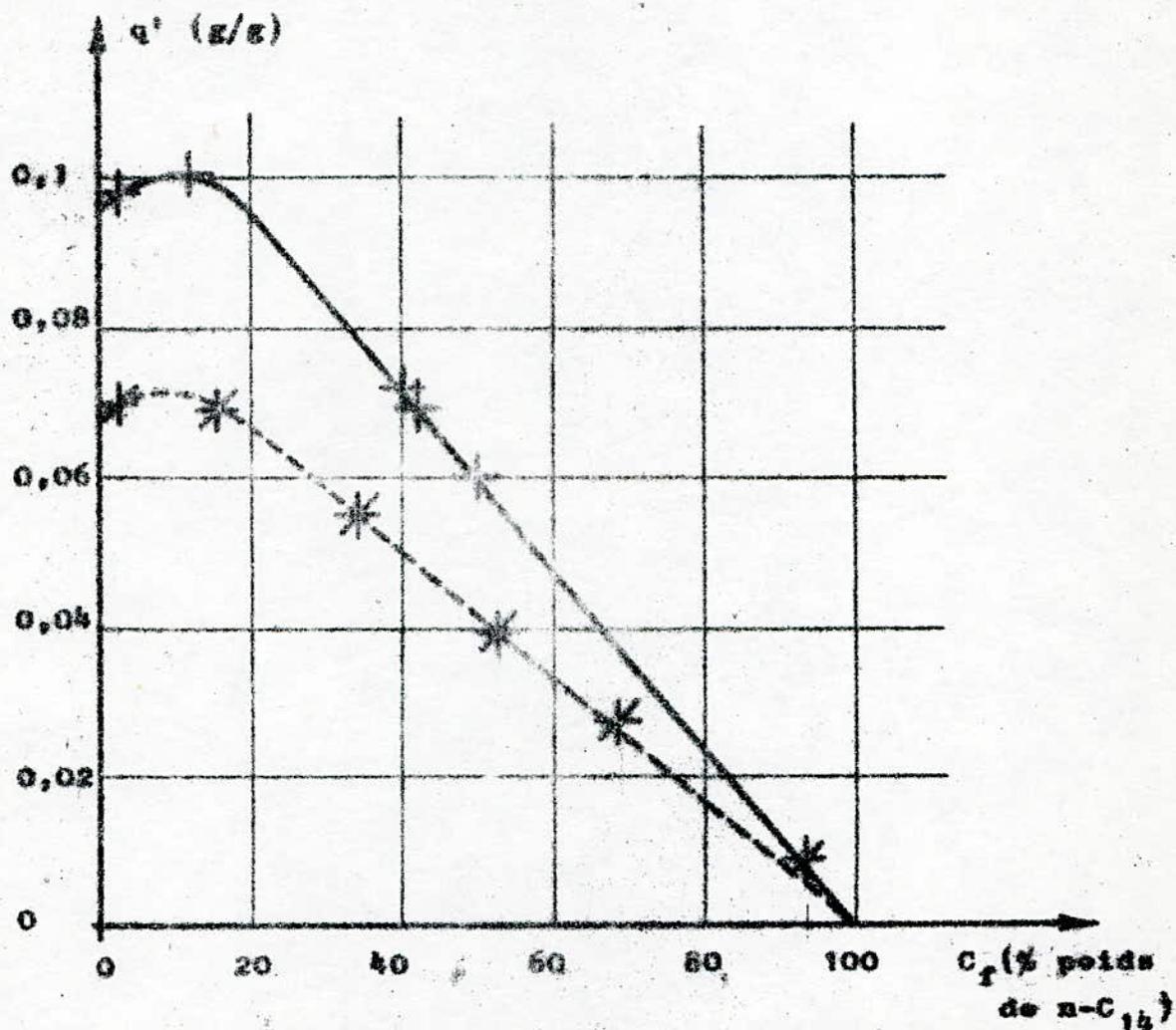


Figure 36 Isothermes d'adsorption apparente de n-tétradécane sur tamis moléculaires de type 5A;  $q' = f(C_T)$ .

—————  $T=20^\circ C$

- - - - -  $T=60^\circ C$

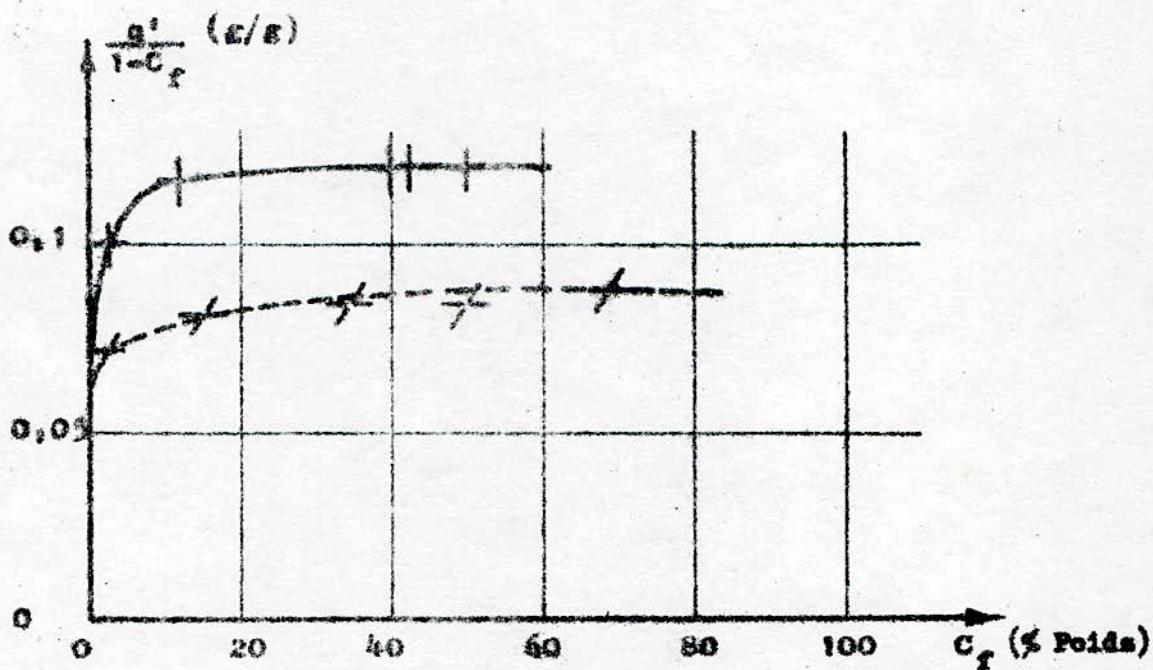


Figure 37 Isothermes d'adsorption du tétradécane sur tamis moléculaires de type 5A:  $\frac{q'}{1-C_f} = f(C_f)$ .

————— T = 20°C      - - - - - T = 60°C

Tableaux 46 et 47 : quantités de n.tétradécane adsorbées à l'équilibre sur tamis 5A aux températures de 20 et 60°C respectivement.

Les quantités adsorbées diminuent quand la température augmente. Les courbes obtenues présentent l'allure d'isotherme de type I.

Eltekov et Kiselev [69] ainsi que De Santis [70] qui ont étudié l'adsorption en phase liquide d'un certain nombre de composés sur zéolite, ont constaté que les isothermes d'adsorption d'alcane sur zéolite A passaient par un maximum pour de faibles valeurs de la concentration et que le reste de l'isotherme était décrit par une équation linéaire.

Nos isothermes présentent l'allure décrite par ces auteurs.

#### 2-2 Isothermes d'adsorption du n.dodécane.

Des mélanges n.dodécane - méta-xylène sont mis en contact avec des quantités définies de tamis moléculaires.

Nous déterminons la concentration à l'équilibre par mesure de l'indice de réfraction et calculons alors les quantités adsorbées.

Les tableaux (48) et (49), les figures 38 et 39 indiquent les variations des quantités adsorbées à l'équilibre pour les températures de 27 et 56°C

m(g)	6,6081	6,0742	4,9407	4,9235	4,7370
M(g)	13,4987	12,3865	12,5825	7,8004	10,3865
C <sub>i</sub> %poids	2,52	5,75	15	56,5	73,25
C <sub>f</sub> %poids	1,6	2,0	12,0	54,0	72,25
q' (g/g)	0,0188	0,0765	0,0764	0,0396	0,0239

Tableau 48.

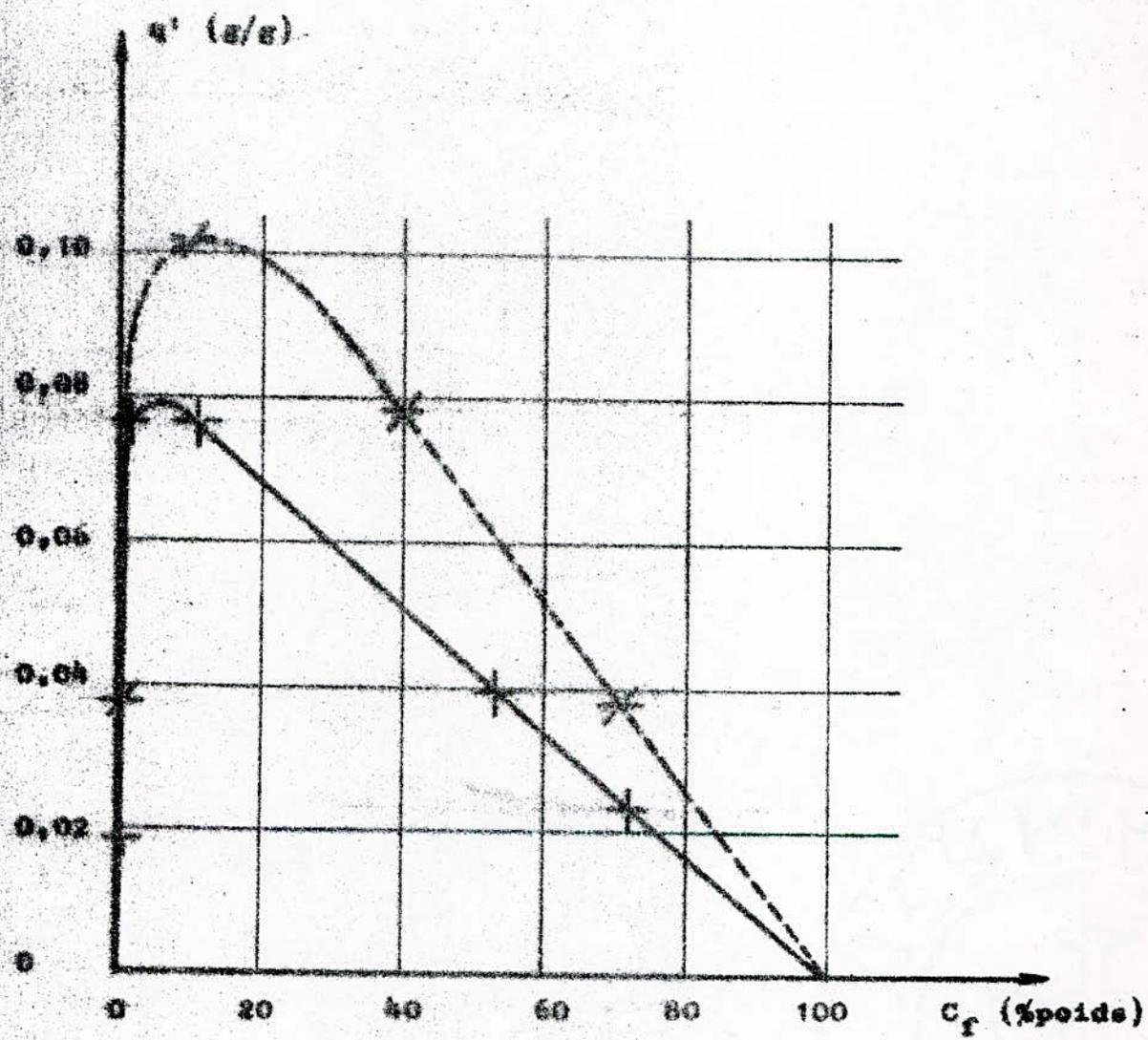


Figure: 38 Isothermes d'adsorption apparente du n-dodécane sur tamis moléculaires de type 5A.

