

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

GENIE CHIMIQUE

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingenieur d'Etat

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION DE
DESHYDROGENATION DU PROPANOL-2 SUR CATALYSEURS Cr-Cu
EFFECTUÉE DANS UN REACTEUR CHROMATOGRAPHIQUE

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

Pr R.BELABBES

A.CHERIFI

T.DJELLAS

Pr R.BELABBES

PROMOTION :

JUIN 1986

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE
 ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.

وإدارة التعليم العالي
 المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département: .GENIE.CHIMIQUE....
 Promoteur: .R.BELABBES..T.DJELLAS
 Elève Ingenieur: .A.CHERIFI.....

دائرة
 موجبة
 تلميذ مهندس

الموضوع: مساهمة على دراسة تفاعل انزال الهيدروجين من البروبانول-2 على حفز مزيج كروم نحاس القائم في المفاعل الكروماتوغرافي.

تتعلق هذه الدراسة على تفاعل انزال الهيدروجين من البروبانول-2 إلى خلون في مفاعل كروماتوغرافي. بعد وضع مجموع لتسخين الآلة الكروماتوغرافية خارجيا، تحسني الظروف الملائمة لفصل البروبانول-2 من الخلون.


تم إجراء تجارب لدراسة تأثير الشروط الحفزية على نسبة التحويل للمفاعل (9%; 40%) (5%; 50%) (كروم نحاس) في حفز (9%; 40%)

Sujet: CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION DE DESHYDROGENATION DU PROPANOL -2 SUR CATALYSEURS Cr-Cu EFFECTUEE DANS UN REACTEUR CHROMATOGRAPHIQUE

Résumé: Cette étude a porté sur la réaction de deshydrogénation du propanol -2 en Acétone dans le réacteur Chromatographique. Après la mise en oeuvre d'un système de chauffage externe nous nous sommes proposés, dans une premier partie, de trouver les conditions optimales pour la séparation chromatographique du mélange des deux constituants Acétone-2 propanol-2, puis nous avons testé deux catalyseurs d'oxyde mixte (cr- cu) (50% 50%) et (10%; 90%) tout eu étudiant l'influence des conditions operatoires sur le taux de conversion de la réaction.

Subject: CONTRIBUTION FOR STUDY THE DESHYDROGENATION REACTION OF PROPANOL -2 ON CATALYSOR Cr-Cu REALISED IN THE CHROMATOGRAPHIC REACTOR.

Abstract: This project consists in studing the deshydrogenation reaction of the propanol-2 in Ketone, in the chromatographic réactor. After the conception of an external heater we aimed first of all to find out the optimal conditions for the chromatographic separation of two constituents Ketone- propanol-2 , then we teste two catalysors (Cr-Cu) (50%;50%) and (10%;90%) in pointing out the influence of the operating conditions on the conversion rate of the reaction.

*  E D I C A C E S *
--*-*-*-*-*-*

- À mes parents , grands - parents.
- À mes frères et soeurs.
- À ma soeur, mon beau-frère
et mes neveux.
- À mon oncle, ma tante
et leurs enfants.
- À toute la famille -

Je dédie ce travail *

TABLE DES MATIERES.
=O=O=O=O=O=O=O=O=O=

-INTRODUCTION. -

A - Partie théorique.

I. Le réacteur chromatographique.

- 1 - Généralités.
- 2 - Différentes réactions réalisables dans le R - C.

II. Séparation par chromatographie en phase gazeuse.

- 1 - Principe.
- 2 - Facteurs influençant la séparation.
- 3 - Mesure de l'efficacité d'une colonne.
- 4 - Détermination des coefficients des équations cinétiques sur colonne remplie.
Analyse quantitative.

III. La réaction chimique.

A/ Cinétique des réactions chimiques en catalyse hétérogène.

- 1 - Propriétés et caractéristiques des catalyseurs.
- 2 - Aspect qualitatif de l'acte catalytique.
- 3 - Aspect quantitatif.

