

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université Saad DAHLEB, Blida

البليدة-جامعة سعد دحلب

Faculté des Sciences de L'ingénieur

كلية العلوم الهندسية

Département de Chimie Industrielle

دائرة الكيمياء الصناعية



THEME

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES
ADSORPTIVES DES BENTONITES PONTEES VIS A VIS
DES ISOMÈRES DU XYLÈNE**

Mémoire

Pour l'obtention du Diplôme de Magister
en Chimie Industrielle

Option : GENIE DES PROCÉDES

Présenté par
M^{elle} REZALA . HOURIA

Mai 2002

32-540-12-2

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université Saad DAHLEB, Blida

البلدية-جامعة سعد دحلب

Faculté des Sciences de L'ingénieur

كلية العلوم الهندسية

Département de Chimie Industrielle

دائرة الكيمياء الصناعية

THEME

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES
ADSORPTIVES DES BENTONITES PONTEES VIS A VIS
DES ISOMÈRES DU XYLÈNE

Mémoire

Pour l'obtention du Diplôme de Magister
en Chimie Industrielle

Option : GENIE DES PROCEDES

Présenté par
M^{elle} REZALA . HOURIA

Mai 2002

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de valorisation des matériaux non ferreux du département de chimie industrielle de l'université de Blida, sous la direction de professeur H. Khalaf.

Je remercie très sincèrement monsieur H. Khalaf pour avoir dirigé mes travaux de recherche ; c'est l'occasion pour moi de lui exprimer ma reconnaissance pour l'aide précieuse, les conseils éclairés et les encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier vivement madame Z. Sahraoui professeur au département de chimie industrielle d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de cet mémoire.

Je remercie très chaleureusement monsieur R. Issaadi maître de conférences au département de chimie industrielle pour avoir accepté de participer au jury.

Je suis très heureuse de témoigner ma gratitude à Messieurs N. Moulai / Mostefa maître de conférences au centre universitaire de Médéa et T. Chami, directeur du centre universitaire de Médéa pour l'honneur qu'ils me font en prenant part à ce jury.

Mes remerciements à madame N. Bouchenafa maître assistante à l'institut de chimie industrielle pour sa précieuse contribution.

Je remercie respectivement Mr Belkadi, responsable de laboratoire de D R X de centre de recherche et développement de Boumerdès pour son aide lors des analyses.

Je dédie enfin ce travail à toute ma famille qui m'a soutenu et encouragé ainsi qu'à tous mes amis et tous ceux qui m'ont aidé de près et de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Résumé

Des montmorillonites intercalées à l'aluminium, à l'aluminium-fer et à l'aluminium-chrome sont préparées à partir d'une bentonite de l'ouest algérien (région MAGHNIA). L'influence du pH de la suspension argileuse lors de l'intercalation par la solution polymérique d'aluminium et des rapports molaires Cr/Al et Fe/Al sur la distance basale a été étudiée. Le produit de cette synthèse est testé dans la technologie de séparation par adsorption des deux isomères le méta et le para xylène.

Les tests d'adsorption en batch effectués sur les différents adsorbants montrent que la séparation adsorptive est basée sur l'affinité d'adsorption. Cette dernière explique l'élévation des quantités adsorbées du meta-xylène par rapport au para-xylène ; la meilleure rétention est liée essentiellement au moment dipolaire du méta xylène.

Les tests chromatographiques montrent que la montm-Al₁₃ (pH = 7.3) est efficace dans la séparation par affinité d'adsorption à faible débit de gaz vecteur d'hélium (10cm³/min) tandis que la montm-Al₁₃ (pH = 9.14) est plutôt recommandée dans la séparation cinétique par augmentation de débit (75cm³/min).

ABSTRACT

pillared montmorillonites with aluminum, aluminum-iron and aluminum-chromium are prepared using a bentonite from western Algerian (MAGHNIA). The effect of pH of clay suspension during intercalation by the polymer solution of aluminum and molar ratio Cr/Al and Fe/Al on the basal distance has been studied. The product of this synthesis is tested in adsorption separation technology of two isomers the meta and the para xylene.

Batch adsorption tests on different adsorbent show that the adsorptive separation is based on adsorption affinity. This later explain the increasing of adsorbed amount of meta-xylene rather than the para xylene. The best retention is tied essentially at dipolair moment of meta xylene.

Sommaire

Remerciements

Introduction générale.....	01
-----------------------------------	-----------

Partie théorique

Chapitre I : Les isomères de xylène et leurs techniques de séparation

I-1 : Généralités.....	03
I-2 : Usage et application .	03
I-3 : Propriétés physiques.....	03
I-4 : Techniques de séparation des isomères aromatiques C ₈ .	04
I-4-1 : Séparation par distillation.	05
I-4-2 : Séparation par cristallisation.	05
I-4-3 : Séparation par perméation.	05
I-4-4 : Séparation par adsorption.	05
I-5 : Synthèse bibliographique.	05

Chapitre II : Les argiles.

II-1 : Généralités sur les argiles.	08
II-2 : Les argiles montmorillonites.	09
II-3 : Les argiles intercalées.	11

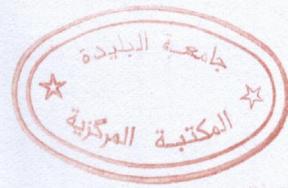
Chapitre III : Séparation par adsorption.

III-1 : Introduction générale sur l'adsorption.	14
III-2 : Adsorption des liquides.	14
III -2-1 : Les isothermes d'adsorption.	14
III-2-1-1 : Classification des isothermes.....	15
III-2-1-2 : Equations .	15
III-2-2 : Cinétique d'adsorption.	16
III-3 : Mécanisme d'adsorption.	17
III-4 : Techniques utilisées pour l'étude de l'adsorption.....	18
III-4-1 : Adsorption statique (en batch).	18
III-4-2 : Technique chromatographique.	19
III-4-2-1 : Introduction et principe.	19

IV-6 : Essais de séparation par chromatographie en phase gazeuse.....	37
IV-6-1 : Procédé de remplissage et de vidange des colonnes chromatographiques....	37
IV-6-1-1 : Remplissage.....	37
IV-6-1-2 : Vidange.....	38
IV-6-2 :Appareillage.....	38

Chapitre V : Résultats et discussions

V-1 : Introduction.	39
V-2 :Analyse par Diffraction aux rayons X (DRX).....	39
V-2 -1 : Efficacité de la procédure de purification.	39
V-2-2 : Influence du pH de la suspension argileuse lors de l'intercalation par la solution polymérique d'aluminium sur la distance basale.....	41
V-2-3 : les montmorillonites-FeAl et CrAl.	42
V-2-4 : Effet de la calcination à T= 400°C.	44
V-2-5 : Discussion sur la variation du pH des solutions polymériques.	50
V-3 : Etude de l'acidité de surface des complexes montmorillonitiques.	51
V-4 : Tests d'adsorption en batch.....	53
V-4-1 : Adsorption du para et du méta xylène sur les différentes matrices argileuses ..	54
V-4-1-1 : Discussion.....	56
V-4-2 : Modélisation des isothermes d'équilibre.....	58
V-5 : Tests de séparation chromatographique.	64
Conclusion générale.....	67
Références bibliographiques	69
Annexes.....	77



Abréviations

- A_e : aire du pic du soluté à l'équilibre.
 A_i : aire initiale du pic du soluté.
 C_e : Concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (g/l).
 C_o : Concentration initiale de l'adsorbât (g/l).
 V : volume de la solution (l).
 f_e : fraction massique résiduelle du soluté à l'équilibre (g/g).
 f_i : fraction massique initiale du soluté (g/g).
 m : masse de l'adsorbant (g).
 q : quantité adsorbée (g/g).
 q_L : quantité adsorbée de Langmuir (g/g).
 q_o : capacité maximale d'adsorption (g/g).
 t : temps (heure).

Notations

- Al_{13} ou PCBA : polymère aluminique.
HCA : polymère aluminique-chromique.
HFA : polymère aluminique-ferrique.
Montm : montmorillonite.
Montm- Al_{13} : montmorillonite-polymère aluminique.
Montm-CrAl : montmorillonite-polymère aluminique chromique.
Montm-FeAl : montmorillonite-polymère aluminique ferrique.
Montm-Na : montmorillonite homoionique sodique.

Actuellement, le para-xylène trouve une large utilisation comme intermédiaire dans l'industrie chimique, particulièrement la production des fibres polyester et plastifiants. Ainsi, la séparation de para-xylène à partir de la coupe des hydrocarbures aromatiques de huit atomes C_8 devient un processus très important dans l'industrie. Cependant, il faut noter que trois méthodes majeures ont été appliquées pour cette fin : la cristallisation, distillation extractive et l'adsorption.

L'adsorption sélective sur la zéolite est considérée comme une haute voie économique dans le processus industriel pour la séparation. Actuellement, il existe 36 unités dans le monde pour la séparation de para-xylène en utilisant le processus parex de U.O.P (de l'anglais Union Oil Products). Ce procédé est une des variantes de la technologie sorbex de séparation d'un seul ou plusieurs constituants d'un mélange par adsorption sélective sur les zéolites.

En Afrique, les ressources en zéolites sont limitées. Les zéolites sont des matériaux microporeux cristallins intercalés. Les avantages de ce matériau sont nombreux et on cite sa disponibilité, son prix de revient et la simplicité de sa préparation et son utilisation.

D'un autre côté, contrairement aux zéolites, les argiles intercalées possèdent une distribution de la taille des micropores. Pour cette raison, nous avons tenté d'exploiter cette propriété dans des tests de séparation cinétique, basée sur la différence de vitesse de diffusion dans l'adsorbant.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude bibliographique traitant les points suivants : Les isomères de xylène et leurs techniques de séparation, les argiles et la séparation par adsorption.

La partie expérimentale consiste à la préparation des nouveaux matériaux adsorbants à base de montmorillonite pontée par pontage simple et double. Nous étudierons par la suite la caractérisation de ces derniers par diffraction aux rayons X (DRX) et par la mesure de l'acidité de surface (acidité totale).

Actuellement, le para-xylène trouve une large utilisation comme intermédiaire dans l'industrie chimique, particulièrement la production des fibres polyester et plastifiants. Ainsi, la séparation de para-xylène à partir de la coupe des hydrocarbures aromatiques de huit atomes C₈ devient un processus très important dans l'industrie. Cependant, il faut noter que trois méthodes majeures ont été appliquées pour cette fin : la cristallisation, distillation extractive et l'adsorption.

L'adsorption sélective sur la zéolite est considérée comme une haute voie économique dans le processus industriel pour la séparation. Actuellement, il existe 56 unités dans le monde pour la séparation de para-xylène en utilisant le processus parex de U.O.P (de l'anglais Union Oil Products). Ce dernier est une des variantes de la technologie sorbex de séparation d'un seul ou plusieurs constituants d'un mélange par adsorption sélective sur les zéolites.

En Algérie, les zéolites sont inexistantes, leur synthèse est coûteuse et leurs utilisations sont limitées par leurs caractéristiques hydrophiles. Nous nous intéressons à remplacer les zéolites par d'autres adsorbants économiques et efficaces tel que les montmorillonites intercalées. Les avantages de ce matériau sont nombreux et on cite : sa disponibilité, son prix de revient et la simplicité de sa préparation et son utilisation.

D'un autre côté, contrairement aux zéolites, les argiles intercalées possèdent une distribution de la taille des micropores. Pour cette raison, nous avons tenté d'exploiter cette propriété dans des tests de séparation cinétique, basée sur la différence de vitesse de diffusion dans l'adsorbant.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude bibliographique traitant les points suivants : Les isomères de xylène et leurs techniques de séparation, les argiles et la séparation par adsorption.

La partie expérimentale consiste à la préparation des nouveaux matériaux adsorbants à base de montmorillonite pontée par pontage simple et double. Nous étudierons par la suite la caractérisation de ces derniers par diffraction aux rayons X (DRX) et par la mesure de l'acidité de surface (acidité totale).

Enfin, la séparation par adsorption du méta et para xylène a été étudiée en choisissant deux techniques expérimentales : l'adsorption en batch et la chromatographie en phase gazeuse pour lesquelles, les différents adsorbants déjà préparés sont testés.

Partie Théorique

Partie Théorique
Partie Théorique

CHAPITRE I

Les isomères de xylène et leurs techniques de séparation

1-1 Généralités

Les grands procédés industriels de la pétrochimie comme le topping, le cracking thermique, et le reforming catalytique permettent de réaliser un enrichissement des produits fins en hydrocarbures aromatiques, formant ainsi les BTX (Benzène, Toluène, Xylène). Les hydrocarbures aromatiques sont des liquides incolores, peu solubles dans l'eau plus ou moins légers qu'elle et se caractérisent par une odeur particulière. De ces BTX, on peut extraire les hydrocarbures aromatiques à huit atomes de carbone (C_8) (l'éthyle benzène et les trois isomères ortho, meta et para des xyliènes) de masse molaire commune (1).

1-2 Usage et Application

Dès 1920, le xylène commençait à intéresser les industries chimiques et en particulier l'industrie plastique. Par la suite, on s'est intéressé à l'oxydation de l'ortho, meta et para xylène entraînant la formation respectivement de l'anhydride phtalique, l'acide isophtalique et l'acide téréphtalique largement utilisés (2).

CHAPITRE I

CHAPITRE I

Les isomères de xylène et leurs techniques de séparation

Les isomères de xylène et leurs techniques de séparation

comme tel est la matière première dans la fabrication du styrène (2-3).

1-3 Propriétés physiques

La séparation et la purification des divers constituants de la coupe aromatique C_8 soulèvent un certain nombre de difficultés. Ceci implique la nécessité de l'examen des propriétés physiques de ces composés (tableau I-1) (4).

I-1 Généralités

Les grands procédés industriels de la pétrochimie comme le topping, le cracking thermique, et le reforming catalytique permettent de réaliser un enrichissement des produits finis en hydrocarbures aromatiques, formant ainsi les BTX (Benzène, Toluène, Xylène). Les hydrocarbures aromatiques sont des liquides incolores, peu solubles dans l'eau plus ou moins légers qu'elle et se caractérisent par une odeur particulière. De ces BTX, on peut extraire les hydrocarbures aromatiques à huit atomes de carbone (C_8) (l'éthyle benzène et les trois isomères ortho, méta et para des xylènes) de masse molaire commune [1].

I-2 Usage et Application

Dès 1920, le xylène commençait à intéresser les industries chimiques et en particulier l'industrie plastique. Par la suite, on s'est intéressé à l'oxydation de l'ortho, méta et para xylène entraînant la formation respectivement de l'anhydride phtalique, l'acide isophtalique et l'acide téréphtalique largement utilisés [2].

L'anhydride phtalique est utilisé comme intermédiaire organique dans la production des résines alkydes, plastifiants, résines polyesters, anthraquinone, phenolphtaleine, phtalonitrile, phtalimide et colorants. L'acide téréphtalique est un intermédiaire dans la production de matières polymériques utilisées comme fibres et comme films. Enfin, L'éthyle benzène, lequel n'est pas vraiment un isomère, quoiqu'il est habituellement considéré comme tel est la matière première dans la fabrication du styrène [2.3].

I-3 Propriétés physiques

La séparation et la purification des divers constituants de la coupe aromatique C_8 soulèvent un certain nombre de difficultés. Ceci implique la nécessité de l'examen des propriétés physiques de ces composés (tableau I-1) [4].

Tableau I-1 : " propriétés physiques-de la coupe aromatique C₈" [4]

Adsorbants	Meta-xylène	Para-xylène	Ortho-xylène	Ethyl benzène
Température d'ébullition (°C)	139.12	138.36	144.2	136.2
Température critique (°C)	343	342	N.D	N.D
Moment dipolaire μ (debye)	0.36	0	N.D	N.D
Dimensions (nm)				
• Longueur	0.86	0.98		
• Largeur	0.79	0.67	N.D	N.D
• Epaisseur	0.4	0.4		
Diamètre cinétique δ (nm)	0.74	0.67	0.74	0.66
Densité d'adsorbât ρ (g.cm ⁻³)=A+BT (°C) 25 °C < T < 400 °C	A=0.87626 B=8.208*10 ⁻⁴	A=0.87058 B=8.3664*10 ⁻⁴	N.D	N.D
Constante de VAN DER WAALS b (dm ³ . mol ⁻¹)	0.1772	0.1809	N.D	N.D

N.D: non disponible.

A partir de ce tableau, il est évident que ces deux isomères para et méta xylène malgré leur volatilités très proches, ils se diffèrent par : La position de leur groupements méthyle, leur taille ainsi que le moment dipolaire.

I-4 Techniques de séparation des isomères aromatiques C₈

La séparation de l'ortho-xylène et l'éthyle benzène à partir des autres composants de la coupe C₈ aromatique ne pose pas de problèmes majeurs. On la réalise par simple distillation fractionnée. Par contre, il n'en est pas de même pour les isomères de méta et para des xylènes car leur points d'ébullition sont très proches (moins de 1°C de différence). Ainsi la méthode la plus utilisée pour leur séparation est la cristallisation fractionnée. Cependant, la formation d'un eutectique qui contient une quantité non négligeable de para-xylène : 13 %, crée des difficultés limitant l'utilisation de cette méthode. L'application industrielle des procédés mettant en œuvre l'adsorption remonte au début des années 80. Ces procédés sont souvent concurrents de la cristallisation fractionnée et de la distillation fractionnée [1,5].

I-4-1 Séparation par distillation

La distillation est utilisée pour séparer les constituants d'un mélange de différentes volatilités. Cette technique consiste à chauffer le liquide jusqu'à la production d'une phase vapeur riche en composants les plus volatiles. On refroidit ensuite la vapeur pour récupérer ces constituants, devenus liquides par condensation.

I-4-2 Séparation par cristallisation

La cristallisation est une opération de purification ou de séparation de produits minéraux et organiques d'une importance économique considérable. Elle conduit à l'apparition d'une phase solide cristalline qu'il faut ensuite séparer, sécher, conditionner, etc.

I-4-3 Séparation par perméation

Cette technique utilise des membranes dites semi-perméable, qui ont la propriété d'être traversées plus facilement par certaines molécules que par d'autres (perméation sélective) [5].

I-4-4 Séparation par adsorption

Cette technique, très ancienne, a été utilisée jadis dans l'épuration. Actuellement, elle est utilisée dans la séparation des mélanges. Parmi les divers avantages qu'elle offre, on cite le taux de récupération nettement très élevé [4, 5, 6].

I-5 Synthèse Bibliographique

Dans ce qui suit, nous passerons en revue les différents travaux récents relatifs au domaine de la séparation des isomères du xylène par adsorption.

Goodner et Rice [7], ont effectué des tests d'adsorption des isomères des xylènes en phase liquide sur deux types de Charbon (Bittsburgh et Witco). Ils ont pu déterminer la sélectivité préférentiel de ces deux adsorbants. D'un autre côté, Zytner [8], a déterminé les isothermes d'adsorption des xylènes pour différents adsorbants tels que charbon actif granulé, tourbe mousseuse, sol organique, terre argileuse et terre sableuse. Par ailleurs, Chitour [1], a étudié la séparation de meta et para xylène par deux techniques expérimentales : la chromatographie en phase gazeuse et la thermogravimétrie en utilisant l'adsorbant « Bentonite 34 ». Les résultats obtenus montrent que la capacité et la vitesse d'adsorption du méta xylène sont plus grandes

que celles du para xylène (capacité d'adsorption de méta xylène est 1,5 fois plus grande à celle de para xylène).

Dernini [9], a optimisé le processus industriel d'adsorption en phase liquide sur les tamis moléculaires de type γ -zéolite pour récupérer le para xylène pur à partir de C_8 aromatique. Pour sa part, Seko [10], a effectué la séparation des isomères des xylènes par adsorption sélective sur les γ -zéolites. Il a trouvé que le changement du rapport silicate/aluminium modifie la sélectivité des zéolites. En même temps, de nombreux chercheurs [11-13], ont étudié le processus de séparation de méta et para xylène sur les γ -zéolites dans des colonnes chromatographiques en testant différents éluants (Toluène, benzène, isopropylbenzène) comme adsorbants. Ils ont trouvé que l'isopropylbenzène est le désorbant le plus approprié pour ce processus car l'affinité de ce dernier est intermédiaire entre les affinités de méta et para xylène. Un peu plus tard, de nombreux travaux [14 - 17], ont examiné la vitesse de diffusion et l'adsorption des xylènes en phase liquide et vapeur sur des tamis moléculaires zéolitiques. Ils ont trouvé que ce type d'adsorbant a une basse capacité ainsi qu'une basse sélectivité vers le para xylène. Au dessus de $250^\circ C$, l'efficacité de cet adsorbant diminue et l'adsorption de méta et ortho xylène est faible par rapport à celle de para xylène. Ceci est dû aux contraintes de diffusion.

Mercenari et coll [18], Servida et coll [19], Gelosa et coll [20], ont utilisé des adsorbants du type γ -zéolite en forme potassique. Ils ont montré que ces derniers possèdent une grande sélectivité d'adsorption pour le méta xylène. Dans le même axe de recherche, Mellot et Espinat [21], Jullian et coll [22], Bellat et coll [23], Lauch et Fuchs [24], ont examiné le processus d'adsorption isotherme ($10^3 < \text{pression} < 10^4$ pascal) et isobare ($150 < \text{température} < 400$ °C) de méta et para xylène en phase vapeur sur les zéolites de type faujacite ($Na\gamma$, $K\gamma$ et Bay zéolites) par technique thermogravimétrique. Ils ont trouvé que à haute température et à basse pression, le méta xylène est plus adsorbé que le para xylène. Tandis que à basse température et à haute pression, le para xylène est le plus adsorbé. Dans tous les cas la forme Bay est plus sélective par rapport au para xylène et la forme $K\gamma$ est plus sélective pour méta xylène. Par contre, Cottier et coll [25], Pilverdier et coll [26], ont poursuivi le travail précédant en fixant cette fois-ci la température ($25^\circ C$ et $150^\circ C$) et en variant la pression ($10^{-3} < P/P_0 < 0,3$). A basse pression ($P/P_0 < 0,004$), l'adsorption est prédominante dans les pores de faujacite et les quantités adsorbées maximales de para et meta xylène sont similaires. Cependant, l'adsorption est prédominante à la surface externe à haute

pression ($P/P_0 > 0,004$) et la quantité adsorbée de méta xylène est deux fois plus grande que celle de para xylène. En parallèle, Paulin et ses collaborateurs [27], ont déterminé les chaleurs d'adsorption différentielles de para et méta xylène en phase vapeur sur la faujacite à 25°C afin d'expliquer les interactions adsorbant -adsorbât. Ils ont trouvé que ces derniers suivent la séquence suivante :

$$(px / Nay) < (px / Ky) = (mx / Ky) < (px / Bay) < (mx / Nay) = (mx / Bay).$$

Une autre étude a été menée par Moise et ses coéquipiers [28] utilisant Bay Zéolite contenant 3,5% en poids d'eau pour effectuer une adsorption sélective de meta et para xylène. Les molécules d'eau préadsorbées sont localisées dans les pores autour de cations échangeables et leur présence conduit à une forte adsorption de para xylène. Guo et ses collaborateurs [29], ont étudié la séparation par adsorption de la coupe des hydrocarbures aromatiques de carbone C_8 en phase liquide sur l'adsorbant MFI Zéolite, lequel possède une haute hydrophobicité. Ils ont trouvé que sa sélectivité pour le para xylène / éthyle benzène et le para xylène / ortho xylène de l'ordre de 7,95 et 104 respectivement.

Tous les travaux déjà menés avaient pour objectif la séparation par adsorption de para xylène à partir de la coupe des hydrocarbures aromatiques de carbone C_8 en utilisant les Zéolites comme adsorbants. Vu qu'en Algérie, les Zéolites ne sont pas utilisés pour des raisons citées antérieurement. Nous nous sommes intéressés à d'autres adsorbants tel que les montmorillonites intercalées économiques (Abondance de gisements naturels, matériaux régénérables) et efficaces (Capacité d'adsorption et sélectivité plus grandes dû à leur propriétés hydrophobiques).

11-1 Généralités sur les argiles

Les argiles sont des matières connues depuis très longtemps, ils ont les propriétés d'absorption comme de nombreuses autres substances naturelles et synthétiques (le charbon actif, les résines, ...) Ce sont des roches formées de minéraux argileux, contenant généralement des impuretés minérales tels que le quartz, la calcite, le feldspath.

Du point de vue chimique, les argiles sont des aluminosilicates hydratés contenant en plus des cations alcalins, alcalino-terreux et du fer [31].

Au regard de leur structure, les argiles sont des minéraux cristallins dont l'unité structurale est composée par un ou deux feuillets. Chaque feuillet est constitué par l'empilement d'une ou deux couches tétraédriques et octaédriques. La couche tétraédrique est la famille des kandites (kaolinite, dickite, nacrite, halloysite, ...) lorsque la couche octaédrique est intercalée entre deux couches tétraédriques, il y a formation d'un feuillet 2/1. C'est la famille des smectites ou

CHAPITRE II

CHAPITRE II

Les argiles

Les couches octaédriques et tétraédriques sont constituées par des cations associés, normalement à des anions d'oxygène, hydroxyle et / ou fluor. La stabilité de l'ensemble est assurée par des charges positives constituées par des ions logés dans les cavités formées. Les deux principaux cations constituant de cette structure sont donc le Si^{+4} et l' Al^{+3} , c'est pourquoi ces solides font partie de la famille des silicoaluminates [31].

Cependant de nombreuses substitutions « isomorphes » peuvent avoir lieu. Un rayon ionique adéquat constitue pratiquement la seule contrainte imposée. Ainsi, un cation Si^{+4} peut être remplacé par un Al^{+3} et un Al^{+3} par un Mg^{+2} ou Li^{+1} par exemple. De ce fait une altération de la neutralité du système est créée, provoquant une décharge de charge négative sur le feuillet. Cette charge est normalement compensée par des cations hydratés qui se trouvent placés dans l'espace interfoliaire, c'est à dire entre deux feuillets. Selon le minéral considéré, cette espace interfoliaire peut aussi se trouver occupé par des groupes hydroxyles ou des couches hydroxydes[31].

II-1 Généralités sur les argiles

Les argiles sont des matières connues depuis très longtemps, ils ont les propriétés d'adsorption comme de nombreuses autres substances naturelles et synthétiques (le charbon actif, les résines, ...). Ce sont des roches formées de minéraux argileux, contenant généralement des impuretés minérales tels que : le quartz, la calcite, le feldspath,....

Du point de vue chimique, les argiles sont des aluminosilicates hydratés contenant en plus des cations alcalins, alcalino-terreux et du fer[30].

Au regard de leur structure, les argiles sont des minéraux phylliteux dont l'unité structurale est composée par des feuillets. Chaque feuillet est à son tour constitué par l'empilement articulé de couches tétraédriques et/ou octaédriques. une association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, on obtient un feuillet 1/1 : C'est la famille des kaolinites (kaolinite, dickite, nacrite, halloysite,...). lorsqu'une couche octaédrique est intercalée entre deux couches tétraédriques, il y'a formation d'un feuillet 2/1 : C'est la famille des smectites ou montmorillonites [31].

Les couches octaédriques et tétraédriques sont constituées par des cations associés, normalement à des anions d'oxygène, hydroxyle et / ou fluor. La stabilité de l'ensemble est assurée par des charges positives constituées par des ions logés dans les cavités formées. Les deux principaux cations constituants de cette structure sont donc le Si^{+4} et l' Al^{+3} . c'est pourquoi ces solides font partie de la famille des silicoaluminates [31].

Cependant de nombreuses substitutions « isomorphes » peuvent avoir lieu. Un rayon ionique adéquat constitue pratiquement la seule contrainte imposée. Ainsi, un cation Si^{+4} peut être remplacé par un Al^{+3} et un Al^{+3} par un Mg^{+2} ou Li^{+} par exemple. De ce fait une altération de la neutralité du système est créée, provoquant une densité de charge négative sur le feuillet. Cette charge est normalement compensée par des cations hydratés qui se trouvent placés dans l'espace interfoliaire, c'est à dire entre deux feuillets. Selon le minéral considéré, cette espace interfoliaire peut aussi se trouver occupé par des groupes hydroxyles ou des couches hydroxydes[31].

La **figure II-1** schématise d'une façon générale la structure de base d'une argile dont la formule idéale du feuillet 2/1 est $Al_4 Si_8 O_{20} (OH)_4$ [30].