$$q' = f(C_f)$$

+  $T=27^\circ\text{C}$

x  $T=56^\circ\text{C}$

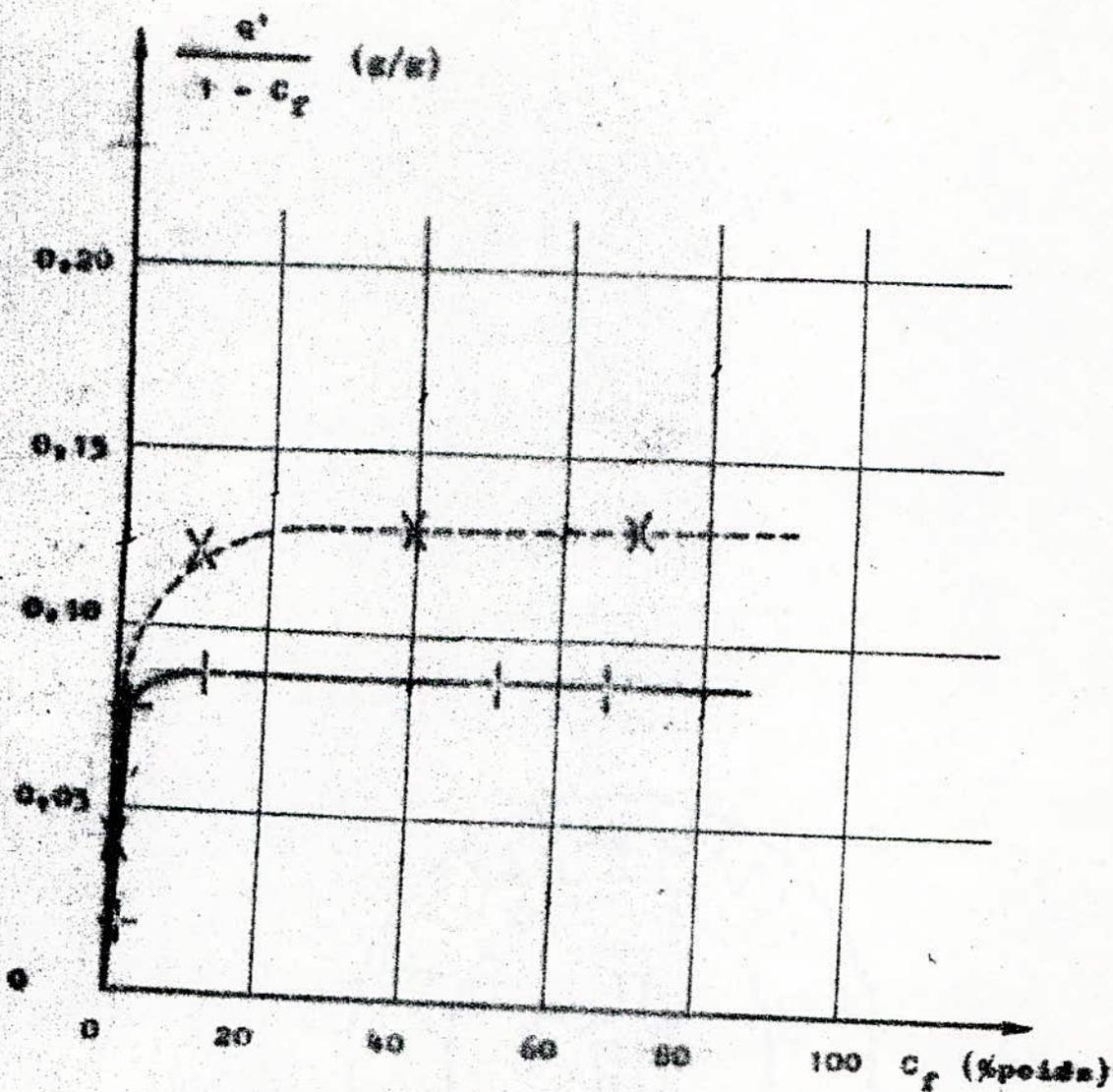


Figure: 39 Isothermes d'adsorption du n-dodécane sur tamis moléculaires de type 5A.

$$\frac{q'}{1 - C_f} = f(C_f)$$

— | —  $T = 27^\circ\text{C}$

x  $T = 56^\circ\text{C}$

m(g)	5,7964	5,3257	5,9803	5,3246
M(g)	12,1313	12,817	7,7762	11,1781
C <sub>i</sub> %poids	2,52	15,0	45,75	71,75
C <sub>f</sub> %poids	0,7	10,5	39,75	70,75
q' (g/g)	0,0380	0,1083	0,0780	0,038

Tableau 49.

Tableaux 48 et 49 : quantités de n.dodécane adsorbées à l'équilibre sur tamis 5A aux températures de 27 et 56°c respectivement.

Nous constatons que dans le cas du dodécane, les quantités adsorbées à la température de 56°c sont plus importantes que celles adsorbées à 27°c, ce qui n'est guère conforme à la théorie de l'adsorption, aussi reprendrons-nous deux autres essais aux températures de 22°c et 56°c afin de vérifier l'influence de la température sur l'adsorption du dodécane.

-- T = 22°c  
 m = 6,212 g  
 M = 12,6514 g  
 C<sub>i</sub> = 15% poids

t(mn)	C <sub>f</sub> % poids	q' (g/g)
10	14,25	0,0152
30	14,2	0,0163
60	13,0	0,0407
90	12,75	0,0458
150	12,3	0,0549
210	12,25	0,0560
270	12,0	0,0610
360	11,75	0,0661
420	11,5	0,0713
900	11	0,0814
1440	11	0,0814

Tableau 50 : Variations de la quantité de n.dodécane adsorbé en fonction du temps à T = 22°c.

- T = 56°c

m = 5,3257 g

M = 12,8170 g

C<sub>i</sub> = 15% poids

t(mn)	C <sub>f</sub> % poids	q' (g/g)
10	14,25	0,0180
30	13,25	0,0360
90	12,75	0,0511
120	12,50	0,0601
420	11,50	0,0842
1380	10,50	0,1083
1440	10,50	0,1083

Tableau 51 : Variations de la quantité de n.dodécane adsorbé en fonction du temps à T = 56°c

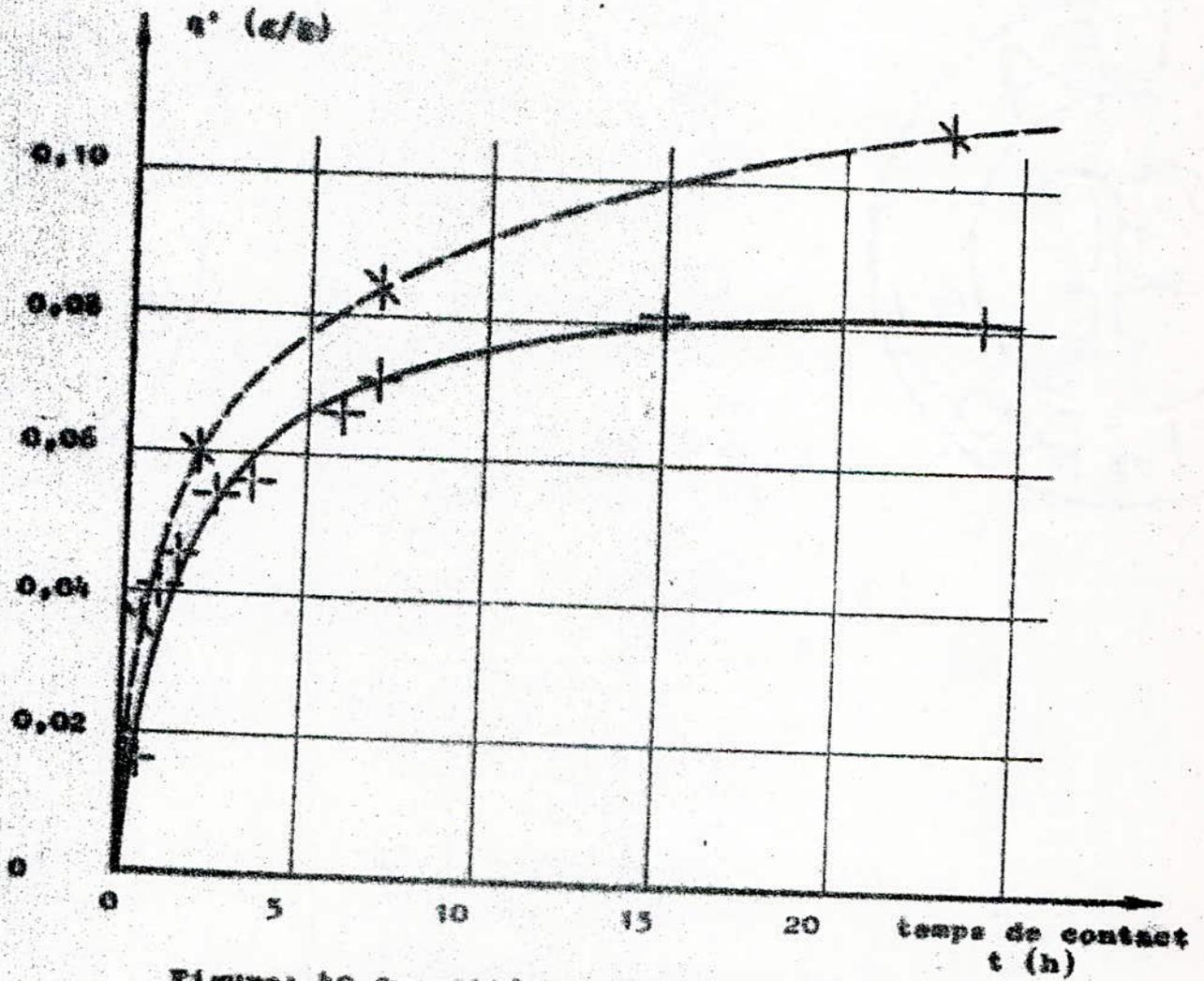


Figure: 40 Quantité de n-dodécane adsorbé en fonction du temps de contact.  $q' = f(t)$

+  $T = 22^\circ\text{C}$

∨  $T = 56^\circ\text{C}$

La figure 40 montre que la quantité adsorbée à 56°C est supérieure à celle correspondant à 22°C quelque soit le temps considéré.

3- Détermination des coefficients de diffusion :

Nous utiliserons les méthodes de Crank, Timofeev et Korta pour déterminer les coefficients de diffusion pour le n.dodécane et le n.tétradécane.

- Méthode de Timofeev :

$$\frac{De}{R^2} = 0,308 \frac{1}{\pi^2 \cdot 0,5}$$

- Méthode de Korta :

$$\frac{De}{R^2} = K \frac{1}{\pi^2 t}$$

- Méthode de Crank :

$$\text{Log} \left( \frac{q_{\infty} - qt}{q_{\infty}} \right) = \text{Ln} \frac{6}{\pi^2} - \frac{De}{R^2} t$$

3-1 Coefficients de diffusion du n. dodécane.

Ils seront déterminés aux températures de 22 et 56°C

Le tableau 52 résume les valeurs obtenues :

T° c	22	56	
$\frac{De}{R^2} \cdot 10^{6-1} \frac{1}{s}$	8,66	6,6	équation de Timofeev.
	8,86	6,8	équation de Korta
	6,25	4,48	équation de Crank

Tableau 52 : Coefficients de diffusion du n.dodécane.

3-2 Coefficients de diffusion du n.tétradécane.

Pour les températures de 20, 40 et 60°c nous aurons :

T°c	20	40	60	
$\frac{D_e}{Re^2} 10^{6-1} \frac{1}{s}$	6,42	3,39	3,61	équation de Timofeev
	5,75	3,20	3,69	équation de Korta
	2,33	1,59	2,76	équation de Crank

Tableau 53 : Coefficients de diffusion du n.tétradécane.

Les coefficients de diffusion calculés par la méthode de Crank sont différents de ceux calculés par les deux autres méthodes car en fait l'équation de Crank s'applique mieux à la phase gazeuse.

#### 4 - Adsorption par percolation.

Une solution d'indice de réfraction connu, contenant du n.dodécane en mélange avec le méta-xylène s'écoule à travers une "colonne" remplie de tamis moléculaires 5A préalablement activés à 350°C. Le produit recueilli au bas de la colonne est analysé par réfractomètre, quand la goutte récupérée possède le même indice de réfraction que la solution mère, la colonne est dite saturée, nous procédons alors à la désorption.

Les premiers essais ont été réalisés avec une colonne de 100mm de longueur et 10mm de diamètre, la solution s'écoulant trop rapidement, l'indice de réfraction n'a pas varié.

Nous avons alors augmenté la longueur de remplissage de la colonne à 200mm, et avons travaillé dans les conditions suivantes :

Essai 1 :

T = 25°C

tamis utilisé en billes m = 14,5 g

$n_D^{25} = 1,4792$

D = 0,2 cm<sup>3</sup>/mn

Le tableau suivant montre les variations de l'indice de réfraction en fonction du temps

t(mn)	15	20	25	30	40	45	50
$n_D^{25}$	1,4798	1,4808	1,4301	1,4795	1,4795	1,4792	1,4792

Tableau 54: Evolution de l'indice de réfraction en fonction du temps pour l'adsorption du n C<sub>12</sub> sur colonne de tamis à 25°C.

La désorption est réalisée à l'aide de l'éther de pétrole.

Après évaporation de ce dernier, nous recueillons une solution d'indice de réfraction  $n_D = 1,4298$  contenant 3,09g de n.dodécane.

Cet essai ne semble pas correct vu que :

- l'indice de réfraction ne varie pas beaucoup.
- la quantité de "n.dodécane récupérée" est trop importante; la quantité théorique de n.paraffine adsorbée par les tamis 5A étant de 0,1g/g.

Du dodécane mouillant les parois de la colonne et le tamis a du être récupéré.

Nous avons alors procédé à d'autres essais, en effectuant un lavage rapide de la colonne avec le désorbant lui-même, et en utilisant du tamis broyé.

