

CHROM. 7117

## ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS SORPTIVES DE LA BENTONE 34 SITUÉE DANS UNE PHASE STATIONNAIRE AVEC DU SQUALANE ET DE LEUR VARIATION AVEC UN TRAITEMENT THERMIQUE PRÉALABLE

SEMCHE-EDDINE CHITOUR et JEAN-MAURICE VERGNAUD

U.E.R. de Sciences, Université de Saint-Étienne, 23 Rue du Docteur Paul Michelon, 42100-Saint-Étienne (France)

(Reçu le 1 mai 1973; manuscrit modifié reçu le 17 octobre 1973)

---

### SUMMARY

*A gas-liquid chromatographic study of the adsorption properties of a stationary phase containing a mixture of squalane and Bentone 34*

Activity coefficients of *n*-alkanes and aromatic hydrocarbons such as toluene and xylenes solutions in a mixture of squalane and Bentone 34 are determined by gas-liquid chromatography. The influence of different parameters is specified: the quantity of Bentone 34 situated in the stationary phase, the temperature, and the thermal pre-treatment of Bentone 34.

A mixture of 7.5% bentone 34 and 20% squalane is the best composition for separation of xylene isomers. The temperature of thermic treatment of Bentone 34 should not exceed 230°C.

---

### INTRODUCTION

La Bentone 34, grâce à ses propriétés adsorbantes sélectives vis à vis des isomères des hydrocarbures aromatiques, est un constituant essentiel des phases stationnaires pour séparer en chromatographie les xylènes ou les chlorobenzènes. Dès 1957, la Bentone 34 fut d'abord employée seule<sup>1-5</sup> ou déposée sur un support. Plus tard, la Bentone 34 fut dispersée dans un solvant et déposée ainsi sur le support<sup>6-13</sup>, et les séparations furent alors améliorées grâce à la réduction de la trainée dûe à l'adsorption.

Fabriquée en 1950 par Hauser<sup>14</sup>, par échange des cations de la Bentonite, la Bentone 34 est la diméthyldihexadécylammonium bentonite, et comporte ainsi des radicaux de 34 atomes de carbone. Les propriétés des Bentones et leurs utilisations ont été abondamment décrites<sup>15,16</sup>.

Notre étude présente un double but. D'une part, nous avons déterminé la variation des grandeurs thermodynamiques de solution et d'adsorption des solutés vis à vis respectivement de la solution et de la Bentone, en fonction de la quantité de Bentone 34 et en fonction de la température. D'autre part, ayant déjà remarqué lors d'une étude précédente<sup>11</sup> concernant la séparation des isomères des terphényles vers

300°C, que les propriétés adsorbantes de la Bentone 34 évoluent rapidement, nous avons précisé l'influence de la température sur ses propriétés. Ainsi, il nous est possible de déterminer le domaine d'utilisation de cet adsorbant en chromatographie.

## PARTIE THÉORIQUE

Nous examinerons successivement dans cette partie les résultats obtenus par la théorie de la rétention des solutés en chromatographie, et les équations représentant les grandeurs thermodynamiques de vaporisation, de solution, et d'excès due à la présence de la Bentone 34 dans le solvant.

### *Théorie de la rétention des solutés*

La théorie de la rétention des solutés dans une colonne de chromatographie a été présentée bien souvent pour que l'on s'y attarde, et nous l'avons déjà décrite notamment en utilisant l'enthalpie libre de vaporisation du soluté<sup>17,18</sup>.

Le principe situé à la base de cette théorie est que le temps de séjour du soluté dans une phase est proportionnel à sa concentration dans cette phase. On a donc l'éqn. 1 :

$$\frac{t_r - t_{gv}}{t_{gv}} = \frac{X_t \cdot N_t}{X_g \cdot N_g} \quad (1)$$

dans laquelle:  $t_r$  et  $t_{gv}$  représentent respectivement le temps de séjour du soluté et du gaz vecteur dans la colonne;  $X_t$  et  $X_g$  représentent respectivement la fraction molaire de soluté situé dans le solvant, et dans la phase gazeuse;  $N_t$  et  $N_g$  représentent le nombre de moles de solvant et de gaz vecteur situés dans la colonne.

En admettant que la solution obéit à la loi de Henry, et que les gaz se comportent comme des gaz parfaits, la première relation permet de déterminer la valeur du temps de séjour du soluté dans le solvant, d'une part en solution réelle avec une valeur du coefficient d'activité pouvant être différente de l'unité (éqn. 2), et d'autre part en solution idéale avec le coefficient d'activité égal à 1 (éqn. 3)

$$(t_r - t_{gv})_{réel} = t_{gv} \cdot \frac{N_t}{N_g^0} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \exp \frac{\Delta G_v^0}{R \cdot T} \quad (2)$$

$$(t_r - t_{gv})_{idéal} = t_{gv} \cdot \frac{N_t}{N_g^0} \cdot \exp \frac{\Delta G_v^0}{R \cdot T} \quad (3)$$

avec  $\gamma$  représentant le coefficient d'activité de la solution infiniment diluée,  $\Delta G_v^0$  étant l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté pur à la température  $T$  exprimée en °K, et  $R$  étant la constante des gaz parfaits.  $N_g^0$  représente dans ces deux équations le nombre de moles de gaz vecteur situées dans la colonne lorsque la pression est égale à une atmosphère.