B/ Déshydrogénation de propanol -2 en présence d'oxyde de Zinc.

- 1 - Analyse des produits de la réaction.

IV. Description quantitative du RC.

- 1 - Modélisation.
- 2 - Facteurs influants sur la conversion.
- 3 - Conclusion.

B - Partie expérimentale.

I. Appareillage.

- 1 - Réalisation d'un thermocouple.
- 2 - Etalonnage des résistances.

II. Essais de séparation du propanol -2 de l'Acétone à partir de leur mélange.

- 1 - Colonne chromatographique.
- 2 - Etude qualitative.
- 3 - Courbe d'étalonnage.
- 4 - Conclusion.

III. Réaction de déshydrogénation du propanol -2 sur catalyseurs (Cr-Cu) (50% ; 50%) et (10% ; 90%).

- 1 - Mode opératoire.
- 2 - Résultats.
- 3 - Essais pour l'amélioration du taux de conversion.
- 4 - Interprétation des résultats.

IV. Caractérisation des catalyseurs par infra - rouge.

- 1 - Théorie infra - rouge.
- 2 - Résultats et discussion.

-CONCLUSION. -

// INTRODUCTION
~~*~*~*~*~*~*~*~*

La mise au point d'un réacteur chromatographique nécessiterait d'ajuster indépendamment les paramètres catalytiques et les paramètres de rétention.

Au cours de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'aspect analytique du réacteur chromatographique par la mise en oeuvre de la réaction de déshydrogénation du propanol -2 en Acétone sur deux catalyseurs (Cr - Cu) (50% ; 50%) et (Cr - Cu) (10% ; 90%) dont on veut tester leurs performances.

Après avoir placé deux systèmes de chauffage externe ; l'un chauffant la colonne chromatographique, l'autre la précolonne contenant le catalyseur, nous avons essayé d'approcher les conditions optimales pour la séparation chromatographique du mélange des deux constituants.

Puis nous avons suivi la réaction de décomposition de l'alcool par variation des paramètres pouvant influencer sur le Taux de conversion de la réaction.

Nous avons conclu notre étude par la caractérisation de nos catalyseurs, avant et après réaction, par spectroscopie infra - rouge.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Partie Théorique

I. LE REACTEUR CHROMATOGRAPHIQUE.

I.1. Généralités :

Entre 1960 et 1970, le réacteur chromatographique était le sujet de beaucoup d'études, du fait que le processus chromatographique de séparation et de réaction chimique se font simultanément et la qualité ainsi que le nombre de réactions produites sont différentes de celles obtenues lorsque la réaction a lieu seule en régime permanent [1].

Ce principe peut être illustré par une distillation avec réaction, une précipitation ou une vaporisation pour produire la réaction chimique désirée.

Le réacteur chromatographique peut donc être défini comme étant un dispositif dans lequel est réalisé le couplage entre la réaction chimique et la séparation chromatographique dans le but d'améliorer la production d'un produit principal ou intermédiaire. Pouvant travailler en analytique ou en préparative (c'est à dire que les produits de réaction sont recueillis), le réacteur chromatographique trouve un domaine d'application très large. Dans sa première application, ses performances ont été mesurées au moyen de la conversion du réactif dans le cas de réactions équilibrées de décomposition ou d'estérification, ou encore de la sélectivité de la transformation chimique pour les réactions compétitives.

Dans certaines conditions, la séparation spatiale des substances en réaction agit favorablement sur la conversion ou la sélectivité recherchée.

Considérons par exemple la deshydrogénation d'un alcane du type $A_1 \rightleftharpoons A_2 + A_3$.

Dans un réacteur classique, la conversion est souvent limitée par l'équilibre thermodynamique. Si l'on parvient à extraire les produits A_2 et/ou A_3 de la zone réactionnelle, cette limitation peut disparaître, conformément aux anciennes lois de BERTHOLLET relatives aux réactions équilibrées. Ainsi, si l'on envoie un échantillon de l'alcane dans une colonne garnie d'une phase stationnaire jouant simultanément le rôle de catalyseur et de chromatographiant vis à vis du mélange alcane/alcène/hydrogène, nous pouvons obtenir une conversion totale de l'alcane. Une alimentation en régime pulsé de période convenable peut ainsi conduire à un rendement supérieur à celui du même réacteur fonctionnant en régime permanent (2).