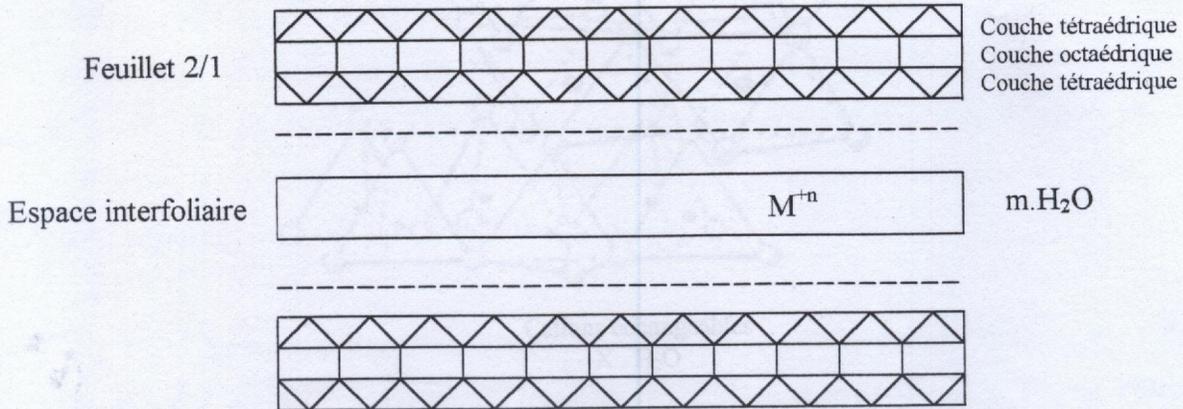


Figure II-1 « Représentation schématique de la structure d'une argile »

Les cations interfoliaires sont normalement échangeables. Leur nombre constitue la capacité d'échange cationique (C.E.C) d'une argile exprimée en milliéquivalents de cations échangeables par 100g d'argile. Elle est une caractéristique typique de chaque famille de minéraux argileux. Le degré d'hydratation du cation peut modifier d'une façon plus ou moins marquée la distance interfoliaire. De ce fait, les argiles qui présentent ce comportement sont appelées gonflantes [31].

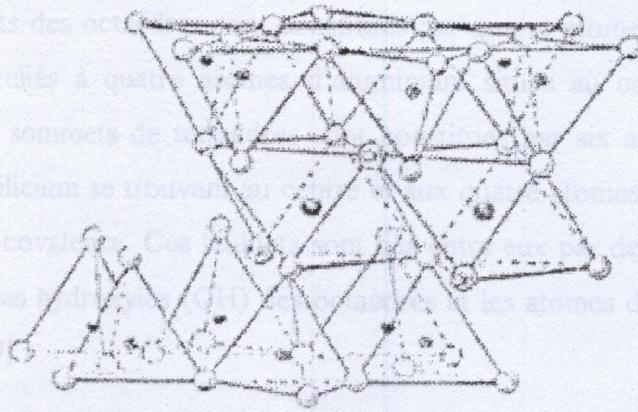
II-2 Les argiles montmorillonites

La bentonite est une argile formée par la transformation naturelle des cendres volcaniques, dont l'altération s'est produite, il y a de cela des millions d'années par lessivage acide ou alcalin. C'est une roche tendre friable très onctueuse au toucher, de teinte blanche grisâtre ou légèrement bleue.

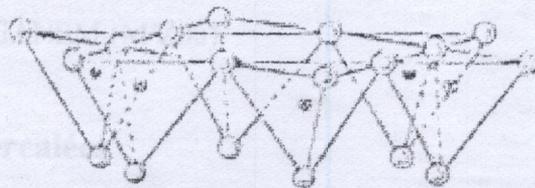
Cette argile est constituée essentiellement de montmorillonite (plus de 70%), d'où elle tient la majorité de ses propriétés, à savoir : une grande plasticité, une bonne dispersabilité, une capacité d'échange cationique élevée, des propriétés thixotropique et colloïdale, grand pouvoir gonflant dans certains liquides et en particulier l'eau ; elle peut avoir un pouvoir gonflant allant jusqu'à 30 fois son volume initial [30].

Figure II-2 « structure de la montmorillonite d'après les travaux de Grim [30] »

La montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, formée par des feuillets constitués par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (**figure II-2**)



Cations échangeables
X . H₂O



○ Oxygène ● Hydroxyle ○ Aluminium, Fer, Magnésium
●●● Silicium, occasionnellement Aluminium

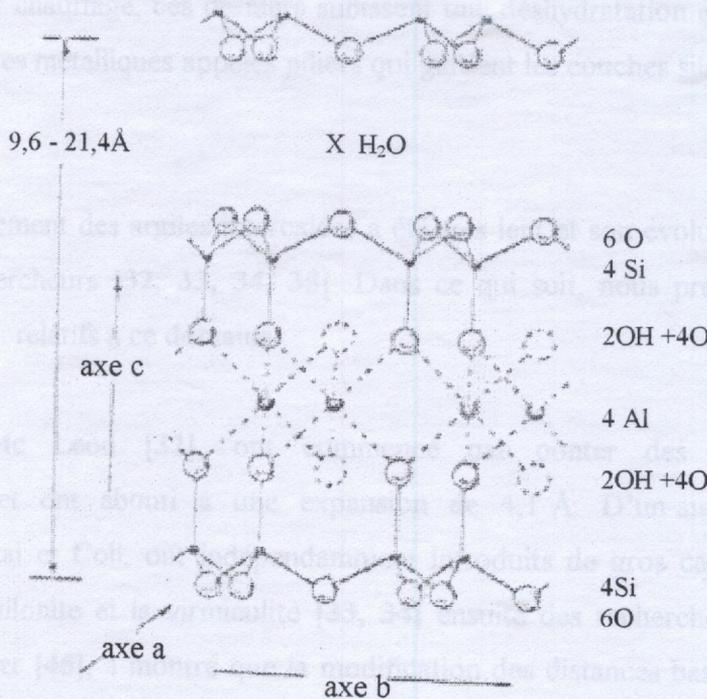


Figure II-2 « structure de la montmorillonite d'après les travaux de Grim [30] »

Les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles (OH) reliés à quatre atomes d'aluminium situés au centre par des liaisons de coordinations. Les sommets de tétraèdres sont constitués par six atomes d'oxygène reliés à quatre atomes de silicium se trouvant au centre et aux quatre atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence. Ces feuillets sont liés entre eux par des ponts d'hydrogènes qui s'établissent entre les hydroxyles (OH) des octaèdres et les atomes d'oxygène de tétraèdre du feuillet adjacent [30].

En Algérie, il existe deux gisements essentiels de bentonite ; le premier se situe à 15km au nord ouest de MAGHNIA (Hammam Boughrara) et le deuxième se situe à 25km au nord ouest de MOSTAGANEM (M'Zila).

II-3 Les argiles intercalées

Les argiles intercalées sont préparées par échange de cations compensateurs (généralement Na^+) avec des cations de polyhydroxymétalliques appelées polymères inorganiques. Par chauffage, ces derniers subissent une déshydratation et déshydroxylation en formant des oxydes métalliques appelés piliers qui gardent les couches silicates séparées.

Le développement des argiles intercalées a été très lent et son évolution a eu lieu grâce à de nombreux chercheurs [32, 33, 34, 35]. Dans ce qui suit, nous présentons en revue les différents travaux relatifs à ce domaine :

Barrer et McLeod [32], ont commencé par ponter des smectites avec des alkylammonium et ont abouti à une expansion de 4,1 Å. D'un autre côté, Mortland et Belkheiser, Shabtai et Coll, ont indépendamment introduits de gros cations alkylammonium dans la montmorillonite et la vermiculite [33, 34] ensuite des recherches plus approfondies, toujours par Barrer [45], a montré que la modification des distances basales, dépendant de la nature, la forme, la taille et la quantité du cation introduit. L'intercalation par des cations organiques présentait des produits de faible stabilité thermique ($<200\text{ }^\circ\text{C}$) ; C'est pourquoi dès la fin des années soixante-dix, l'orientation était plutôt vers les cations métalliques et organométalliques qui ont donné des produits pontés de propriétés nettement meilleurs : stabilité thermique, surface spécifique, porosité, réactivité,etc.

Les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles (OH) reliés à quatre atomes d'aluminium situés au centre par des liaisons de coordinations. Les sommets de tétraèdres sont constitués par six atomes d'oxygène reliés à quatre atomes de silicium se trouvant au centre et aux quatre atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence. Ces feuillets sont liés entre eux par des ponts d'hydrogènes qui s'établissent entre les hydroxyles (OH) des octaèdres et les atomes d'oxygène de tétraèdre du feuillet adjacent [30].

En Algérie, il existe deux gisements essentiels de bentonite ; le premier se situe à 15km au nord ouest de MAGHNIA (Hammam Boughrara) et le deuxième se situe à 25km au nord ouest de MOSTAGANEM (M'Zila).

II-3 Les argiles intercalées

Les argiles intercalées sont préparées par échange de cations compensateurs (généralement Na^+) avec des cations de polyhydroxymétalliques appelées polymères inorganiques. Par chauffage, ces derniers subissent une déshydratation et déshydroxylation en formant des oxydes métalliques appelés piliers qui gardent les couches silicates séparées.

Le développement des argiles intercalées a été très lent et son évolution a eu lieu grâce à de nombreux chercheurs [32, 33, 34, 35]. Dans ce qui suit, nous présentons en revue les différents travaux relatifs à ce domaine :

Barrer et Mc Leod [32], ont commencé par ponter des smectites avec des alkylammonium et ont abouti à une expansion de 4,1 Å. D'un autre côté, Mortland et Belkheiser, Shabtai et Coll, ont indépendamment introduits de gros cations alkylammonium dans la montmorillonite et la virmiculite [33, 34] ensuite des recherches plus approfondies, toujours par Barrer [45], a montré que la modification des distances basales, dépendant de la nature, la forme, la taille et la quantité du cation introduit. L'intercalation par des cations organiques présentait des produits de faible stabilité thermique ($<200\text{ }^\circ\text{C}$) ; C'est pourquoi dès la fin des années soixante-dix, l'orientation était plutôt vers les cations métalliques et organométalliques qui ont donné des produits pontés de propriétés nettement meilleurs : stabilité thermique, surface spécifique, porosité, réactivité,etc.

Il fallait en conséquence chercher de nouvelles espèces cationiques capables de résister à des températures élevées. Les recherches se sont dès lors orientées vers l'intercalation de cations polyhydroxymétalliques. Les premiers auteurs ayant obtenus des tels produits d'intercalation de cations hydroxylaluminiques sont Brindley et Sempels [36] et Brindley et Yamanaka [37]. Ces solides présentent une distance basale de 17Å à 500°C et développe une surface spécifique de 200 à $490\text{ m}^2/\text{g}$ selon la valeur du rapport OH/Al des solutions de pontage. Par la suite, Lahav et ses coéquipiers [38], ont synthétisé des montmorillonites intercalées par des cations hydroxylaluminium. Les premiers brevets liés à la procédure de préparation ont été déposés par Vaughan et ses collaborateurs [39]. Dès lors, plusieurs cations ont été utilisés pour ponter des argiles par un grand nombre d'auteurs comme par exemple l'Al [40-47], le Mg [48], le Si [49-53], le Zr [54-61], le Cr [62-66], le Ti [67, 68], le Fe [69-71] et le Ga [72,73].

Les années quatre vingt dix témoignent d'un grand regain d'intérêt pour les produits pontées.

Kikinides et coll [74], ont synthétisé des montmorillonites intercalées à partir de différentes solutions d'hydroxyde de métaux avec haute stabilité thermique. Ils ont constaté que la microporosité est limitée par l'espace interpilier et non pas par l'espace interfoliaire. Par ailleurs, Fetter et ses coéquipiers [75-76], Andres et ses collaborateurs [77], ont étudié l'influence de séchage par radiations micro-ondes sur les argiles intercalées à base d'aluminium. Il a été montré au cours de cette étude qu'un court traitement micro-onde influençait directement les propriétés des produits. Dans le même axe de recherche, Rozwadowski et ses collaborateurs [78], ont étudié la microporosité des argiles intercalées avec le chrome et le titane par changement de la densité des piliers des oxydes introduit dans l'espace interfoliaire. Ils ont trouvé que la majeure partie de microporosité est constituée par les ultramicropores ($< 0,7\text{ nm}$) pour les montmorillonites intercalées avec le chrome alors que les supermicropores ($0,7 - 2\text{ nm}$) représentent la majeure partie pour celles intercalées par le titane. Par la suite, la connaissance fondamentale du comportement des argiles à piliers, a permis de développer le pontage par des complexes mixtes tels que : Fe-Al [79, 80], Cr-Al [81-83], Si-Al [84], Al-La [85, 86], Al-Zr [87], Al-Ga [88], Al-Cu [89, 90] et Al-Ce [91].

En Algérie, particulièrement département de Chimie industrielle de l'université de Blida, les études dans ce domaine ont commencé au début des années quatre vingt dix. A cet égard, plusieurs travaux ont été effectués, et ce dans le cadre des thèses de magister [92-94] et des publications [95-101]. Les complexes montmorillonitiques ont été appliqués dans l'adsorption de chlorophenols, de colorants et d'acide humique, ou comme support catalytique dans la réaction d'isomérisation des n-paraffines et l'oxydation des oléfines terminales.

Enfin, tous ces progrès suggèrent de nouvelles possibilités pour l'application des argiles intercalées. Cependant, le but principal recherché dans cette étude est l'emploi de ces solides comme nouveaux matériaux adsorbants dans la technologie de séparation par adsorption et en particulier la séparation cinétique.

III-1 Introduction générale sur l'adsorption

L'adsorption est définie comme étant la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules extraites de la phase liquide ou gazeuse. Elle est exothermique et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système. A l'opposé de l'absorption qui est un phénomène de profondeur, La sorption est la combinaison de ces deux phénomènes (absorption et adsorption) et peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant [102].

Si cette surface est inerte par rapport aux molécules d'adsorbant, il peut exister des interactions faibles du type " Van Der Waals" et on parlerait donc de physisorption. Celle-ci consiste essentiellement à un dépôt des molécules sur la surface du solide et s'accompagne d'une faible variation d'énergie. Elle est réversible et souvent irréversible et s'accompagne d'une forte chaleur.

La chimisorption est caractérisée par la présence des liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbât. Elle est souvent irréversible et s'accompagne d'une forte chaleur.

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbât et un adsorbant dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont la surface spécifique, la nature de liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbât, la température et le pH. Lorsque cet équilibre est atteint, c'est à dire quand tous les sites actifs sont occupés par l'adsorbât, on parle de besoin de régénération des adsorbants. La voie la plus simple de régénération est la desorption des adsorbants qui est l'inverse d'adsorption. Elle est endothermique et prend place à haute température [92, 103].

III-2 Adsorption des liquides

III-2-1 Les isothermes d'adsorption

Chaque équilibre d'adsorption peut être exprimé par les équations des isothermes d'adsorption. Ces derniers représentent les différentes quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles du soluté à l'équilibre.

III-1 Introduction générale sur l'adsorption

L'adsorption est définie comme étant la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules extraites de la phase liquide ou gazeuse. Elle est exothermique et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système. A l'opposé de l'absorption qui est un phénomène de profondeur. La sorption est la combinaison de ces deux phénomènes (absorption et adsorption) et peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant [102].

Si cette surface est inerte par rapport aux molécules d'adsorbant, il peut exister des interactions faibles du type " Van Der Waals" et on parlerait donc de physisorption. Celle-ci consiste essentiellement à un dépôt des molécules sur la surface du solide et s'accompagne d'une faible variation d'énergie. Par contre si la surface est très insaturée, elle est nécessairement réactive et des électrons s'échangent pour créer des liaisons fortes entre l'adsorbant et l'adsorbât, il s'agit donc d'une chimisorption. Elle est souvent irréversible et s'accompagne d'une forte variation d'énergie. L'adsorption physique peut se faire en mono ou multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono couche car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbât et l'adsorbant exclue la possibilité de couches multimoléculaires [93, 102].

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbât et un adsorbant dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont la surface spécifique, la nature de liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbât, la température et le pH. Lorsque cet équilibre est atteint, c'est à dire quand tout les sites actifs sont occupés par l'adsorbât, on parle de besoin de régénération des adsorbants. La voie la plus simple de régénération est la désorption des adsorbants qui est l'inverse d'adsorption. Elle est endothermique et prend place à haute température [92, 102].

III-2 Adsorption des liquides

III-2-1 Les isothermes d'adsorption

Chaque équilibre d'adsorption peut être exprimé par les équations des isothermes d'adsorption. Ces derniers représentent les différentes quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles du soluté à l'équilibre

III-2-1-1 Classifications des isothermes (Voir Annexe I)

III-2-1-2 Equations

De nombreux chercheurs [12, 19, 20, 24] ont essayé d'établir des relations mathématiques pour les différents types d'isothermes et nous retrouvons en particulier les équations de Langmuir, Freundlich et Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T).

III-2-1-2-1 Isotherme d'adsorption de Langmuir

Dans certains cas, l'adsorption obéit à l'équation de Langmuir qui repose sur un certain nombre d'hypothèses :

L'adsorption se produit seulement sur des sites spécifiques

L'adsorption maximale forme une couche monomoléculaire

Les sites sont énergiquement homogènes

Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles

Elle s'exprime de la façon suivante :

$$q = q_0 * \frac{k_L * C}{1 + k_L * C} \dots \dots \dots (III - 1)$$

avec : q : quantité de solide fixée par l'unité de masse d'adsorbant (mole/g ou g/g)

C : concentration de soluté (g/l ou mole/l)

q_0, k_L : constantes de Langmuir

Cette équation peut être linearisée sous deux formes : $1/q$ en fonction de $1/C$ (forme 1) ou encore C/q en fonction de C (forme 2)

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_0} * \left(1 + \frac{1}{k_L * C} \right) \dots \dots \dots (forme 1)$$

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_0} * \left(\frac{1}{k_L} + C \right) \dots \dots \dots (forme 2)$$

III-2-1-2-2 Isotherme d'adsorption de Freundlich

Cette isotherme est la plus utilisée pour l'adsorption des composés à partir des solutions diluées. Elle est représentée par l'équation suivante :

$$q = k_f * C^{1/n} \dots \dots \dots (III-2)$$

Avec : k_f, n : constantes de Freundlich

L'équation de Freundlich peut être linearisée sous la forme suivante :

$$\ln(q) = \ln(k_f) + 1/n * \ln(C) \dots \dots \dots (III-3)$$

III-2-1-2-3 Isotherme d'adsorption de Brunauer- Emmett- Teller (B.E.T) :

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbât et rend compte du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant en fonction de sa concentration de saturation et s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{k * \left(\frac{C}{C_0} \right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0} \right) * \left[1 + (k-1) * \frac{C}{C_0} \right]} \dots \dots \dots (III - 4)$$

Avec : k : constante relative au phénomène d'adsorption / désorption.

q : quantité adsorbée.

q_m : quantité d'adsorbât nécessaire à la formation d'une monocouche.

C/C_0 : concentration réduite avec C la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre et C_0 la concentration initiale du soluté.

L'équation de B.E.T peut être linearisée sous la forme suivante :

$$\frac{C}{q(C_0 - C)} = \frac{1}{K.q_m} + \frac{(k-1)}{q_m.k} * \frac{C}{C_0} \dots \dots \dots (III - 5)$$

III-2-2 Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable. Tout d'abord, pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption et encore pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide [103].

Il est admis, en général que le processus dynamique de l'adsorption aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide, peut être divisé en trois étapes [103] :

III-2-2-1 Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbât de la phase fluide à la surface de la particule d'adsorbant (diffusion de film ou diffusion interparticulaire ou diffusion externe) .

III-2-2-2 Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant (diffusion intragranulaire ou diffusion interne).

III-2-2-3 L'adsorption proprement dite (Adsorption physique ou chimique du soluté sur les sites actifs).

L'adsorption proprement dite est considérée comme extrêmement rapide et si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de la masse interne qui limite la vitesse d'adsorption [103].

III-3 Mécanisme d'adsorption

La séparation adsorptive est réalisée par l'un des trois mécanismes : Effet stérique, effet équilibre ou effet cinétique [102] :

III-3-1 Effet Stérique : Dans ce cas, seulement les molécules de petites tailles peuvent diffuser dans l'adsorbant alors que les autres molécules sont totalement exclus à partir de l'entrée interne des pores de l'adsorbant (dimension et géométrie des pores d'adsorbant, permettant la sélection des molécules d'adsorbât).

III-3-2 Effet cinétique : Cet effet est réalisé par la différence de vitesse de diffusion de différentes molécules dans la structure microporeuse des adsorbants c'est à dire basé sur les coefficients de diffusivité (vitesse avec laquelle le soluté se déplace dans les pores d'adsorbant) .

III-3-3 Effet d'équilibre : est basé sur la différence de capacité d'adsorption entre les adsorbâts et l'affinité de ces derniers envers les adsorbants.

Les pores utilisés pour le transport rapide à partir de la surface externe de la particule vers l'intérieur sont appelées " pores de diffusion". Les pores très fins qui représentent la plupart de surface interne sont appelées " pores d'adsorption". Par référence à la classification internationale (IUPAC , 1972); la subdivision des pores se fait par leur dimensions. Les

macropores ont un diamètre $> 500 \text{ \AA}$, les mesopores se situent entre 500 et 20 \AA , les supermicropores de 20 à 8 \AA et les ultramicropores ont un diamètre inférieur à 8 \AA [102].

Les micropores sont classés en cinq groupes selon leur ouverture comme le montre le (tableau III-1) [102] qui suit :

Tableau (III-1) " Classification des micropores suivants leur ouverture "

Pores	Largeur (nm)	Groupes
Ultramicropores	0,354-0,708	I
Supermicropores	0,708-1,06	II
	0,106-1,41	III
	1,41-1,77	IV
	1,77-2,12	V

III-4 Techniques utilisées pour l'étude de l'adsorption

Deux techniques expérimentales ont été mises en oeuvre pour étudier l'adsorption : statique et / ou dynamique.

Les techniques gravimétrique et volumétrique sont des exemples de méthodes statiques et qui sont recommandées pour l'élaboration des isothermes de composants individuels tandis que les méthodes dynamiques incluant la technique chromatographique sont mieux adaptés pour la séparation des mélanges.

III-4-1 Adsorption Statique (en batch)

L'adsorption statique consiste à mettre en contact dans un espace confiné, un mélange gazeux ou liquide avec un adsorbant. La quantité adsorbée à l'équilibre se calcule alors selon l'équation :

$$q = V/m * (C_o - C_e) \dots \dots \dots (III-6)$$

avec : q : la quantité adsorbée par unité d'adsorbant (mg/g)

V : volume de la solution (l)

m : masse de l'adsorbant (g)

C_o : concentration initiale de composé dans le mélange (mg/g)

C_e : concentration à l'équilibre du composé dans le mélange (mg/l)

III-4-2 Technique Chromatographique

III-4 -2-1 Introduction et principe

La chromatographie est une technique d'analyse qui est apparue au début du 20^{ème} siècle. C'est un procédé physico-chimique qui fait partie des méthodes de fractionnement au même titre que la distillation, la cristallisation ou l'extraction fractionnée. Elle diffère par rapport aux techniques citées, car est une méthode de séparation, fondée sur la migration préférentielle des constituants du mélange à analyser au travers d'un substrat choisi [104].

Un appareil de Chromatographie en Phase gazeuse (CPG) est composé de différents composants : l'injecteur, la colonne et le détecteur. L'analyse débute dès l'instant où on introduit l'échantillon sous forme liquide ou gazeuse dans l'injecteur. Ce dernier possède deux fonctions : porter l'échantillon à l'état de vapeur et de l'amener dans le flux gazeux en tête de la colonne. La phase gazeuse traverse la colonne et passe dans le détecteur avant de sortir à l'air ambiant.

Figure III-1 : Schéma simplifié d'un chromatographe en phase gazeuse

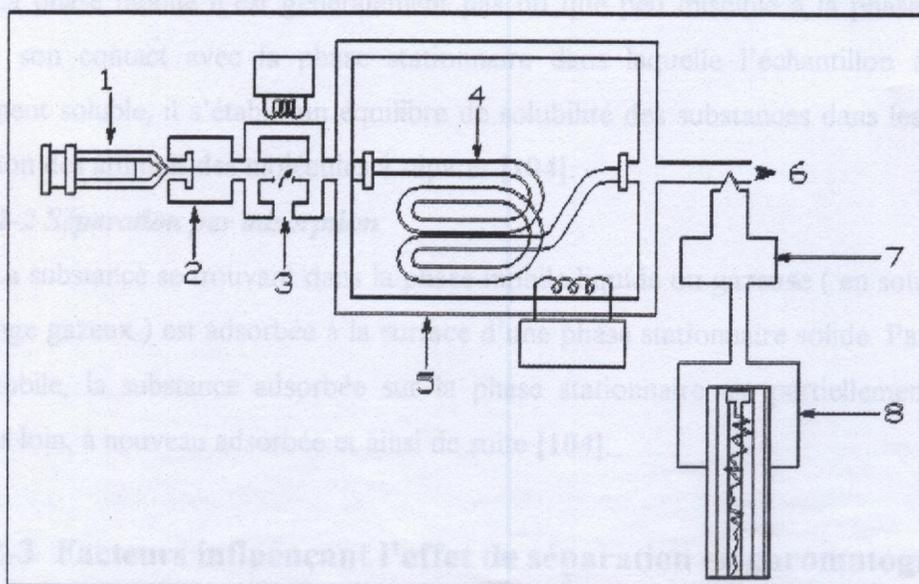
Parmi tous les constituants du chromatographe, la colonne représente le cœur de système, car c'est dans la colonne que se déroule la migration et la séparation des constituants d'un mélange.

III-4-2-2 les colonnes

On distingue deux types de colonnes, les colonnes capillaires et les colonnes à remplissage. Ces dernières sont remplies d'un lit continu et homogène de granulé, soit de produit inactif appelé support, imprégné d'un film mince d'un liquide lourd à faible pression de vapeur (chromatographie de partage en phase gazeuse), soit d'agent adsorbant (chromatographie d'adsorption en phase gazeuse), appelé phase stationnaire.

Il existe deux mécanismes fondamentaux de séparation : par partition et par adsorption.

La figure (III-1) présente un schéma simplifié d'un chromatographe en phase gazeuse.



- | | |
|-----------------|---------------------|
| 1- Seringue. | 2- Injecteur. |
| 3- gaz porteur. | 4- Colonne. |
| 5- Four. | 6- effluent gazeux. |
| 7- Détecteur. | 8- Enregistreur. |

Figure III-1 « Schéma simplifié d'un chromatographe en phase gazeuse »

Parmi tous les constituants du chromatographe, la colonne représente le cœur de système, car c'est dans la colonne que se déroule la migration et la séparation des constituants d'un mélange.

III-4-2-2 les colonnes

On distingue deux types de colonnes : les colonnes capillaires et les colonnes à remplissage. Ces dernières sont remplies d'un lit continu et homogène de granulé, soit de produit inactif appelé support, imprégné d'un film mince d'un liquide lourd à faible pression de vapeur (chromatographie de partage en phase gazeuse), soit d'agent adsorbant (chromatographie d'adsorption en phase gazeuse), appelé phase stationnaire.

Il existe deux mécanismes fondamentaux de séparation : par partition et par adsorption.

Notre travail consistera donc en la synthèse de nouveaux matériaux solides par intercalation des montmorillonites à base d'un seul métal (pontage simple) et à base de deux métaux (pontage double). Ces matériaux seront testés dans des tests de séparation par adsorption de méta et para xylène selon deux techniques différentes :

- 1- L'adsorption sur batch ou statique caractérisée par l'affinité de l'adsorbant vers un ou l'autre de composé.
- 2- L'adsorption cinétique caractérisée par la vitesse de diffusion différente de chaque composé.

L'influence des différents paramètres de pontage (type de cations, pH de la suspension de bentonite, l'acidité de surface, la distance basale du produit ponté) sur l'affinité et le pouvoir adsorptif de ces matériaux par rapport à l'un ou l'autre isomère, sera étudiée par les deux techniques citées précédemment.

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériels et Méthodes Expérimentales

IV-1 Introduction

Le présent travail a pour objectif la préparation des matériaux adsorbants à base de montmorillonite. La caractérisation de ces matériaux est faite par diffraction aux rayons X (DRX) et par la mesure de l'acidité de surface.

Pour étudier la séparation adsorptive du méta et para xylène, nous avons choisi deux techniques expérimentales différentes : adsorption en batch et chromatographie en phase gazeuse.