### *Grandeurs thermodynamiques de vaporisation*

Les trois grandeurs thermodynamiques permettant de caractériser la vaporisation d'un soluté pur sont: l'enthalpie libre standard de vaporisation, l'enthalpie standard et l'entropie standard.

Ces trois grandeurs sont reliées par l'éqn. 4 bien connue, à la température  $T$ :

$$\Delta G^0_v = \Delta H^0_v - T \cdot \Delta S^0_v \quad (4)$$

La valeur de l'enthalpie standard de vaporisation varie avec la température d'une façon assez complexe, et la relation de Watson-Theisen<sup>19,20</sup> représente assez bien cette variation.

$$\Delta H^0_{vT} = \Delta H^0_{vT_e} \cdot \left( \frac{T_c - T}{T_c - T_e} \right)^{0.38} \quad (5)$$

$\Delta H^0_{vT}$  et  $\Delta H^0_{vT_e}$  représentent la valeur de l'enthalpie respectivement à la température  $T$  et à la température d'ébullition normale  $T_e$  du soluté.  $T_c$  est la température critique du soluté.

La valeur de l'entropie standard de vaporisation varie certainement avec la température d'une façon aussi complexe que l'enthalpie. Mais cette variation n'étant pas indiquée dans la littérature, nous avons formulé l'hypothèse que cette entropie décroît de façon linéaire avec la température  $T$ :

$$\Delta S^0_{vT} = \Delta S^0_{vT_e} - b(T - T_e) \quad (6)$$

### Grandeurs thermodynamiques de solution

Tout d'abord, pour faciliter l'exposé, nous appellerons  $\gamma$  le produit des termes apparaissant dans l'éqn. 1:

$$\gamma = \frac{t_r - t_{gv}}{t_{gv}} \cdot \frac{N^0_{gvT}}{N_t} \quad (7)$$

Le coefficient d'activité de la solution peut être aisément défini en utilisant les relations 2 et 3:

$$\gamma = \frac{(t_r - t_{gv})_{\text{idéal}}}{(t_r - t_{gv})_{\text{réel}}} \quad (8)$$

Nous définirons  $\Delta G^0_{\text{excès}}$ , l'enthalpie libre d'excès par l'éqn. 9:

$$\Delta G^0_{\text{excès}} = \Delta G^0_{\text{sol}} - \Delta G^0_v \quad (9)$$

avec  $\Delta G^0_{\text{sol}}$  représentant l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté lorsqu'il est en solution dans le solvant.

Il est possible ainsi de calculer la valeur de l'enthalpie libre de vaporisation:  $\Delta G^0_{\text{sol}}$  et de l'enthalpie libre  $\Delta G^0$  d'excès:

$$\Delta G^0_{\text{sol}} = R \cdot T \cdot \ln \gamma \quad (10)$$

$$\Delta G^0_{\text{excès}} = -R \cdot T \cdot \ln \gamma \quad (11)$$

En utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz, on obtient la valeur de l'enthalpie d'excès:

$$\Delta H^0_{\text{excès}} = R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln \gamma}{dT} \quad (12)$$

La valeur de l'enthalpie de vaporisation du soluté lorsqu'il est en solution, est égale à :

$$\Delta H_{\text{sol}}^0 = \frac{d \ln y}{d(1/T)} \quad (13)$$

L'application de la relation classique 4 permet de calculer la valeur de l'entropie d'excès.

#### *Grandeurs thermodynamiques caractérisant l'adsorption du soluté sur la Bentone 34*

Il est très simple de calculer la valeur de l'enthalpie libre et de l'enthalpie correspondant à la désorption du soluté adsorbé sur la Bentone 34.

$$\Delta G_{\text{dés}}^x = \Delta G_{\text{sol 7.5% B 34}}^0 - \Delta G_{\text{sol 0% B 34}}^0 \quad (14)$$

et

$$\Delta H_{\text{dés}}^x = \Delta H_{\text{sol 7.5% B 34}}^0 - \Delta H_{\text{sol 0% B 34}}^0 \quad (15)$$

Dans les éqns. 14 et 15,  $\Delta G_{\text{sol 7.5% B 34}}^0$  et  $\Delta H_{\text{sol 7.5% B 34}}^0$  représentent l'enthalpie libre correspondant à la vaporisation du soluté situé dans un solvant constitué par le mélange de squalane (20 %) et de Bentone 34 (7.5 % pondéral)  $\Delta G_{\text{sol 0% B 34}}^0$  représente l'enthalpie libre correspondant à la vaporisation du même soluté situé dans le solvant constitué par le seul squalane (20 %).

### APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPÉRATOIRES

#### *Traitements thermiques de la Bentone 34*

Nous avons utilisé une thermobalance Ugine Eyraud du Type 60 (Setaram, Lyon, France), travaillant sous une pression résiduelle sensiblement égale à  $10^{-4}$  mm de mercure. La masse de Bentone 34 traitée est d'environ 100 mg.

En utilisant les données obtenues à l'aide de la thermobalance, nous avons pu traiter thermiquement des masses plus importantes de Bentone 34 dans un four classique, en choisissant les conditions opératoires de température et de temps de chauffage, afin d'enlever une quantité déterminée du produit organique de la Bentone 34. Nous avons obtenu ainsi les échantillons de Bentone 34 représentés dans le Tableau II.

La Bentone 34 non traitée contient 35 % de matière organique.

#### *Détermination par chromatographie*

Le chromatographe utilisé est de Perkin-Elmer (Norwalk, Conn., U.S.A.) avec catharomètres F7.

La colonne utilisée est d'acier inoxydable, longueur 200 cm, diamètre intérieur 4 mm et diamètre extérieur 6 mm; volume de la colonne vide 35.8 cm<sup>3</sup>.

La phase stationnaire utilisée est constituée: support, Célite NAW 45-60 mesh; solvant, squalane (Touzart et Matignon, Paris, France); adsorbant, Bentone 34 (Carbonisation et charbons actifs, Lyon, France).

Les solutés appliqués sont: *n*-hexane, *n*-heptane, benzène, toluène, les isomères *ortho*, *méta* et *para* des xylènes (Prolabo, Paris, France; 99.9 % pureté). La quantité injectée est 0.2  $\mu$ l avec seringues Hamilton de 1  $\mu$ l.

Le gaz vecteur utilisé est hélium N45 (Air Liquide, Lyon, France), pression d'entrée  $P_e$  maintenue égale à 1.50 atm absolue. L'enregistreur Servotrace de Sefram (Paris, France) est employé.

Les Tableaux I et II donnent une description des colonnes utilisées. Les pourcentages sont exprimés de façon pondérale.

TABLEAU I  
COLONNES AVEC BENTONE 34 NON TRAITÉE

	Colonne						
	1	2	3	4	5	6	7
Bentone 34, %	0	1	2.5	5	7.5	10	15
Squalane, %	20	20	20	20	20	20	20
Célite, %	80	79	77.5	75	72.5	70	65
Poids de phase, g	18.54	18.0	18.0	18.0	18.15	18.7	18.07

TABLEAU II  
COLONNES AVEC BENTONE 34 TRAITÉE THERMIQUEMENT

	Colonne		
	8	9	10
Bentone 34 dans la phase, %	7.5	7.5	7.5
Température du traitement de la Bentone 34, °C	280	360	410
Produit organique restant dans B 34, %	21.3	9.5	3.5
Squalane dans la phase, %	20	20	20
Célite dans la phase, %	72.5	72.5	72.5
Poids de phase, g	18.94	19.77	19.0

## RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

Nous examinerons les trois points suivants: d'abord l'étude du comportement de la Bentone 34 vis à vis de la température en considérant sa perte de poids; ensuite, nous déterminerons l'influence de la Bentone 34 sur l'élution des solutés en chromatographie en phase gazeuse; et enfin, nous examinerons la variation des propriétés adsorbantes de la Bentone 34 résultant du traitement thermique qu'elle a préalablement subi.

### *Étude de la résistance thermique de la Bentone 34*

Nous avons réalisé des expériences en isotherme, sous la pression de  $10^{-4}$  mm de mercure, en registrant la perte relative de poids en fonction du temps. Ces enregistrements isothermes ont été déterminés à différentes températures, et nous les avons représentés sur la Fig. 1. Le temps est exprimé en heures.

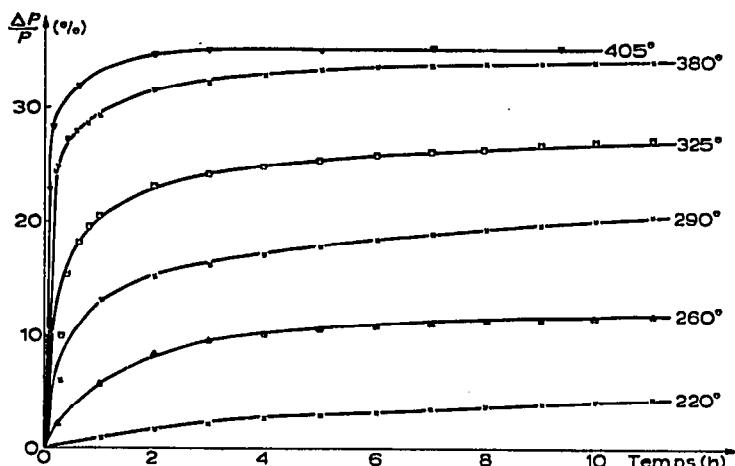


Fig. 1. Isothermes de dégradation thermique de la Bentone 34 en fonction du temps (perte relative de poids, temps exprimé en heures).