L'alimentation du réacteur se fait par injections périodiques du réactif. Celui-ci parcourt la colonne véhiculé par un gaz vecteur à débit constant. Les produits résultants lors de la décomposition du réactif sont séparés, l'un étant élué avant le réactif, l'autre après.

Pour les réactions du type $A + B \rightleftharpoons C + D$, l'un des réactifs est utilisé de façon diluée ou non dans le fluide vecteur quant à l'autre, il est injecté périodiquement. Les premières réactions industrielles mises en oeuvre dans le réacteur chromatographique sont la deshydrogénation du butane, celle du cyclohexane par MATSEN et COLL (3). Ces derniers ont montré l'effet de la séparation sur la conversion du cyclohe-

xane en benzène et hydrogène.

D'autres travaux permirent de déterminer les mécanismes réactionnels et les lois de vitesses qui leur sont associées, ainsi que les valeurs des constantes thermodynamiques ; cette détermination s'effectue en analysant quantitativement les chromatogrammes de réaction. Il y a lieu de signaler que cette analyse est restrictive. En effet, elle devient impossible pour les réactions complexes du fait du grand nombre de constituants y intervenant.

Le réacteur chromatographique analytique permet donc d'atteindre la constante d'équilibre dans un domaine assez large de concentration en une seule expérience et la constante de vitesse de la réaction du premier ordre. En résumé, l'intérêt que présente le réacteur chromatographique est essentiellement destiné à la préparation de petites quantités de substances à haute valeur ajoutée, pour lesquelles le coût de l'unité de production est secondaire, par rapport à des objectifs tels que l'amélioration de la qualité du produit ou l'obtention de produits qu'on ne pourrait pas fabriquer autrement (3).

I.2. Les types de réactions réalisables dans le R - C :

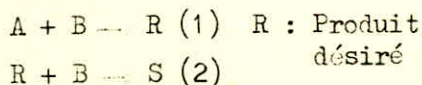
Par réactions réalisables, nous sous-entendons les réactions présentant un intérêt accru et pour lesquelles l'effet chromatographique permet d'obtenir des performances en conversion, rendement, sélectivité ne pouvant être égalés en réacteur ouvert en régime permanent ou en réacteurs fermés. Parmi ces réactions, nous considérons :

I.2. 1. Les réactions équilibrées du type $A \rightleftharpoons B + C$.

Pour ce type de réaction, nous pouvons citer la deshydrogénation du cyclohexane. Elle est catalysée par du platine déposé sur alumine. L'équilibre étant atteint rapidement à 220°C. Aussi dans une colonne chromatographique remplie de catalyseur, l'équilibre est constamment déplacé vers la formation, du benzène et de l'hydrogène. Les résultats obtenus montrent que la décomposition du réactif est complète malgré l'obstacle dû à l'équilibre.

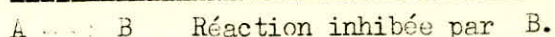
Parallèlement, dans un réacteur fermé, nous pourrions avoir tout au plus une conversion plus ou moins bonne, cependant au détriment de la quantité de fluide inerte qui sera plus grande.

I.2. 2. Les réactions réversibles concurrentes.



La réaction (2) est une réaction "parasite" qu'il faudrait freiner. Le rôle du RC dans ce contexte est important puisque nous arrivons à séparer B et R en choisissant un mode d'alimentation permettant à A et B d'être toujours mutuellement présents. Ceci deviendra possible dans le cas où le fluide vecteur contient le réactif A en permanence, tandis que B est injecté périodiquement.

I.2. 3. Les réactions inhibées par un produit.