Essai 2 :

$$T = 27^{\circ}\text{c}$$

$$\text{masse de tamis } m = 16,5\text{g} \quad d_g \geq 250 \mu\text{m.}$$

$$D = 0,25 \text{ cm}^3/\text{mn.} \quad \rho_i = 1,4847$$

Le tableau 55 résume les résultats obtenus.

Volume récupéré (cm <sup>3</sup> )	2	5	6	8	10	12	13
125	1,4870	1,4870	1,4878	1,4882	1,4890	1,4900	1,4891
14	15	16	17	19	30	40	50
1,4882	1,4876	1,4872	1,4868	1,4865	1,4862	1,4858	1,4850

Au delà nous récupérons la solution mère.

Tableau 55 : Variation de  $\rho_i$  en fonction du volume récupéré dans le cas de l'adsorption du n. dodécane sur colonne de tamis 5A à  $T = 27^{\circ}\text{c}$  et  $d_g \geq 250 \mu\text{m.}$

Après désorption à l'éther de pétrole et évaporation de ce dernier, nous récupérons 1,93g de dodécane.

Essai 3 :

$$T = 26,5^{\circ}\text{c}$$

$$m = 18,2337\text{g} \quad 100 \leq d_g \leq 250 \mu\text{m.}$$

$$\rho_i = 1,4767.$$

La 1<sup>ère</sup> goutte de produit est recueillie après 7 H.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau 56 et la figure 41.

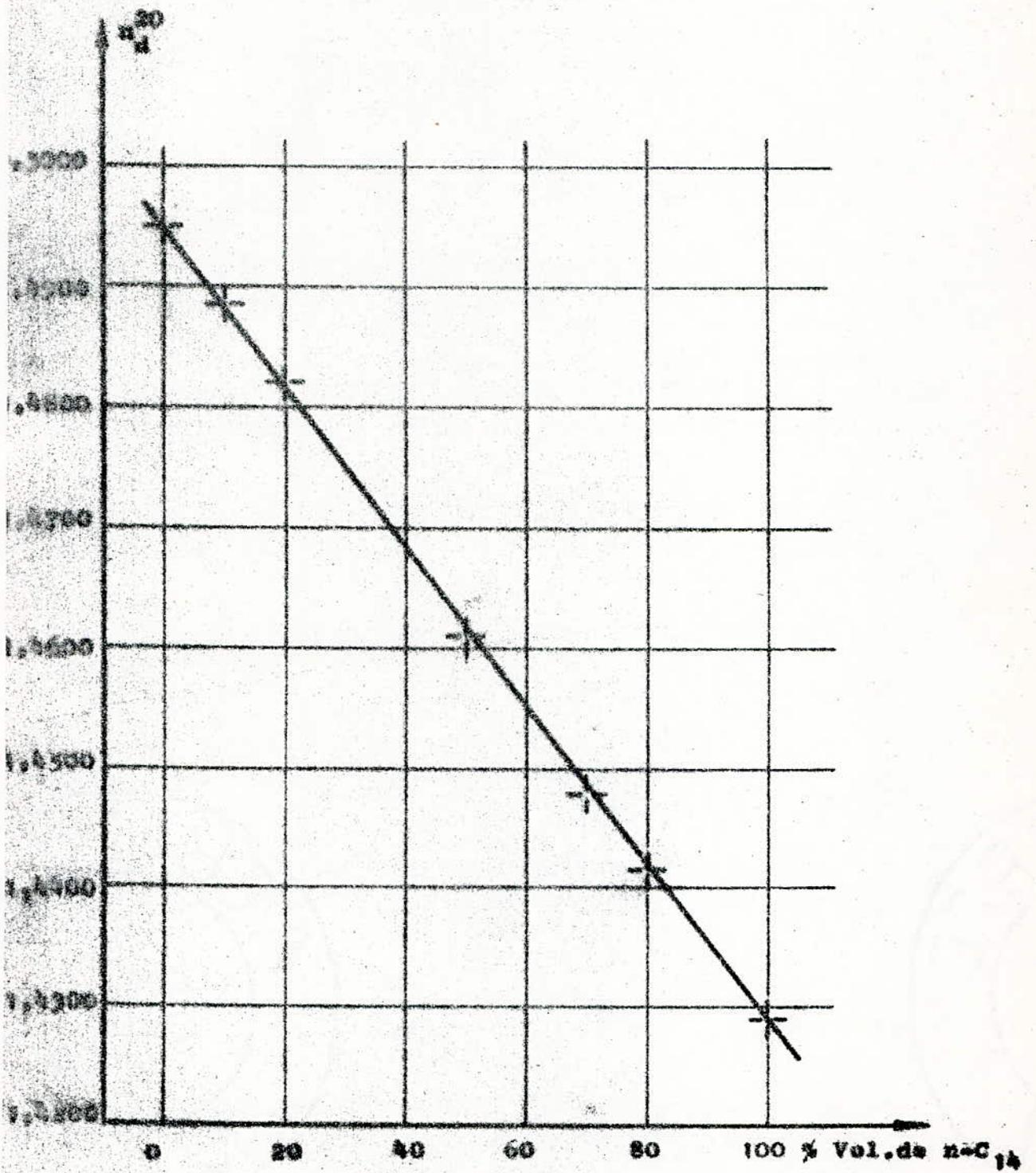


Figure 134 Courbe d'étalonnage  $n_D^{20}$  de f(%Vol. de  $n-C_{14}$ )

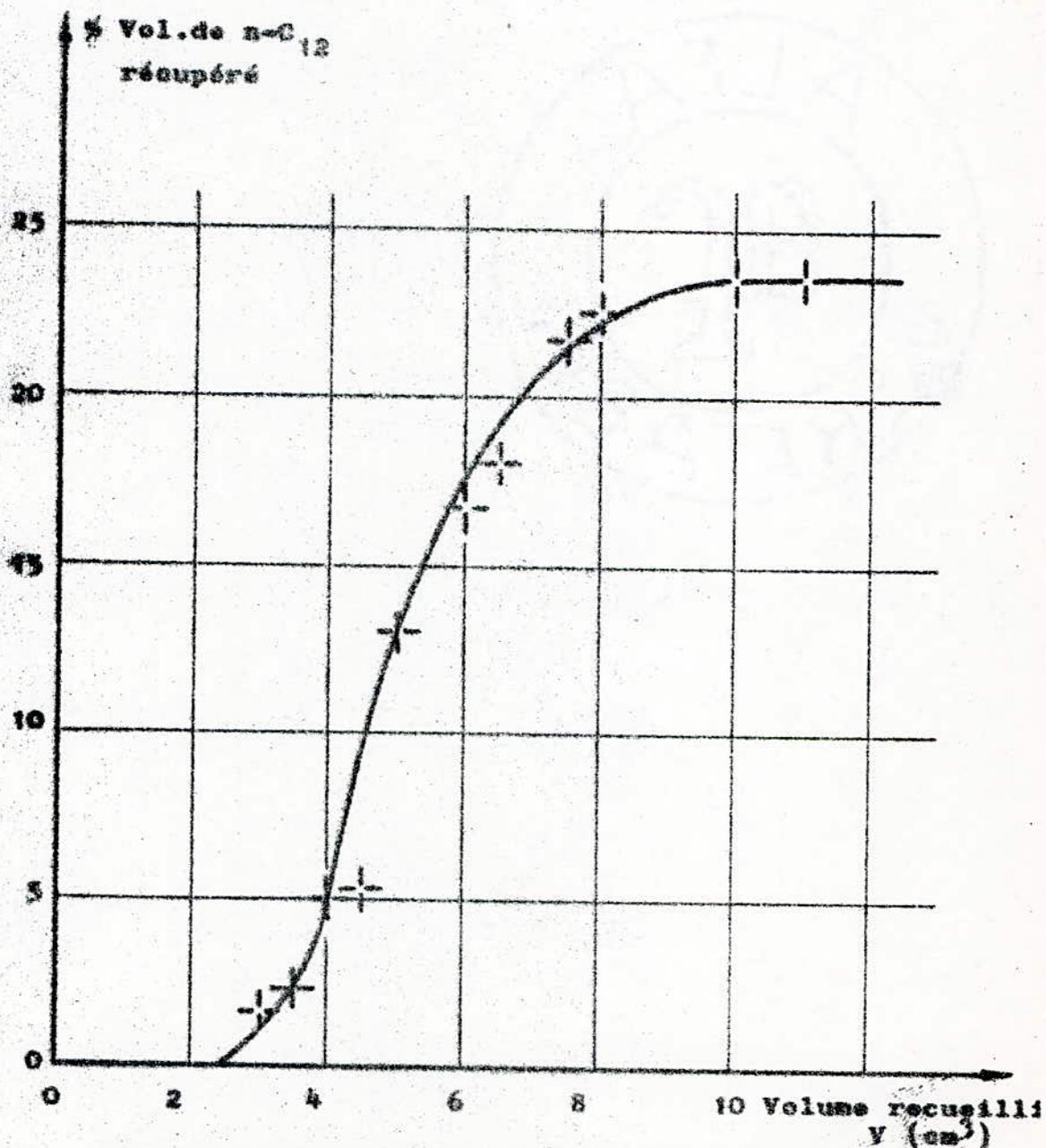


Figure 41 Courbe expérimentale de rupture pour l'adsorption du n-dodécane sur tamis moléculaires de type 5A. % Vol. de n-C<sub>12</sub> récupérés (V)

Mélange initial à 23,5% en volume de n-C<sub>12</sub> dans le méta-xylène.

Volume récupéré (cm <sup>3</sup> )	1eres gouttes	0,5	2,5	3	3,5	4	4,5
n <sub>25</sub>	1,4949	1,4949	1,4949	1,4939	1,4933	1,4912	1,4908
% n C <sub>12</sub> Vol	0	0	0	1,5	2,25	5	5,25
Volume récupéré (cm <sup>3</sup> )	5	6	6,5	7,5	8	9,5	10
n <sub>25</sub>	1,4850	1,4821	1,4810	1,4779	1,4776	1,4772	1,4767
% n C <sub>12</sub> (Vol)		16,75	18	21,75	22,5		23,5

Tableau 56 : Evolution de la concentration en dodécane à la sortie de la colonne à T = 26,5°c et 100 ≤ dg ≤ 250 μm.

La réduction de la granulomètre du tamis semble favoriser le processus d'adsorption bien que le tamisage crée le problème de l'homogénéisation de la fraction récupérée.

L'essai N° 3 étant trop long, nous travaillerons pour les expériences suivantes avec un tamis broyé à dg ≥ 250 μm.

Essai 4 :

T = 20°c

D = 0,33 cm<sup>3</sup>/mn

dg ≥ 250 μm.

hauteur de remplissage de la colonne = 220 mm.

solution à 17% en volume de dodécane.

Le tableau 57 et la figure 42 montrent l'évolution de la concentration en dodécane à la sortie de la colonne. Les premières gouttes de produit sont récupérées après 40mm.

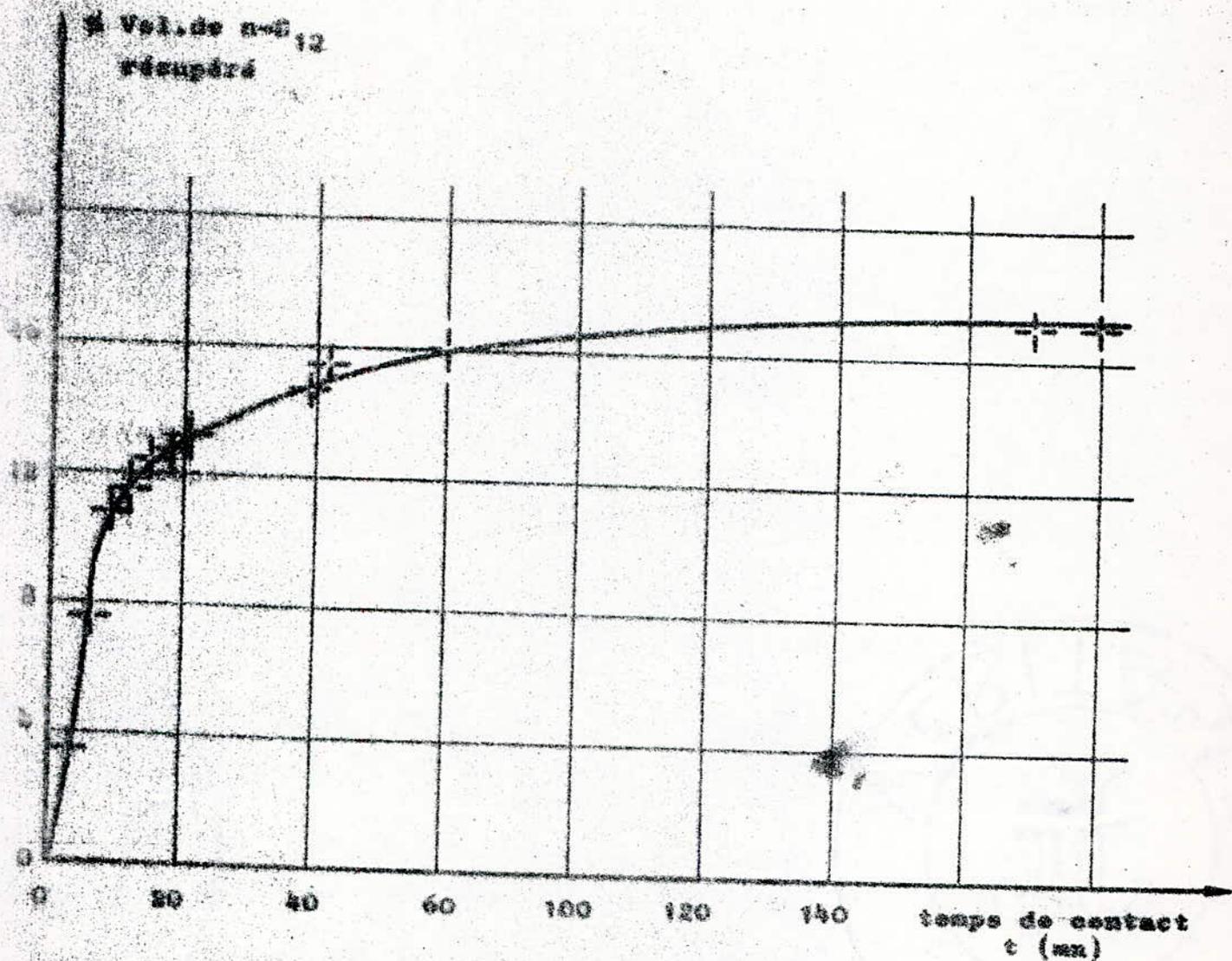


Figure:42 Courbe expérimentale de rupture pour l'adsorption du n-hexane sur tamis moléculaires de type 5A. % Vol. de n-C<sub>12</sub> récupéré = f(t)