IV-2 Produits et appareils

IV-2-1 Produits et réactifs utilisés

- Chlorure de sodium (99,99%) (marque Chiminova)
- Chlorure d'ammonium (99,99%) (marque panteac chimica)
- Hydroxyde de sodium (99,99%) (marque Prolabo)
- Nitrate d'argent $AgNO_3$ (99,99%) (marque selceval)
- Chlorure de chrome $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (99,99%) (marque Riedel + de Haën)
- n-butylamine $CH_3(CH_2)_3NH_2$ (99,99%) (marque Prolabo)
- Acide perchlorique $HClO_4$ (70 à 72%) (marque Prolabo)
- Benzène C_6H_6 (99,8%) (marque Prolabo)
- Méta-xylène (98,5) (marque Merck-darmstadt)
- Para-xylène (98%) (marque Merck-darmstadt)
- Mélange équimolaire de méta et para xylène
- n-hexane (95%) (marque Prolabo)
- Méthyle orange (indicateur coloré)
- Bitanol (99,99%) (marque Prolabo)
- Ethanol absolu (99,99%)

IV-1 Introduction

Le présent travail a pour objectif la préparation des matériaux adsorbants à base de montmorillonite. La caractérisation de ces matériaux est faite par diffraction aux rayons X (D.R.X) et par la mesure de l'acidité de surface.

Pour étudier la séparation adsorptive du méta et para xylène, nous avons choisi deux techniques expérimentales différentes : adsorption en batch et chromatographie en phase gazeuse.

IV-2 Produits et appareils

IV-2-1 Produits et réactifs utilisés

- Chlorure de sodium NaCl cristallisé purs (99%) (marque Cheminova)
- Chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cristallisé très purs) (marque panreac chemica)
- Hydroxyde de sodium NaOH (98%) (marque Prolabo)
- Carbonate de sodium Na_2CO_3 (99%) (marque Cheminova)
- Chlorure de fer $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) (marque Riedel – de Haën)
- Nitrate d'argent Ag NO_3 (>99%) (marque selectra)
- Chlorure de chrome $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%) (marque Riedel – de Haën)
- n- butylamine $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$ (>98%) (marque Prolabo)
- Acide perchlorique HClO_4 (70 à 72%) (marque Prolabo)
- Benzene C_6H_6 (99,8%) (marque Prolabo)
- Meta-xylene (98,5) (marque Merk-darmstadh)
- Para-xylene (98%) (marque Merk-shuchardt)
- Mélange équimolaire de méta et para xylène.
- n-hexane (95%) (marque Prolabo)
- Méthyle orange (indicateur coloré)
- Butanol (>99%) (marque Prolabo)
- Ethanol absolu (99,5%)

IV-2-2 Appareillage

- Balance analytique
- Agitateur mécanique
- Centrifugeuse
- Pompe péristaltique
- pH mètre (cathode au calomel) (type tacussel CG 820)
- Pipette de Robinson-Kohn
- Diffractomètre aux rayons X (D R X) (marque Philips, type : pm 9920/05 et pw 1710)
- Bain marie
- Four
- Secoueur
- Etuve

IV-3 préparation des matériaux adsorbants

Pour obtenir des matériaux microporeux thermostables caractérisés par de grandes distances basales, et de grandes surfaces spécifiques à partir d'une argile montmorillonitique, on procède à l'intercalation de ces derniers par un polycation d'aluminium, d'aluminium-fer et d'aluminium-chrome. Ces matériaux seront testés en tant qu'adsorbants dans la séparation de para et méta xylène.

IV-3-1 Purification des bentonites

Cette étape permet de se débarrasser des impuretés cristallines telle que (quartz, feldspath, calcite,...etc); remplacer tous les cations échangeables de nature diverse par le sodium (bentonites homoioniques sodiques) symbolisées par (montm-Na) et surtout l'obtention des fractions granulométriques $\Phi < 2\mu\text{m}$.

Le mode opératoire de traitement et purification de la bentonite est schématisée dans l'organigramme illustré par la (figure IV-1) qui suit :

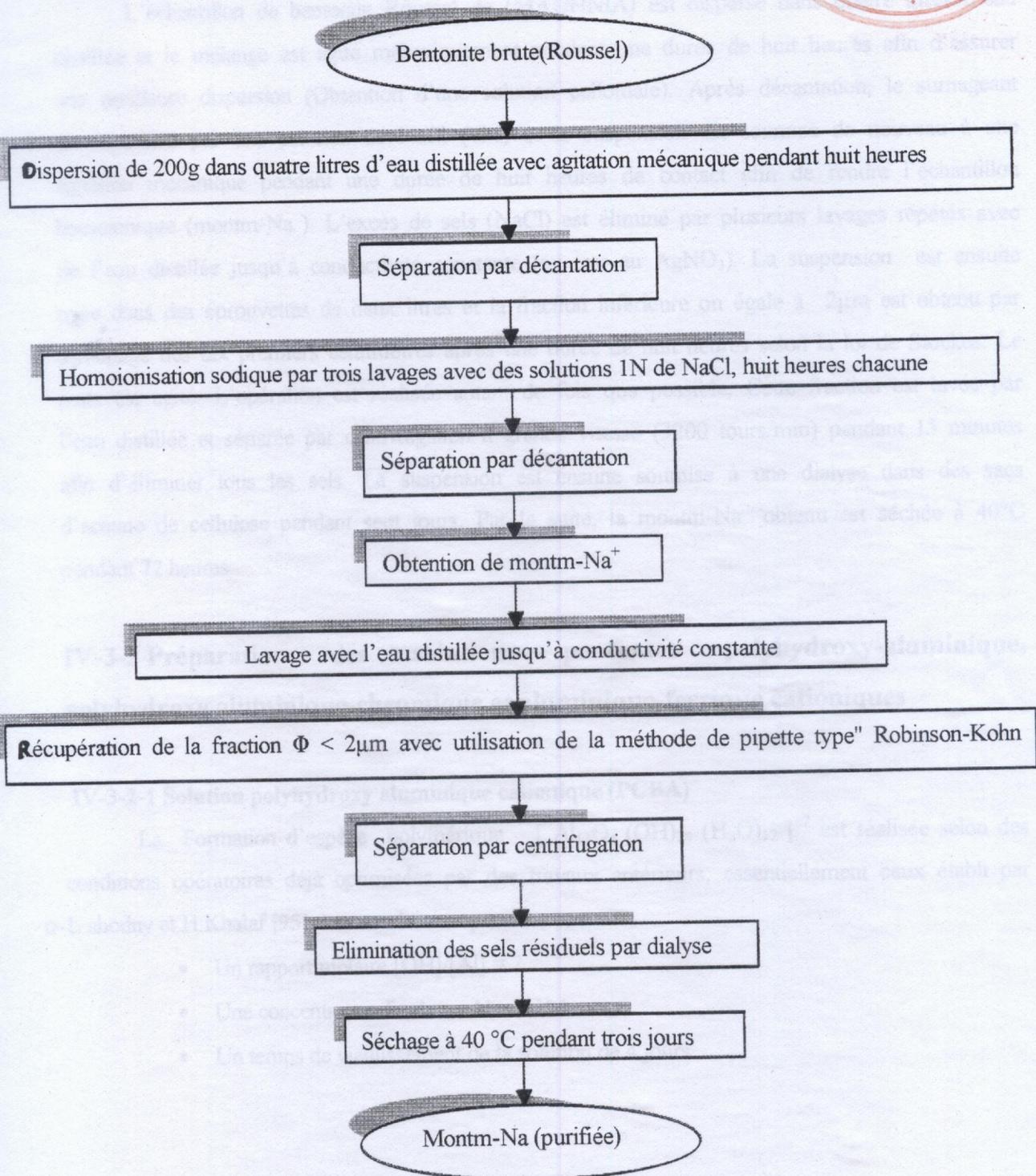
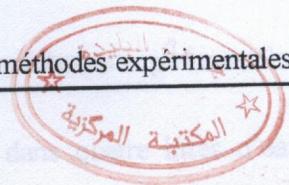


figure IV-1 « Purification de la bentonite »

La manipulation consiste à doser la solution de chlorure d'aluminium de concentration 0,25 M avec la solution d'hydroxyde de sodium de 0,33 M. la titration se fait par ajout goutte à goutte à un débit de 1,5 ml/min à l'aide d'une pompe péristaltique, avec une forte agitation pour homogénéiser le mélange. Un débit aussi faible, et une telle agitation, sont nécessaires afin d'éviter une surcalinité locale qui conduit à la formation du précipité (blanc) de $\text{Al}(\text{OH})_3$ solide. L'agitation est réalisée à l'aide d'un agitateur mécanique, muni d'une tige en verre pour éviter toute interaction avec le milieu. La solution d'hydroxy-aluminique ainsi préparée est laissée au repos pendant 4 jours à température ambiante.

Les différentes étapes de préparation de la solution intercalante sont schématisées sur le diagramme illustré par la (figure IV-2) qui suit :

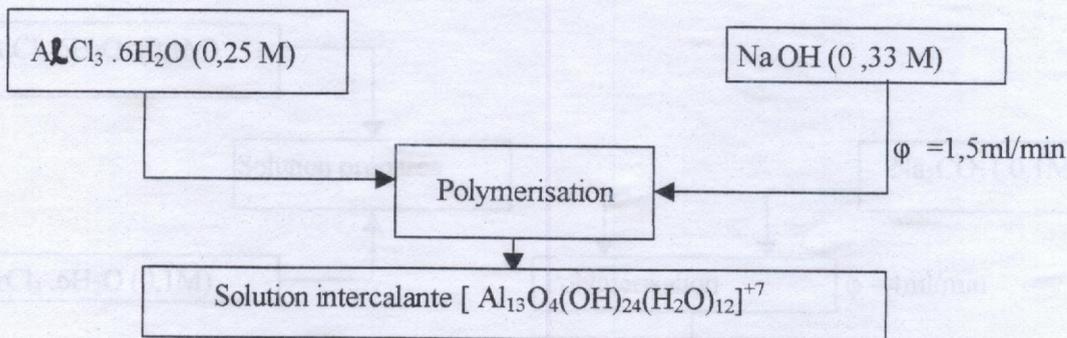


Figure VI-2 « Préparation de la solution pontante PCBA »

IV-3-2-2 Solution polyhydroxy aluminique -chromique cationique (HCA)

La formation de la solution polymérique HCA est réalisée selon les conditions optimisées par des travaux antérieurs, essentiellement ceux établis par y. yang [82]. Les conditions optimales sont :

- Un rapport molaire $([\text{OH}] / [\text{Al} + \text{Cr}])_f = 2,4$
- Un temps de vieillissement de la solution de 14 jours à température ambiante, suivi de 4 heures à 90°C .
- Deux rapports molaires $[\text{Cr}] / [\text{Al}]$ ont été utilisés ($[\text{Cr}] / [\text{Al}] = 0,6$ et $[\text{Cr}] / [\text{Al}] = 1,2$) afin d'étudier leur influence sur les propriétés texturales du produit final.

La manipulation consiste à mélanger graduellement un volume de solution de chlorure d'aluminium de concentration 0,1 M à la solution de chlorure de chrome de 0,1 M avec deux rapports molaires différents ($[Cr] / [Al] = 0,6$ et $[Cr] / [Al] = 1,2$). Le mélange est ensuite dosé à l'aide d'une solution de carbonate de sodium à 0,1 M. La titration se fait goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 4 ml/min et une forte agitation pour homogénéiser le mélange. L'agitation est réalisée à l'aide d'un agitateur mécanique. La solution d'hydroxy aluminique chromique ainsi préparée est laissée en repos pendant 14 jours à température ambiante, suivi de 4 heures à 90°C.

Les différentes étapes de préparation de la solution intercalante sont schématisées sur le diagramme illustré par la (Figure IV-3) qui suit :

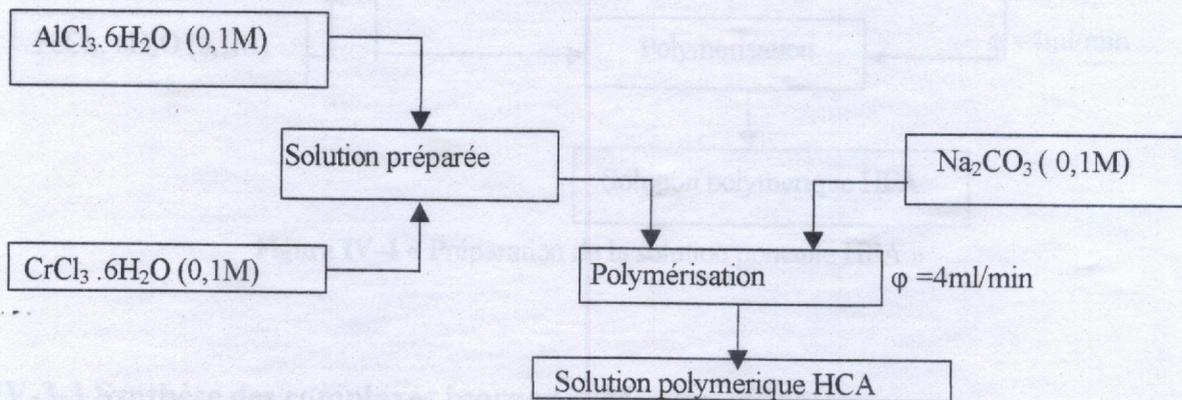


Figure IV.3 « Préparation de la solution pontante HCA »

IV-3-2-3 Solution polyhydroxy-ferrique cationique (HFA)

La formation de la solution polymérique HFA est réalisée selon les conditions optimisées par des travaux antérieurs, essentiellement ceux établis par D.Zhao [79]. Les conditions optimales sont :

- Un rapport molaire $([OH] / [Al + Fe])_f = 2$.
- Un temps de vieillissement de la solution de 14 jours, suivi de 4 heures à 90°C
- Deux rapports molaires $[Fe] / [Al]$ ont été utilisés ($[Fe] / [Al] = 0,1$ et $[Fe] / [Al] = 1$) afin d'étudier leur influence sur les propriétés texturales de produit final.

Le protocole expérimentale est le même que précédemment sauf que cette fois-ci, on utilise deux rapports molaires différents $[Fe]/[Al] = 0,1$ et $[Fe]/[Al] = 1$.

Notons que durant toute la synthèse des solutions polymériques (PCBA, HCA et HFA), le pH initial et final a été mesuré.

Les différentes étapes de préparation de la solution intercalante sont schématisées sur le diagramme illustré par la (Figure IV-4) qui suit :

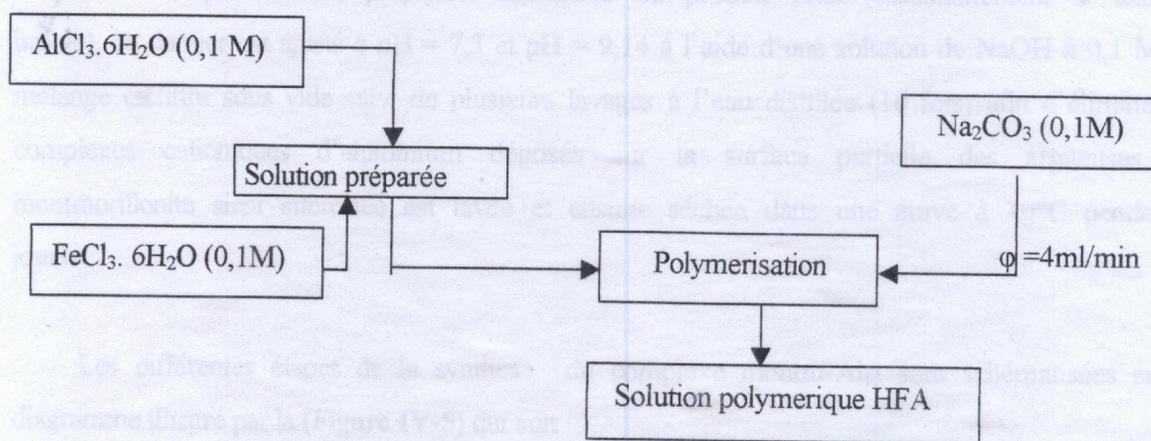


Figure IV-4 « Préparation de la solution pontante HFA »

IV-3-3 Synthèse des complexes inorgano- Montmorillonites

Le but de cette partie de notre travail est de synthétiser des complexes montmorillonitiques pontés caractérisés par de grandes distances basales et stables thermiquement.

IV-3-3-1 Préparation du complexe inorgano (montm-Al₁₃)

La procédure suivie dans la synthèse de ce complexe inorgano argileux est la méthode d'échange directe. Elle est basée sur un phénomène d'échange cationique entre les cations Na⁺ dans l'espace interfoliaire du minéral argileux et les cations $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Les conditions opératoires sont [95] :

- Concentration de la suspension de montmorillonite sodique égale à 1%
- Un rapport ($[Al]/\text{montm-Na}$) pour le pontage égale à 4 mmoles/grammes.

La manipulation consiste tout d'abord à réaliser une bonne dispersion de la montmorillonite sodique dans un volume adéquat d'eau distillé (suspension à 1%) dans le but de bien fractionner l'argile et rendre les particules fines accessibles à l'échange cationique. Elle est réalisée par l'agitation de la suspension pendant 3 heures à l'aide d'un agitateur mécanique. La dispersion est suivie par le dosage de la suspension avec la solution polymérique avec un débit de 8,1 ml/min en utilisant une pompe péristaltique. Après avoir achevé la titration, le pH du mélange (suspension argileuse, solution polymérique d'aluminium) est alors égal à 4,18. Afin d'étudier l'influence de pH sur les propriétés texturales du produit final (essentiellement la distance basale), ce dernier est ajusté à pH = 7,3 et pH = 9,14 à l'aide d'une solution de NaOH à 0,1 M. Le mélange est filtré sous vide suivi de plusieurs lavages à l'eau distillée (10 fois) afin d'éliminer les complexes cationiques d'aluminium déposés sur la surface partielle des argileuses. La montmorillonite ainsi intercalée est lavée et ensuite séchée dans une étuve à 40°C pendant 3 jours.

Les différentes étapes de la synthèse du complexe montm-Al₁₃ sont schématisées sur le diagramme illustré par la (Figure IV-5) qui suit :

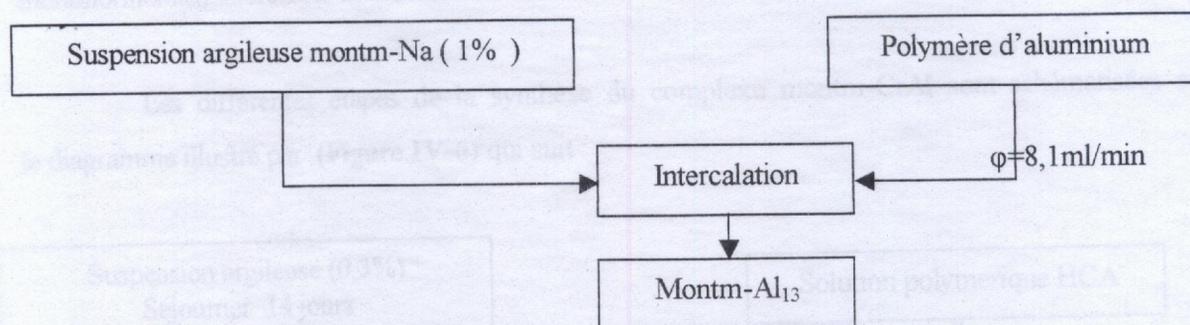


Figure IV-5 « Préparation de montm-Al₁₃ »

Essai avec l'éthanol :

Après avoir suivi les mêmes procédures de la préparation du complexe inorgano (montm-Al₁₃). L'éthanol absolu substituera l'eau distillée lors de lavage. Le protocole suivi est le suivant [106] :

La montm-Al₁₃ est immergée dans l'éthanol absolu pendant une nuit, suivi de plusieurs lavages avec le même alcool. Enfin, la montm-Al₁₃ obtenu est séchée à 40°C pendant 3 jours.

IV-3-3-2 Préparation de complexe inorgano (montm-CrAl)

La procédure est toujours basée sur l'échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution du complexe polycationique. Les conditions opératoires utilisées [82] sont :

- Une concentration de la suspension de montmorillonite sodique égale à 0,3%.
- Un rapport ($[Al + Cr]/montm-Na$) pour le pontage égale à 10 mmoles/grammes

Pour les mêmes raisons citées précédemment, la montm-Na est d'abord dispersée dans de l'eau distillée (suspension à 0,3%) sous agitation de la suspension pendant 3 heures. La dispersion est suivi du dosage de la suspension avec la solution du polymère en utilisant une pompe péristaltique. Après avoir achevé la titration, le mélange est laissé sous agitation pendant 2 heures à température ambiante puis 2 heures à 70°C afin d'assurer un bon échange cationique. Le mélange ainsi obtenu est vieilli 16 heures puis soumis à la séparation par centrifugation (3200 tours/min). Après centrifugation et plusieurs lavages à l'eau distillée (10 fois), les montmorillonites intercalées sont séchées dans une étuve à 40°C pendant 3 jours.

Les différentes étapes de la synthèse du complexe montm-CrAl sont schématisées sur le diagramme illustré par (Figure IV-6) qui suit :

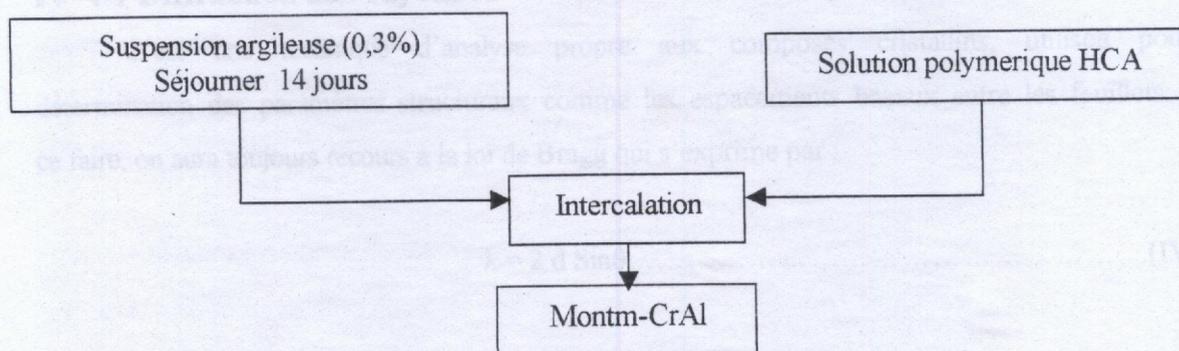


Figure IV-6 « Préparation de montm-CrAl »

Ces paramètres peuvent avoir une influence directe sur l'adsorption et le taux de séparation.

IV-4-1-1 Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de marque "Philips" et de type "pw 1710" doté d'une anticathode en cuivre (radiation $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Les conditions opératoires sont : une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA . La plage 2θ balayée va de 2° à 10° . Cet appareil est géré par micro ordinateur pour l'exploitation des résultats.

Les diffractogrammes sont obtenus sur des échantillons sous forme de poudre très fine obtenue à l'aide d'un broyage dans un mortier en agate.

IV-4-2 Etude de l'acidité de surface

L'acidité de surface d'un solide est une propriété très importante qui conditionne le rendement et la sélectivité de certaines réactions chimiques catalysées par ce solide. L'acidité de ce solide peut également influencer la sélectivité de l'adsorption de deux molécules isomères lorsque qu'il est utilisé en qualité d'adsorbant [107, 108].

Quand à la détermination du type d'acidité, les résultats de plusieurs essais que nous avons effectué ne sont pas exploitables à cause de la non disponibilité de la cellule à vide. Donc en fonction de moyens disponibles, l'étude de l'acidité de surface des différents échantillons à savoir : La montm- Al_{13} ($\text{pH}=7,3$ et $\text{pH} = 9,14$), la montm-CrAl (Cr/Al=1,2) et la montm-FeAl(Fe/Al = 1) préalablement calcinés à 400°C pendant 2 heures pour l'activation, s'est faite par une méthode de titration par n-butylamine qui consiste à évaluer l'acidité totale.

IV-4-2-1 Détermination de l'acidité totale :

L'acidité totale (indice d'acidité I_A) représente le nombre totale de sites acides des deux types d'acidité (Bronsted et Lewis). Sa détermination fait appel à l'affinité de ces sites acides à réagir avec certaines bases azotées (n-butylamine) en milieu non aqueux. Il est donc quantifié en

nombre de mmole de n-butylamine par unité de masse du solide. Malgré que la désorption programmée de l'ammoniac soit beaucoup plus précise, on n'a pu l'utiliser à défaut de matériel

IV-4-2-1-1 Principe

Les complexes montmorillonitiques ayant un caractère acide réagissent avec le n-butylamine, l'excès de base est dosé par l'acide perchlorique (HClO_4).

IV-4-2-1-1-2 Mode opératoire

Pour évaluer l'acidité totale, nous avons eu recours à une méthode d'un travail antérieur [107,108].

Nous mettons dans des tubes à essais 0,1g du solide (chaque échantillon) auquel nous ajoutons 5ml de n-butylamine 0,1N préparé dans le benzène. Les tubes sont fermés hermétiquement et sont portés à l'agitation sur un agitateur secoueur pendant 15 heures pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base. Les mélanges sont ensuite transvasés dans des erlenmeyers de 250 ml. Nous ajoutons pour chaque erlenmeyer 5ml de butanol et quelques goutte de méthyle orange.

La titration par HClO_4 1N préparé dans le butanol est faite à l'aide d'une microseringue. Le volume de HClO_4 au virage (de l'orange au rouge) permettra de calculer l'indice d'acidité par la formule suivante :

$$I_A = \frac{N_1 * V_1 - N_2 * V_2}{m} \dots \dots \dots (IV - 2)$$

I_A : Indice d'acidité exprimé en milliequivalent gramme de n-butylamine par gramme de solide (mmoles de sites acides par gramme du solide)

N_1, V_1 : normalité et volume de n-butylamine ($N_1=0,1$ et $V_1 = 5\text{ml}$).

N_2, V_2 : normalité et volume de HClO_4 ($N_2=1\text{N}$, V_2 en ml)

m : masse du solide en gramme ($m=0,1\text{g}$)

Donc :

$$I_A = \frac{0.5 - V_2}{0.1} (\text{en m} \acute{\text{e}}\text{q de n-butylamine/g du solide}) \dots \dots \dots (IV - 3)$$

Les conditions d'analyse sont : débit de gaz vecteur (N_2) = 0,9 kg/cm², température de la colonne = 150°C, température de l'injecteur et de détecteur = 200°C et volume d'échantillon injecté = 1µl.

IV-5-3 Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée

Le but étant de déterminer l'équilibre adsorbât-adsorbant dans lequel s'adsorbe une quantité maximale de soluté.

Nous mettons 0,1 g de montm-Al₁₃ (pH = 9,14) en contact avec une fraction massique de 0,1 de para-xylène. Celle ci sont par la suite analysées par chromatographie en phase gazeuse, les temps de contact choisis sont (1,2,3,4 et 5 heures).

IV-5-4 Les isothermes d'adsorption préférentielles

On a déterminé les isothermes des composés séparément. Dans cette partie, nous soumettons tous les adsorbants préparés précédemment à savoir : la montm-Al₁₃ (pH = 7,3 et 9,14) ; la montm-CrAl (Cr/Al =1,2) et la montm FeAl (Fe/Al =1) aux tests d'adsorption du méta et du para xylène. Pour cela nous introduisons dans une série d'erlenmeyers de 50 ml , une masse constante (0,1g) de chaque échantillon , aux quelles nous ajoutons les solutions contenant l'adsorbât dilue dans le n-hexane avec différentes fractions massiques allant de 0,1 à 0,9. Le rapport massique $\left(\frac{\text{masse de solution adsorbât - diluant}}{\text{la masse de l'adsorbant}} \right)$ est fixé à 30. Ces erlenmeyers sont fermés et laissés pendant 5 heures sous agitation à température ambiante. Après cinq heures de contact, les solutions sont filtrées puis analysées par chromatographie en phase gazeuse.

Un calcul simple permet alors d'obtenir les quantités de produit adsorbé. En effet si (m) grammes d'adsorbant sont mis en contact avec un volume V d'une solution de différentes concentrations initiales, la quantité de produit adsorbée q exprimé en g/g d'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q = (C_o - C_e) * V/m \dots \dots \dots (IV-5)$$

Les conditions d'analyse sont : débit de gaz vecteur (N_2) = 0,9 kg/cm², température de la colonne = 150°C, température de l'injecteur et de détecteur = 200°C et volume d'échantillon injecté = 1µl.

IV-5-3 Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée

Le but étant de déterminer l'équilibre adsorbât-adsorbant dans lequel s'adsorbe une quantité maximale de soluté.

Nous mettons 0,1 g de montm-Al₁₃ (pH = 9,14) en contact avec une fraction massique de 0,1 de para-xylène. Celle ci sont par la suite analysées par chromatographie en phase gazeuse, les temps de contact choisis sont (1,2,3,4 et 5 heures).