Ce type de réaction peut être illustré par la synthèse de l'ammoniac (4). Les auteurs remarquèrent qu'une séparation entre l'azote injecté périodiquement et l'ammoniac produit permettait d'obtenir un taux de conversion important et évitait l'inhibition par l'ammoniac. Ce phénomène fut attribué essentiellement à l'effet chromatographique.

II. SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE.

II.1. Principe de la CPG :

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des gaz et des composés susceptibles d'être vaporisés sans décomposition, à une température appropriée.

A l'instant initial, le mélange est injecté et si besoin, vaporisé par chauffage à l'entrée de l'appareil où il se dilue dans le gaz porteur qui l'entraîne à travers une colonne d'une longueur bien déterminée et remplie d'un granulé, généralement poreux.

Les interactions moléculaires (en général, forces de dispersion, forces dipolaires et plus particulièrement liaisons hydrogènes) entre le soluté et la phase stationnaire freinent ces solutés qui se déplacent ainsi moins vite que le gaz porteur.

En outre, ceux-ci se meuvent à des vitesses différentes, selon l'intensité des interactions. Il en résulte qu'ils émergent de la colonne à tour de rôle sous forme de pics, d'autant plus élargis que leurs temps de rétention ou de transit à été plus long [12].

Un détecteur fondé sur un principe physique quelconque est placé à la sortie de la colonne. Un enregistreur, placé en aval du détecteur reçoit le signal et permet l'enregistrement sur papier de ces pics. La figure (1) montre le schéma de principe.

II.2. Facteurs influençants la séparation :

. Volume ou temps de rétention.

Chaque soluté injecté parcourt la colonne avec une vitesse dépendant des conditions opératoires (T° de colonne, Nature phase fixe ...).

Nous appelons volume ou temps de rétention V_r , t_r , la quantité de gaz vecteur écoulée dans la colonne depuis la rentrée jusqu'à sa sortie.

. Influence de la température sur la rétention.

La température joue un rôle très important dans l'éluvion, elle a pour principale conséquence :

-- Une diminution du temps de rétention, donc un gain d'analyse.

-- Affinement du Pic (retrécissement de la largeur du pic à la base) donc une amélioration de la séparation et une meilleure analyse quantitative.

La relation liant le temps de rétention à la température de la colonne s'écrit :