Mélange initial à 17% en volume de n-C<sub>12</sub> dans le méta-xylène.

t(mn)	0,5	3	6	9	12	15	18	21	39	42	60
% n C <sub>12</sub> sortant	0	3,5	7,5	10,8	11,5	12,5	12,7	13,2	14,7	15,5	16,0

Tableau 57 : Adsorption du n.dodécane sur tamis 5A à  
 T = 20°c dg ≥ 250 μm : % n C<sub>12</sub> = f (t):  
 A t = 120 mn, nous récupérons la solution mère.

La désorption est effectuée à l'éther de pétrole.  
 Elle est arrêtée quand de l'éther de pétrole lui-même sort au bas de la colonne.

Volume récupéré (cm <sup>3</sup> )	0,2	3	5	8	9	20	22
$\rho_{20}^{20}$	1,4815	1,4815	1,4518	1,3728	1,3692	1,3688	1,3685

Essai 5 :

T = 20°c

D = 0,58 cm<sup>3</sup>/mn

hauteur de remplissage = 250 mm.

solution à 20% en dodécane.

Les 2cm<sup>3</sup> récupérés au départ correspondent à du méta-xylène puis nous avons l'évolution suivante :

Volume récupéré (cm <sup>3</sup> )	3	6	9	20	40	80	90
$\rho_{20}^{20}$	1,4922	1,4862	1,4830	1,4820	1,4817	1,4814	1,4812

L'augmentation de la hauteur du lit a permis une meilleure adsorption du dodécane bien que le débit soit légèrement plus grand.

T = 35°c

masse de tamis m = 30,4087 g

solution à 20% en dodécane

hauteur de remplissage = 365 mm

D = 0,75 cm<sup>3</sup>/mm

Pendant l'adsorption, l'indice de réfraction varie de la façon suivante.

Volume récupéré (cm <sup>3</sup> )	3	6	10	20	40	60	80
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4852	1,4858	1,4849	1,4832	1,4822	1,4819	1,4812

On analyse par chromatographie la solution initiale et le mélange recueilli après adsorption.

Chromatogramme de la figure (43) montre une diminution du pic correspondant au dodécane.

La désorption a lieu à l'aide du n.héxane. Le produit recueilli après désorption et distillation est analysé par chromatographie (figure 43): nous obtenons un pic correspondant au dodécane.

Si nous comparons cet essai au précédent nous constatons qu'avec l'augmentation de température l'adsorption est plus difficile.

- Adsorption de la fraction pétrolière.

Les conditions dans lesquelles s'est déroulé l'essai sont :

T = 20°c

m = 22,4974 g. dg ≥ 250 μm.

hauteur d'adsorbant = 260 mm.

n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4478

Volume récupéré (cm <sup>3</sup> )	2	4	10	13	16	21	33
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4484	1,4495	1,4489	1,4485	1,4484	1,4480	1,4478

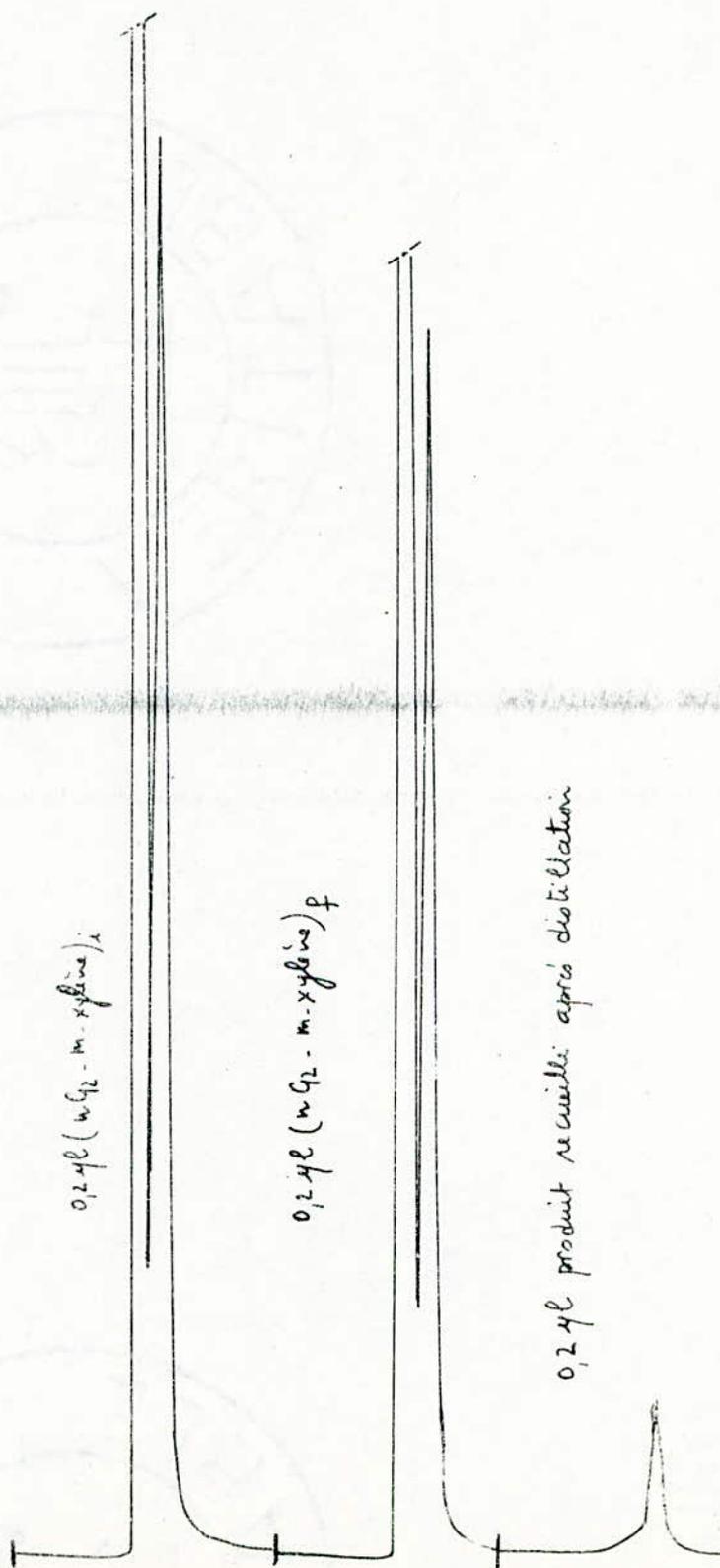


Figure 43 : Chromatogrammes obtenus avant et après adsorption du n-dodécane sur colonne de tamis 5A.

L'indice de réfraction a augmenté, il y a donc eu adsorption.

Nous avons ensuite réalisé un autre essai à la même température, avec une hauteur de lit de 365mm.

L'analyse chromatographique montre une diminution des pics correspondants aux normales paraffines et plus particulièrement au dodécane, tridécane et tétradécane.

Afin d'estimer la variation de la composition de la fraction après adsorption, nous avons mesuré la densité, l'indice de réfraction et le point d'aniline du mélange recueilli et avons calculé sa composition moyenne par la méthode d'PA

$n = 1,4483$                        $d = 0,8017$                        $PA = 61^{\circ}c$   
d'où  $\% C_A = 14,73$                $\% C_N = 28,25$                        $\% C_P = 57,02$

-Pour toutes les expériences précédentes nous avons utilisé des tamis moléculaires commercialisés par 'Prolabo'.

N'ayant plus de tamis de cette provenance nous allons maintenant employer des tamis 'Merk'.

Nous reprendrons des essais à la température de  $20^{\circ}c$  et une solution contenant 20% de dodécane.

Pour une hauteur de lit de 200mm, nous n'observons aucune variation de l'indice de réfraction quelque soit la granulométrie du tamis.

Nous avons alors augmenté la hauteur à 300mm, puis à 500mm, mais l'indice de réfraction demeure toujours invariant. Bien que l'augmentation de température soit défavorable nous avons porté la colonne à  $40^{\circ}c$  puis à  $60^{\circ}c$  en l'entourant d'un ruban chauffant. Comme précédemment aucune variation de l'indice de réfraction n'est obtenue.

Après cette série d'essais négatifs, nous avons changé de colonne. La nouvelle colonne possède un diamètre de 30mm et est formée de trois parties séparées par du verre fritté et s'emboitent les unes dans les autres. (Voir figure 44)

Des essais réalisés à  $20^{\circ}c$  avec le tamis en billes et en utilisant une hauteur de lit de 20,30 puis 40 cm ne permettent pas d'observer une variation quelconque de l'indice de réfraction, même après plusieurs recyclages de la solution. Des résultats analogues sont observés avec le tamis brayé.

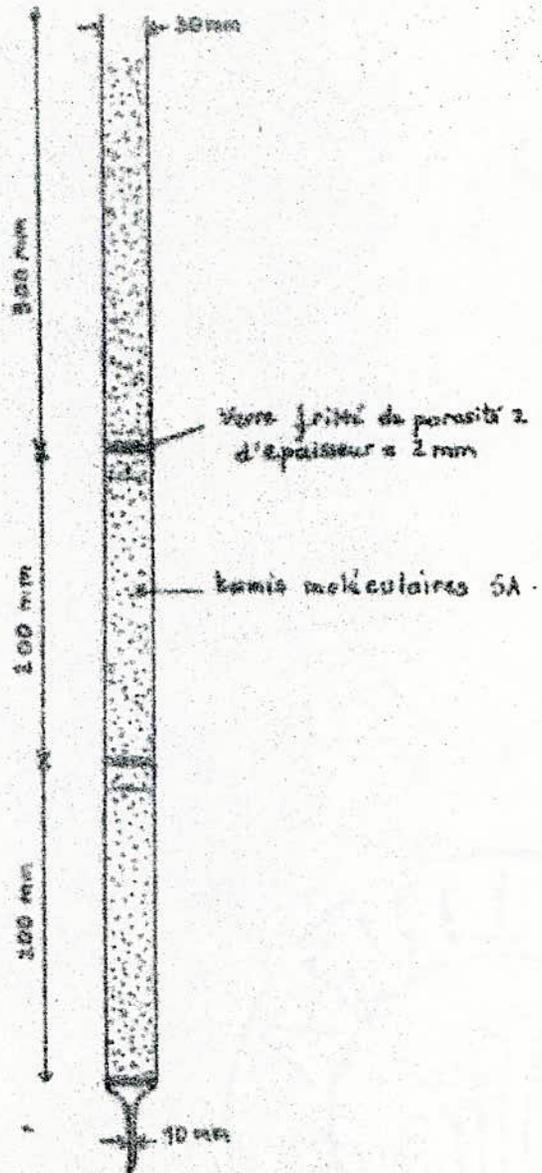


Figure 44 : Colonne d'adsorption n° 1.

Nous avons encore augmenté la hauteur d'adsorbant de 500mm. Avec le tamis en billes, l'indice de refraction demeure constant.

Avec du tamis broyé utilisé dans les conditions suivantes :

longueur de remplissage = 500mm

m = 41,655 g

dg = 250  $\mu$ m.

concentration initiale en dodécane = 10% volumique

D = 0,33  $\text{cm}^3/\text{mn}$

T = 21°c

Nous obtenons :

t(mn)	0	60	70	100	190	230	290	340
$n_d^{20}$	1,4947	1,4940	1,4930	1,4911	1,4892	1,4890	1,4879	1,4879
%n C <sub>12</sub>	0	1,5	3,0	4,6	8,25	8,5	10	10

Tableau 58 : Variation de la concentration en dodécane en fonction du temps lors de l'adsorption sur colonne de tamis 5A.