Ainsi, nous pouvons formuler les conclusions suivantes: un traitement thermique à une température inférieure ou égale à 220°C présente peu d'inconvénient pour la Bentone 34. Par contre, un chauffage à 260°C prolongé pendant 4 h provoque une perte de poids relative de la Bentone 34 de 10%, c'est à dire une élimination du tiers du produit organique aminé.

*Étude thermodynamique de la rétention des solutés par la Bentone 34 avec la chromatographie en phase gazeuse*

Deux paramètres importants apparaissent: la quantité de Bentone 34, et la température, et nous les étudierons successivement.

*Influence de la quantité de Bentone 34.* Plusieurs expériences préalables nous ont amené à choisir le pourcentage constant de squalane égal à 20% en poids pour chacune des phases stationnaires préparées.

Nous avons utilisé la fonction  $y$ , définie par la relation<sup>7</sup> qui dépend seulement de la nature du solvant, de la quantité de Bentone 34 ajoutée, et de la température.

$$y = \frac{1}{\gamma} \cdot \exp \frac{\Delta G_v^0}{R \cdot T} \quad (16)$$

Nous avons représenté la variation de  $y$  en fonction du pourcentage de Bentone 34 sur la Fig. 2. Nous constatons que  $y$  varie avec le pourcentage de Bentone 34 d'une façon sensiblement linéaire lorsque ce pourcentage est inférieur à 10, et qu'il paraît ensuite varier pour les valeurs supérieures à 10 du pourcentage avec une tendance asymptotique.

Le coefficient d'activité  $\gamma$  de la solution est calculé en utilisant la relation 8. Le temps de rétention corrigé obtenu en solution idéale peut être déterminé à l'aide de la relation 3 en utilisant les valeurs de l'enthalpie libre standard de vaporisation des solutés réunies dans le Tableau III et calculées avec les relations 5 et 6.

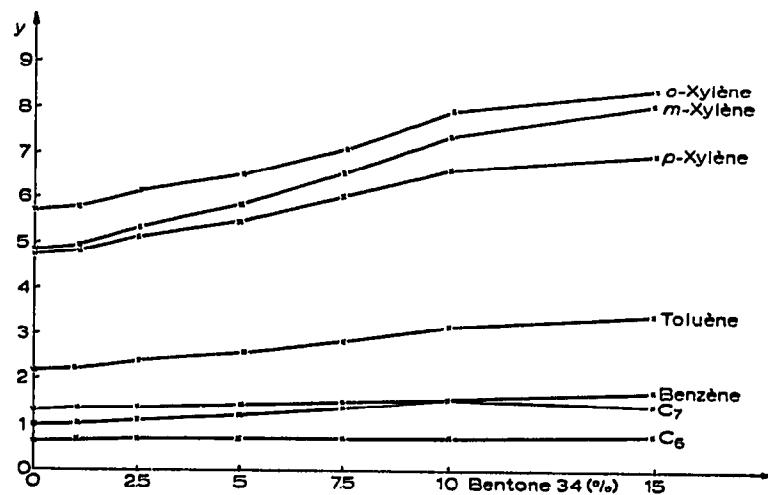


Fig. 2. Variation de la fonction  $y$  avec le pourcentage de Bentone 34 situé dans la phase stationnaire (relation 7).

TABLEAU III

VARIATION DE L'ENTHALPIE LIBRE DE VAPORISATION DES SOLUTÉS AVEC LA TEMPÉRATURE EN CALORIES·MOLE<sup>-1</sup>

	Temperature (°C)			
	100	120	130	150
Hexane	-602.5	-966.6	-1141.1	-1471.1
Benzène	-406.7	-800.3	-991.2	-1361.3
Heptane	-20.3	-417.4	-608.8	-977.1
Toluène	+237.9	-193.8	-396.9	-791.6
<i>o</i> -Xylène	+987.1	+540.6	+323.2	-117.2
<i>m</i> -Xylène	+867.4	+424.6	+209.1	-227.2
<i>p</i> -Xylène	+836.5	+401.7	+190.3	-238.7

Les valeurs du coefficient d'activité ont été calculées à la température de 100°C pour les différentes colonnes, et l'on a représenté la variation de  $\gamma$  avec le pourcentage de Bentone 34 sur la Fig. 3. On constate ainsi que les valeurs de  $\gamma$  pour les alcanes normaux sont situées aux environs de 0.7, et qu'elles varient assez peu lorsque l'on ajoute de la Bentone 34 à la phase stationnaire. Par contre, les valeurs de  $\gamma$  correspondant aux hydrocarbures aromatiques décroissent très rapidement avec la valeur du pourcentage de Bentone 34; cette décroissance est d'ailleurs la plus nette pour l'isomère *méta* des xylènes.

L'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté situé dans le solvant est définie dans la relation 10, et elle peut ainsi être aisément calculable en utilisant les valeurs expérimentales des temps de rétention des solutés. Nous avons représenté sur la Fig. 4 la variation des valeurs de cette enthalpie libre pour les différents solutés mesurés à la température de 100°C, en fonction du pourcentage de Bentone 34 ajoutée à la phase stationnaire. Nous obtenons ainsi des droites dont la pente est différente selon la nature du soluté.