IV-5-4 Les isothermes d'adsorption préférentielles

On a déterminé les isothermes des composés séparément. Dans cette partie, nous soumettons tous les adsorbants préparés précédemment à savoir : la montm-Al₁₃ (pH = 7,3 et 9,14) ; la montm-CrAl (Cr/Al =1,2) et la montm FeAl (Fe/Al =1) aux tests d'adsorption du méta et du para xylène. Pour cela nous introduisons dans une série d'erenmeyers de 50 ml , une masse constante (0,1g) de chaque échantillon , aux quelles nous ajoutons les solutions contenant l'adsorbât dilue dans le n-hexane avec différentes fractions massiques allant de 0,1 à 0,9. Le rapport massique $\left(\frac{\text{masse de solution adsorbât - diluant}}{\text{la masse de l'adsorbant}} \right)$ est fixé à 30. Ces erlenmeyers sont fermés et laissés pendant 5 heures sous agitation à température ambiante. Après cinq heures de contact, les solutions sont filtrées puis analysées par chromatographie en phase gazeuse.

Un calcul simple permet alors d'obtenir les quantités de produit adsorbé. En effet si (m) grammes d'adsorbant sont mis en contact avec un volume V d'une solution de différentes concentrations initiales, la quantité de produit adsorbée q exprimé en g/g d'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q = (C_o - C_e) * V/m \dots \dots \dots (IV-5)$$

Ou

V : est le volume de la solution (l)

m : la masse de l'adsorbant (g)

C_0 : la concentration initiale du soluté (g/l)

C_e : la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (g/l)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant q en fonction de C_e .

IV-6 Essais de séparation par chromatographie en phase gazeuse

Cette partie a pour objectif la séparation par adsorption d'un mélange équimolaire de para et méta xylène par technique chromatographie en phase gazeuse en utilisant des colonnes remplies par les différents adsorbants à savoir : la montm- Al_{13} ($pH = 7,3$ et $pH = 9,14$), la montm-FeAl ($Fe / Al = 1$) et la montm-CrAl ($Cr / Al = 1,2$).

IV-6-1 Procédé de remplissage et de vidange des colonnes chromatographiques

IV-6-1-1 Remplissage

Le remplissage de la colonne s'effectue en introduisant successivement de petites quantités d'adsorbant sous forme de granulés (Φ donné) préalablement séché, dans une colonne en acier inoxydable de diamètre d et de longueur L donné. L'extrémité basse est obturée à l'aide de laine de verre, et est reliée à une pompe à vide aspirante. Durant le remplissage, on assure une vibration continue de la colonne. Il est impératif de réaliser un remplissage très homogène pour obtenir une colonne de bonne efficacité. Un autre tampon de laine de verre est utilisé pour boucher l'autre extrémité de la colonne. La masse d'adsorbant introduite est calculée alors de la mesure suivante :

$$\text{Masse d'adsorbant} = \text{masse}_{(\text{colonne vide} + \text{adsorbant})} - \text{masse}_{(\text{colonne vide})}$$

La colonne ainsi préparée est mise en place dans le chromatographe. La dernière étape consiste à son conditionnement à une température de $250^{\circ}C$ pendant 1 heure sous un flux d'hélium.

IV-6-1-2 Vidange

Après utilisation, la colonne est vidée par vibration après avoir ôté au préalable les tampons de laine de verre. La colonne vide est ensuite lavée plusieurs fois avec l'acide nitrique (0,05N) puis avec l'eau distillée et enfin avec l'acétone (2 à 3 fois). Après le lavage, un séchage de la colonne à 100 °C pendant une nuit est nécessaire pour la réutiliser.

IV-6-2 Appareillage

L'appareil utilisé est un chromatographe de marque PYE UNICAM PU 4500, muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un enregistreur-intégrateur type « PERKIN-ELMER CORP LCI-100).

Nous avons travaillé dans des conditions de limite de détection pour l'appareil ; soit une sensibilité de détecteur égale à 32.10^2 et une sensibilité de l'enregistreur égale à 10 mV. La régulation du débit du gaz vecteur (hélium) est assurée par un régulateur de débit, ce dernier étant mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon. La vitesse de l'enregistreur est égale à 120mm/heure.

V-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous résumons nos résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation. Nous analysons respectivement les résultats des caractérisations physico-chimiques des matériaux synthétisés, suivis des isothermes d'adsorption de méta et de para-xylène, et enfin des essais de séparation chromatographique du mélange méta et para-xylène.

V-2 Analyse par Diffraction aux rayons X

V-2-1 Efficacité de la procédure

Le diffractogramme (Figure 5-1) obtenue démontre la présence du pic de diffraction à $2\theta = 15,31^\circ$, ainsi que des pics de diffraction cristallins (quartz et feldspath). Le diffractogramme (Figure 5-2) montre l'absence de pics de diffraction caractéristiques d'impuretés.

CHAPITRE V

Résultats et discussions

V-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous résumons nos résultats expérimentaux ainsi que leur interprétations. Nous analysons respectivement les résultats des caractérisations physico-chimiques des matériaux synthétisés, suivis des isothermes d'adsorptions de méta et du para-xylène, et enfin des essais de séparation chromatographique du mélange méta et para-xylène.

V-2 Analyse par Diffraction aux rayons X (D.R.X)

V-2-1 Efficacité de la procédure de purification

Le diffractogramme (a) présenté sur la **figure V-1** est relatif à la bentonite brute. Il met en évidence la présence du pic caractéristique de la montmorillonite calcique ($d_{001} = 15,31 \text{ \AA}$), ainsi que ceux des impuretés cristallines (quartz essentiellement et le feldspath). Le diffractogramme (b) de la **figure V-1** du produit récupéré en fin du traitement de purification, montre l'homoionisation sodique, et la disparition presque complète de tous les autres pics caractéristiques d'impuretés, ce qui suggère une bonne purification.

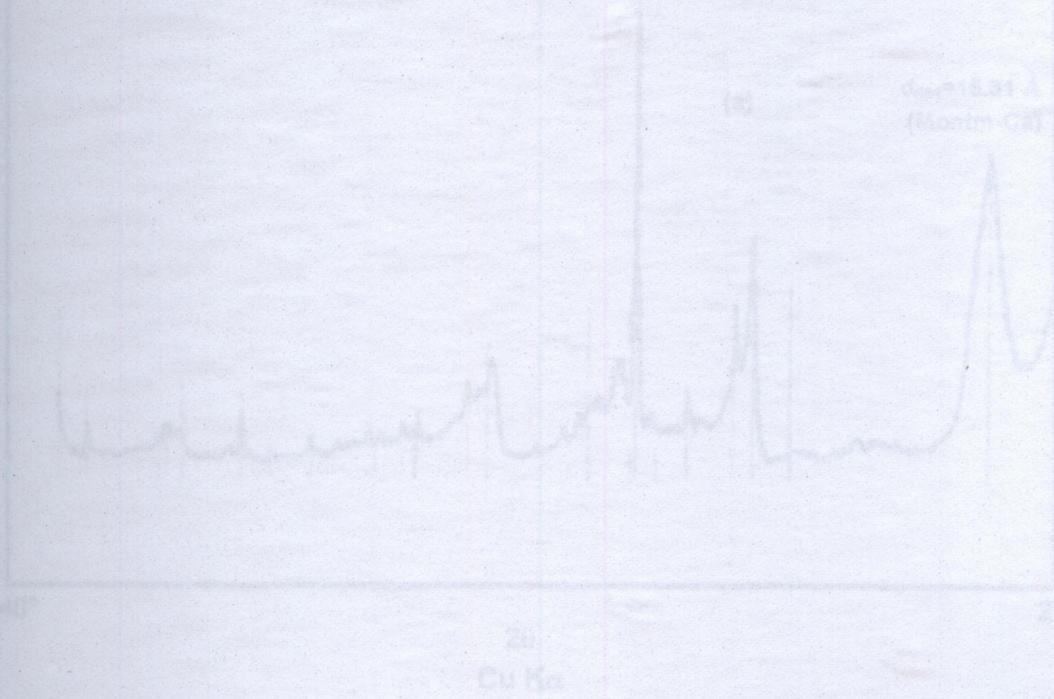


Figure V-1 Spectres de D.R.X de Bentonite brute et montmorillonite - Na
(a) Bentonite brute et (b) montm- Na

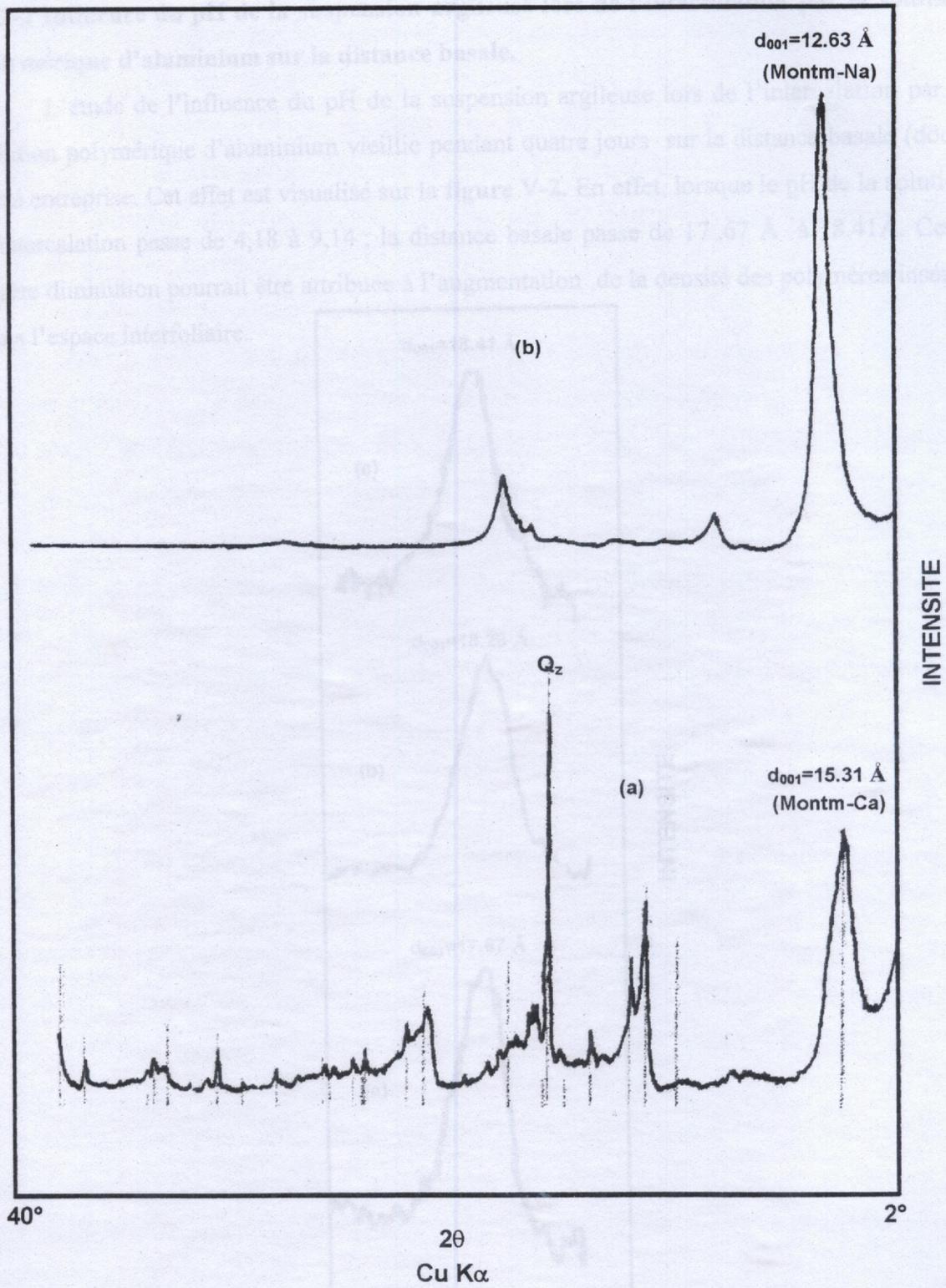


Figure V-1 "Spectres de D.R.X. de bentonite brute et montmorillonite -Na
(a). bentonite brute et (b). montm-Na"

V-2-2 Influence du pH de la suspension argileuse lors de l'intercalation par la solution polymérique d'aluminium sur la distance basale.

L'étude de l'influence du pH de la suspension argileuse lors de l'intercalation par la solution polymérique d'aluminium vieillie pendant quatre jours sur la distance basale (d_{001}) a été entreprise. Cet effet est visualisé sur la **figure V-2**. En effet, lorsque le pH de la solution d'intercalation passe de 4,18 à 9,14 ; la distance basale passe de 17,67 Å à 18,41 Å. Cette légère diminution pourrait être attribuée à l'augmentation de la densité des polymères insérés dans l'espace interfoliaire.

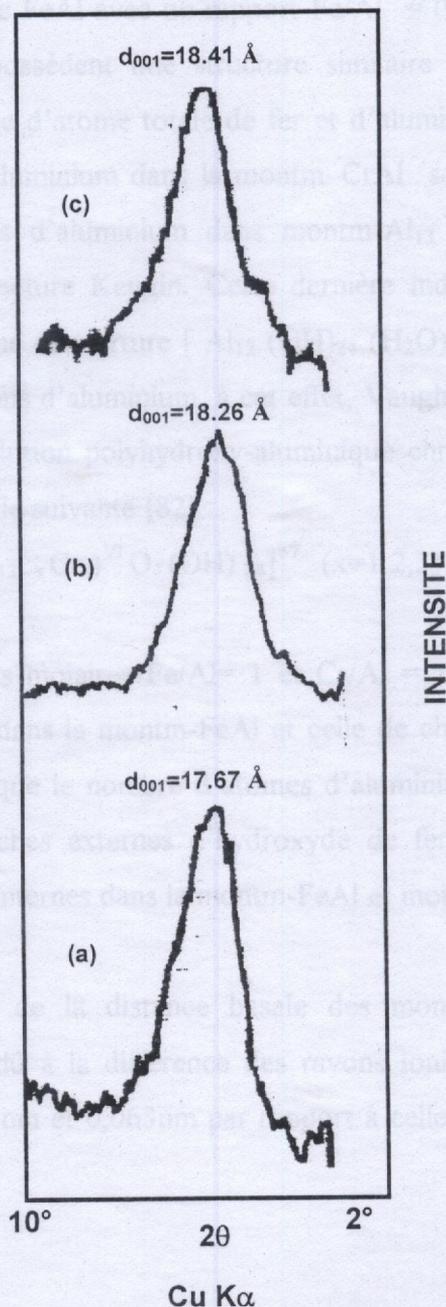


Figure V-2 " Spectres de D.R.X. des Différentes montm- Al_{13} :

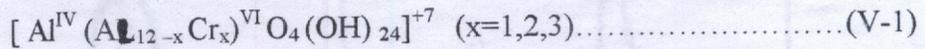
(a). montm- Al_{13} (PH=4.18), (b). montm- Al_{13} (PH=7.3) et (c). montm- Al_{13} (PH=9.14) "

V-2-3 les montmorillonites FeAl et CrAl

Le pontage mixte de la montmorillonite peut entraîner dans certains cas une augmentation de l'espace interfoliaire du matériau résultant comparé au pontage simple [79,82]. C'est avec cette optique, que nous nous sommes proposés d'intercaler le mélange FeAl et CrAl. Les résultats sont illustrés sur les figures (V-3 et V-4).

Les différents diffractogrammes montrent que la distance basale augmente avec l'augmentation des rapports FeAl et CrAl.

Les polymères du mélange FeAl avec un rapport Fe/Al = 0,1 ainsi que celui de CrAl avec un rapport Cr/Al = 0,6 possèdent une structure similaire par rapport au polymère d'aluminium seul Al₁₃. Le nombre d'atome totale de fer et d'aluminium dans la montm-FeAl ainsi que celui du chrome et d'aluminium dans la montm-CrAl sont approximativement les mêmes que le nombre d'atomes d'aluminium dans montm-Al₁₃ [79, 82]. Par ailleurs, le polycation Al₁₃ possède une structure Keggin. Cette dernière indique que le polymère est constitué par un cœur AlO₄ et une couverture [Al₁₂ (OH)₂₄ (H₂O)₁₂]. Les ions Fe⁺³ et Cr⁺³ peuvent réagir et remplacer les ions d'aluminium, à cet effet, Vaughan [109] indique que cette substitution dans le cas de la solution polyhydroxy-aluminique chromique cationique (HCA) peut être représenté par la formule suivante [82] :



Dans les cas des rapports molaires Fe/Al= 1 et Cr/Al = 1,2. La somme du nombre d'atomes de fer et d'aluminium dans la montm-FeAl et celle de chrome et d'aluminium dans la montm-CrAl est plus grande que le nombre d'atomes d'aluminium dans montm-Al₁₃. ceci serait dû à l'existence des couches externes d'hydroxyde de fer et celles d'hydroxyde de chrome en addition aux couches internes dans la montm-FeAl et montm-CrAl [79,82].

La légère augmentation de la distance basale des montm-FeAl et montm-CrAl comparée à la montm-Al₁₃ est dû à la différence des rayons ioniques de fer et de chrome d'une valeur respective de 0,064nm et 0,063nm par rapport à celle du rayon d'aluminium qui est de 0,051nm [79,82].

Le tableau V-1 résume les valeurs de la distance basale (d_{001}) des différents montm-pontées.

Tableau V-1 « Valeurs de la distance basale exprimée en Angström (Å) des différents montm-pontées »

L'échantillon	Distance basale (Å)
Montm-Al ₁₃ (pH=4,18)	17,67
Montm-Al ₁₃ (pH=7,3)	18,26
Montm-Al ₁₃ (pH=9,14)	18,41
Montm-FeAl (Fe/Al=0,1)	18,67
Montm-FeAl (Fe/Al=1)	19,81
Montm-CrAl (Cr/Al=0,6)	19,21
Montm-CrAl (Cr/Al=1,2)	19,72

A partir de ces résultats, on peut déduire que la montm-FeAl de rapport Fe/Al = 1 et la montm-CrAl de rapport Cr/Al = 1,2 sont susceptibles de fournir des distances basales de l'ordre de 20Å. Tandis que la montm-Al₁₃ intercalée à pH = 7,3 et 9,14 présente une distance basale de l'ordre de 18Å. Notre choix s'est alors porté sur ces derniers pour réaliser l'objectif en vue.

V-2-4 Effet de la calcination à 400°C

Le choix de la température de 400°C est basé sur le fait que la majorité des matières organiques se décomposent à cette température. De plus la régénération de la majorité des adsorbants se fait également aux environs de cette température.

L'activation thermique de nos échantillons à 400°C permet de dégager l'espace interfoliaire de l'eau adsorbée et la création de nouveaux sites acides par libération des protons par la formation des piliers oxydes à partir des polymères métalliques interfoliaires dans le but d'obtenir des solides microporeux hydrophobes, dotées d'une grande capacité adsorptive et d'une grande sélectivité vis à vis de la séparation par adsorption.

La calcination à 400°C conduit à une légère diminution de la distance basale d_{001} comme le montrant les figures V-5, V-6 et V-7, ce qui explique la déshydratation et la deshydroxylation des polymères Al₁₃, FeAl et Cr Al.

Le tableau V-1 résume les valeurs de la distance basale (d_{001}) des différents montm-pontées.

Tableau V-1 « Valeurs de la distance basale exprimée en Angström (Å) des différents montm-pontées »

L'échantillon	Distance basale (Å)
Montm-Al ₁₃ (pH=4,18)	17,67
Montm-Al ₁₃ (pH=7,3)	18,26
Montm-Al ₁₃ (pH=9,14)	18,41
Montm-FeAl (Fe/Al=0,1)	18,67
Montm-FeAl (Fe/Al=1)	19,81
Montm-CrAl (Cr/Al=0,6)	19,21
Montm-CrAl (Cr/Al=1,2)	19,72

A partir de ces résultats, on peut déduire que la montm-FeAl de rapport Fe/Al = 1 et la montm-CrAl de rapport Cr/Al = 1,2 sont susceptibles de fournir des distances basales de l'ordre de 20Å. Tandis que la montm-Al₁₃ intercalée à pH = 7,3 et 9,14 présente une distance basale de l'ordre de 18Å. Notre choix s'est alors porté sur ces derniers pour réaliser l'objectif en vue.

V-2-4 Effet de la calcination à 400°C

Le choix de la température de 400°C est basé sur le fait que la majorité des matières organiques se décomposent à cette température. De plus la régénération de la majorité des adsorbants se fait également aux environs de cette température.

L'activation thermique de nos échantillons à 400°C permet de dégager l'espace interfoliaire de l'eau adsorbée et la création de nouveaux sites acides par libération des protons par la formation des piliers oxydes à partir des polymères métalliques interfoliaires dans le but d'obtenir des solides microporeux hydrophobes, dotées d'une grande capacité adsorptive et d'une grande sélectivité vis à vis de la séparation par adsorption.

La calcination à 400°C conduit à une légère diminution de la distance basale d_{001} comme le montrant les figures V-5, V-6 et V-7, ce qui explique la déshydratation et la deshydroxylation des polymères Al₁₃, FeAl et Cr Al.

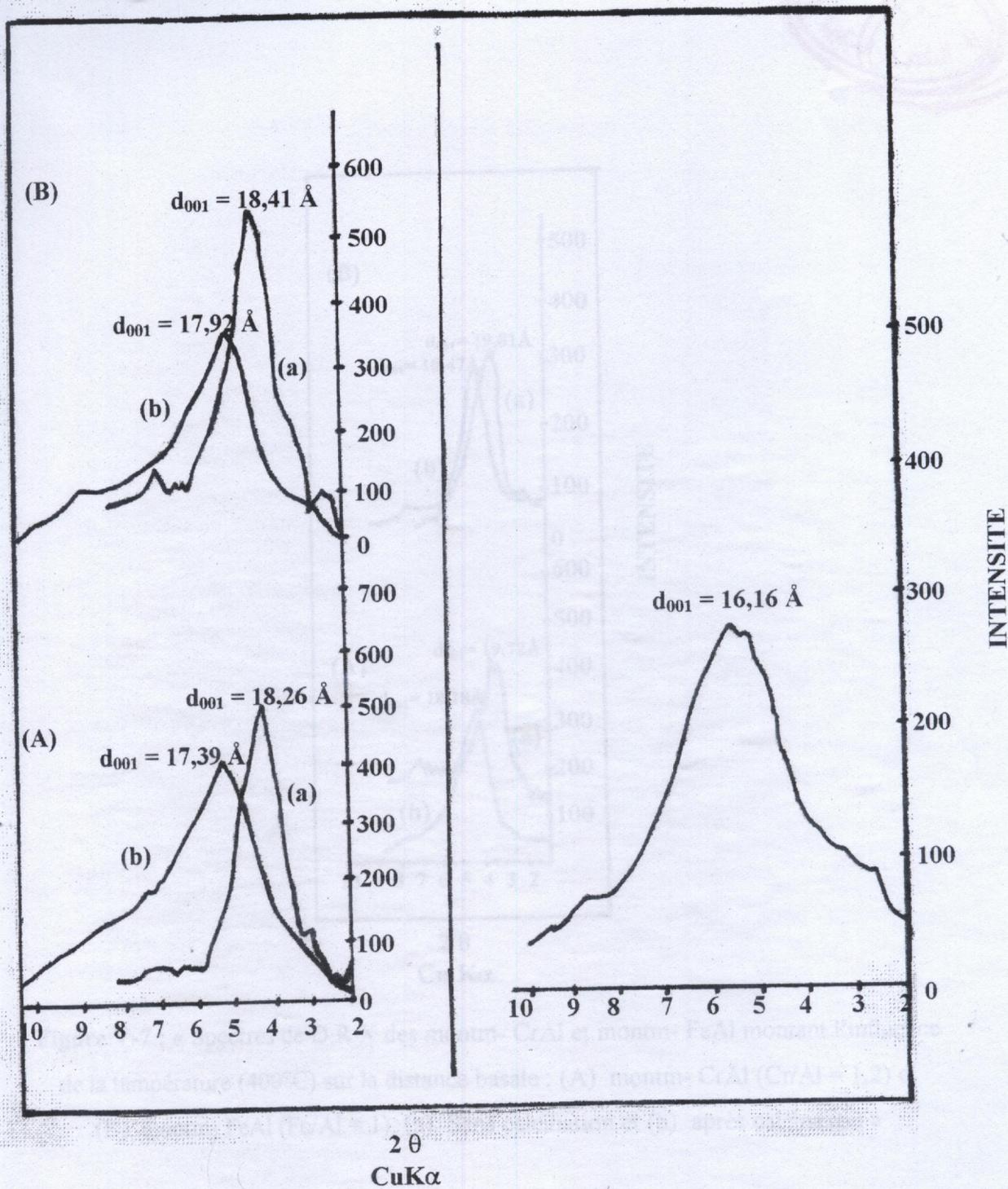


Figure V-5 « Spectres de DRX de montm-Al₁₃ montrant l'influence de la température (400°C) sur la distance basale.

(A). montm-Al₁₃ (pH = 7.3) et
 (B). montm-Al₁₃ (pH = 9.14) :
 (a) sans calcination et (b) après calcination"

Figure V-6 « Spectres de DRX de montm-Al₁₃ lavé avec l'éthanol absolu montrant l'influence de la température (400°C) sur la distance basale.

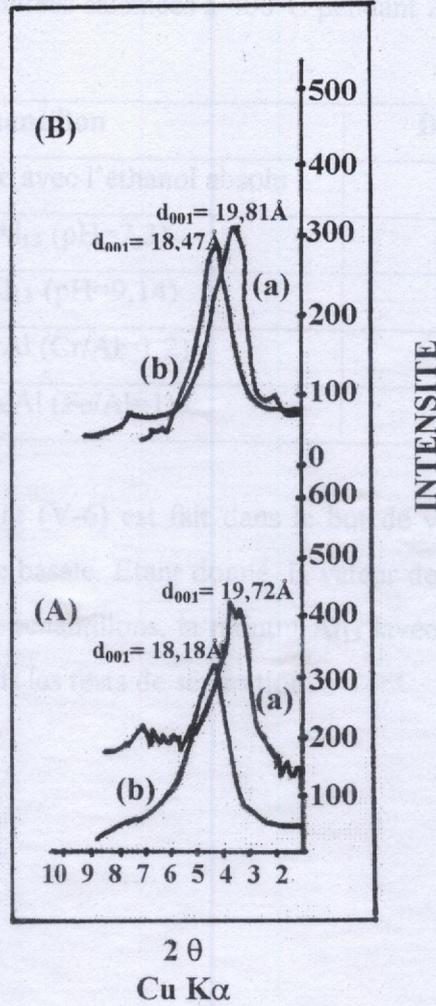


Figure V-7 : « Spectres de D.R.X des montm- CrAl et montm- FeAl montrant l'influence de la température (400°C) sur la distance basale : (A). montm- CrAl (Cr/Al = 1,2) et (B). montm- FeAl (Fe/Al = 1), (a). Sans calcination et (b). après calcination »

Le tableau (V-2) résume les valeurs de la distance basale des différentes montm-pontées calcinées à 400°C.

Le tableau V-2 « Valeurs de la distance basale exprimé en Angstrom (Å) des différentes montm-pontées calcinées à 400°C pendant 2 heures ».

Echantillon	Distance basale (Å)
Montm-Al ₁₃ lavée avec l'éthanol absolu	16,16
Montm-Al ₁₃ (pH=7,3)	17,39
Montm-Al ₁₃ (pH=9,14)	17,92
Montm-CrAl (Cr/Al=1,2)	18,18
Montm-FeAl (Fe/Al=1)	18,47

Remarque : l'essai de la figure (V-6) est fait dans le but de voir l'influence de lavage avec l'éthanol absolu sur la distance basale. Etant donné, la valeur de cette dernière plus faible par rapport aux valeurs des autres échantillons, la montm-Al₁₃ lavée avec l'éthanol absolu ne sera pas prise comme adsorbant dans les tests de séparation.