Nous pouvons calculer la vitesse superficielle de percolation

$$U = \frac{D}{A}$$

$$U = 7,85 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$$

Après adsorption le dodécane est récupéré par désorption à l'aide du n.pentane, puis distillation.

La quantité de dodécane recueillie est de 4,862g soit 0,116g/g.

La figure 45 montre les variations de la concentration à la sortie de la colonne.

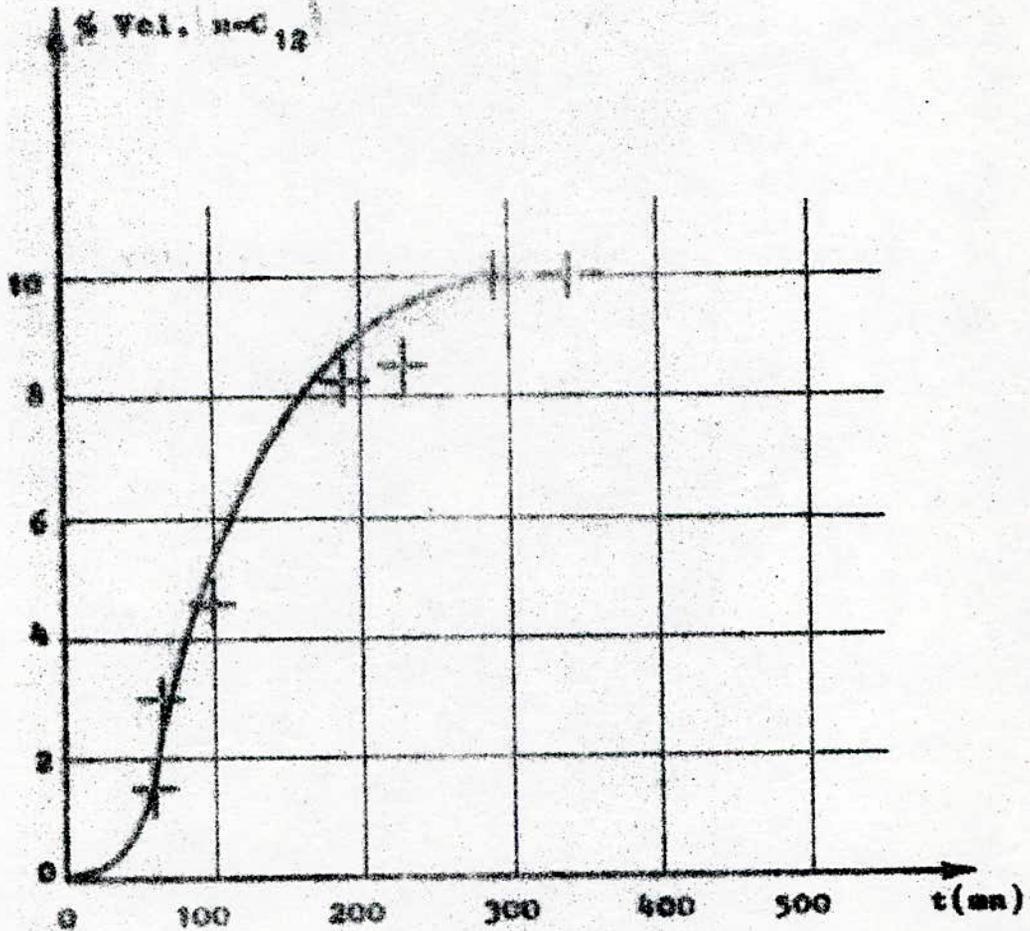


Figure 5 Courbe expérimentale de rupture pour l'adsorption du n-dodécane sur tamis moléculaires de type 5A.

Dans les mêmes conditions, nous avons réalisé une autre expérience avec une solution contenant 5% de dodécane.

t(mn)	0	10	100	120	130	160	180
	1,4947	1,4947	1,4947	1,4944	1,4938	1,4929	1,4925
%n C <sub>12</sub>	0	0	0	0,8	1,8	3	3,5
t(mn)	190	200	240	260	280	300	320
d <sup>20</sup>	1,4922	1,4922	1,4919	1,4917	1,4915	1,4915	1,4915
%n C <sub>12</sub>	4	4	4,5	4,8	5	5	5

Tableau 59 :Variation de la concentration en dodécane en fonction du temps lors de l'adsorption sur colonne de tamis 5A.

Nous constatons qu'avec la diminution de concentration la normale paraffine est mieux retenue par le tamis.

La figure 46 reprend les résultats obtenus avec cette concentration.

-Afin d'éviter le broyage du tamis et de diminuer le temps d'adsorption, nous avons adopté le schéma de la figure 46.

Le tamis est activé dans la colonne elle même, sous vide, jusqu'à disparition totale des gouttelettes d'eau sur les parois de la colonne, puis refroidi jusqu'à température ambiante.

Une fois que le tamis est activé et refroidi, le conduit A est relié à l'éprouvette de récupération. Nous ouvrons alors le robinet 1 et réglons l'ouverture des robinets 2 et 3 de telle sorte à obtenir le débit désiré. Nous avons procédé à une série d'expériences.

Expérience 1 : Nous utilisons du tamis en billes et un débit de 6 cm/mn. L'indice de réfraction décroît de 1,4921 correspondant à la solution initiale à 1,4912 et se stabilise.

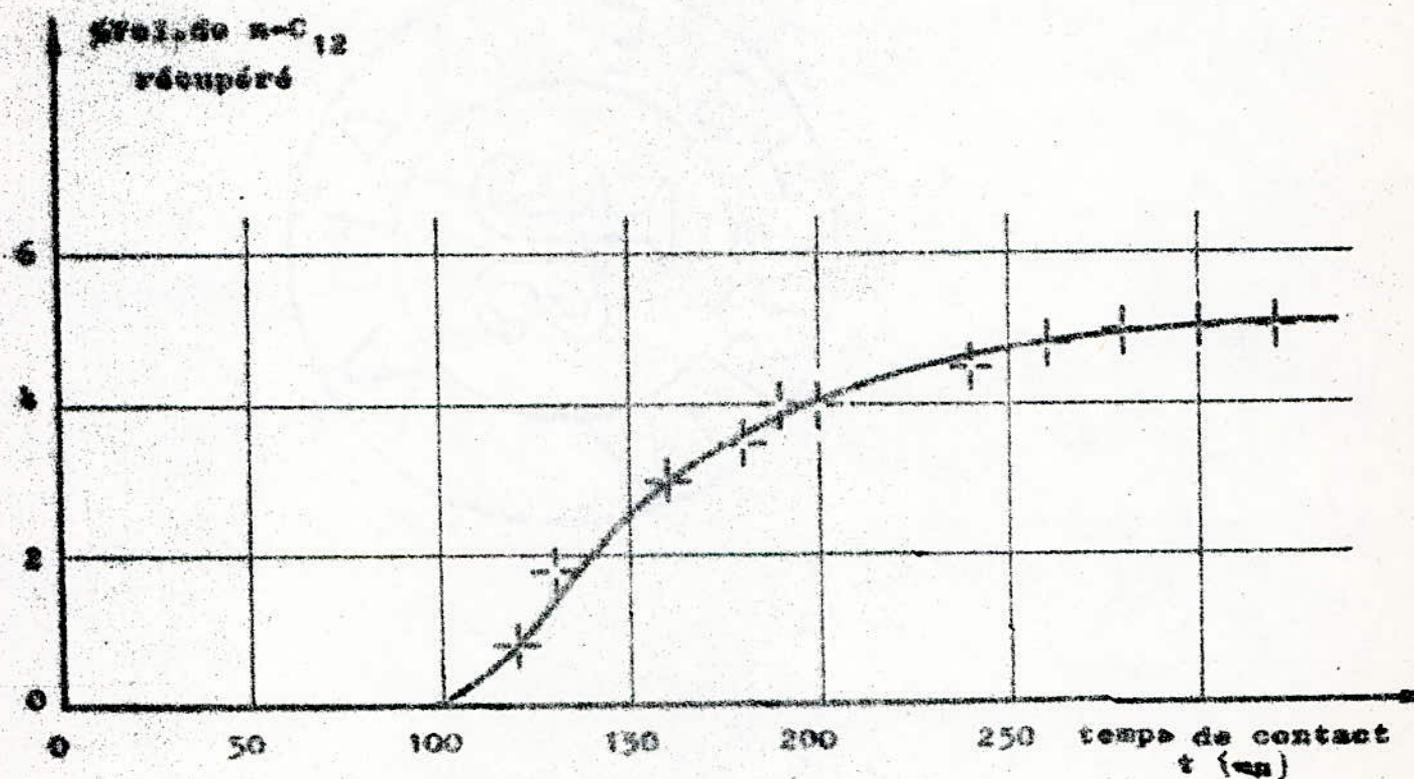


Figure: 56 Courbe expérimentale de rupture pour l'adsorption du n-hexane sur tamis moléculaires de type 5A. % Vol. de n-C<sub>12</sub> récupéré = f(t)

Mélange à 5% volume de n-C<sub>12</sub> dans le méta-xylène.

Expérience 2 : Nous augmentons la concentration en dodécane à 30% et diminuons le débit à 0,45 cm/mn.

Nous observons le même phénomène que précédemment.

Expérience 3 : Nous utilisons du tamis broyé 100  $\mu$ g (250  $\mu$ m)

Nous ne recueillons pas de produit même après 48h.

Expérience 4 : Le tamis est broyé et nous récupérons la fraction telle que 250  $\mu$ g (280  $\mu$ m).

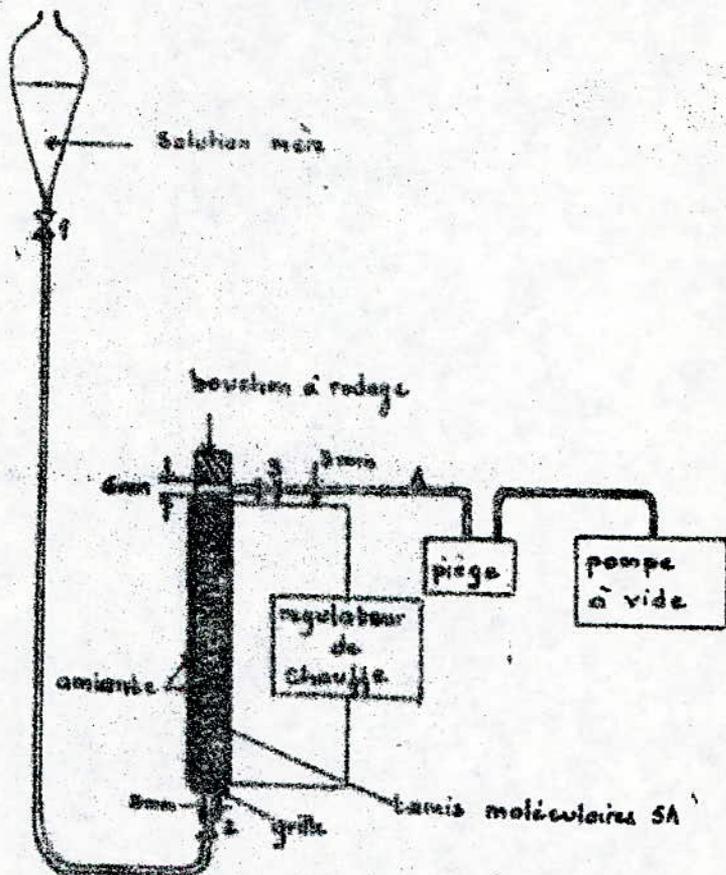
L'indice de réfraction diminue toujours et se stabilise à  $n < 1,4$  même après 24h.

Expérience 5 : Le tamis est broyé et le débit diminué jusqu'à 0,1 cm/mn.

Le diamètre de grain est : dg  $\approx$  300  $\mu$ m.

ce qui laisse supposer que la quantité de paraffine augmente avec le temps.

L'analyse par chromatographie a confirmé, les résultats obtenus par la mesure de l'indice de réfraction.



no : L = 260 mm  
φ = 20 mm

1, 2, 3 : robinets

ure 4B: Colonne d'adsorption n° 2

- C O N C L U S I O N - G E N E R A L E -

Le but de ce travail est une tentative de récupération de normales paraffines par la voie des tamis moléculaires de type 5A.

Nous avons tout d'abord procédé à la détermination des isothermes d'adsorption de quelques normales paraffines par la chromatographie en phase gazeuse, à diverses températures.

D'une manière générale les isothermes obtenus semblent être de type I et la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de température. Les modèles théoriques correspondants à nos isothermes sont ceux de Freundlich ou de Langmuir.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la phase liquide L'adsorption par contact a permis de déterminer les conditions les plus adéquates (température et vitesse d'agitation) et a permis le tracé des isothermes d'adsorption en phase liquide du dodécane et du tétradécane, constituants principaux du kérosène.

Les isothermes obtenus présentent également l'allure de type I

Dans le cas du n.dodécane nous constatons une augmentation de la quantité adsorbée avec la température : résultat imprévisible et contraire à la théorie. Cette augmentation de la quantité adsorbée pourrait être due à une diminution de la viscosité mais dans ce cas le même phénomène aurait dû se produire avec le n.tétradécane.