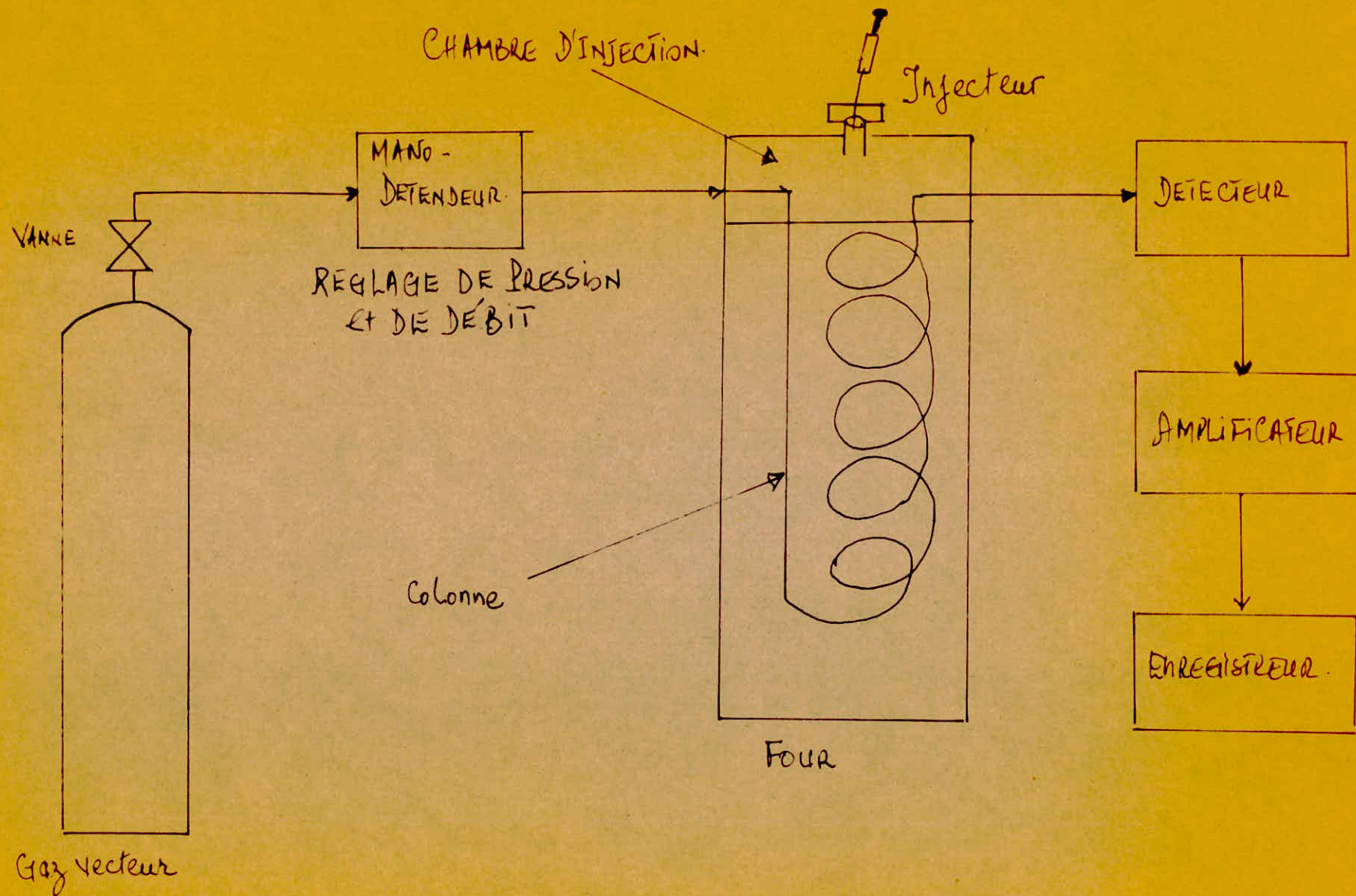


FIGURE:1 SCHEMA DE PRINCIPE D'UN CHROMATOGRAPHE

$$\log t_r = \frac{\Delta H}{2,3 RT_c} + \text{constante.} \quad (1)$$

ΔH : Enthalpie de vaporisation
 R : Constante des gaz parfaits
 T_c : Température.

Grâce à la relation (1), l'enthalpie de vaporisation d'un constituant peut être connue d'une manière très simple.

En outre, la CPG permet d'atteindre aussi certaines grandeurs thermodynamiques.

. Facteur de résolution :

La résolution d'une colonne vis à vis de deux solutés s'exprime par un nombre sans dimension FR.

$$FR = 2 \frac{(D_{r2} - D_{r1})}{W_1 + W_2}$$

où D_{r2} ; D_{r1} ; temps de rétention respectifs des solutés 2 et 1.

W_2 ; W_1 ; largeurs des pics à la base des solutés 2 et 1.

Quand le facteur de résolution est égal ou supérieur à 1,5, la séparation des pics 1 et 2 est complète.

L'analyse séparément de 2 produits nous permet de prévoir donc si la séparation du mélange est possible.

II.3. Mesure de l'efficacité de la colonne :

L'efficacité d'une colonne est mesurée grâce au nombre de plateaux théoriques. Une colonne chromatographique est efficace si le nombre de plateaux est élevé. Ce dernier est donné par la formule :

$$n = 16 \left(\frac{tr}{\Delta tr} \right)^2$$

tr : temps de rétention

Δtr : largeur du pic à la base.