Le processus d'intercalation et de calcination peut être schématisé sur la figure V-8 qui suit :

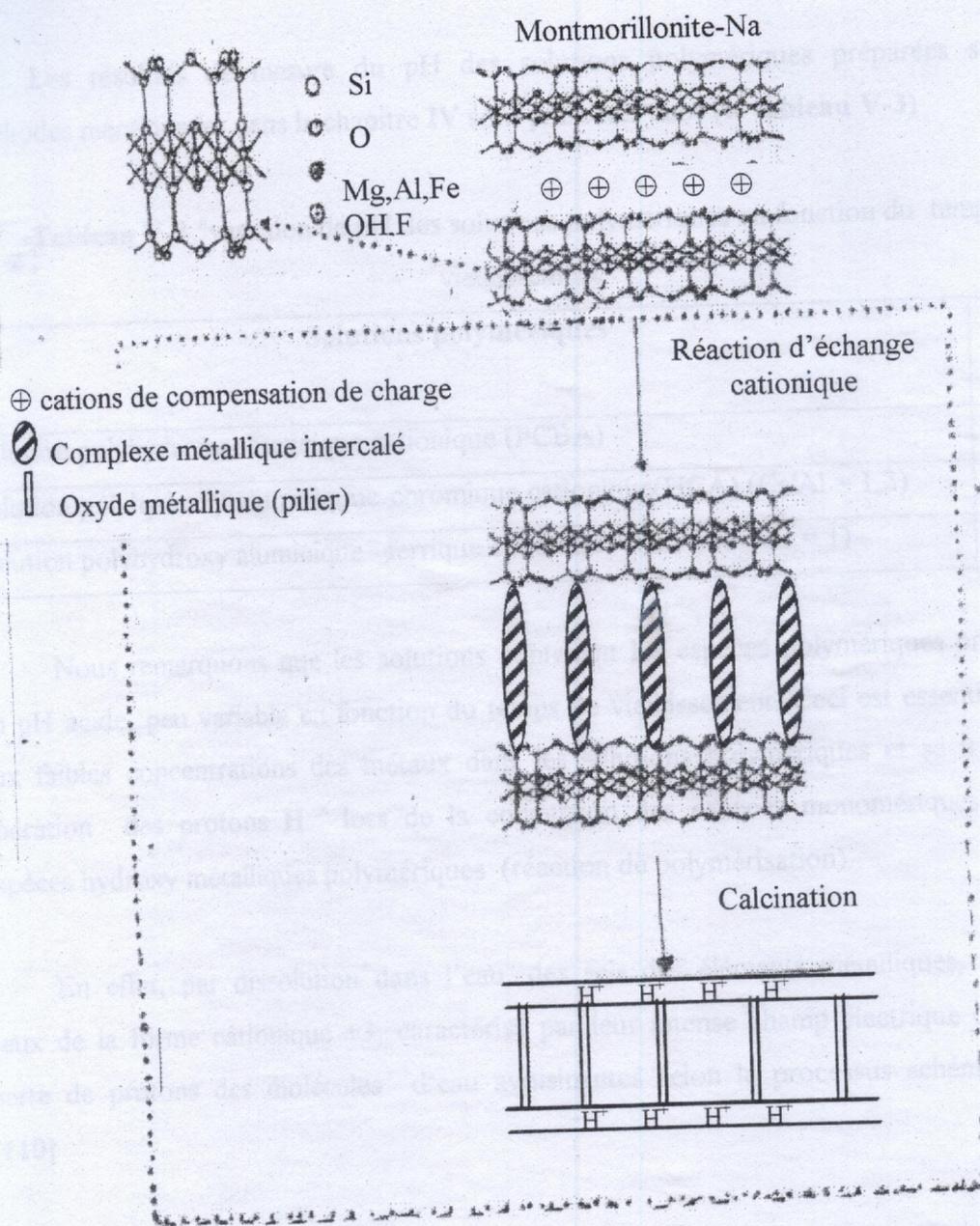
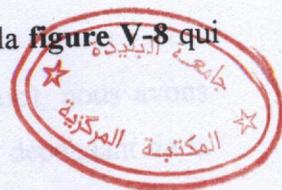


Figure V-8. « Modèle schématique de processus d'intercalation des feuillets et formation des argiles à piliers »

V-2-5 Discussion sur la variation du pH des solutions polymériques

Lors de la préparation des solutions polymériques (avant intercalation), nous avons suivi de près l'évolution du pH de ces solutions. En effet, ce facteur est très dépendant de la structure du polymère qui se forme et donc de la qualité de l'argile intercalée résultante.

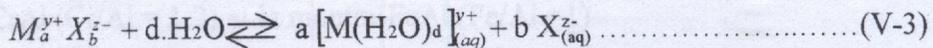
Les résultats de mesure du pH des solutions polymériques préparées suivant les méthodes mentionnées dans le chapitre IV sont présentés dans (le tableau V-3)

Tableau V-3 "variation de pH des solutions polymériques en fonction du temps de vieillissement "

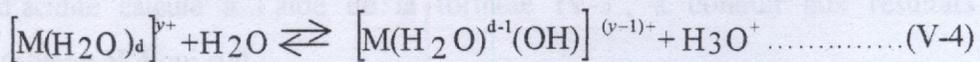
Solutions polymériques	pH initial	pH final
Solution polyhydroxy-aluminique cationique (PCBA)	4,1	3,7
Solution polyhydroxy-aluminique-chromique cationique(HCA) (Cr/Al = 1,2)	3,9	3,4
Solution polyhydroxy aluminique -ferrique cationique (HFA) (Fe/Al = 1)	3,8	3,5

Nous remarquons que les solutions contenant les espèces polymériques préparées ont un pH acide, peu variable en fonction du temps de vieillissement. Ceci est essentiellement dû aux faibles concentrations des métaux dans les solutions polymériques et se traduit par la libération des protons H⁺ lors de la conversion des espèces monomériques simples en espèces hydroxy métalliques polymériques (réaction de polymérisation).

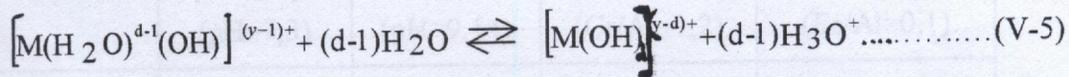
En effet, par dissolution dans l'eau, des sels des éléments métalliques, spécialement ceux de la forme cationique +3, caractérisé par leur intense champ électrique qui facilite la perte de protons des molécules d'eau avoisinantes selon le processus schématisé suivant [110]



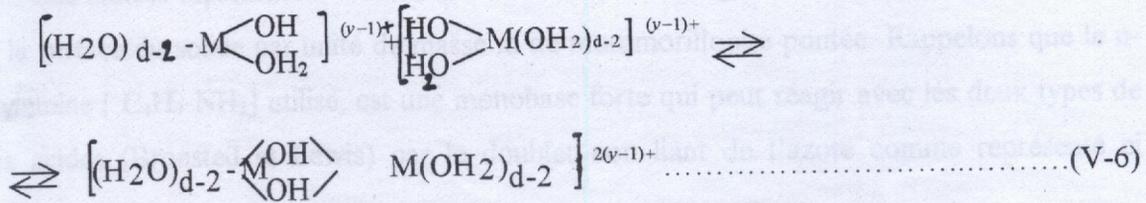
Les solutions aqueuses de ces sels ont un pH acide



La réaction (V-3) peut se propager jusqu'à ce que toutes les molécules d'eau en coordination avec le cation métallique aient perdu leur protons.

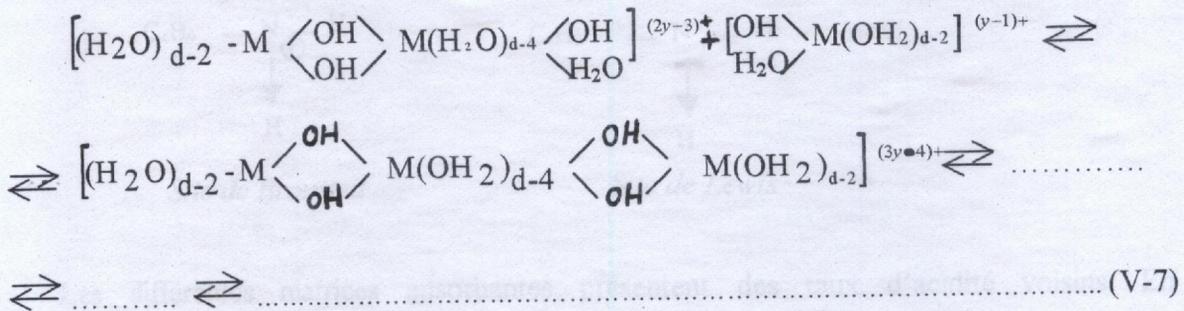


Cependant l'avancement de la réaction (V-4) peut être interrompu par les interactions entre les cations partiellement hydrolysés, ce qui peut conduire à leur agrégation suivant les réactions :



La combinaison de ces deux monomères par le biais de pont hydroxyles conduit à la formation d'une entité dinucléaire.

Une extension de ce processus produit la formation de polymère de plus grande taille.



V-3 Etude de l'acidité de surface des complexes montmorillonitiques

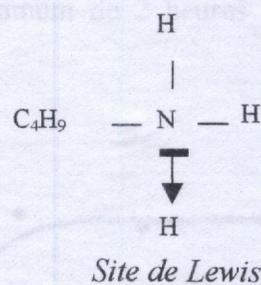
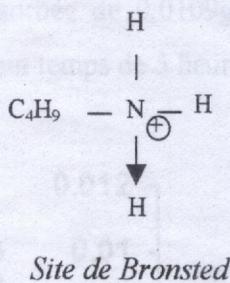
Dans le cadre de l'étude de l'acidité de surface des complexes montmorillonitiques, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'acidité totale. Nous avons utilisé pour cela une méthode [107, 108] qui consiste à déterminer le taux total des sites sur la surface du solide. Les échantillons soumis à cette mesure sont respectivement : la montm-Al₁₃ (pH = 7,3 et 9,14), la montm -CrAl (Cr/Al = 1,2) et la montm-FeAl (Fe/Al =1).

L'indice d'acidité calculé à l'aide de la formule IV-3 , a conduit aux résultats présentés dans le **tableau V-4** qui suit :

Tableau (V-4) " L'indice d'acidité des différents échantillons"

Echantillon	Montm- Al ₁₃ (pH=7,3)	Montm-Al ₁₃ (pH=9,14)	Montm-CrAl (Cr/Al=1,2)	Montm-FeAl (Fe/Al=0,1)
IA (meq/g)	2,58	2,78	1,98	2,08

Ces indices représentent le nombre de milliéquivalent gramme de n-butylamine adsorbé sur la surface du solide par unité de masse m de montmorillonite pontée. Rappelons que le n-butylamine [C₄H₉-NH₂] utilisé, est une monobase forte qui peut réagir avec les deux types de sites acides (Bronsted et Lewis) par le doublet non liant de l'azote comme représenté ci dessous :



Les différentes matrices adsorbantes présentent des taux d'acidité voisins. En comparaison avec les résultats obtenus par Zhao et coll [79], Yang et ses collaborateurs [82], Moreno et ses coéquipiers [87], nous avons constaté que nos complexes montmorillonitiques sont dotés d'une acidité semblable. Cette acidité provient essentiellement de libération de protons par dissociation de l'eau résiduelle et par formation des piliers oxydes à partir des polymères hydroxy métalliques interfoliaires par activation thermique.

V-4 Tests d'adsorption en batch

Les différents adsorbants à savoir : la montm-Al₁₃ (pH = 7.3 et 9.14), la montm-CrAl (Cr/Al = 1.2) et la montm-FeAl (Fe/Al = 1), ont été soumis aux tests d'adsorption en batch du méta et du para-xylène. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse est utilisée pour déterminer les quantités adsorbées. Des courbes d'étalonnages préalablement établies pour les deux isomères méta et para xylène (**Annexe IV-1 et IV-2**), permettent de déterminer les fractions massiques et par conséquent les concentrations résiduelles en solution.

Pour optimiser l'adsorption, nous avons déterminé le temps d'équilibre nécessaire à l'adsorption du para-xylène sur la montm-Al₁₃ (pH = 9.14) (**voir tableau 4:annexe IV-3**)

La figure (V-9) indique l'augmentation de la quantité adsorbée de para-xylène en fonction du temps. Au delà de 2 heures, elle devient constante. Il correspond alors à une quantité adsorbée de 0,0109g/g. Un maximum de 2 heures Δ donc être observée. Nous adopterons un temps de 5 heures.

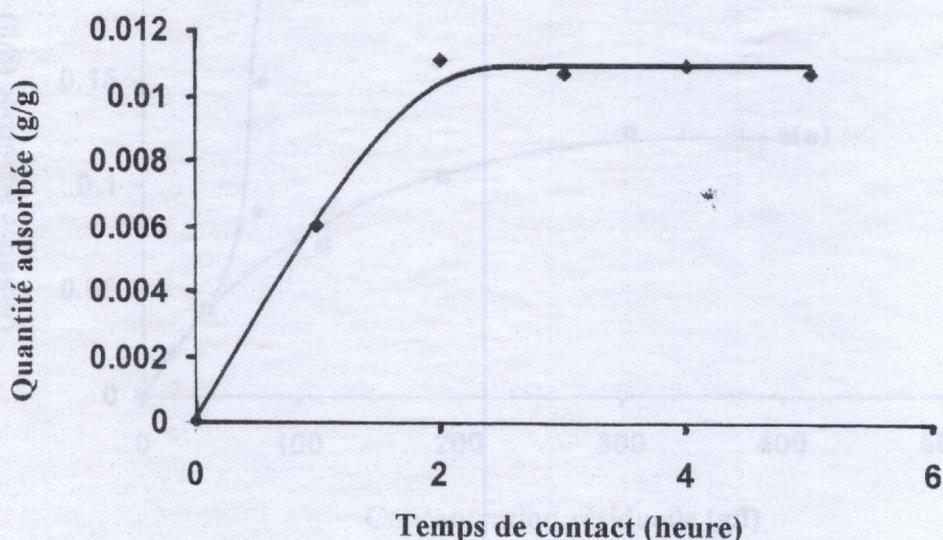


Figure V-9 « Influence du temps de contact sur l'équilibre d'adsorption du para-xylène sur montm-Al₁₃ (pH = 9,14) ».

1-4-1 Adsorption de méta et du para xylène sur les différentes matrices argileuses

Les isothermes d'adsorption du méta et du para xylène sur les différentes matrices argileuses obtenus sont présentés sur les **figures (V-10 à V-13)**. Celles-ci montrent que la quantité adsorbée augmente continuellement avec l'augmentation de la concentration résiduelle. Dans le cas de l'adsorption du para xylène, les capacités d'adsorption maximales sont de l'ordre de 0,12 ; 0,13 ; 0,07 et 0,11 g/g respectivement pour les adsorbants montm-Al₁₃ (pH = 7,3), montm-Al₁₃ (pH = 9,14), montm-CrAl (Cr/Al = 1,2) et montm-FeAl (Fe/Al = 1). Dans le cas de l'adsorption du méta xylène, les capacités d'adsorption maximales sont environ 2 fois plus importante pour se situer aux alentours de 0,22 ; 0,23 ; 0,2 et 0,21 g/g respectivement pour les adsorbants montm-Al₁₃ (pH = 7,3), montm-Al₁₃ (pH = 9,14), montm-CrAl (Cr/Al = 1,2) et montm-FeAl (Fe/Al = 1). Dans les deux cas, l'allure des isothermes obtenue nous indiquent que les paliers correspondent à la formation d'une monocouche d'adsorbât.

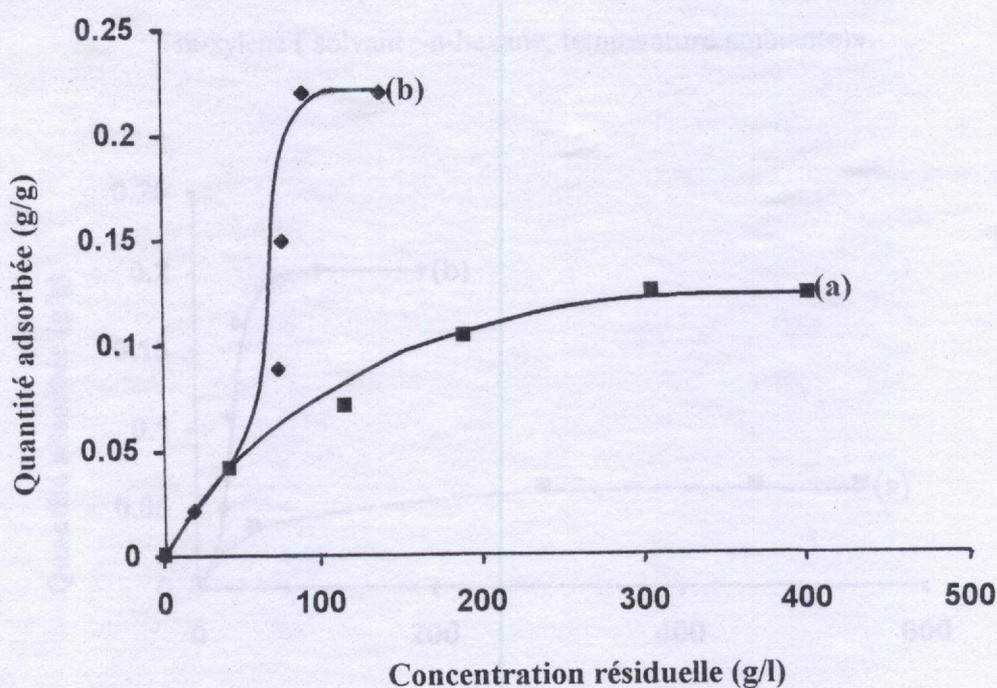


Figure V-10 « Isotherme d'adsorption sur montm-Al₁₃ (pH = 7,3) du : (a). p-xylène et (b). m-xylène (solvant : n-hexane, température ambiante) » .

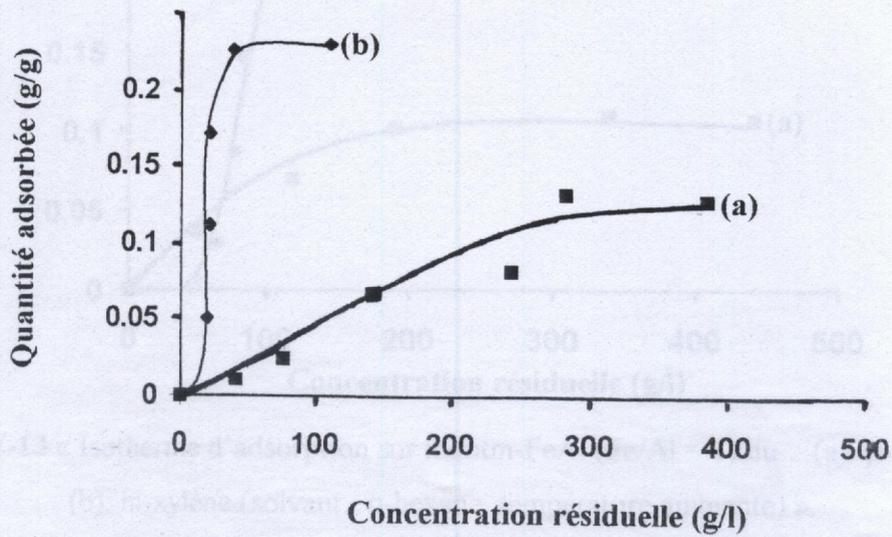


Figure V-11 « Isotherme d'adsorption sur montm-Al₁₃ (pH = 9,14) du : (a). p-xylène et (b). m-xylène (solvant : n-hexane, température ambiante)».

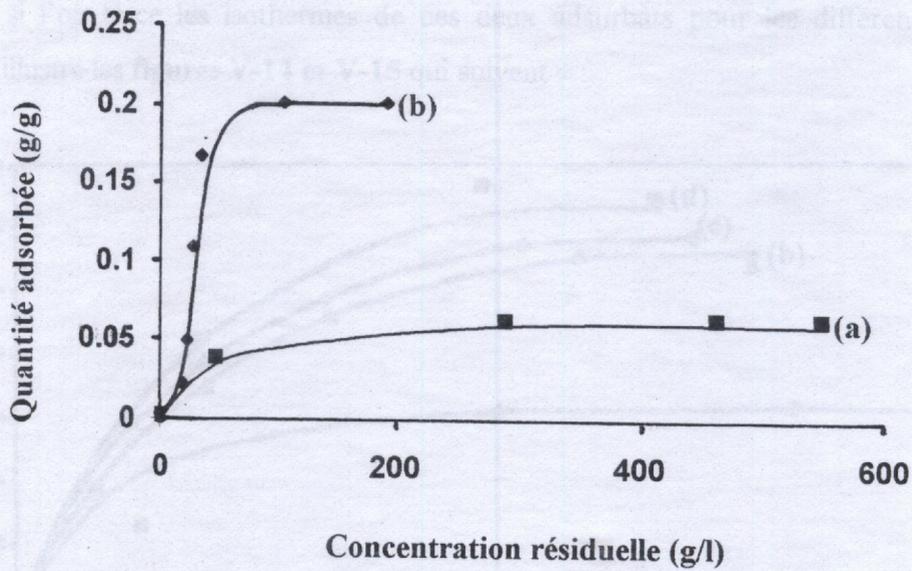


Figure V-12 « Isotherme d'adsorption sur montm-CrAl (Cr/Al = 1,2) du : (a). p-xylène et (b). m-xylène (solvant : n-hexane, température ambiante) ».

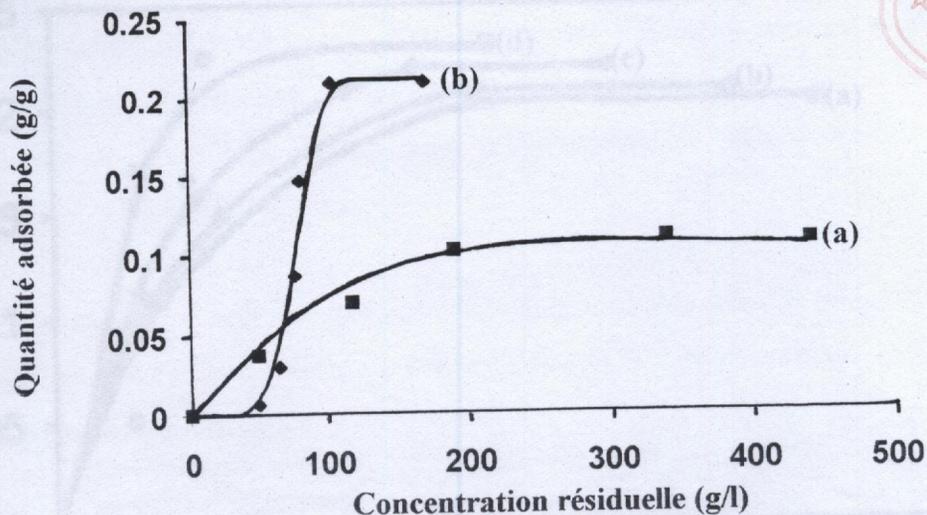
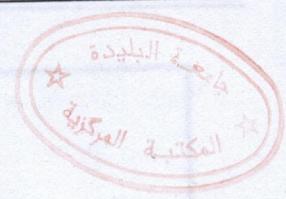


Figure V-13 « Isotherme d'adsorption sur montm-FeAl (Fe/Al = 1) du : (a). p-xylène et (b). m-xylène (solvant : n-hexane, température ambiante) ».

V-4-1-5 Discussion

Les résultats expérimentaux précédents montrent que le comportement du méta et du para xylène est pratiquement similaire quelque soit l'adsorbant utilisé. Cet aspect sera mieux visualisé si l'on trace les isothermes de ces deux adsorbâts pour les différents adsorbants comme l'illustre les figures V-14 et V-15 qui suivent :

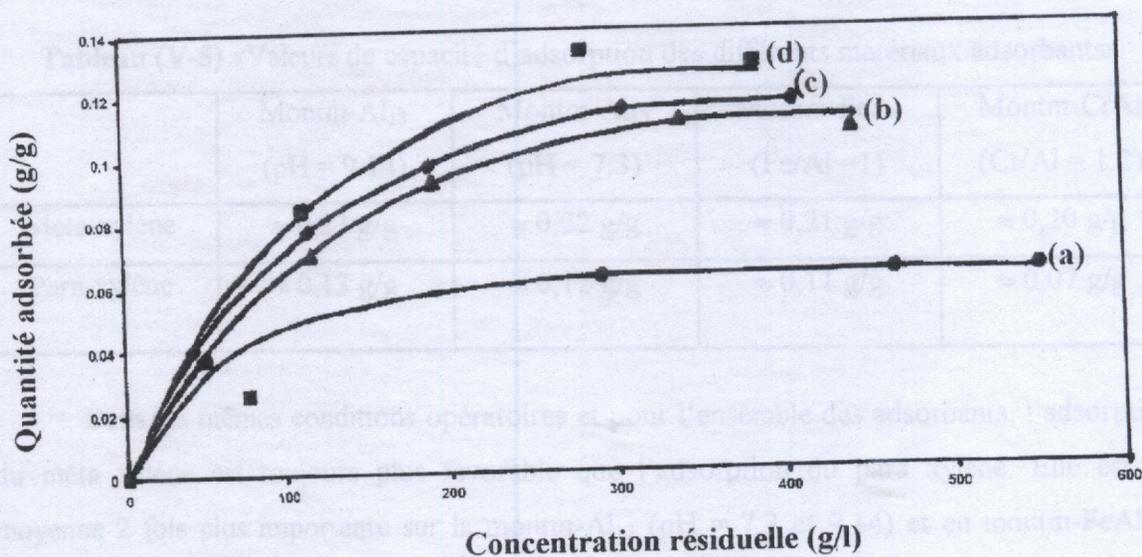


Figure V-14 « Adsorption du para xylène sur : (a). montm-CrAl (Cr/Al=1.2), (b). montm-FeAl (Fe/Al=1), (c). montm-Al₁₃ (pH = 7.3) et (d). montm-Al₁₃ (pH = 9.14) »

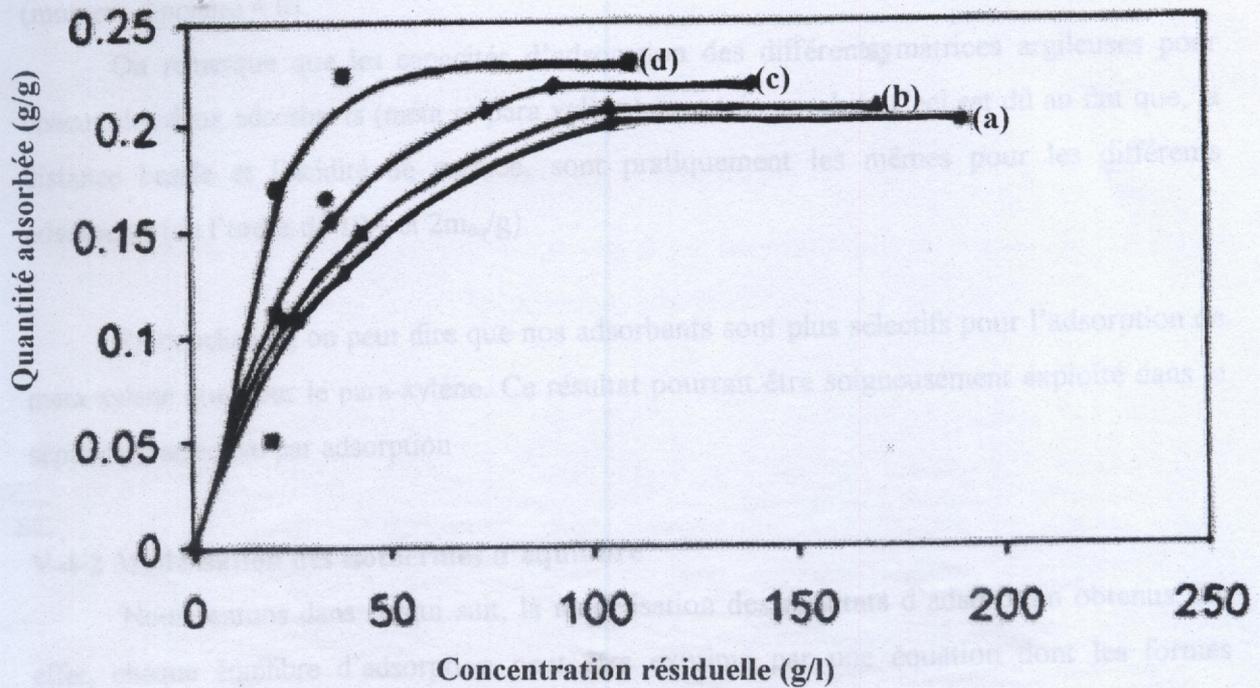


Figure V-15 « Adsorption du méta xylène sur : (a). montm-CrAl (Cr/Al = 1.2), (b). montm-FeAl (Fe/Al = 1), (c). montm-Al₁₃ (pH = 7.3) et (d). montm-Al₁₃ (pH = 9.14) »

Le tableau V-5 résume les capacités d'adsorptions obtenues sur nos différents échantillons du méta et para-xylène à partir de ces figures.