L'adsorption par percolation a été plus difficile à établir vu que pour la plupart des expériences la solution mère se retrouvait telle quelle à la sortie de la colonne.

L'utilisation de tamis broyé nous a tout de même permis de réaliser des cycles d'adsorption désorption du n.dodécane en mélange avec le méta-xylène.

.../....

Nous avons pensé pouvoir améliorer l'adsorption, en activant le tamis in-situ et sous vide et en faisant entrer la solution mère par le bas de la colonne. Dans ces conditions, quelque soit la granulométrie et le débit utilisés nous constatons une diminution de l'indice de réfraction ce qui suggérerait une "adsorption" de l'aromatique.

L'aromatique utilisé a dans ces conditions joué le rôle d'inhibiteur comme prévu par certains auteurs.

Le tamis utilisé pour nos essais se présente sous forme de billes contenant 20 à 30% de liant inerte. Afin d'augmenter la quantité adsorbée, nous avons procédé à un broyage et tamisage de l'adsorbant.

Le problème d'homogénéisation de l'échantillon se pose alors.

Pour éviter ce problème et augmenter la quantité adsorbée il aurait été souhaitable de travailler directement avec du tamis sans liant.

Dans le même but une série de colonnes de dimensions plus importantes et travaillant alternativement en adsorption désorption et régénération permettrait une séparation plus efficace des n.paraïfines.

- REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES -

---

- [1] : R.PAPIN  
Techniques de l'ingénieur Génie-Chimique J2734-1
- [2] : D.W.BRECK  
'Advances in adsorption'  
Adsorption Ion Exchange p.44-48 Octobre (1977)
- [3] : R.M. BARBER  
'Zéolithe Moléculair Sieves'  
Soc.Chem. Ind. London p.199 (1968)
- [4] : R.PETIT R.PALLAUD  
'Les tamis moléculaires. Application à la séparation des hydrocarbures'  
Chimie Analytique VOL (46) N°9 p.433 - 435 Septembre (1964).
- [5] : R.M. BARBER , D.A IBBITSON  
'Occlusion of hydrocarbons by chabazite and analcité  
p.195 - 196 Décembre (1943).
- [6] : N.DUPONT - PAVLOVSKY , J.BASTICK  
'Adsorption d'azote, d'oxygène et d'argon sur les tamis moléculaires synthétiques'  
Bulletin Soc. Chim. France N°1 p.24 - 29 (1970)
- [7] : R.BELABBES , J.M. VERGNAUD  
'Tamis moléculaires : préparation et propriétés'  
Chim. Ind. G.C VOL (104) N° 11 Juin (1971)
- [8] : P.MOLLARD  
'Zéolithe A'  
Techniques de l'ingénieur Génie-Chimique J.6020  
p.2493 - 2494 (1981).
- [9] : R.BLIN, G.POULENC, G.PALLIER  
'L'adsorption au service du Génie-Chimique'  
Inf. Chim N° 135 Août - Septembre (1974).
- [10] : D.W. BRECK  
'Zéolithe Moléculair Sieves '  
Ed.John Wiley and Sons - New-York (1974)
- [11] : M.ANDRE , B.CHESNOY  
'Applications industrielles des tamis moléculaires comme adsorbants'  
Filtration p.12 - 19 Juin (1976)
- [12] : R.A. ANDERSON , J.O SHERMAN  
'Moléculair Sieve, Adsorbants and Ion exchangers historical review, récent progress and future directions '  
Aiche Symposium Series VOL (80) N°233 p.118 - 124 (1984).

- [13] : R.T CASSIDY , E.S HOLMES  
'Twenty - five years of progress in "adiabatic" adsorption processes'  
Aiche Symp. Ser. VOL (80) N°233 P.68 - 75 (1984)
- [14] : D.B BROUGHTON , S.A GEMBICKI  
'Production - scale adsorptive séparations of liquid mixtures'  
Aiche Symp. Ser VOL (80) N°233 P.62 - 67 (1984)
- [15] : JD SHERMAN  
'Adsorption and Ion exchange, Separations'  
Aiche Symp; Series VOL (74) N° 179 (1978)
- [16] : J.V BRUNNOCK  
'Séparation and distribution of n.paraffins from pétroleum heavy distillates by molécular sieve adsorption and gas chromatography'  
Anal Chem. VOL (38) N°12 P.1648 - 1652 Novembre (1966).
- [17] : F.C TRUSSELL  
'Gas chromatography of middle and heavy distillates'  
Chapitre 5 P.91 - 97.
- [18] : M.K BOUAMOUD  
'Contribution à la récupération des n.paraffines par la méthode de l'urée'  
Thèse de magister Mai (1986).
- [19] : J.JANAK, M.KREJCI, E.E DUBSKY  
'Properties of the calcium zéolite as adsorbent for gas chromatography'  
Annals New-York Acad.Sciences P.731 - 734.
- [20] : V.R SISTA , G.C SRISTAVA  
'Molécular Sieve Adsorption Method for determination of n.paraffins; in C<sub>12</sub> - C<sub>32</sub> pétroleum distillates'  
Anal Chem. VOL (48) N° 11 P.1582 - 1584 Septembre (1976).
- [21] : J.G O'CONNOR, F.BUROW, M.S NORRIS  
'Determination of n.parafins in C<sub>20</sub> to C<sub>32</sub> paraffin-waxes by molecular sieve adsorption'  
Anal. Chem. VOL (34) N° 1 P.82 - 85 Janvier (1962).
- [22] : NY CHEN SJ LUCKI  
'Determination of n.paraffins in gas-oils by molecular sieve adsorption'  
Anal Chem. VOL (42) N° 4 P.508 - 510 Avril (1970).
- [23] : J.G O'CONNOR , MS NORRIS  
'Molecular sieve adsorption'  
Anal Chem. VOL (32) N° 6 ( 1960).

- [24] : N. BRENNER , V.J COATES  
'Molecular sieves as substractors in gas chromatography analysis'  
Nature VOL (181) N° 4620 P.1401 - 1402 Mai (1958).
- [25] : B.T WHITHAM  
'USE of molecular sieves in gas chromatography for the détermination of the normal paraffins in pétroleum fractions  
Nature VOL (182) N° 4632 P.391 - 392 Août (1958).
- [26] : E.M BARRALL, F.BAUMANN  
'Gas chromatographic analysis of normal and branched chain hydrocarbons in the range C<sub>7</sub> to C<sub>20</sub> using molecular sieve'  
J. of. Gas chromatography P.256 - 260 Août (1964).
- [27] : JV. MORTIMER L.A LUKE  
'The determination of n.paraffins in pétroleum products'  
Anal Chim. Acta VOL (38) P.119 - 126 (1967).
- [28] : A.KARIMOVA, HH KHACHIMOV, M.M NARCHOVADOVA  
'Désorption des paraffines à haut point d'ébullition des zéolithes type Ca A à l'aide de l'alcool et hylique'  
Azerbaïdjan Neft Teserefats.
- [29] : G.GACHOUMOV, LP KRILOV  
'Applications de la désorption pour l'extraction des n.paraffines de la fraction C<sub>9</sub> - C<sub>17</sub> d'un pétrole brut à l'aide de zéolithes synthétiques'  
P. 87 - 91 (1970).
- [30] : A.ROJEY  
'Procédé de séparation d'hydrocarbures normaux par adsorption sur tamis moléculaires'  
Brevet 2.184.461 (1972).
- [31] : W.R EPPERLY W.J ASHER  
'Molecular sieve separation process'  
Brevet 3.309.311 Mars (1967).
- [32] : Brevet 2.141.338 présenté par Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt Août (1971).
- [33] : M.KERBOUB , M.DIBOUN  
'Insertion et récupération des n.paraffines sur tamis 5A'  
CESR Raffinage et pétrochimie I.A.P projet 3R3  
Novembre (1968).
- [34] : A.H. HANNA, B.H MAHMOUD  
'Distribution of n.paraffins in Marine belayim wax distillate'  
Journal of prakt. Chemie VOL (317) N° 4 P.533-539 (1975).

- [35] : J.GREBBELL  
'Process lowers, Cost of n.paraffins'  
The oil and gas journal N°14 P.85-92 Avril (1975)
- [36] : TC PONDER  
'Compare alkane recovery processes'  
hydrocarbon processing P.141 - 144 Octobre (1969).
- [37] : P.LEPRINCE, A CHAUVEL, JP CASTRY, L CASTEX  
'Procédés de pétrochimie'  
Ed. Technip (1971).
- [38] : LJ LAPLANTE MF SYMONIAK  
'Here's one way of economically producing  
long - chain paraffins'  
oil and gas international VOL (10) N° 8 P.99 - 104  
Août (1970).
- [39] : J.GREBBELL  
'n.paraffins extraction'  
Chem. Eng. N° 14 P.52 - 53 Avril (1975).
- [40] : W.J ASHER, ML CAMPBELL, WR EPPERLY, JL ROBERTSON  
'Desorb n.paraffins with ammonia'  
Hydrocarbon processing VOL (48) N°1 P.134 - 138  
Janvier (1969).
- [41] : L.J LAPLANTE  
'Sifting the straight chains from heavier distillates'  
The oil and gas journal N° 9 P.55 - 57 Février (1970).
- [42] : ISO-SIV Process - Kerosine/gas-oil range  
Engineering Products and Processes Union Carbide.Corp.  
Hydrocarbon processing (1977).
- [43] : D.E COOPER, H.E GRISWOLD, RM LEWIS , R.W STOKELD  
'Improved Desorption route to normal - paraffins'  
Chem. Eng. Prog. VOL(62) N° 4 P.69 - 73 Avril (1966).
- [44] : A.A YEO, M.BAKER, J.MATHER, R.J.H GILBERT  
'EP Moléculaire sieve process'  
Section IV Great Britain.
- [45] : P.WUITHIER  
'Le pétrole raffinage et Genie Chimique'  
(1972).
- [46] : P. OZIL  
'Transferts de matière et de chaleur dans un lit fixe  
adsorbant'  
Thèse Janvier (1981).
- [47] : R.BECILA  
'Variation des propriétés sorptives de tamis moléculaires  
4A avec le % de K échangé vis à vis d'alcools en phase  
gazeuse et liquide (méthanol - éthanol)  
Thèse Mars (1982).

- [48] : A.P WAVLITIS, DM RUTHVEN, KF LOUGHLIN  
 'Sorption of n.pentane, n.octane and n.décane in 5A  
 zéolite crystals'  
 J.of colloid and interface science VOL (84) N°2  
 P.526 - 528 Décembre (1981).
- [49] : DM RUTHVEN, RI DERRAH, KF LOUGHLIN  
 'Diffusion of light hydrocarbons in 5A zéolite'  
 Can. J. Chem. VOL (51) P.3514 - 3519 (1973).
- [50] : CRANK  
 'The mathematics of diffusion'  
 Oxford University Press (1956)
- [51] : Y.ADDA, PEILIEBERT  
 'La diffusion dans les solides'  
 P.U.F (1966).
- [52] : DM RUTHVEN  
 'Sorption and diffusion in molecular sieve zéolites'  
 Séparation and purification methods VOL (5)  
 N°2 P.189 - 246 (1976).
- [53] : E.KOSSACZKY, D.BOBOK  
 'Diffusion of n.pentane vapour in a crystal of  
 molecular sieve 5A'  
 Chem. Zvesti VOL (28) N°2 P.166 - 172 (1974).
- [54] : DP.TIMOFEEV  
 'Kinetika Adsorpcij'  
 I.Z.D Akad. Nauk. S.S.R (1962).
- [55] : A.KORTA  
 Chimia stosovana VOL (5) 445 (1968).
- [56] : LKP.HSU, HW HAYNES.JR  
 'Effective Diffusivity by the gas chromatography  
 technique : Analysis and application to measurements  
 of diffusion of various hydrocarbons in zéolite NAY'  
 Aiche journal VOL (27) N°1 P.81-90 Janvier (1981).
- [57] : R.KUMAR, RC DUNCAN, DM RUTHVEN  
 'A chromatographic study of diffusion of single  
 components and binary mixtures of gases in 4A and  
 5A zéolites'  
 Can. J. Chem. Eng. VOL (60) P.493 - 499 (1982).
- [58] : A CHIANESE, L.FORTINA, M MASSI MAURI, P.REBORA  
 'Determination of effective diffusion coefficients by  
 measurement of thermal gradients in catalytic pellets'  
 Ing. Chim. Ital. VOL (9) N° 10 P.131 - 135 (1973).
- [59] : DM RUTHVEN  
 'Intracrystalline Diffusion in zéolites and carbon  
 molecular sieve'  
 Aiche Symp. Ser. VOL (80) N°233 P.21 - 31 (1984).