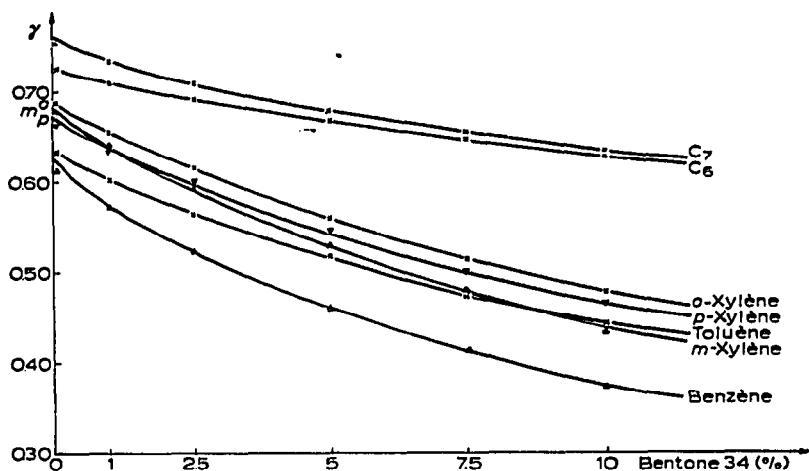


Fig. 3. Variation du coefficient d'activité des solutés,  $\gamma$ , dans la solution en fonction du pourcentage de Bentone 34 (relation 8).

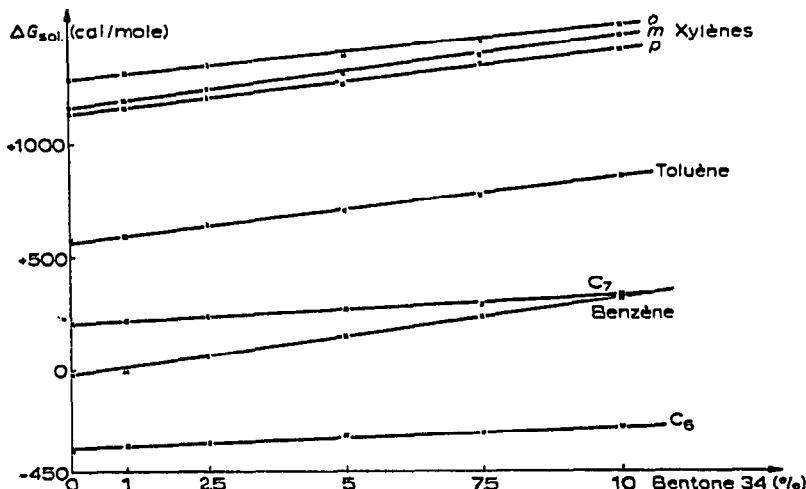


Fig. 4. Variation de l'enthalpie libre de vaporisation du soluté situé dans la solution,  $\Delta G^0_{sol}$ , en fonction du pourcentage de Bentone 34 qu'elle contient.

**Influence de la température.** Nous avons étudié l'influence de la température sur la valeur des grandeurs thermodynamiques de solution, en maintenant constante la quantité de squalane et de Bentone 34. Ainsi, la phase stationnaire utilisée pour cette étude contient 20% de squalane et 7.5% de Bentone 34 car ce pourcentage permet la meilleure séparation des isomères *méta* et *para* des xylènes.

Sur la Fig. 5 apparaît la variation de  $\gamma$  en fonction de la température (en  $^{\circ}\text{C}$ ) pour les différents solutés élusés avec une phase stationnaire contenant 20% de squalane. Sur la Fig. 6 est représentée la variation de  $\gamma$  avec la température pour les mêmes solutés dans le cas où la phase stationnaire contient 20% de squalane et 7.5% de