Tableau (V-5) « Valeurs de capacité d'adsorption des différents matériaux adsorbants »

	Montm-Al ₁₃ (pH = 9.14)	Montm-Al ₁₃ (pH = 7.3)	Montm-FeAl (Fe/Al = 1)	Montm-CrAl (Cr/Al = 1.2)
Meta-xylène	≈ 0,23 g/g	≈ 0,22 g/g	≈ 0,21 g/g	≈ 0,20 g/g
Para-xylène	≈ 0,13 g/g	≈ 0,12 g/g	≈ 0,11 g/g	≈ 0,07 g/g

Dans les mêmes conditions opératoires et pour l'ensemble des adsorbants, l'adsorption du méta xylène est toujours plus favorable que l'adsorption du para xylène. Elle est en moyenne 2 fois plus importante sur la montm-Al₁₃ (pH = 7,3 et 9,14) et en montm-FeAl et 3 fois plus importante sur la montm-CrAl. Néanmoins, l'adsorption de méta-xylène est presque identique sur l'ensemble de nos échantillons. Ceci peut être attribué au fait que le méta xylène possède une polarité (moment dipolaire = 0.36 debye), conduisant à des fortes

interactions adsorbât- adsorbant contrairement au para xylène dont la polarité est nulle (moment dipolaire = 0).

On remarque que les capacités d'adsorption des différentes matrices argileuses pour chacun des deux adsorbats (méta et para xylène) sont très proches. Ceci est dû au fait que, la distance basale et l'acidité de surface, sont pratiquement les mêmes pour les différents adsorbants (de l'ordre de 19\AA et $2m_{\text{eq}}/\text{g}$).

En conclusion, on peut dire que nos adsorbants sont plus sélectifs pour l'adsorption de méta xylène que pour le para-xylène. Ce résultat pourrait être soigneusement exploité dans la séparation sélective par adsorption

V-4-2 Modélisation des isothermes d'équilibre

Nous tentons dans ce qui suit, la modélisation des résultats d'adsorption obtenus. En effet, chaque équilibre d'adsorption peut être exprimé par une équation dont les formes mathématiques ont été discutées dans le chapitre III

Les constantes de l'équation de langmuir k_1 et q_0 pour les différents adsorbants, sont obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $1/q$ en fonction de $1/C_e$. Ces constantes sont résumées dans le **tableau V-6**

Tableau V-6 « Valeurs des coefficients obtenus par la linéarisation du modèle de Langmuir pour les différents adsorbants ».

Composés	montm-Al ₁₃ (pH=9,14)		montm-Al ₁₃ (pH=7,3)	
	q ₀ (g/g)	k ₁ (l/g)	q ₀ (g/g)	k ₁ (l/g)
Méta xylène	0,3366	0,0321	0,4120	0,0027
Para xylène	0,4015	0,0006	0,1621	0,0078
	Montm-CrAl (Cr/Al =1,2)		Montm-FeAl (Fe/Al =1)	
	q ₀ (g/g)	k ₁ (l/g)	q ₀ (g/g)	k ₁ (l/g)
	0,6003	0,0055	0,3551	0,0095
	0,0701	0,0219	0,1744	0,0054

Il en est de même pour les constantes de B.E.T (k et q_m) pour les différents adsorbants, obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{C}{q_0(C_0-C)}$ en fonction de $\frac{C}{C_0}$, et où les résultats sont représentés dans le **tableau (V-7)**.

Tableau V-7. « Valeurs des coefficients obtenues par la linéarisation du modèle de B.E.T pour les différents adsorbants ».

Composés	Montm-Al ₁₃ (pH=9,14)		montm-Al ₁₃ (pH=7,3)		montm-CrAl (Cr/Al = 1,2)		montm-FeAl (Cr/Al = 0,1)	
	K	q _m (g/g)	K	q _m (g/g)	K	q _m (g/g)	K	q _m (g/g)
Méta xylène	-12,5232	0,0146	-5,0157	0,0402	-8,6477	0,0173	-3,2659	0,0015
Para xylène	-1,1502	0,0033	-1,4141	0,0014	-1,2263	0,003	-222,2969	0,00005

Les valeurs de k et q_m données par le tableau ci-dessus (**Tableau V-7**) montre que le modèle de B.E.T n'est pas appliqué aux isothermes d'adsorption.

Le modèle de Freundlich n'a pas été utilisée de fait que nos solutions ne sont pas très diluées.

Les figures **V-16 à V-23** présentée les isothermes expérimentales et elles sont tracées à partir du modèle de Langmuir.

Les figures (**V-16, V-17, V-18, V-19, V-21 et V-23**) montrent clairement que le modèle théorique de Langmuir illustre une excellente prévision dans toute la gamme des concentrations de para-xylène.

L'application du modèle théorique de Langmuir (**figures V-20 et V-22**) montre que ce dernier n'est pas tous appliqué à faibles concentrations de méta xylène et diverge avec l'adsorption expérimentale pour des concentrations élevées en utilisant les matrices adsorbantes montm-CrAl et montm- FeAl.

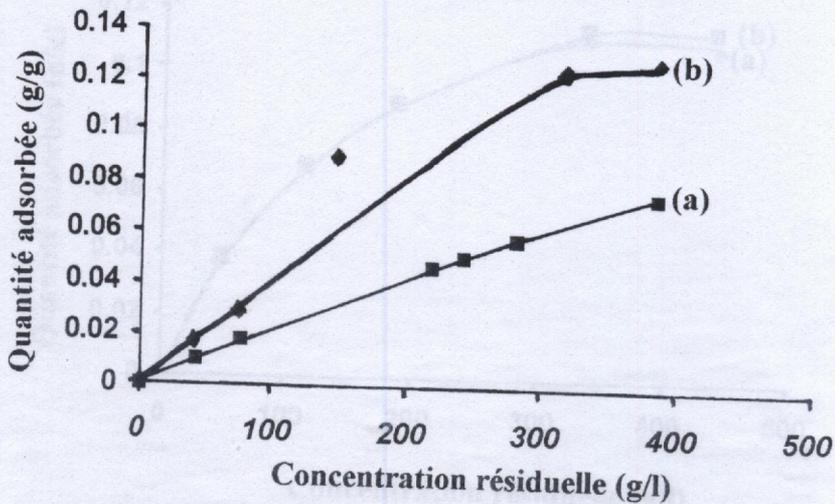


Figure V-16 « Isotherme d'adsorption du para-xylène sur montm-Al₁₃ (pH = 9,14) : (a). modèle de Langmuir et (b). points expérimentaux».

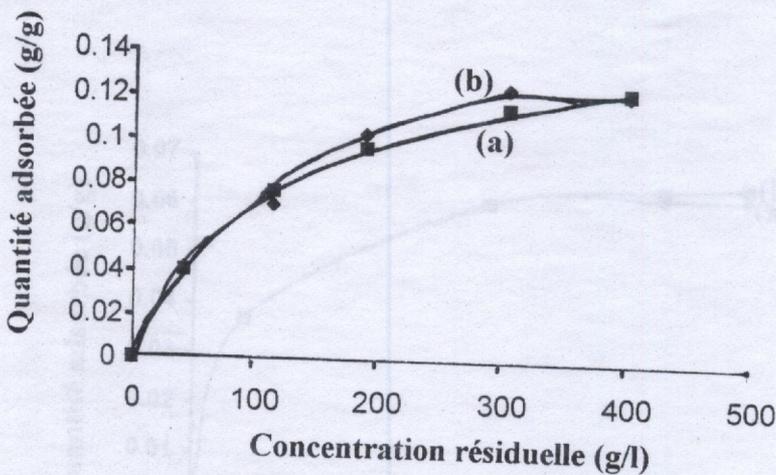


Figure V-17 « Isotherme d'adsorption du para xylène sur montm-Al₁₃ (pH = 7,3): (a). modèle de Langmuir et (b). points expérimentaux».

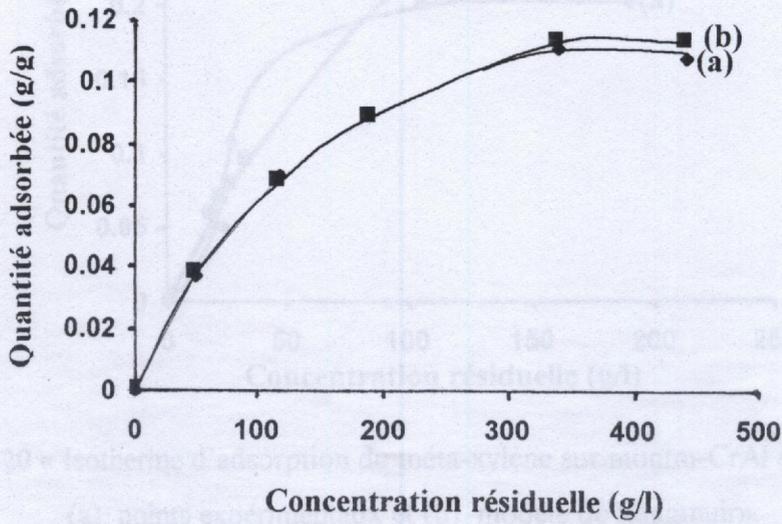


Figure V-18 « Isotherme d'adsorption du para-xylène sur montm-FeAl (Fe/Al = 1):
 (a). points expérimentaux et (b). modèle de Langmuir».

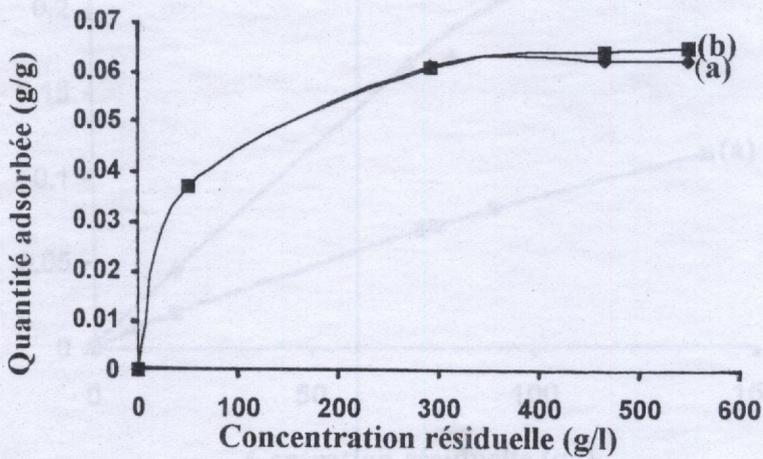


Figure V-19 « Isotherme d'adsorption du para-xylène sur montm-CrAl (Cr/Al = 1,2):
 (a). points expérimentaux et (b). modèle de Langmuir».

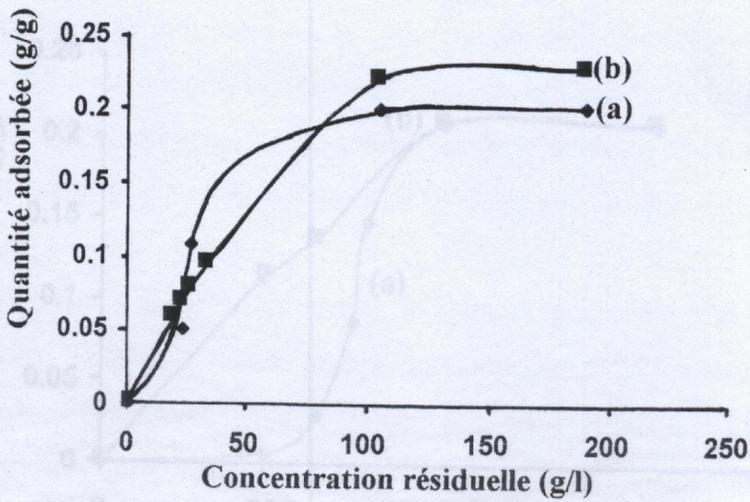


Figure V-20 « Isotherme d'adsorption du méta-xylène sur montm-CrAl (Cr/Al = 1,2) :
 (a). points expérimentaux et (b). modèle de Langmuir».

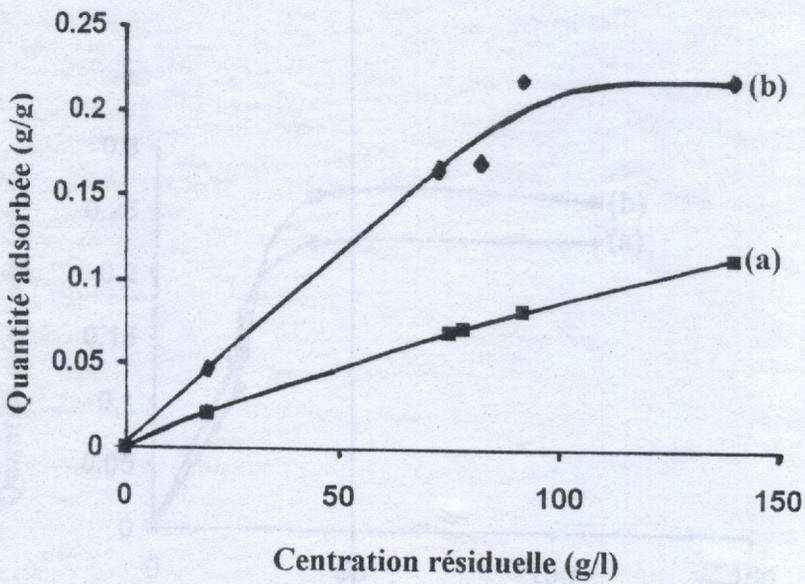


Figure V-21 « Isotherme d'adsorption du méta-xylène sur montm-Al₁₃ (pH = 7,3):
 (a). modèle de Langmuir et (b). points expérimentaux».

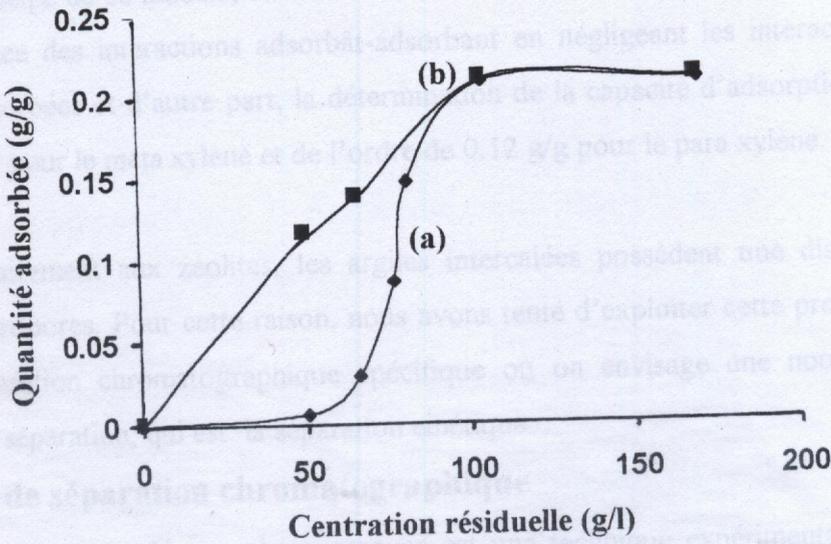


Figure V-22 « Isotherme d'adsorption du méta-xylène sur montm-FeAl (Fe/Al = 1) :
 (a). points expérimentaux et (b). modèle de Langmuir».

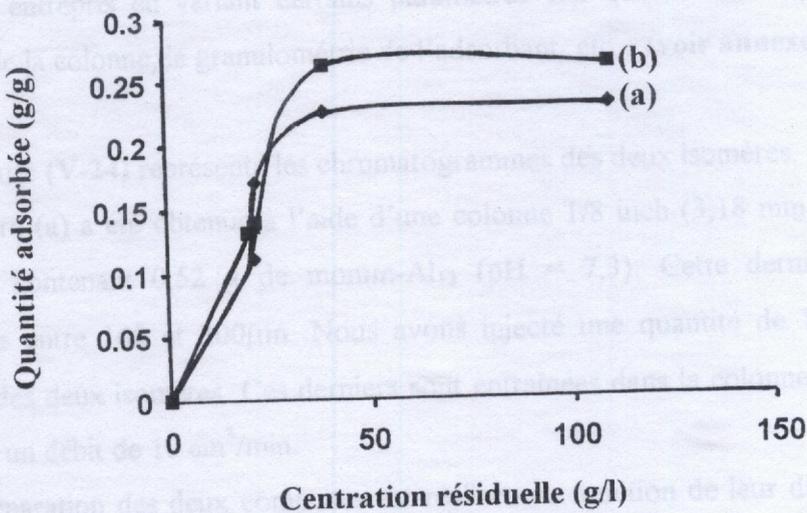


Figure V-23 « Isotherme d'adsorption du méta-xylène sur montm-Al₁₃ (pH = 9,14) :
 (a). modèle de Langmuir et (b). points expérimentaux».

En conclusion, on peut dire que le modèle théorique de Langmuir est le mieux adapté aux isothermes d'adsorption expérimentales.

Le principe de ce modèle, basé sur la formation de monocouche, peut interpréter d'une part, l'existence des interactions adsorbât-adsorbant en négligeant les interactions entre les molécules adsorbées et d'autre part, la détermination de la capacité d'adsorption qui varie de 0.2 à 0.26 g/g pour le méta xylène et de l'ordre de 0.12 g/g pour le para xylène.

Contrairement aux zéolites, les argiles intercalées possèdent une distribution de la taille des micropores. Pour cette raison, nous avons tenté d'exploiter cette propriété dans des tests de séparation chromatographique spécifique où on envisage une nouvelle classe de processus de séparation, qui est la séparation cinétique.

V- 5 Tests de séparation chromatographique

La chromatographie en phase gazeuse est une technique expérimentale utilisée pour l'étude de la séparation par adsorption. Cette dernière peut être réalisée grâce à un effet cinétique, basé sur la différence de vitesse de diffusion des adsorbâts dans l'adsorbant.

Nous avons soumis nos différents adsorbants à des tests de séparation chromatographique d'un mélange équimolaire du méta et para-xylène dans le but de rechercher les conditions optimales pour une meilleure séparation chromatographique. Ces tests ont été entrepris en variant certains paramètres tels que le débit de gaz vecteur, la température de la colonne, la granulométrie de l'adsorbant, etc... (voir annexes V-1 et V-2).

La figure (V-24) représente les chromatogrammes des deux isomères.

L'allure (a) a été obtenue à l'aide d'une colonne 1/8 inch (3,18 mm), d'une longueur de 15,2 cm contenant 0,52 g de montm-Al₁₃ (pH = 7,3). Cette dernière possède une granulométrie entre 160 et 200µm. Nous avons injecté une quantité de 1µl d'un mélange équimolaire des deux isomères. Ces derniers sont entraînés dans la colonne à l'aide d'un gaz vecteur avec un débit de 10 cm³/min.

La séparation des deux composés est réalisée en fonction de leur différence d'affinité d'adsorption. Ainsi, le méta-xylène qui est polaire est mieux retenue par la phase stationnaire qui est polaire aussi, contrairement au para-xylène qui est apolaire.

Rappelons aussi que lorsque le débit de gaz vecteur augmente, la résistance de diffusion dans l'espace interpilier devient par conséquent importante et la séparation dans ce cas n'est plus fonction de l'affinité d'adsorption mais elle résultera plutôt d'un effet cinétique [111].

L'allure (b) a été obtenue à l'aide d'une colonne 1/8 inch, d'une longueur de 30 cm contenant 1,056 g de montm-Al₁₃ (pH = 9.14). Cette dernière possède une granulométrie entre 160 et 200 μm. Nous avons injecté une quantité de 1 μl d'un mélange des deux isomères. Ces derniers sont entraînés dans la colonne à l'aide d'un gaz vecteur (hélium) d'un débit de 75 cm³/min.

De nombreux chercheurs [112, 113], ont mis en évidence le fait que lorsque le diamètre cinétique des adsorbats est petit; la diffusivité au sein d'adsorbant augmente. Etant donné que le diamètre cinétique du para-xylène (0,67 nm) est inférieur à celui de méta-xylène (0,74 nm). Celui-ci pourrait mieux diffuser dans les pores, et être piégé dans les cas limites. De ce fait, le temps d'élution pourrait être plus grand. Toutes ces considérations pourraient expliquer parfaitement l'allure des pics chromatographiques représentés par la figure(V-24.b).

Notant que la détection du type du pic (méta xylène ou para xylène) est réalisée par injection des étalons (**annexe VI**).

Enfin, la séparation cinétique est une nouvelle classe de processus de séparation dans lequel la séparation est basée sur la différence de vitesse de diffusion. Le composant qui a le plus grand coefficient de diffusion correspond au temps de rétention le plus élevé.

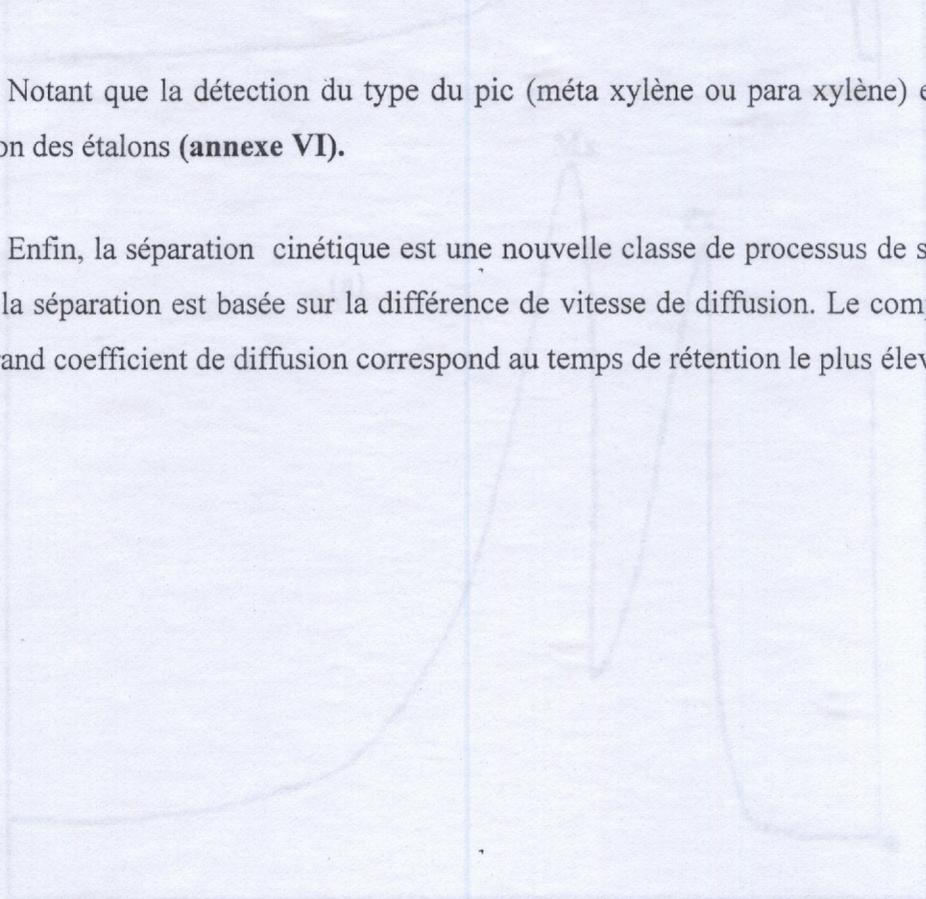


Figure V-24 a Séparation chromatographique de méta et para xylène à 503 K sur (a) montm-Al₁₃ (pH = 7,5), débit de 10 cm³/min et (b) montm-Al₁₃ (pH = 9,14), débit de 75 cm³/min

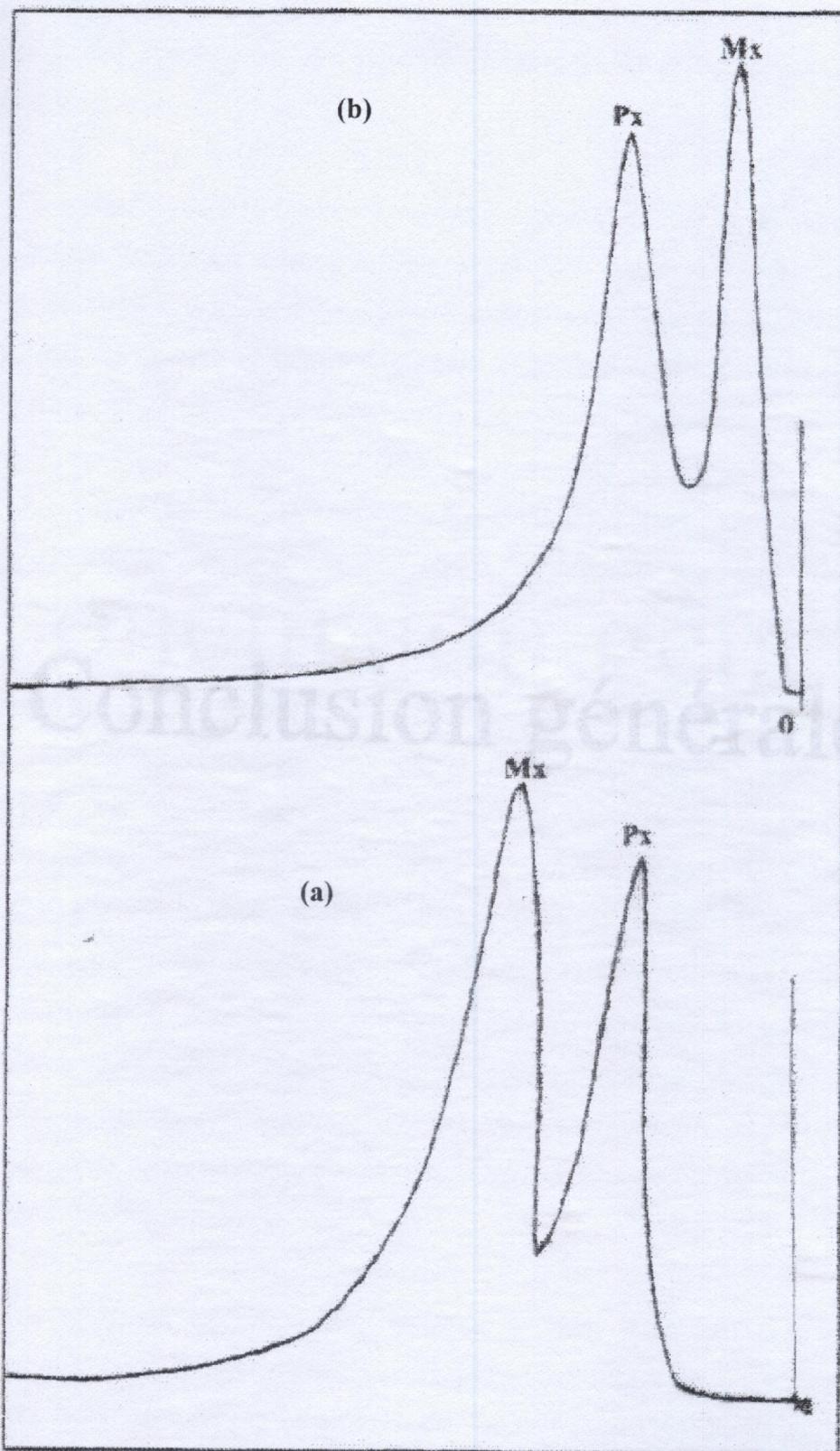


Figure V-24 « Séparation chromatographique de méta et para xylène à 503°K sur :
(a). motm- Al_{13} (pH = 7,3), débit de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ et (b). montm- Al_{13} (pH = 9,14), débit de $75 \text{ cm}^3/\text{min}$ ».

Des montmorillonites pentées à l'oxyde d'aluminium, l'aluminium-fer et l'antimoine-chrome ont été préparées à partir d'une bentonite de MAGNIA. L'influence du pH de la suspension argileuse lors de l'intercalation par la solution polymérique d'aluminium et des rapports molaires Fe/Al et Cr/Al sur la distance basale a été étudiée.

Les résultats de diffraction aux rayons X montrent qu'une légère augmentation de la distance basale est obtenue lorsque le pH de la suspension argileuse lors de l'intercalation par la solution polymérique d'aluminium, et les rapports Cr/Al et Fe/Al augmentent. On observe également une légère augmentation de la distance basale des montm-FeAl et montm-CrAl en comparaison à la montm-Al₃.