- [60] : E. GLUECKAUF  
'Theory of Chromatography'  
J. Chem. Soc P.1308 - 1314 (1947).
- [61] : D.H JAMES, C.S.G PHILLIPS  
'Gases and Vapours'  
P. 1066 - 1070 (1954).
- [62] : S.GREGG, R.STOCK  
'Chromatography' Ed. Desty (1958).
- [63] : E.CREMER, F.PRIOR  
Z.Electrochem. VOL (55) P.66 - 70 (1951).
- [64] : E.WICKE  
P.15 - 21 ( 1947 ).
- [65] : G.SCHAY, G.Y.SZEKELY  
'Gas adsorption measurements in flow systems'  
Acta. Chim. Hung VOL (5) P.167 - 182 (1954).
- [66] : DR OWENS, AG HAMLIN, TR PHILLIPS  
'Measurement of adsorption isotherms of reactive  
gases by a gas chromatographic technique'  
Nature VOL (201) N°4922 P.901 - 902 Février (1964).
- [67] : A SAINT YRIEIX, R SIBUT - PIKOTE  
'Determination des isothermes d'adsorption par les  
techniques chromatographiques'  
Bull. Soc. Chim. de France VOL (10) N°582 P.3433 -  
3440 (1971).
- [68] : BURGESS et Co  
'Sorption of paraffins'  
J. Appl. Chem, VOL(14) P.350-360 Août (1964)
- [69] : YV. A.ELTEKOV, V.KISELEV  
'Adsorption by zeolites from liquid solutions'  
Institute of physical Chemistry, USSR Academy of  
sciences Moscow.
- [70] : R.DE SANTIS, G.TOLA  
'Equilibri di adsorbimenti in fase liquida di n-paraffine  
sur setacci molecolari'  
Annali di Chimica, VOL (62) P.267-275 (1972).

-- ANNEXE --

---

- Diffusion dans une sphère -

Pour un coefficient D constant, la diffusion radiale est décrite par la deuxième loi de Fick.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right]$$

considérons la variable  $U = rC$

Nous aurons  $r = 0 \quad U = 0$

$r = a \quad U = 0$  a étant le rayon de la sphère

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial r^2}$$

Cette équation peut se résoudre par la méthode de séparation des variables. La solution est de la forme :

$$U(r,t) = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n \sin \lambda_n r + B_n \cos \lambda_n r) \exp(-\lambda_n^2 D t)$$

1)  $r = 0 \quad U = 0 \quad B = 0$

2)  $r = a \quad U = 0 \quad 0 = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \sin \lambda_n a \exp(-\lambda_n^2 D t)$

d'où  $n = \frac{\lambda_n a}{a} \quad n=0$

La solution générale devient :

$$U(r,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin \left( \frac{n\pi r}{a} \right) \exp \left( - \frac{n^2 \pi^2 D}{a^2} t \right)$$

Exprimons les conditions initiales :

$t = 0 \quad C = C_0 \quad U = r C_0$

$r C_0 = A_1 \sin \left( \frac{\pi r}{a} \right) + A_2 \sin \left( \frac{2\pi r}{a} \right) + \dots + A_n \sin \left( \frac{n\pi r}{a} \right)$

Multiplications les deux membres par  $\sin \left( \frac{n\pi r}{a} \right)$  et intégrons

de 0 à a

$$\int_0^a r C_0 \sin \left( \frac{n\pi r}{a} \right) dr = A_n \int_0^a \sin^2 \left( \frac{n\pi r}{a} \right) dr$$

$$Co \int_0^a r \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) dr = \frac{a}{2} A_n$$

$$\Rightarrow Co \left[ -\frac{ar}{n\pi} \cos\left(\frac{n\pi r}{a}\right) + \frac{a^2}{n^2\pi^2} \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \right] = \frac{a}{2} A_n$$

$$Co \left[ -\frac{a^2}{n\pi} \cos n\pi \right] = \frac{a}{2} A_n$$

$$\text{d'où } A_n = -\frac{2a}{\pi} Co \frac{(-1)^n}{n}$$

$$U(r,t) = -\frac{2a}{\pi} Co \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{a^2}\right)$$

La quantité de gaz qui s'est échappée de la sphère au temps  $t$  par unité de surface est égale à :

$$qt = \int_0^t -D \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=a} dt$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{2a Co}{\pi r^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{a^2}\right)$$

$$- \frac{2a Co}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \frac{n\pi}{a} \cos\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{a^2}\right)$$

$$r = a, \frac{\partial c}{\partial r} = -\frac{2Co}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{a^2}\right)$$

ce qui conduit à :

$$q_t = \frac{2 Co a}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{a^2}\right)$$

$$\text{or } \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}$$

$$\Rightarrow q_t = \frac{Co a}{3} \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{a^2}\right) \right]$$

$q(t)$ : quantité de gaz qui s'échappe par unité de surface pour la surface de la sphère, elle doit être multipliée par  $4\pi a^2$

$$Q(t) = 4\pi a^2 q(t)$$

Au bout d'un temps infiniment long nous aurons

$$Q_{\infty} = \frac{4}{3} \pi a^3 C_0$$

ce qui donne :

$$\frac{Q(t)}{Q_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{a^2}\right)$$

Cette série converge assez rapidement pour des valeurs assez importantes du temps, elle se réduit alors à :

$$\frac{Q(t)}{Q_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{a^2}\right)$$

La variation de  $\log \frac{Q_{\infty} - Q(t)}{Q_{\infty}}$  = f(t) est linéaire, la pente de cette droite est égale à  $\frac{\pi^2 D}{a^2}$  ce qui permet de calculer aisément le coefficient de diffusion D.

Comme l'adsorption en phase gazeuse, l'adsorption par les tamis moléculaires en phase liquide est régie par la diffusion transitoire. Les quantités adsorbées par les tamis moléculaires au temps t et à l'équilibre sont reliées au coefficient de diffusion par la relation suivante :

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 \alpha (\alpha + 1)}{9 - 9\alpha + q^2 n^2 \alpha n^2} \exp\left[-\frac{D q^2 t}{\alpha n^2}\right]$$

qn représente les racines de l'équation  $\operatorname{tg} qn = \frac{3 \alpha n}{3 + \alpha q^2 n^2}$

$\alpha$  étant déterminé par  $1 + \alpha = \frac{M_{\text{totale}}}{M_{\infty}}$  où M totale

représentent la quantité d'adsorbat dans la solution.

Des abaques représentant  $M_t/M_{\infty}$  en fonction de  $\frac{D t}{a^2}$  pour diverses valeurs de  $1/\alpha$  permettent d'obtenir une valeur du coefficient de diffusion D

Dans le cas d'une coadsorption lorsque le tamis est placé dans un large excès de liquide par rapport à la quantité adsorbée nous aurons  $\alpha \gg 10$  et la relation précédente peut encore être utilisée.

Dans le cas contraire  $n < 10$  la relation

$$\frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \frac{\pi^2}{6} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D^2 \pi^2 n^2 t}{a^2}\right) \text{ est utilisée}$$

Cette équation peut se réduire à

$$\frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \log \frac{6}{\pi^2} - \frac{D^2 \pi^2 t}{a^2}$$

Pour de temps longs c'est à dire dans le cas où  $M_t > \frac{M_{\infty}}{2}$

Pour des temps courts  $M_t < \frac{M_{\infty}}{2}$  la relation devient :

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 6 \left( \frac{D}{a} \right)^2 \frac{1}{t}$$

MONOLAYER THICKN. [Å] 4.6  
 SATUR. PRESS. [TORR] 713.4  
 ADS. MOL. MASS [G/MOL] 28  
 ADS. LIQ. DENS. [G/CM<sup>3</sup>] .898  
 BUR. TEMPERATURE [C] -195.82

OPERAT. PRESS. [TORR] 800  
 TOTAL INTRODUCTION 59  
 RED. INTRODUCTION 40  
 REDUCTION FACTOR .25  
 BUR. CONST. [CM<sup>3</sup>/TORR] .112  
 SAMPLE MASS [G] 1.31  
 SAMP. DENS. [G/CM<sup>3</sup>] 2

ADSORPTION VALUES

P ADS [TORR] P/P0 ADS VI [CM<sup>3</sup>] V ADS [CM<sup>3</sup>/G] T [Å]

0.0000	0.0000	11.96	1.00	12.17
0.0000	0.0000	15.54	1.00	13.23
0.0000	0.0000	19.93	1.00	14.26
0.0000	0.0000	24.93	1.00	15.26
0.0000	0.0000	29.93	1.00	16.23
0.0000	0.0000	34.93	1.00	17.17
0.0000	0.0000	39.93	1.00	18.08
0.0000	0.0000	44.93	1.00	18.96
0.0000	0.0000	49.93	1.00	19.81
0.0000	0.0000	54.93	1.00	20.63
0.0000	0.0000	59.93	1.00	21.42
0.0000	0.0000	64.93	1.00	22.18
0.0000	0.0000	69.93	1.00	22.91
0.0000	0.0000	74.93	1.00	23.61
0.0000	0.0000	79.93	1.00	24.28
0.0000	0.0000	84.93	1.00	24.92
0.0000	0.0000	89.93	1.00	25.53
0.0000	0.0000	94.93	1.00	26.11
0.0000	0.0000	99.93	1.00	26.66
0.0000	0.0000	104.93	1.00	27.19
0.0000	0.0000	109.93	1.00	27.69
0.0000	0.0000	114.93	1.00	28.16
0.0000	0.0000	119.93	1.00	28.61
0.0000	0.0000	124.93	1.00	29.03
0.0000	0.0000	129.93	1.00	29.42
0.0000	0.0000	134.93	1.00	29.79
0.0000	0.0000	139.93	1.00	30.13
0.0000	0.0000	144.93	1.00	30.45
0.0000	0.0000	149.93	1.00	30.74
0.0000	0.0000	154.93	1.00	31.01
0.0000	0.0000	159.93	1.00	31.26
0.0000	0.0000	164.93	1.00	31.49
0.0000	0.0000	169.93	1.00	31.69
0.0000	0.0000	174.93	1.00	31.87
0.0000	0.0000	179.93	1.00	32.03
0.0000	0.0000	184.93	1.00	32.17
0.0000	0.0000	189.93	1.00	32.29
0.0000	0.0000	194.93	1.00	32.39
0.0000	0.0000	199.93	1.00	32.47
0.0000	0.0000	204.93	1.00	32.53
0.0000	0.0000	209.93	1.00	32.57
0.0000	0.0000	214.93	1.00	32.59
0.0000	0.0000	219.93	1.00	32.59
0.0000	0.0000	224.93	1.00	32.56
0.0000	0.0000	229.93	1.00	32.51
0.0000	0.0000	234.93	1.00	32.44
0.0000	0.0000	239.93	1.00	32.35
0.0000	0.0000	244.93	1.00	32.23
0.0000	0.0000	249.93	1.00	32.08
0.0000	0.0000	254.93	1.00	31.91
0.0000	0.0000	259.93	1.00	31.71
0.0000	0.0000	264.93	1.00	31.49
0.0000	0.0000	269.93	1.00	31.24
0.0000	0.0000	274.93	1.00	30.97
0.0000	0.0000	279.93	1.00	30.67
0.0000	0.0000	284.93	1.00	30.34
0.0000	0.0000	289.93	1.00	29.98
0.0000	0.0000	294.93	1.00	29.59
0.0000	0.0000	299.93	1.00	29.17
0.0000	0.0000	304.93	1.00	28.72
0.0000	0.0000	309.93	1.00	28.24
0.0000	0.0000	314.93	1.00	27.73
0.0000	0.0000	319.93	1.00	27.19
0.0000	0.0000	324.93	1.00	26.61
0.0000	0.0000	329.93	1.00	25.99
0.0000	0.0000	334.93	1.00	25.33
0.0000	0.0000	339.93	1.00	24.63
0.0000	0.0000	344.93	1.00	23.89
0.0000	0.0000	349.93	1.00	23.11
0.0000	0.0000	354.93	1.00	22.29
0.0000	0.0000	359.93	1.00	21.43
0.0000	0.0000	364.93	1.00	20.53
0.0000	0.0000	369.93	1.00	19.59
0.0000	0.0000	374.93	1.00	18.61
0.0000	0.0000	379.93	1.00	17.59
0.0000	0.0000	384.93	1.00	16.53
0.0000	0.0000	389.93	1.00	15.43
0.0000	0.0000	394.93	1.00	14.29
0.0000	0.0000	399.93	1.00	13.11
0.0000	0.0000	404.93	1.00	11.89
0.0000	0.0000	409.93	1.00	10.63
0.0000	0.0000	414.93	1.00	9.33
0.0000	0.0000	419.93	1.00	8.00
0.0000	0.0000	424.93	1.00	6.63
0.0000	0.0000	429.93	1.00	5.23
0.0000	0.0000	434.93	1.00	3.79
0.0000	0.0000	439.93	1.00	2.31
0.0000	0.0000	444.93	1.00	0.79
0.0000	0.0000	449.93	1.00	0.23
0.0000	0.0000	454.93	1.00	0.00