Souvent pour améliorer la précision, nous considérons la largeur du pic à mi-hauteur, telle que : $\Delta t_r = 2\sigma$; alors $n = 5,54 \left(\frac{tr}{\sigma} \right)^2$

Souvent, nous travaillons avec la HEPT (hauteur équivalente à un plateau théorique).

Donnée par :

$$H = \frac{L}{n}$$

où L : longueur de colonne

n : nombre de plateaux théoriques.

Nous dirons alors qu'une colonne est efficace pour des valeurs de la HEPT minimales. En fait, il existe une théorie dite de VAN DEEMTER permettant de prévoir cette efficacité.

Il est fréquemment commis d'attribuer uniquement à la colonne mise en oeuvre, le nombre de plateaux théoriques obtenus pour un soluté donné à une certaine température. En réalité, le nombre obtenu, que l'on peut traduire par "l'efficacité", est celui de l'ensemble de l'appareillage. GUIOCHON a montré comment les volumes morts de la chambre d'injection et du détecteur, sans compter le temps de réponse de celui-ci, influent sur l'élargissement des pics, donc sur le nombre de plateaux théoriques calculés. Nous noterons aussi avec intérêt, l'influence d'une granulométrie trop lâche de l'adsorbant ou du support sur l'efficacité des colonnes. Les chromatogrammes enregistrés dans ce cas présentent souvent des traînées.

L'emploi d'une température de colonne trop basse, ou bien une introduction défectueuse de l'échantillon injecté, nous montre les chromatogrammes aux fronts diffus [15]. En résumé, la température, le débit de gaz vecteur, et la granulométrie de la phase fixe sont les facteurs les plus importants pour la détermination de l'efficacité d'une colonne. Pour avoir une efficacité maximale, il faudrait travailler à vitesse optimale du gaz vecteur. Nous nous arrangerons de sorte que la phase stationnaire soit de faible viscosité et d'une bonne stabilité thermique.

II.4. Détermination des coefficients des équations cinétiques sur colonne remplie [5] :

Le tracé de la courbe représentant la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) en fonction de la vitesse du gaz vecteur, dite courbe de VAN DEEMTER, a un intérêt pratique important pour le chromatographe. Elle lui permet en effet de se faire une idée précise des phénomènes cinétiques et de déterminer les conditions opératoires optimales, tout en moins en ce qui concerne l'efficacité de la colonne. Un très important travail théorique a été effectué, dans les années 1960, par GIDDINGS en particulier, sur le développement de l'équation cinétique et la nature des différents coefficients.

II.4. 1. Les équations cinétiques.

À partir des travaux antérieurs, VAN DEEMTER, ZUIDERUNG, KLINKENBERG ont les premiers proposé une équation rendant compte du processus chromatographique. Cette équation dite de VAN DEEMTER est écrite sous sa forme simplifiée.

$$h = A + \frac{B}{u} + C u \quad (1)$$

h : hauteur équivalente à un plateau théorique

u : vitesse du gaz porteur

A : prend en compte les phénomènes de dispersion des trajets

B : coefficient de diffusion longitudinale, proportionnel au coefficient de diffusion dans la phase gazeuse D_g .

C : coefficient de résistance au transfert de matière entre les 2 phases.

L'équation (1) est vite apparue simplifiée, les Théoriciens ont montré que les effets liés au transfert de matière en phase gazeuse devraient être pris en compte, ce qui

conduit à l'équation (2).

$$h = A + \frac{B}{U} + C_g U + C_l U \quad (2)$$

où C_g, C_l : coefficients de transfert de matière en phase gazeuse et en phase liquide.

BRENNAN et KEMBALL (6) ont introduit le facteur j de JAMES et MARTIN pour tenir compte de la compressibilité du gaz vecteur.

$$J = \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^3 - 1}$$

où P_e, P_s : pressions d'entrée et de sortie du gaz vecteur.

Si U_s est la vitesse linéaire de la phase mobile à la sortie, l'équation (2) s'écrirait alors :

$$h = A + \frac{B}{P_s U_s} + C_g P_s U_s + C_l U_s j \quad (3)$$

B et C_g sont alors les valeurs des coefficients à une (1) atmosphère.