La mesure de l'acidité totale des différents complexes chimériques montre que ces derniers présentent une acidité faible après calcination. Elle est de

Conclusion générale

Conclusion générale

Pour l'ensemble des adsorbants, le méta-xylène est toujours mieux adsorbé que le para-xylène. On arrive à adsorber environ 0,2g de méta-xylène par gramme d'adsorbant et seulement 0,1g de para-xylène par gramme d'adsorbant. On explique ce résultat par la différence d'affinité de ces deux molécules vis à vis de ces adsorbants basée sur leur polarité respective : le méta-xylène est une molécule polaire ($\mu_{\text{MX}} = 0,36$ debye) alors que le para-xylène est une molécule apolaire ($\mu_{\text{PX}} = 0$). D'autre part, les capacités d'adsorption des différentes roches argileuses et relatives au méta et au para-xylène sont approximativement identiques, ceci est probablement dû au fait que la distance basale et l'acidité de surface sont pratiquement les mêmes pour l'ensemble des adsorbants.

Les essais de séparation d'un mélange de méta et de para-xylène par la technique chromatographique montre une séparation par affinité due à la polarité de la molécule à faible débit de gaz vecteur (10 cm³/min). Lorsque le débit de gaz vecteur est augmenté (75 cm³/min), on observe plutôt une séparation cinétique basée sur le coefficient de diffusion de la molécule et donc sur son diamètre cinétique.

Des montmorillonites pontées à l'oxyde d'aluminium, l'aluminium-fer et l'aluminium-chrome ont été préparées à partir d'une bentonite de MAGHNIA. L'influence du pH de la suspension argileuse lors de l'intercalation par la solution polymérique d'aluminium et des rapports molaires Fe/Al et Cr/Al sur la distance basale a été étudiée.

Les résultats de diffraction aux rayons X montrent qu'une légère augmentation de la distance basale est obtenue lorsque le pH de la suspension argileuse lors de l'intercalation par la solution polymérique d'aluminium, et les rapports Cr/Al et Fe/Al augmentent. On observe également une légère augmentation de la distance basale des montm-FeAl et montm-CrAl en comparaison à la montm-Al₁₃.

La mesure de l'acidité totale des différents complexes montmorillonitiques montre que ces derniers présentent une acidité faible après calcination. Elle est de l'ordre de 2 méq/g.

Les résultats de l'adsorption en mode batch montrent d'une part, que pour l'ensemble des adsorbants, le méta-xylène est toujours mieux adsorbé que le para-xylène. On arrive à adsorber environ 0,2g de méta-xylène par gramme d'adsorbant et seulement 0,1g de para-xylène par gramme d'adsorbant. On explique ce résultat par la différence d'affinité de ces deux molécules vis à vis de ces adsorbants basée sur leur polarité respective : le méta-xylène est une molécule polaire ($\mu_{mx} = 0,36$ debye) alors que le para-xylène est une molécule apolaire ($\mu_{px} = 0$). D'autre part, les capacités d'adsorption des différentes matrices argileuses et relatives au méta et au para-xylène sont approximativement identiques, ceci et probablement du au fait que la distance basale et l'acidité de surface sont pratiquement les mêmes pour l'ensemble des adsorbants.

Les essais de séparation d'un mélange de méta et de para-xylène par la technique chromatographique montre une séparation par affinité due à la polarité de la molécule à faible débit de gaz vecteur (10 Cm³/min). Lorsque le débit de gaz vecteur est augmenté (75Cm³/min), on observe plutôt une séparation cinétique basée sur le coefficient de diffusion de la molécule et donc sur son diamètre cinétique.

Les résultats ont été démontrés seulement sur la montm- Al_{13} (pH = 7,3 et pH = 9,14) qui a servi de support chromatographique.

D'autre part, afin d'enrichir cette étude, on propose les volets de recherches suivants :

- l'optimisation des conditions opératoires chromatographiques pour la séparation adsorptive des deux isomères meta et para xylène.
- L'utilisation des solvants inertes dans les techniques statiques.
- Industriellement, tester nos adsorbants dans la séparation sélective par adsorption dans le processus parex.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.E. Chitour "Etude de la séparation des isomères des xylènes en chromatographie gazeuse avec la technique 3- θ : détermination des grandeurs thermodynamiques de sorption" Thèse de doctorat Chimie physique Université de Saint-Etienne (1978)
- [2] H.G. Frank, J.W. Stadelhofer " Industrielle Aromatenchemie " german Ed springer-verlag, Berlin Heidelberg (1987)
- [3] F.Pirkw Sybil " Mc Graw-hill encyclopédie of chemistry " Editor in chief, Mc Graw Hill Book Company , New York St Louis San Francisco (1983)
- [4] A. Clavel, G. Loffèvre, C. Rainbault " Production d'oléfines et d'aromatiques, le vapocraquage et les BTX " Ed TECHNIP, Ecole nationale supérieure du pétrole et des métaux , Paris (1980)
- [5] P. Petit, Séparation et liquéfaction des gaz, J 3600-3, Technique d'ingénieur, Guide des procédés (1985)
- [6] P. Wambier " Raffinage et génie chimique " Ed TECHNIP, Paris (1972)
- [7] M.A. Gardner, R.G. Rice "Equilibrium and diffusion of xylenes of active carbon", React poly. Ion exch. Subjects 9(3) (1987) 255-267



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [8] Journal of Hazardous Materials 28 (1) (1990) 111-136
- [9] Journal of Hazardous Materials 28 (1) (1990) 111-136
- [10] M.S. Lee "Process efficiently yields p-xylene and ethyl benzene", oil and gas journal Vol 77 (1979) 81-86
- [11] F. Deming, E. Santacesaria, D. Gelfoza, S. Carra "Separation of xylenes on Y-zeolites in the vapour phase 1: determination of the adsorption equilibrium parameters and of the Kinetic regime" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev 24(1) (1985) 78-83.
- [12] S. Carra, E. Santacesaria, G. Storti, M. Morbidelli "Separation of xylenes on Y-zeolites in the vapour phase 2: Breakthrough and pulse curves and their interpretation", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev 24(1) (1985) 83-88
- [13] G. Storti, E. Santacesaria, M. Morbidelli, S. Carra "Separation of xylenes on Y-zeolites in the vapour phase 3: choice of suitable desorbent" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev 24(1) (1985) 89-92.
- [14] Chiu-Hua Wei "Diagnosis of manufacturing plant problems through process model parameter updates" Proc 1989 Dyn. Control Chem. React. Distill. Column. Batch process (Dycorb) prep (1989) 213-218

- [1] S E.Chitour "Etude de la séparation des isomères des xylènes en chromatographie en phase gazeuse avec la bentonite 34: détermination des grandeurs thermodynamiques de solution et d'adsorption".Thèse de doctorat.Chimie physique.Université de Saint-Étienne (1976).
- [2] H.G Frank, J.W Stadelhofer " Industrielle aromatenchemie " german Ed springer-verlag. Berlin Heidelberg (1987).
- [3] P.Parker Sybil " Mc Graw-hill encyclopédie of chemistry "Editor in chief, Mc Graw Hill Book Company , New York St Louis San Francisco (1983).
- [4] A.Chauvel,G.Lefrbvre, C.Raimbault " Production d'oléfines et d'aromatiques, le vapocraquage et les BTX " Ed TECHNIP.Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs . Paris (1980)
- [5] P.Petit .Separation et liquifaction des gaz. J.3600-3. Technique d'ingénieur .Génie des procédés (1995).
- [6] P. Wuithier " Raffinage et genie chimique " Ed TECHNIP .Paris (1972).
- [7] M.A.Goodner, R.G.Rice "Equilibrium and diffusion of xylenes of avctive carbon". React.poly. Ion exch.Sorbents 5(3) (1987) 255-267.
- [8] R.G Zytner "Sorption of benzene,toluene, ethyl benzene and xylenes to various media". Journal of Hazardous Matrials 38 (1) (1994) 113-126
- [9] S.Dernini"Liquide phase adsorption of xylenes by moleculaire sieves".chem.proc. vol 20 (1974) 22.
- [10] M.Seko "Process efficiently yields p-xylene and ethyl benzene". oil and gas journal Vol 77 (1979) 81-86.
- [11] P.Danise, E.Santacesaria, D.Gelozza, S.Carra "Separtion of xylenes on Y-zeolites in the vapeur phase 1: determination of the adsorption equilibrium parameters and of the Kinetic regime" Ind.Eng.Chem. Process Des. Dev 24(1) (1985) 78-83.
- [12] S.Carra, E.Santacesaria, G.Storti, M.Morbidelli. "Separtion of xylenes on Y-zeolites in the vapeur phase 2: Breakthrough and pulse curved and their interpretation". Ind. Eng.Chem. Process Des. Dev 24(1) (1985) 83-88
- [13] G.Storti, E.Santacesaria, M. Morbidelli, S.Carra "Separtion of xylenes on Y-zeolites in the vapeur phase 3: choice of suitable desorbent" . Ind.Eng.Chem. Process Des. Dev 24(1) (1985) 89-92.
- [14] Chiu-Nan. Wel "Diagnosis of manufacturing plant problems throught process model parameter updates" . Ifac symp.Dyn.Control chem..React, Distill columns Batch process(Dycord) prepr (1989) 213 -218.

- [1] S E.Chitour "Etude de la séparation des isomères des xylènes en chromatographie en phase gazeuse avec la bentonite 34: détermination des grandeurs thermodynamiques de solution et d'adsorption".Thèse de doctorat.Chimie physique.Université de Saint-Étienne (1976).
- [2] H.G Frank, J.W Stadelhofer " Industrielle arometemchemie " german Ed springer-verlag. Berlin Heidelberg (1987).
- [3] P.Parker Sybil " Mc Graw-hill encyclopédie of chemistry "Editor in chief, Mc Graw Hill Book Company , New York St Louis San Francisco (1983).
- [4] A.Chauvel,G.Lefrbvre, C.Raimbault " Production d'oléfines et d'aromatiques, le vapocraquage et les BTX " Ed TECHNIP.Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs . Paris (1980)
- [5] P.Petit .Separation et liquifaction des gaz. J.3600-3. Technique d'ingénieur .Génie des procédés (1995).
- [6] P. Wuithier " Raffinage et genie chimique " Ed TECHNIP .Paris (1972).
- [7] M.A.Goodner, R.G.Rice "Equilibrium and diffusion of xylenes of avctive carbon" . React.poly. Ion exch.Sorbents 5(3) (1987) 255-267.
- [8] R.G Zytner "Sorption of benzene,toluene, ethyl benzene and xylenes to various media". Journal of Hazardous Matrials 38 (1) (1994) 113-126
- [9] S.Dernini"Liquide phase adsorption of xylenes by moleculaire sieves".chem.proc. vol 20 (1974) 22.
- [10] M.Seko "Process efficiently yields p-xylene and ethyl benzene". oil and gas journal Vol 77 (1979) 81-86.
- [11] P.Danise, E.Santacesaria, D.Geloza, S.Carra "Separtion of xylenes on Y-zeolites in the vapeur phase 1: determination of the adsorption equilibrium parameters and of the Kinetic regime" Ind.Eng.Chem. Process Des. Dev 24(1) (1985) 78-83.
- [12] S.Carra, E.Santacesaria, G.Storti, M.Morbidelli. "Separtion of xylenes on Y-zeolites in the vapeur phase 2: Breakthrough and pulse curved and their interpretation". Ind. Eng.Chem. Process Des. Dev 24(1) (1985) 83-88
- [13] G.Storti, E.Santacesaria, M. Morbidelli, S.Carra "Separtion of xylenes on Y-zeolites in the vapeur phase 3: choice of suitable desorbent" . Ind.Eng.Chem. Process Des. Dev 24(1) (1985) 89-92.
- [14] Chiu-Nan. Wel "Diagnosis of manufacturing plant problems throught process model parameter updates" . Ifac symp.Dyn.Control chem..React, Distill columns Batch process(Dycord) prepr (1989) 213 -218.

- [15] Chiu-Nan. Wel "Diagnose process problems". Chemical engineering progress 87 (9) (1991) 70-73.
- [16] G.Mirth, J.Cejka, J.A Lercher "Transport and isomerisation of xylenes over HZSM-5 Zeolites". Journal of catalysis 139 (1) (1993) 24-33
- [17] K.S.Lin, L-Yfun, A.S.T "Adsorption équilibria of xylenes in Ba,Sr exchanged Y- Zeolite". Journal of the Chinese institute of chemical engineers 24 (5) (1993) 277-288
- [18] M. Mercenari ,F.Santacesaria ; M..Morbideilli, P.Danise, S.Carra. "Separation of xylenes on Y,-Zeolites 1: determination of the adsorption equilibrium parameters, selectivitees and mass transfer coefficients through finite experiments" Ind .Eng.Chem. Process Des.Dev 21(3) (1982) 440-445
- [19] A.Servida, E. Santacesaria, S.Carra, M.Morbideilli, G.Storti "Separation of xylenes on y-Zeolites 2:breakthrough curves and their interpretation". Ind .Eng.Chem. Process Des.Dev 21(3) (1982) 446-451.
- [20] D.Geloza, E.Santacesaria, S.Carra, M. Morbideilli, G.Storti "Separation of xylene on Y- Zeolites 3 :pulse curves and their interpretation". Ind .Eng.Chem. Process Des .Dev 21(3) (1982) 451-457.
- [21] C.Mellot, D.Espinat "Structural characterization of p and m-xylene adsorbed in faujasite type Bax zeolite". Revue de l'institut français du pétrole 49 (6) (1994) 667-680.
- [22] J.P.Bellat, M.H.Simonot-Grange et S. Jullian"Adsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on Nay ,Ky and Bay Zeolite .part1 : Adsorption équilbria of pure xylenes". Zeolites 15.(2) (1995) 124-130.
- [23] J.P.Bellat, M.H.Simonot-Grange "Adsorption of gaseous p-xylene and m- xylene on Nay ,Ky and Bay zeolites .part 2 :Modelling enthalpies and entropies of adsorption". Zeolite 15 (3) (1995) 219-227.
- [24] V.Lauchet, A.Fuchs. " Molecular simulation of xylene isomers in faujacite zeolites"Thèse de doctorat, Université de PARIS.Orsay. France (1998)
- [25] V.Cottier, J.P.Bellat et M.H.Simonot-Grange. "Adsorption of p-xylene/m-xylene gas mixtures on Bay and Nay zeolites : Coadsorption equilibriaand selectivities" Journal. Phys. Chem. 101 (24) (1997)4798 – 4802.
- [26] E.Pilverdier, J.P Bellat, S Jullidon, M.H Simonot-Grange "Microporous volume and external surface of Y-Zeolite accessible to p-xylene and m-xylene" Micropores materials. vol 9 (1997) 213-220.
- [27] M H Simonot – Grange, O.Bertrand,E. Pilverdier, J.P.Bellat et C. Paulin « Differentiel calorimetrique enthalpies of adsorption of p-xylenes and m-xylene on y-faujacites at 25°C" Journal of thermal analysis. vol 48 (1997) 741- 754.

- [28] C. Paulin, J..P. Bellat, J.C. Moise et V. Cottier "Effect of water content on the selective coadsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on the Bay zeolite". Separation Science and Technology 33(15) (1998) 2335-2348.
- [29] G.Q. Guo, H. Chem et Y.Cailong « Separation of p-xylene from C₈ aromatics on binder-free hydrophobic adsorbent of MFI zeolite I: studies on static equilibrium" Microporous and mesoporous materials 39,1-2 (2000)149-161
- [30] Ralph E. Grim « Applied Clay mineralogy » ed Mc Graw -hill book company .inc Newyork. Toronto. London (1962).
- [31] S Caillere, S Henin et M.Rautureau « Minéralogie des argiles : I. structure et propriétés physico chimique » Ed Masson (1982).
- [32] R M. Barrer et MAC.Leod, D.N.Tronc-Faraday soc . 51 (1955) 1290-1300.
- [33] M M. Mortland and V E. Belkkheiser . clays and clay minerals. 24 (1976) 60.
- [34] J.Shabtai, N. Frydman, R. Lazar. Proc 6th Intern.Congress on Catalysis, London, July B-5 (1976).
- [35] R M. Barrer « zeolites and Clay minerals as sorbents and molecular sieves » Academic press, London (1978).
- [36] G W. Brindley and R E. Sempels . clays and clay miner . 12 (1977) 229-236.
- [37] S.Yamanaka, GW. Brindley. Clays and clay miner 26 (1978) 119.
- [38] N.Lahav, U.Shani and J. Shabtai. Clays and clay miner (1978)
- [39] R T. Lussier, J S. Magee and D E W Vaughan.Proc "pillared interlayered clays(PILC) craKing catalysts.preparation and properties". 7th Canadian Symp-Catal (SE. Wanker et S K.chakreorty, eds) chem. Inst. Canada (1979) 88-95.
- [40] D.E.W. Vaughan, R J.Lussier 5th int. Conf.zeolites naphe, Italy,June 2-6 (1980).
- [41] J. Shabtai, R.Lazar and A G. Oblad . Proc 7th Intern.Congress Catalysis, Tokyo, Japan, July 1-4 (1980).
- [42] M.Occelli, R.M Tindwa . clays and clay minerals 31 (1983) 22.
- [43] K.Suzuki,T. Mori and K.Kawase "Preparation of determined clay having a narrow micropore distribution in the presence of hydroxyl-aluminium cations with montmorillonite and polyvinyl alcohol". Clays and clay minerals 36 (1988) .
- [44] S.Shan and Kodama "Reaction of polynuclear hydroxyl-aluminium cations with montmorillonite and the formation of 28Å pillared complex".Clays and clay minerals, 97-402 (1988) 36-37.

- [45] S.A. Zubcov , L.M.Kustov , V.B. Kazansky , G.Fetter, D.Tichit et F.Figuera. " Study of the nature acid sites of montmorillonite pillared with aluminium and oligosiles-quiouxane complex cations 1: Bronsted acidity" *minerals*.42(4) (1994) 421-427
- [46] M.MonteS , A.Sanghez " Influence of the preparation parameters (particle size and aluminium concentration) and the textural properties Al-pillared clays for scale-up process". *Microporous and mesoporous materials* , 21 (1-3) (1998) 117-125
- [47] N D. Huston, M.I.Hoeksira, R.T Yang. " Control of microporosity of Al₂O₃ pillared clays: effect of PH, calcinations temperature and clay cation exchanged capacity" *Microporous and mesoporous materials* 28 (3) (1999) 447-459
- [48] G.Brindley and Chin-Kao. " Formation, composition and properties of hydroxy-Al montmorillonite" *Clays and clay minerals* 28 (6) (1980) 435-443.
- [49] T.Endo, M.M. Mortland, J J. Pinnavaia. *Clays and clay minerals*. 28 (1980) 105.
- [50] T.Endo, M.M. Mortland, J J. Pinnavaia. *Clays and clay minerals* 29 (1980) 153.
- [51] G.JJ. Bortley, R. Burch. "IV copper containing catalysts for synthesis gas reaction" *Catal Today*, de (1988) 357
- [52] D.E.W. Vaughan, R.J. Lussier, J.S Magee. US. Patent 4, 248 (1981) 739.
- [53] R.M. Lewis, K.c. oH, R.A Vansanten, US patent 4 (1985) 510-527.
- [54] R.Burch, C.I. Warbuton. *J.catal.* 27 (1986) 511.
- [55] S.Yamanaka, G.w. Brindley. *Clays and clay minerals* 27 (1979) 119.
- [56] R.J. Lussier, J.S. Magee, D.E.w. Vaughan, 7th Canadian Symp. Catal. (1980)
- [57] R. Burch, C.I Warburton. *J.Catal* 97 (1986) 503.
- [58] G.J.J. Bartley, R. Burch. *Appl. Catal.* 29 (1985) 175.
- [59] P.Grange, EM.Farfan-Torrez . "Pillared clays" *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique*, 87 (7-8)(1990) 1547-1560
- [60] PR. Pereira, J.Pires, M.Brotas De Carvalho."Zirconium pillared clays for carton dioxide/methane separation 1: preperation of adsorbent materials and pure gas adsorption" *Langmuir* 14(16)(1998) 4584-4588
- [61] MR Sun Kou, S.Kendioroz, M.I.Guirro ."A thermal study of Zr-pillared montmorillonite" *Thermochemica acta* , 323 (1-2) (1998) 145
- [62] J.Sterte, J.Shabtai. *Clays and clay miner.* 35(1987) 429.

- [63] G.W. Brindley, S. Yamanaka. *Americ mineral* 19(1979) 161.
- [64] R.Melvillecan. *clays and clay miner* 33(1985)357.
- [65] G.W. Brindley, S.Yamanaka. *Amer. miner* 64(1979) 830.
- [66] MV. Sychev, NY. Kostoglod, IM. Astrelin, M. Roswadowski, EM. Vanores." Study of porous structure of pillared clays. 1: montmorillonite fixed by chromium III oxide" *Kinetics and catalysis* 39 (1)(1998) 106-113
- [67] J.Sterte. *clays and clay miner*. 34(1986) 658-664.
- [68] NY. Kostoglod, MV. Sychev, RV. Prikhodko, IM."Porous structure of clays.II: montmorillonite pillared with titanium dioxide" *Astrili, STE. Panenkoav, M. Rozwadowski. Kinetics and catalysis* 39 (4)(1998) 547-553.
- [69] S.Yamanaka, M. Hattari, *Catal. Today*. 2(1988) 261.
- [70] M.S.Tzou, T.J. Pinnavaia. *Catal. Today*. 2(1988) 243.
- [71] S.Yamanaka, S. Doi, S Sako, M. Hattaria. *Mat. Res. Bull* 19(1984) 16.
- [72] A.Bellaoui, D "Gallium containing pillared interlayer clays and catalytic properties".Plee et P.Memeriadeam. *Applied catalysis*, 63(1990) 17-110
- [73] E.Montarges, L.Michot, P.Ildefonse, J.Goulan (ed), C.Goulat Ginet (ed) ," Structural studies of hydroxy –Ga pillared clays by Gak-edge X-ray adsorption" NB.Brookes (ed) *Journal de physique IV* 7(2) (1997)) C₂ 829-C₂ 830.
- [74] R.T Yang, M.S.A Baksh, ES.Kikkinides."Chracterisation by physisorption of a new class of microporous adsorbent : pillared clays" *industriel and engineering chemistry research* 31 (9) (1992) 2181-2189.
- [75] G.Fetter, G. Heredia , A.M.Maubert and P.Bosch."Synthesis of Al-intercalated montmorillonites using microwave irradiation" *Journal mater.chem..* (11)(1996) 1857-1858
- [76] G.Fetter, G. Heredia , L.A. Velazquez , A.M.Maubert, P. Bosh. "synthesis of aluminium-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions" *Applied catalysis A: General* 162(1997)41-45.
- [77] A.M.De Andres,J. Merimo, JC.Galvan and Ruiz-Hitzky "synthesis of pillared clay assisted by microwave" . *Matérials research Bulletin* 34 (4) (1999)641-651.
- [78] M. Sychev, T. Shubina, M. Rozwadowski, A.P.B. Sommen, V.H.J Debeer, R.A. Vansante "characterization of the microporosity of chromia and titania-pillared montmorillonites differing in pillar density.1:Adsorption of nitrogen" *Microporous and mesoporous materials*, 37(2000) 187-200.

- [79] D. Zhao, G. Wang, Y. Yang, X. Guo, Q. Wang and Jiareen "preparation and characterization of hydroxy-FeAl pillared clays" . *clays and clay minerals* 41 (3)(1993)317-327.
- [80] T. Bakas, A. Moukarika, V. Paraefymiou and A. Ladavos "Redox treatment of an Fe/Al pillared montmorillonite .A :Mössbauer study" *clays and clay minerals* 42(5)(1994)634- 642.
- [81] WE. Durbin, Tee. Boon. Goh, D.W.OS. Carson and FC. Hawthome "properties of hydroxyl-Al and Cr-interlayers in montmorillonite". *Clays and clay minerals* .42 (5)(1994) 634 – 642.
- [82] Y. Yang, D. Zhao, X. Guo "synthesis and characterisation of hydroxy-CrAl pillared clays". *Zeolites* 15 (1)(1995) 58-66.
- [83] I. Kiricsi, A. Molnar, IO. Palinko, A. Fudala, JB. Nagy, LC. Dufour (ed), A. Reller (ed), MS. Whittinghan(ed) "Monoscale redox catalysis Cr and CrAl pillared layer clays : characterization and catalytic activity" . *Solide state ionics*, 101 – 103 (2)(1997) 793-797.
- [84] A. Gil, G. Guier, P. Grange, M. Montes "preparation and characterization of microporosity and acidity of silica-alumina pillared clays" . *Journal of physical chemistry* 99 (1)(1995) 301-312.
- [85] L. Caballero, JM. Domingues, JL. De. Los. Sontos, A. Montoya, J. Navarrete "On the structural stability of smectites pillared with Al and AlLa polyxocation". *Synthesis of pourous materials zeolite , clays and manostructure* (1997)491-508.
- [86] HY. Zhu, EF. Vansante, JA. Xia and GQ.Lu "Porosity and thermal stability of montmorillonite pillared with mixed oxides of lanthanum, calcium and aluminium" . *Journal of porous materials* 4(1997) 17-26.
- [87] S. Moreno, R. Sun Kou, R. Mlina, G. Poncelet "Al, Al-Zr and Zr pillared montmorillonites and saponites : preparation, characterization and catalytic activity in heptane hydroconversion" .*Journal of catalysis* 182 (1)1999) 174-185.
- [88] F. Gonzalez, C. Pesquera, I. Denito, E. Herrero, C. Poncio, S. Casuscelli "Pillared clays heavy oil cracking using microactivity test" . *Applied catalysis A*, 181 (1)(1999) 71-76.
- [89] J.Barrault, C.Bouchoule, K.chachoui, N. Frini, M. Trabelsi, F. Bergaya "catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed Al-Cu pillared clays" . *Applied catalysis* 15 (3-4)(1998)269-274.
- [90] K.Benrakowski, M.Gasior, A. Kielski, J. Podobinski, EM. Serwicka, La. Vartikian and K. Wodnika "Physico-chemical characterization and catalytic properties of copper-doped alumina-pillared montmorillonite". *Clays and clay minerals* 46 (1)(1998) 98-102.
- [91] J. Pires, M. Machado, M. Brotas, De. Carvalho "Porosity and thermal stability of PILC preparedclays from different origins and different metal-polyhydroxy cationic species of Al/Ce".*Journal of materials chemistry* 8 (6)(1998) 1465-1469.
- [92] A.Aggoun "Coagulation-floculation des substances humiques par le PCBA et couplage de l'adsorption sur une bentonite modifiée à la microfiltration" . *Thèse de magister, Université de Blida*(2000).

- [93] N. Bouchenefa "argile intercalée au Zirconium: préparation, caractérisation et application catalytique dans les réactions d'hydroisomérisation des n-alcanes légers". Thèse de magister, université de Blida (1998).
- [94] D. Hadj Bachir "préparation de catalyseur au palladium supporté sur montmorillonite pontée à Al_{13} . Application à l'oxydation des oléfines terminales". Thèse de magister, Université de Blida (2001).
- [95] O. Lahodny-Sarc, H. Khalaf "Some considerations of the influence of source clay materials and syntheses conditions on the properties of Al-pillared clays". Applied clay science 8 (1994) 405-415.
- [96] H. Khalaf, O. Bouras and V. Perrichon. "Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite". Microporous materials, 8 (1997) 141-150.
- [97] O. Bouras, H. Khalaf, A. Berrezeg and D. Ghribi "Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et de tension actif". Journal. Soc. Alger. Chim 8 (1) (1998) 57-66.
- [98] H. Khalaf, O. Bouras, M. Houari "Adsorption of phenolic compounds by surfactant modified Al-pillared bentonite". Toxicol & environmental chemistry 70 (1999) 221-229.
- [99] O. Bouras, M. Houari and H. Khalaf "Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of penta-chlorophenol from aqueous stream". environmental technology 22 (1) (2001) 69-75.
- [100] O. Bouras, T. Chami, M. Houari, H. Khalaf, J.C". Bollinger and M. Bandu "Removal of sulfacid pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant modified Ti-pillared montmorillonite. Accepter pour publication en environmental technology.
- [101] R. Issaadi, F. Garine, Chem. Eddine Chitour, G. Maie "Catalytic behaviour of combined cyclic hexane hydrocarbons". Applied catalysis A : General 207 (2001) 223-232.
- [102] R.Q. Li and R. Govind "Separation of oxygen from air using coordination complexes" Industrial and Engineering chemistry Research 33 (4) (1994) 755-783.
- [103] L. Robert. Adsorption. J2730-2. Technique d'ingénieur. Génie des procédés (1989).
- [104] « Guide pratique du laboratoire de chimie ». Volume 4 « Méthodes d'analyse ». Ed delta et Spes S.A, CH-1026 Denges (1984).
- [105] J. Tranchant. Chromatographie en phase gazeuse. P1485-2. Technique d'ingénieur. Analyse et caractérisation. (1996).
- [106] Z. Ding, H. Y. Zhu, G. Q. Lu and P. F. Greenfield. "Photocatalytic properties of titania pillared clays by different drying methods" Journal of Colloidal and Interface Science, 209 (1999) 193-199.