38.66	.471	238.57	147.00	115.90
39.69	.545	238.47	148.97	115.90
44.44	.623	238.47	150.90	115.90
50.11	.702	238.47	152.79	115.90
54.44	.777	238.47	154.63	115.90
58.00	.858	238.47	156.43	115.90
60.44	.917	238.47	158.19	115.90
62.66	.978	238.47	159.90	115.90
64.66	1.017	238.47	161.57	115.90
66.66		238.47	163.20	115.90
68.66		238.47	164.79	115.90
70.66		238.47	166.34	115.90
72.66		238.47	167.85	115.90
74.66		238.47	169.32	115.90
76.66		238.47	170.75	115.90
78.66		238.47	172.14	115.90
80.66		238.47	173.49	115.90
82.66		238.47	174.80	115.90
84.66		238.47	176.07	115.90
86.66		238.47	177.30	115.90
88.66		238.47	178.49	115.90
90.66		238.47	179.64	115.90
92.66		238.47	180.75	115.90
94.66		238.47	181.82	115.90
96.66		238.47	182.85	115.90
98.66		238.47	183.84	115.90
100.66		238.47	184.79	115.90

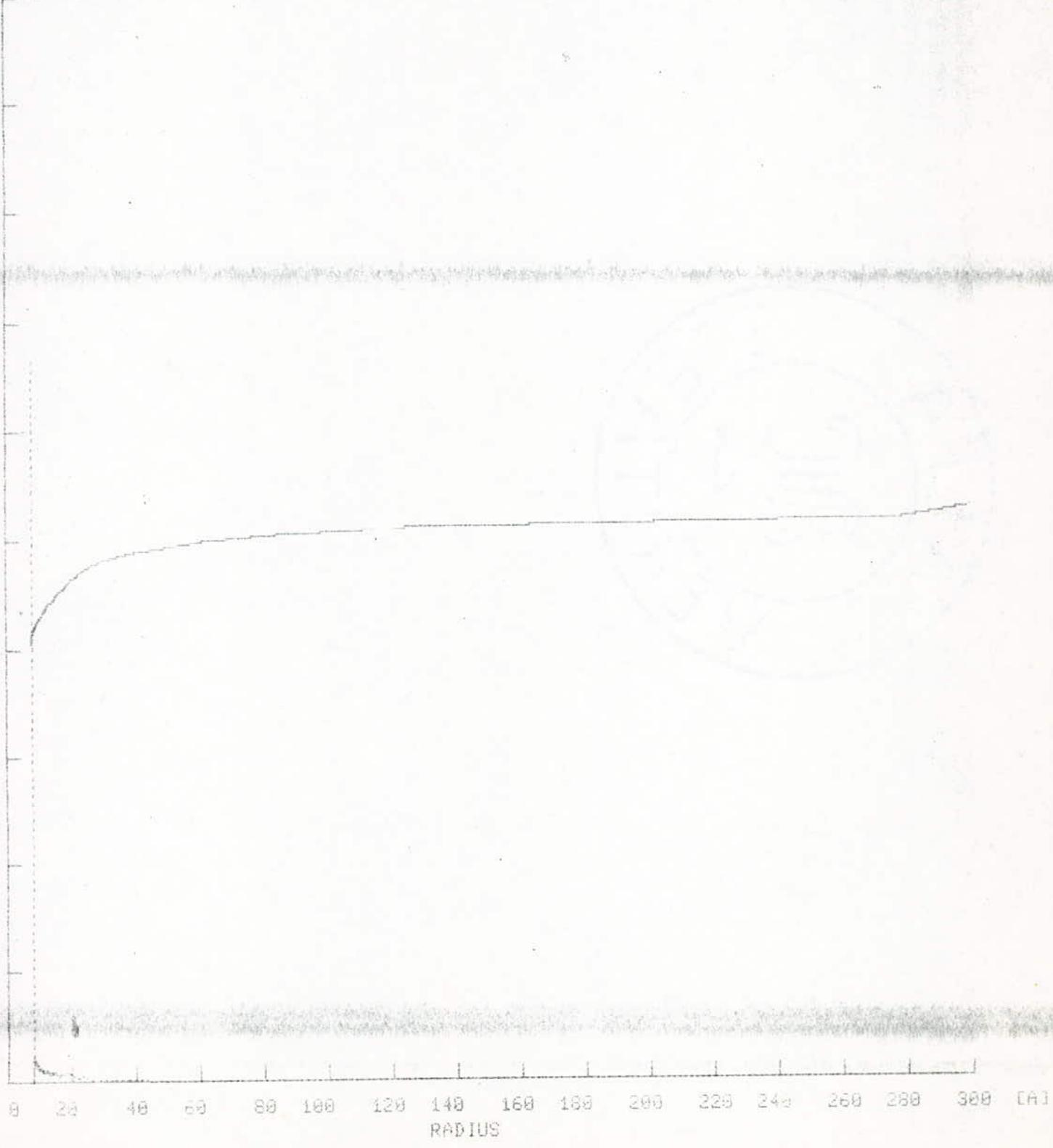
DESCRIPTION VALUES

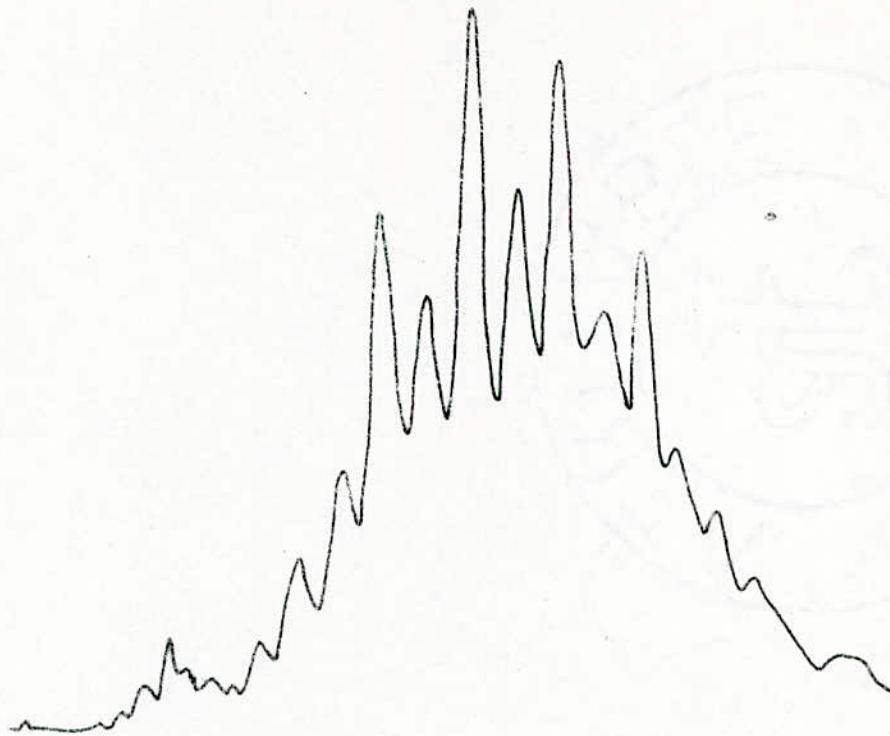
P DES (TORR)	P/P0 DES	V ADS (CM3/G)	V PORE (MM3/G)	T (A)	RADIUS (A)
687.40	.963	171.53	265.2	22.04	300.0
653.30	.915	163.74	260.0	16.53	278.7
623.30	.873	163.55	256.4	14.33	124.8
586.60	.822	163.84	253.0	12.67	84.9
554.90	.777	161.72	250.0	11.65	51.4
519.30	.727	159.22	247.7	10.77	49.5
488.30	.684	158.60	245.2	10.15	40.7
455.40	.638	157.44	243.4	9.60	35.2
425.70	.596	156.25	241.5	9.16	30.8
398.40	.558	155.11	239.9	8.80	27.6
377.00	.528	153.64	237.5	8.54	25.1
358.60	.495	152.55	235.0	8.27	23.4
335.80	.467	151.32	233.4	8.05	21.8
316.10	.440	150.07	232.0	7.87	20.6
299.70	.420	148.86	230.1	7.71	19.5
281.90	.395	147.91	229.6	7.53	18.6
265.00	.371	147.04	227.3	7.37	17.8
247.70	.347	146.95	226.2	7.21	17.0
233.20	.326	145.56	225.0	7.03	16.2
219.40	.307	144.82	223.9	6.95	15.6
205.60	.288	144.20	222.9	6.83	15.0
193.80	.271	143.51	221.8	6.73	14.4
181.60	.254	142.97	221.0	6.62	14.0
170.40	.238	142.44	220.2	6.52	13.6
160.50	.224	141.88	219.3	6.43	13.2
150.80	.211	141.33	218.6	6.34	12.8
141.50	.198	140.95	217.9	6.25	12.4
133.80	.186	140.51	217.2	6.18	12.1
125.10	.173	140.10	216.6	6.11	11.8
118.10	.165	139.66	215.9	6.04	11.5
110.90	.155	139.31	215.3	5.97	11.3
104.60	.146	138.93	214.5	5.91	11.0
98.70	.138	138.57	214.2	5.85	10.8
93.30	.130	138.22	213.7	5.78	10.6
88.20	.123	137.89	213.1	5.73	10.4
83.30	.116	137.58	212.7	5.69	10.3
78.90	.110	137.26	212.2	5.65	10.1
74.90	.104	136.95	211.7	5.60	9.9
71.10	.099	136.65	211.2	5.55	9.8
67.50	.094	136.37	210.8	5.52	9.6
64.10	.089	136.10	210.4	5.48	9.5
60.90	.085	135.84	210.0	5.44	9.4
58.00	.081	135.58	209.6	5.41	9.3
55.30	.077	135.33	209.2	5.37	9.2
52.90	.074	135.07	208.8	5.34	9.1
50.60	.070	134.83	208.4	5.31	9.0
48.30	.067	134.60	208.1	5.28	8.9
46.30	.064	134.37	207.7	5.25	8.8
44.30	.062	134.15	207.4	5.22	8.7
42.50	.059	133.93	207.0	5.20	8.6
42.80	.059	133.53	206.4	5.20	8.6
42.80	.059	133.16	205.8	5.20	8.6
43.00	.060	132.77	205.2	5.21	8.6
43.00	.060	132.39	204.6	5.21	8.6
43.10	.060	132.01	204.0	5.21	8.6
43.20	.060	131.52	203.5	5.21	8.6
43.10	.060	131.25	202.9	5.21	8.6

\* PORE SIZE DISTRIBUTION AND CUM. VOLUME

SAMPLE: TAMIS ALG.

500 (MM<sup>3</sup>/G)





$T_C: 100 \xrightarrow{10^\circ C/min} 250^\circ C$

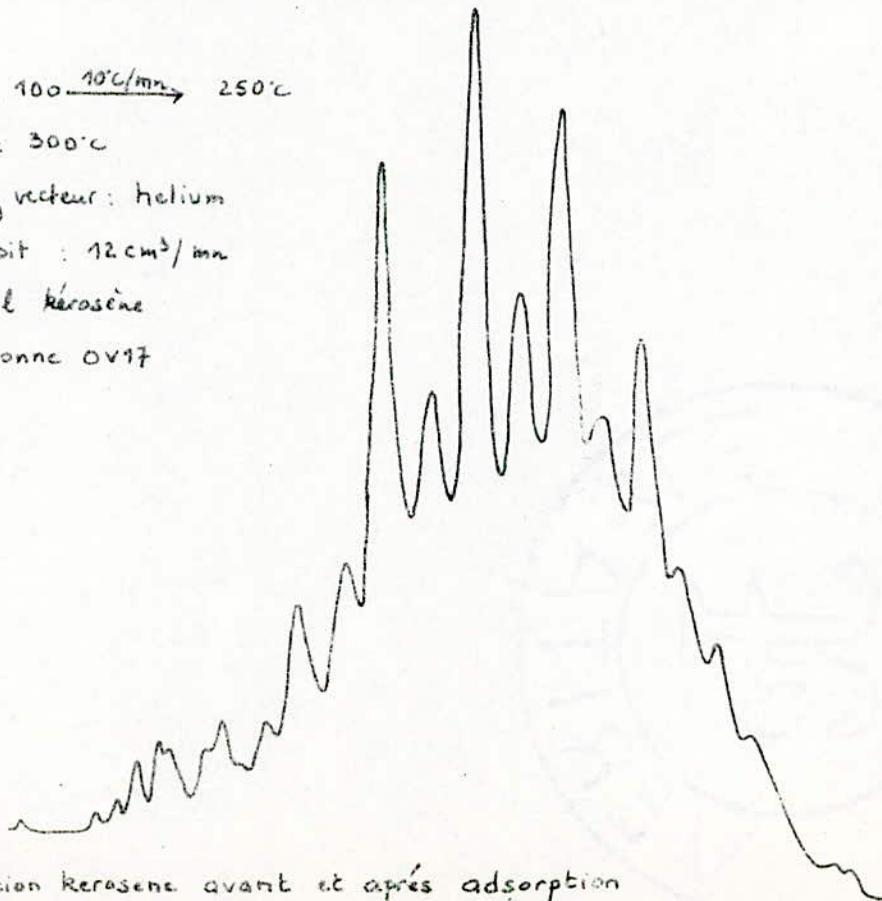
$T_D: 300^\circ C$

gaz vecteur: helium

Debit:  $12 \text{ cm}^3/\text{min}$

6yl kerosène

Colonne OV17



Fraction kerosene avant et après adsorption