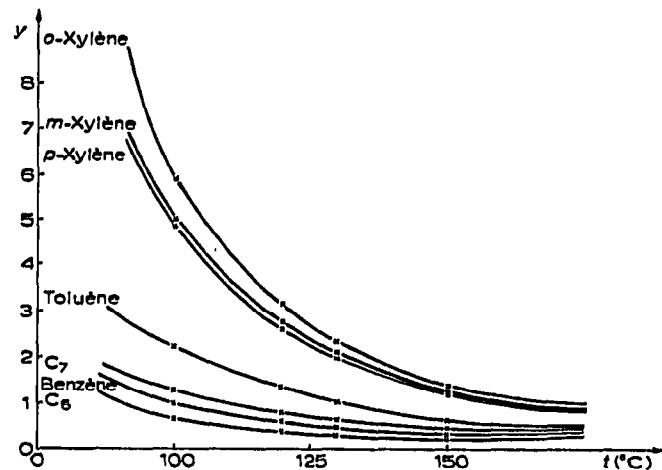
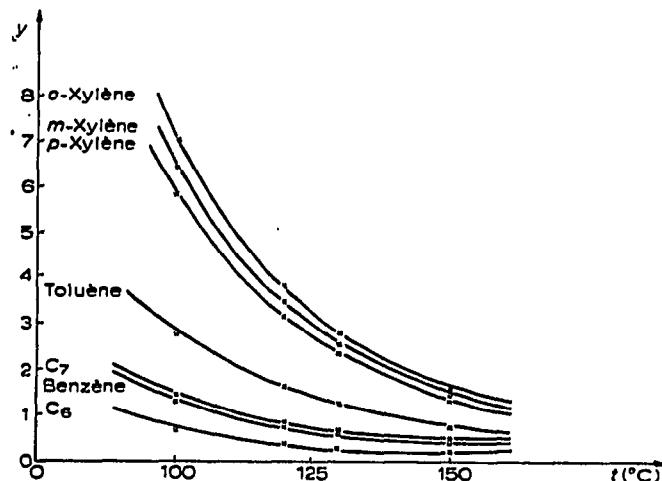
Fig. 5. Variation de la fonction  $y$  avec la température de l'élation, colonne contenant 20% de squalane.Fig. 6. Variation de la fonction  $y$  avec la température, colonne contenant 20% de squalane et 7.5% de Bentone 34.

TABLEAU IV

VALEURS DU COEFFICIENT D'ACTIVITÉ,  $\gamma$ , DES SOLUTÉS À DIFFÉRENTES TEMPERATURES

Soluté	Phase à 0% B 34				Phase à 7.5% B 34			
	100°	120°	130°	150°	100°	120°	130°	150°
Hexane	0.719	0.729	0.734	0.791	0.663	0.617	0.688	0.754
Benzène	0.583	0.580	0.573	0.596	0.434	0.426	0.450	0.482
Heptane	0.733	0.729	0.731	0.781	0.680	0.671	0.694	0.746
Toluène	0.614	0.591	0.584	0.616	0.486	0.467	0.482	0.516
<i>o</i> -Xylène	0.629	0.616	0.611	0.634	0.533	0.515	0.528	0.546
<i>m</i> -Xylène	0.644	0.625	0.620	0.641	0.498	0.486	0.506	0.542
<i>p</i> -Xylène	0.623	0.619	0.611	0.640	0.521	0.510	0.526	0.549

TABLEAU V  
VALEURS DE L'ENTHALPIE LIBRE ET DE L'ENTHALPIE DE VAPORISATION DES SOLUTÉS,  $\Delta G_{\text{sol}}^0$  ET  $\Delta H_{\text{sol}}^0$  EN SOLUTION À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES (CALORIES·MOLE<sup>-1</sup>)

Soluté	Phase à 0% B 34			Phase à 7.5% B 34			$\Delta H_{\text{sol}}^0$ 100°-150°	
	$\Delta G_{\text{sol}}^0$			$\Delta G_{\text{sol}}^0$				
	100°	120°	130°	150°	100°	120°		
Hexane	-354.2	-715.1	-885.6	-1267.4	6350	-294.2	-660.5	
Benzène	-3.71	-369.3	-538.8	-917.9	6515	+214.2	-165.4	
Heptane	+209.7	-174.5	-353.9	-763.9	7420	+266.8	-123.1	
Toluène	+597.7	+217.1	+33.6	-378.2	7980	+771.4	+382.4	
<i>o</i> -Xyliène	+1324.2	+915.5	+741.2	+264.7	9500	+1446.3	+1034.7	
<i>m</i> -Xyliène	+1187.2	+788.7	+590.1	+148.8	9245	+1365.4	+964.5	
<i>p</i> -Xyliène	+1181.3	+773.8	+583.7	+137.8	9200	+1313.9	+900.0	

Bentone 34. En comparant sur ces deux figures les courbes correspondant au même soluté, on précise l'allongement du temps de rétention des hydrocarbures aromatiques provoqué par la Bentone 34.

Les valeurs du coefficient d'activité  $\gamma$ , calculées avec les relations 2 et 3 et les valeurs de l'enthalpie libre standard de vaporisation des solutés (Tableau III) sont réunies dans le Tableau IV, à différentes températures et pour les deux phases considérées.

L'enthalpie de vaporisation des solutés à partir de leur solution  $\Delta H_{sol}^0$  a été calculée avec la relation 13. L'enthalpie libre de vaporisation des mêmes solutés à partir de leur solution  $\Delta G_{sol}^0$  a été déterminée en utilisant l'éqn. 10. Les différentes valeurs de  $\Delta H_{sol}^0$  et de  $\Delta G_{sol}^0$  sont regroupées dans le Tableau V pour les solutés et les deux phases stationnaires considérées.