- [107] K. Tanabe "Solid acids and bases" Tokyo. Kodansha and New York - London: Academic press (1970).
- [108] J. Elks, R. Exxon, D. Labs, T. Sadtler and A.F. Venero "Acid sites characterisation by thermometric amine titration : comparison with ammonia TPD & TGA methods" copyright SANDA corporation (1991).
- [109] Vaughan, Dew. Us patent 4(1987) 666-677.
- [110] M. S Tzou "clay catalysts pillared by metal hydroxy polymers" U. MI. Dissertation (1983).
- [111] RT. Yang, M.S.A Baksh "Pillared clays as a new class of sorbents for gas separation". AICHE Journal 37 (5)(1991) 679-686.
- [112] A.Kapoor, RT. Yang. Chem. Eng. Sci, 144(1989) 1723.
- [113] Mw. Ackley, RT. Yang. AICHE Journal, 36(1990) 1229.

ANNEXES

Annexe I

Classification des isothermes

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par divers chercheurs, a permis à Brunauer, Emmet et Teller en 1940 de connaître qu'aux températures inférieures à la température critique de gaz, les isothermes rencontrés se divisent en cinq groupes. Un autre type d'isotherme rencontrés qui portera le nombre à six a été décrit par Sing, Duvalet et Tommy. Il est le résultat de l'adsorption des gaz rares ou de methane sur une surface uniforme de graphite.

Une autre classification des isothermes dans le cas d'adsorption en phase liquide a été élaborée par Giles et ses collaborateurs en 1960. Ils ont classé ces isothermes en quatre principaux types pour les différents solutés à solubilité limitée.

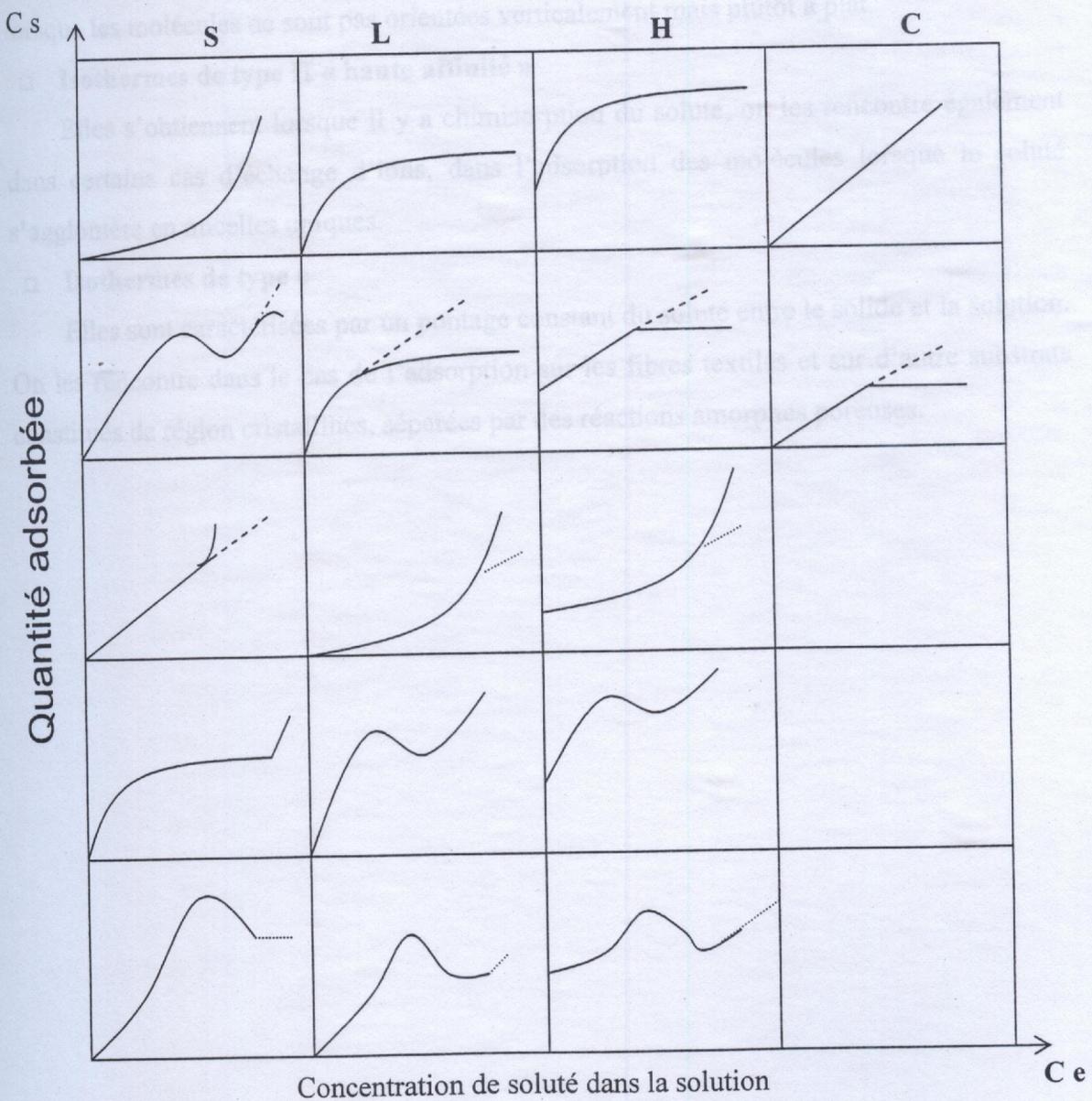


Figure 1. « Classification des isothermes d'adsorption d'après H. Giles »

Les quatre types d'isothermes peuvent s'interpréter comme suit :

□ **Isothermes de type S**

Elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement ; et l'adsorption est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît et cela revient à un effet de synergie coopératif, ou les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale.

□ **isothermes de type L (dite de langmuir)**

Elles sont les plus fréquentes, l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente.

Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

□ **Isothermes de type H « haute affinité »**

Elles s'obtiennent lorsque il y a chimisorption du soluté, on les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption des molécules lorsque le soluté s'agglomère en micelles uniques.

□ **Isothermes de type c**

Elles sont caractérisées par un pontage constant du soluté entre le solide et la solution. On les rencontre dans le cas de l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines, séparées par des régions amorphes poreuses.

Annexe II

Tableau 1 : Fiche technique des produits liquides utilisés

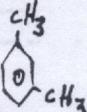
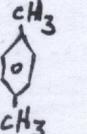
Nom	Formule	Pureté	Densité	Marque
n-butylamine	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	>98%	0,737	Prolabo
Acide perchlorique	HClO_4	70 à 72%	1,67	Prolabo
Benzène	C_6H_6	99,8%	0,878	Prolabo
Butanol	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	> 99%	1 kg – 1,23 l	Ponreac
Méta-xylène		98,5%	0,87	Merk-Darmstadh
Para-xylène		98%	0,86	Merk-Shuchardt
n-hexane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	95%	0,66	Prolabo

Figure 2. « Pipette Robinson-Kolth placée sur un support métallique à crémaillère (échelle : 1/10) »

Annexe III

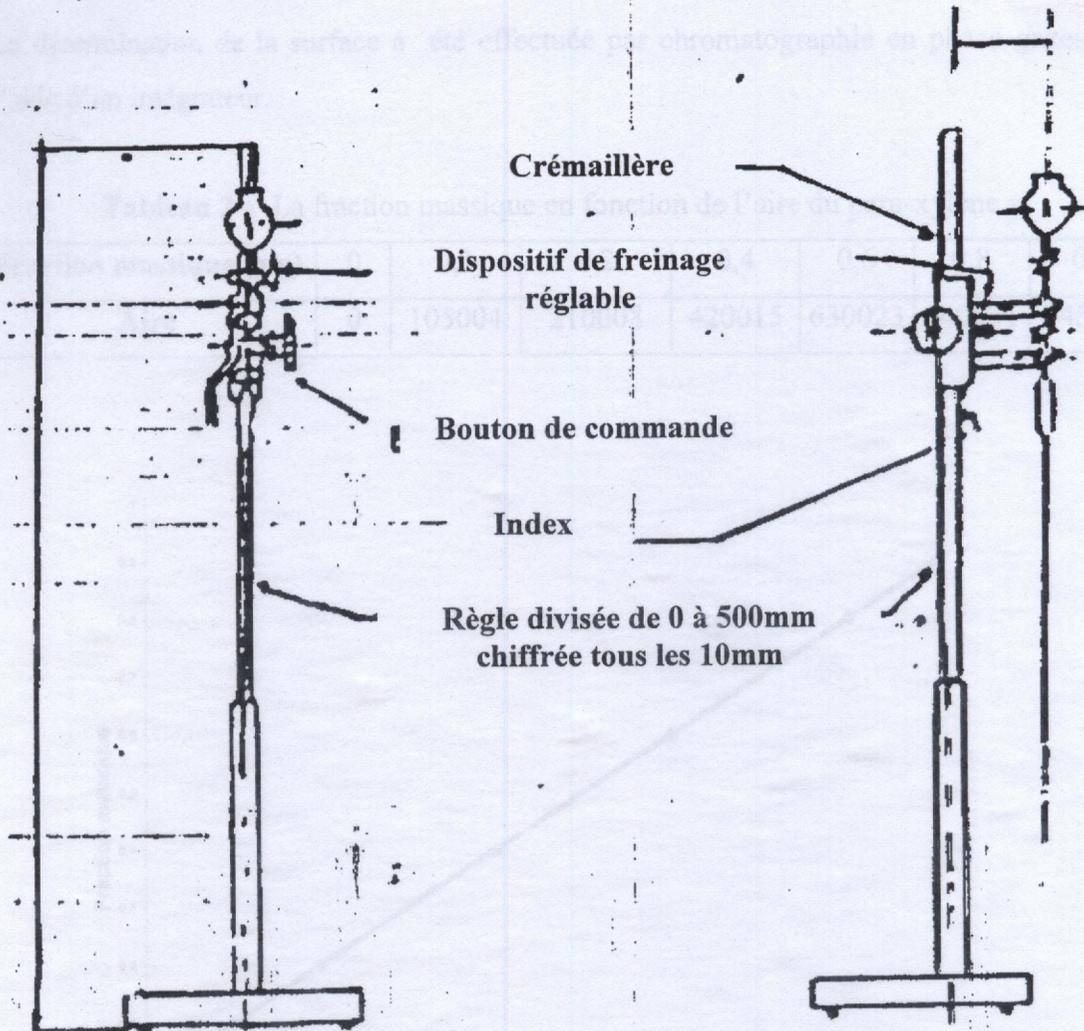


Figure 2. « Pipette Robinson-Kohn placée sur un support métallique à crémaillère (échelle : 1/10) ».

Annexe IV.1

Courbe d'étalonnage du para-xylène dans n-hexane

La détermination de la surface a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un intégrateur.

Tableau 2 « La fraction massique en fonction de l'aire du para-xylène »

Fraction massique (g/g)	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
Aire	0	105004	210008	420015	630023	840031	945034

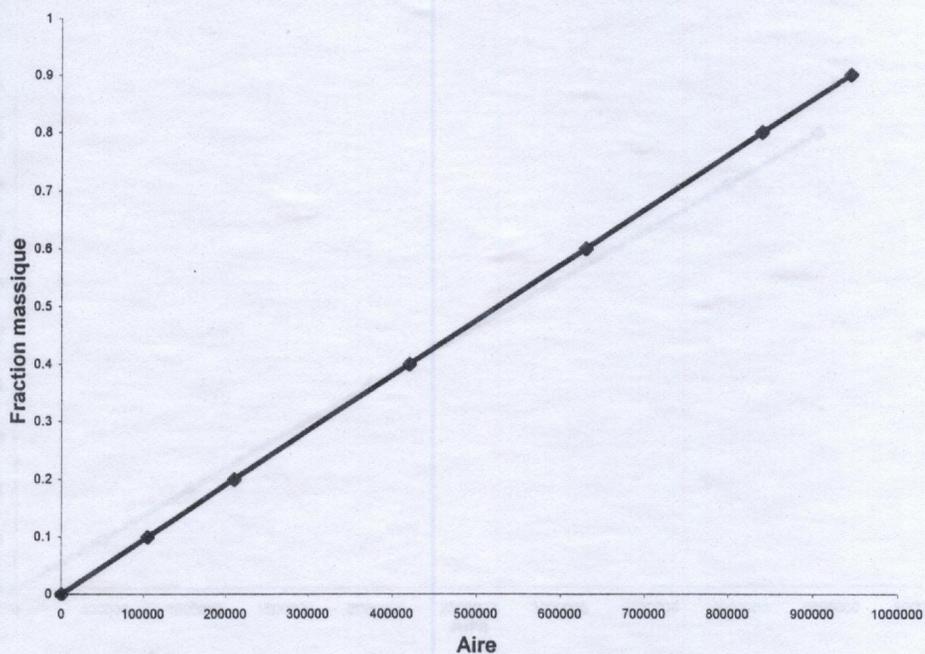
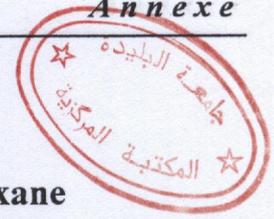


Figure 3. « Courbe d'étalonnage du para-xylène (n-hexane) ».



Annexe IV.2

Courbe d'étalonnage du méta-xylène dans n-hexane

La détermination de la surface a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un intégrateur.

Tableau 3 « La fraction massique en fonction de l'aire du méta-xylène »

Fraction massique (g/g)	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
Aire	0	492978	985955	1971911	2957866	3943822	4436800

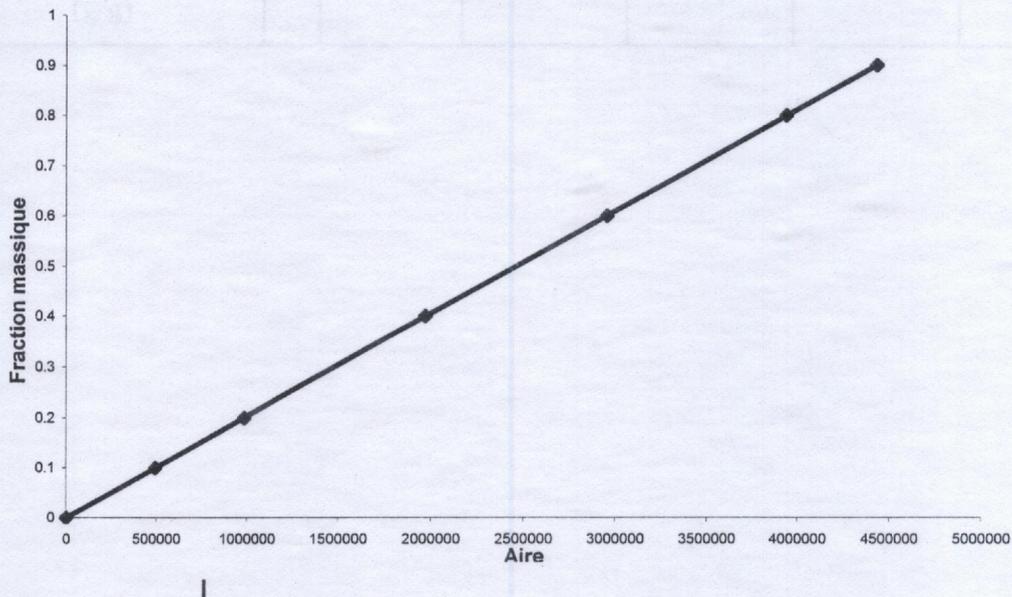


Figure 4. « Courbe d'étalonnage du méta-xylène (n-hexane) ».

Annexe IV.3

Tableau 4. « influence du temps de contact sur l'adsorption du para-xylène sur la motm-Al₁₃ (pH=9,14) ».

Temps de contact (t) (heure)	0	1	2	3	4	5
Aire (Ae)	0	34859	67125	68459	67483	68758
Fraction massique (fe) (g/g)	0	0,0331	0,0639	0,0651	0,0642	0,0654
Concentration (Ce) (g/l)	0	51,2764	40,7348	41,5096	40,8635	41,7041
Quantité adsorbée (q) (g/g)	0	0,0060	0,0110	0,0106	0,0109	0,0106

Annexe IV-4

Tableau 5 « Résultats de l'adsorption du méta-xylène sur les différents adsorbants »

montm-Al ₁₃ (pH=7,3)							
fi (g/g)	0	0,1	0,4	0,6	0,8	0,9	
Ae	0	152904	578153	600462	1050782	1050782	
fe (g/g)	0	0,0305	0,1156	0,1200	0,2101	0,2101	
Ce (g/g)	0	19,2813	74,8015	77,7433	91,6125	139,6031	
q (g/g)	0	0,0210	0,0880	0,1487	0,2193	0,2193	
q _L (g/g)	0	0,0203	0,0692	0,0714	0,0817	0,1127	

montm-Al ₁₃ (pH=9,14)							
fi (g/g)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	
Ae	0	155838	167533	172942	308508	840000	
fe (g/g)	0	0,0316	0,0335	0,0345	0,0617	0,168	
Ce (g/g)	0	19,9799	21,1950	21,8336	39,2075	110,2206	
q (g/g)	0	0,0509	0,1109	0,1712	0,2252	0,2299	
q _L (g/g)	0	0,1315	0,1362	0,1386	0,2624	0,2624	

montm-FeAl (Fe/Al =1)							
fi (g/g)	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
Ae	0	390859	509183	585537	619498	1263503	1263503
fe (g/g)	0	0,0781	0,1018	0,1171	0,1238	0,2527	0,2527
Ce (g/g)	0	50,7366	66,5492	76,8734	81,497	104,5465	169,9681
q (g/g)	0	0,0063	0,0298	0,0871	0,1472	0,2083	0,2083
q _L (g/g)	0	0,1154	0,1375	0,1498	0,1549	0,2092	0,2092

montm-CrAl (Cr/Al = 1,2)							
fi (g/g)	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
Ae	0	152904	184582	215779	268923	804130	1404987
fe (g/g)	0	0,0305	0,0369	0,0431	0,0537	0,1608	0,2809
Ce (g/g)	0	19,2813	23,3676	27,3398	34,1621	105,3680	190,4819
q (g/g)	0	0,0210	0,0494	0,1083	0,1662	0,2003	0,2008
q _L (g/g)	0	0,0575	0,0683	0,0784	0,0949	0,2202	0,2271

Annexe IV-5

Tableau 6 « Résultats de l'adsorption du para-xylène sur les différents adsorbants »
 montm-Al₁₃ (pH=7,3)

fi (g/g)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
Ae	0	66153	176271	281328	434081	551271
fe (g/g)	0	0,0661	0,1762	0,2813	0,4340	0,5512
Ce (g/g)	0	42,1582	115,6972	190,0649	306,1379	402,3945
q (g/g)	0	0,0408	0,0703	0,1030	0,1235	0,1218
q _L (g/g)	0	0,0401	0,0768	0,0968	0,1142	0,1229

montm-Al₁₃ (pH=9,14)

fi (g/g)	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
Ae	0	67170	119125	321703	352596	403664	530193
fe (g/g)	0	0,0671	0,1191	0,3217	0,3525	0,4036	0,5301
Ce (g/g)	0	42,6811	77,0246	219,8122	242,9452	282,2227	384,5716
q (g/g)	0	0,0101	0,0250	0,0255	0,0816	0,1326	0,1283
q _L (g/g)	0	0,0100	0,0177	0,0467	0,0510	0,0581	0,0752

montm-FeAl (Fe/Al =1)

fi (g/g)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
Ae	0	78920	178862	280816	476063	596262
fe (g/g)	0	0,0789	0,1788	0,2808	0,4760	0,5962
Ce (g/g)	0	50,4903	117,4863	189,7009	339,8765	441,1645
q (g/g)	0	0,0370	0,0695	0,1031	0,1106	0,1075
q _L (g/g)	0	0,0373	0,0676	0,0882	0,1128	0,1128

montm-CrAl (Cr/Al = 1,2)

fi (g/g)	0	0,2	0,6	0,8	0,9
Ae	0	78920	415941	623383	709900
fe (g/g)	0	0,0789	0,4159	0,6233	0,7099
Ce (g/g)	0	50,4903	291,8487	465,0256	550,3551
q (g/g)	0	0,0369	0,0612	0,0622	0,0623
q _L (g/g)	0	0,0368	0,0606	0,0638	0,0647

Tableau 7 « Les essais de séparation chromatographique du mélange équimolaire du para et méta xylène avec montm-Al₁₃ (pH=9.14) calciné à 400 °C pendant 2 h en utilisant l'azote comme gaz vecteur »

Annexe V.1

Essai	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 8	Essai 9	Essai 10
Longueur de la colonne (cm)	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4
Diamètre de la colonne (inch)	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8
Masse d'adsorbant (g)	0.4861	0.58	0.58	0.6232	0.6232	0.6232	0.6232	0.58	0.58	0.58
Granulométrie ϕ (μ m)	40< ϕ <45	50< ϕ <71	71< ϕ <90	100< ϕ <200	100< ϕ <200	100< ϕ <200	100< ϕ <200	71< ϕ <90	71< ϕ <90	71< ϕ <90
Volume d'échantillon injecté (μ l)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Débit de N ₂ (kg/cm ²)	Ne passe pas	0.5	0.5	0.5	0.7	1.2	2	1	1	2.9
Température de la colonne (°C)	/	230	230	230	230	230	230	137	190	190
Température d'injecteur (°C)	/	280	280	280	280	280	280	220	250	250
Température de détecteur (°C)	/	280	280	280	280	280	280	220	250	250

Tableau 8 « Les essais de séparation chromatographique du mélange équimolaire du para et méta xylène avec différents adsorbants calciné à 400 °C pendant 2 h en utilisant l'hélium comme gaz vecteur »

Essai	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 8	Essai 9	Essai 10	Essai 11	Essai 12	Essai 13	Essai 14	Essai 15	Essai 16
Longueur de la colonne (cm)	15.2	15.2	30	30	15.2	15.2	30	30	15.2	15.2	30	30	15.2	15.2	30	30
Diamètre de la colonne (inch)	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8
Masse d'adsorbant (g)	0.52	0.52	1.035	1.035	0.55	0.55	1.056	1.056	0.57	0.57	1.134	1.134	0.61	0.61	1.087	1.087
Granulométrie ϕ (μ m)	160 < ϕ < 200															
Volume d'échantillon injecté (μ l)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Débit de N_2 (kg/cm^2)	10	75	10	75	10	75	10	75	10	75	10	75	10	75	10	75
Température de la colonne ($^{\circ}C$)	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
Température d'injecteur ($^{\circ}C$)	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280
Température de détecteur ($^{\circ}C$)	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280
L'adsorbant	Montm-Al ₃ (pH = 7.3)				Montm-Al ₃ (pH = 9.14)				Montm-CrAl (Cr/Al = 1.2)				Montm-FeAl (Fe/Al = 1)			

Annexe VI

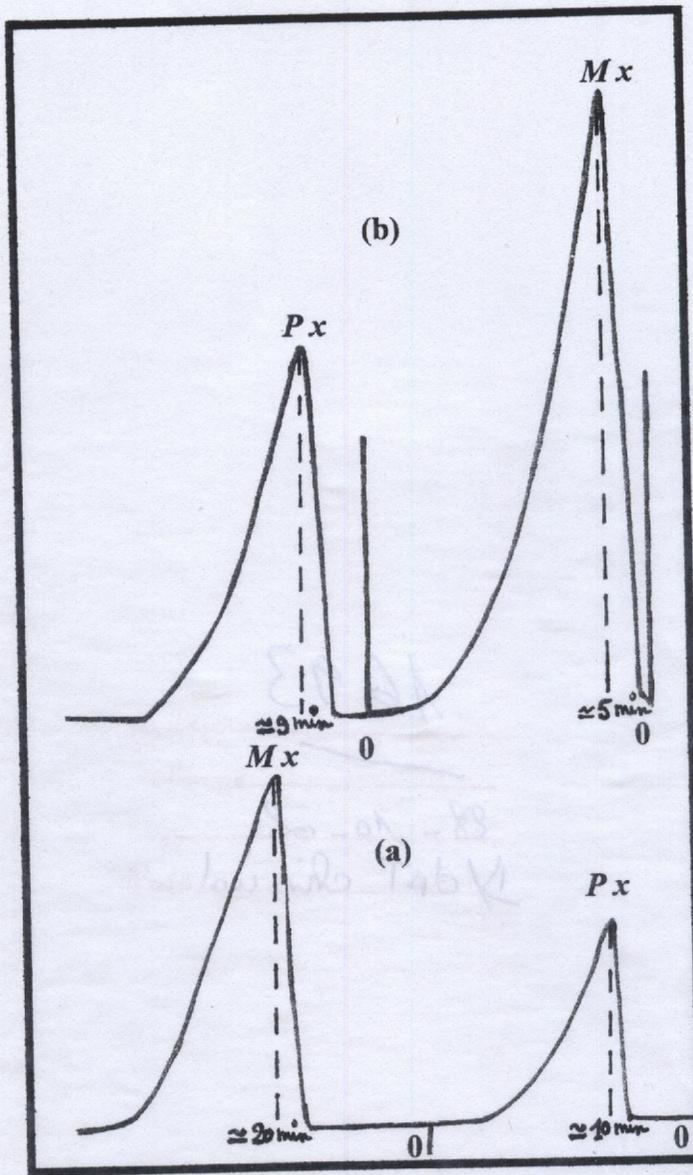


Figure 5. «Séparation chromatographique des étalons méta et para xylène à 503 °K sur : (a) . montm-Al₁₃ (pH=7.3) , débit de 10 cm³/min et (b). montm-Al₁₃ (pH=9.14) , débit de 75 cm³/min ».

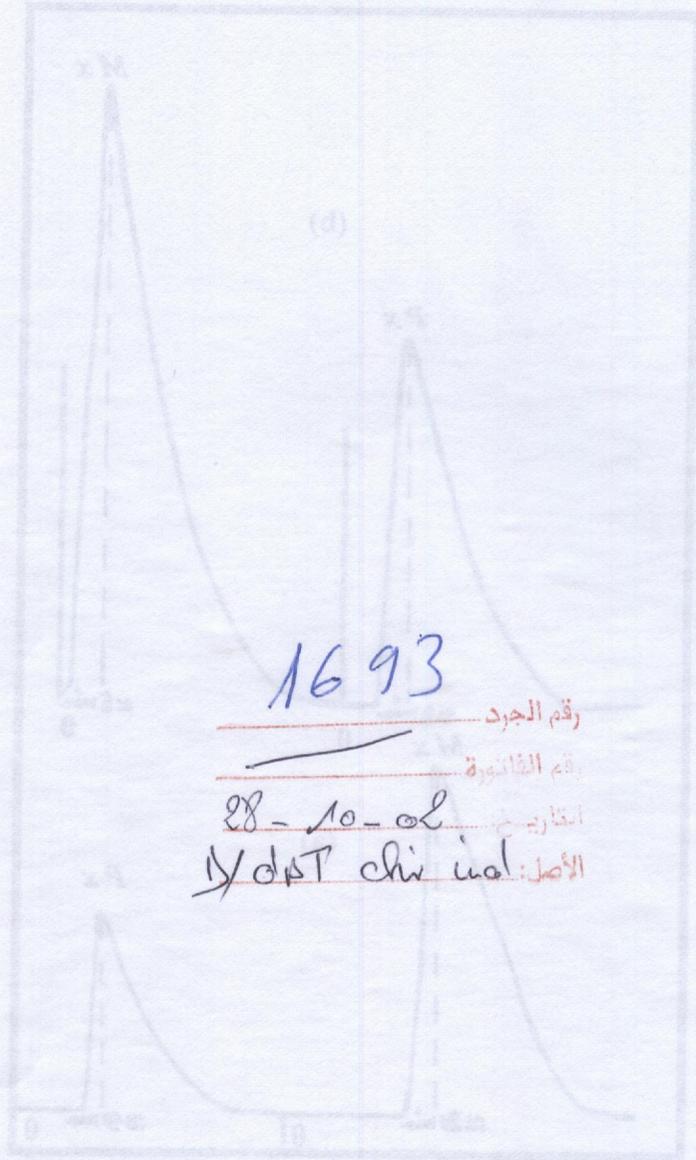


Figure 2. «Séparation chromatographique des stérols méta et para xylène à 300 °K au : (a) . mobile- Al_2O_3 (H₂O) , débit de 10 cm³/min et (b) . mobile- Al_2O_3 (H₂O) , débit de 75 cm³/min »