Afin de mieux préciser l'influence de la Bentone 34 sur la rétention des solutés, nous avons introduit les fonctions d'excès  $\Delta G^x$ ,  $\Delta H^x$  et  $\Delta S^x$  définies respectivement dans les relations 14 et 15. Ces fonctions représentent respectivement l'enthalpie libre et l'enthalpie de désorption des solutés adsorbés sur la Bentone 34. Nous présentons ces valeurs obtenues en calories mole<sup>-1</sup> dans le Tableau VI. Nous constatons ainsi que la valeur de l'enthalpie libre de désorption est beaucoup plus grande dans le cas des hydrocarbures aromatiques. Pareillement, elle est nettement plus élevée pour le *m*-xylène que pour les autres isomères. Evidemment, l'enthalpie libre de désorption diminue avec la température, à cause de l'entropie de désorption qui demeure sensiblement constante pour un soluté déterminé.

TABLEAU VI

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE DÉSORPTION DES SOLUTÉS,  $\Delta G_{dés}^x$ ,  $\Delta H_{dés}^x$  ET  $\Delta S_{dés}^x$  SUR LA BENTONE 34

Soluté	$\Delta G_{dés}^x$				$\Delta H_{dés}^x$	$\Delta S_{dés}^x$				
	100°	120°	130°	150°			100°	120°	130°	150°
Hexane	+ 60	+ 55.1	+ 51.2	+ 39.5	+ 670	1.635	1.564	1.535	1.490	
Benzène	+217.8	+204.3	+193.9	+178.7	+905	1.842	1.782	1.764	1.716	
Heptane	+ 57	+ 51.5	+ 41.6	+ 39.4	+ 220	0.437	0.428	0.442	0.427	
Toluène	+173.7	+165.3	+156.1	+147.9	+ 520	0.928	0.912	0.903	0.879	
<i>o</i> -Xylène	+122	+119.5	+117.3	+115.3	+ 290	0.450	0.435	0.428	0.412	
<i>m</i> -Xylène	+178.2	+175.8	+174.4	+172.6	+ 305	0.340	0.329	0.324	0.315	
<i>p</i> -Xylène	+132.6	+126.2	+122	+116.2	+ 340	0.556	0.544	0.540	0.529	

#### Influence du traitement thermique de la Bentone 34 sur ses propriétés adsorbantes

Nous avons travaillé dans les mêmes conditions opératoires: température 130°C,  $P_e$  égal à 1.5 atm, avec quatre colonnes contenant la même masse de Bentone 34 (7.5 % en poids) et de squalane (20 %) mais avec une Bentone 34 qui a subi un traitement thermique préalable différent. Les colonnes sont décrites dans le Tableau II.

Nous avons représenté sur les Fig. 7 et 8 la variation de la fonction  $y$  (éqn. 7) avec le pourcentage de matière organique demeurant fixé dans la Bentone 34, pour les différents solutés. Nous constatons ainsi que le temps de rétention des hydrocarbures aromatiques décroît très vite lorsque l'on enlève de la matière organique aminée à la

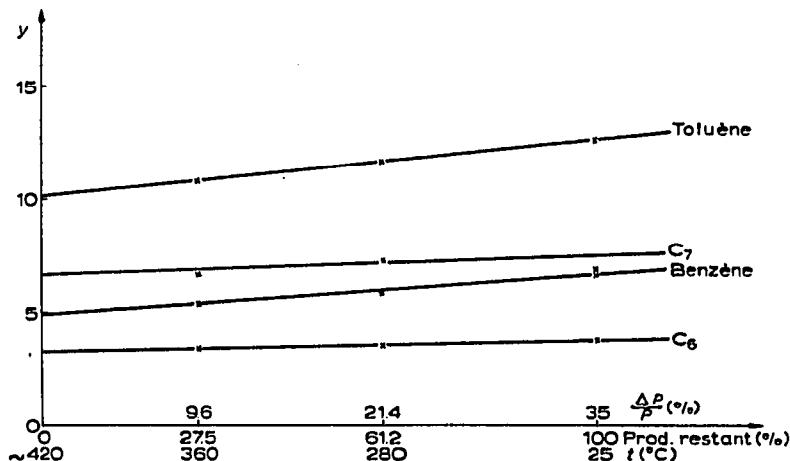


Fig. 7. Variation de la fonction  $y$  en fonction de la quantité de produit aminé restant fixé sur la Bentone 34 après le traitement thermique qu'elle a subi (hexane, heptane, benzène et toluène).

Bentone 34. Le temps de rétention des alcanes est peu modifié par le traitement thermique de la Bentone 34.

L'examen de ces Fig. 7 et 8 permet de préciser de plus une variation linéaire du temps de rétention des solutés avec la quantité d'amine quaternaire située dans les feuillets de la Bentone 34.

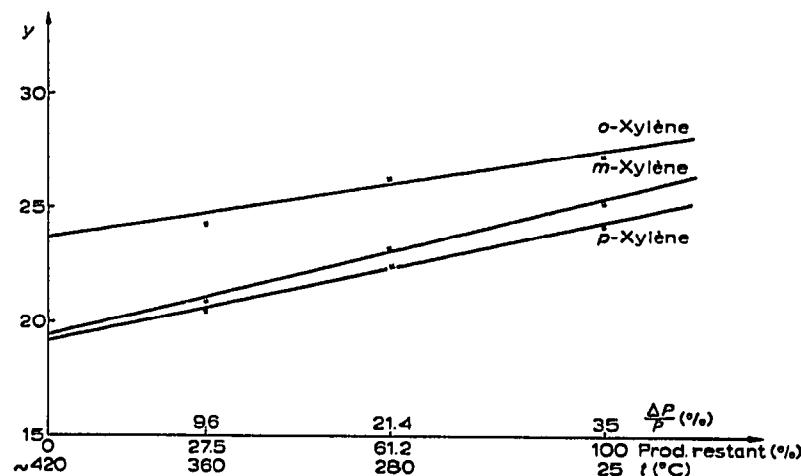


Fig. 8. Variation de la fonction  $y$  en fonction de la quantité de produit aminé restant fixé sur la Bentone 34 après le traitement thermique qu'elle a subi (isomères de xylène).

## CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans cette étude nous amènent à formuler des conclusions concernant la thermodynamique des solutions, et des conseils concernant les soins à apporter à une phase stationnaire contenant de la Bentone 34.

L'étude thermodynamique avec l'aide de la chromatographie en phase gazeuse

des solutions de solutés choisis parmi les *n*-alcanes et les hydrocarbures aromatiques de faible masse molaire, dans un solvant constitué par le mélange de squalane et de Bentone 34, nous a permis de calculer les grandeurs thermodynamiques de désorption de ces solutés sur la Bentone 34. De même, nous avons pu déterminer les différentes grandeurs thermodynamiques de solution des solutés vis à vis du solvant, et préciser leur variation en fonction des trois paramètres importants: la quantité de Bentone 34 située dans la phase stationnaire, la valeur de la température à laquelle a lieu l'élution, les conditions opératoires du traitement thermique qu'a subi préalablement la Bentone 34 et notamment sa perte de produit organique aminé.

De plus, les conditions opératoires permettant la séparation optimale des isomères des xylènes peuvent être précisées et les quantités de Bentone 34 égale à 7.5 % et de squalane égale à 20% sont certainement les plus convenables.

D'autre part, nous pouvons dire qu'une traitement thermique de la Bentone 34 à une température inférieure ou égale à 220°C ne compromet en rien ses qualités adsorbantes. Par contre, son emploi à des températures voisines de 260°C n'est pas entièrement prohibé, s'il est maintenu pendant des instants assez courts.

## RÉSUMÉ

Nous avons réalisé une étude thermodynamique des solutions de solutés comme le *n*-hexane, le *n*-heptane, le toluène, le benzène et les xylènes dans des phases stationnaires contenant du squalane et de la Bentone 34. L'influence de différents paramètres a pu être précisée: la quantité de la Bentone 34 située dans la phase stationnaire, la température à laquelle a lieu l'élution et la température du traitement thermique que la Bentone 34 a subi préalablement. Ainsi, la quantité de 7.5% de Bentone 34 dispersée dans 20% de squalane paraît optimale pour la séparation. La Bentone 34 ne doit pas être chauffée à une température supérieure à 230°C.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. White, *Nature (London)*, 179 (1957) 1075.
- 2 D. White et C. T. Cowan, *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 557.
- 3 D. White et C. T. Cowan dans D. H. Desty (Rédacteur), *Gas Chromatography 1958*, Butterworths, London, 1958, 116.
- 4 C. T. Cowan et J. M. Hartwell, *Nature (London)*, 190 (1961) 712.
- 5 J. van Rysselberge et M. van der Stricht, *Nature (London)*, 193 (1962) 1282.
- 6 M. van der Stricht et J. van Rysselberge, *J. Gas Chromatogr.*, 1, No. 8 (1963) 29.
- 7 Chang-Ta-chung Lo et C. Karr, *Anal. Chim. Acta*, 24 (1961) 343.
- 8 J. V. Mortimer et P. L. Gent, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 754.
- 9 S. Spencer, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 592.
- 10 E. W. Cieplinski, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1160.
- 11 J.-M. Vergnaud, *J. Chromatogr.*, 27 (1965) 54.
- 12 M. I. Aliev, S. D. Mektiev, E. A. Kyazimov et K. S. Samedov, *Azerb. Khim. Zh.*, 5 (1969) 52.
- 13 H. W. Dürkeck, *Z. Anal. Chem.*, 251 (1970) 108.
- 14 E. A. Hauser, *U.S. Pat.*, 2,531,427 (1950).
- 15 R. Papin, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 3, 2ème éd., 1964, p. 339.
- 16 S.-E. Chitour et J.-M. Vergnaud, *Chim. Mod.*, 15, No. 90 (1970) 5.
- 17 M. H. Guermouche et J.-M. Vergnaud, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 274 (1972) 1724.
- 18 M. H. Guermouche et J.-M. Vergnaud, *J. Chromatogr.*, 81 (1973) 19.
- 19 D. J. Grane, B. Barry et D. M. Sage, *Hydrocarbon Process. Pet. Refiner*, 45 (1966) 392.
- 20 K. M. Watson, *Ind. Eng. Chem.*, 35 (1943) 398.