GIDDINGS et COLL [7] confirmant les hypothèses de LITTLEWOOD ont montré que les trois premiers termes de l'équation (3) doivent être multipliés en particulier aux grandes vitesses par un facteur f défini par :

$$f = \frac{9}{8} \frac{\left[\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^2 - 1\right] \left[\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^4 - 1\right]}{\left[\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^3 - 1\right]^2} \quad (4)$$

l'équation (3) devient alors :

$$h = \left(A + \frac{B}{P_s U_s} + C_g P_s U_s\right) f + C_l U_s j \quad (5)$$

II.4. 2. Les différentes méthodes déjà proposées pour la détermination des coefficients.

En ce qui concerne l'équation de VAN DEEMTER, la méthode de détermination est soit graphique, soit numérique. La première méthode consiste à tracer $h = f(u)$ et présente le double avantage de la rapidité et de la simplicité, mais conduit à des résultats approximatifs.

La seconde méthode, elle aussi, assez simple, consiste à calculer A et C pour les grandes valeurs de la vitesse, où $\frac{B}{u}$ est négligeable et B aux très faibles vitesses,

où ce terme est majoritaire.

Pour ce qui concerne l'équation de GIDDINGS non couplée (5), différentes méthodes ont aussi été proposées pour le calcul de A, B, C_g et C₁. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer celle de BOHEMEN et COLL, celle-ci se fait en deux étapes ; on calcule A, B et C_g puis C₁. A et B sont l'ordonnée et la pente de l'équation $h = f\left(\frac{1}{u}\right)$ C_g est déterminé en traçant deux courbes $h_1 = f(u_1)$ et $h_2 = f(u_2)$ pour un même soluté avec deux gaz vecteurs différents.

En supposant A et C₁ indépendants du gaz vecteur, ils cherchent les points pour lesquels la différence $(h_1 - h_2)$ est nulle, ceci revient à écrire :

$$\frac{B_1}{U_{s_1}} - \frac{B_2}{U_{s_2}} = C_{g_2} U_{s_2} - C_{g_1} U_{s_1} .$$

B₁ et B₂ étant connus et sachant que $\frac{C_{g_2}}{C_{g_1}} = \frac{D_{g_2}}{D_{g_1}}$, il est possible de cal-

culer C_{g₁} et C_{g₂}.

C₁ est déterminé à partir des courbes $h_1 = f(u_1)$ et $h_2 = f(u_2)$ tracées pour une large gamme de vitesse. L'idée étant de séparer C_g et C₁.

En négligeant le facteur f, les équations s'écrivent :

$$h_1 = A + \frac{B_1}{U_{s_1}} + C_{g_1} U_{s_1} + C_1 U_{s_1} j_1 .$$

$$h_2 = A + \frac{B_2}{U_{s_2}} + C_{g_2} U_{s_2} + C_1 U_{s_2} j_2 .$$

En choisissant U_{s₁} et U_{s₂} tels que $\frac{U_{s_1}}{U_{s_2}} = \frac{D_{g_1}}{D_{g_2}}$, c'est à dire que les termes en

B et C_g sont égaux, il vient :

$$h_1 - h_2 = C_1 (U_{s_1} j_1 - U_{s_2} j_2) .$$

Le test de validité de cette équation est son aptitude à donner des valeurs de C₁ constantes sur toute la gamme de vitesse.

II.5. Analyse quantitative :

Lorsque nous enregistrons un chromatogramme par un procédé différentiel, les produits apparaissent comme des courbes de GAUSS sur un diagramme temps - tension

KEULEMANS et PECSOK [13] proposent plusieurs méthodes pour parvenir à une analyse quantitative.

L'utilisation des hauteurs de pics est simple et pratique lorsqu'on a à faire à un nombre restreint de constituants, cette méthode demande un étalonnage préalable.

Une méthode plus précise consiste à prendre la surface des pics. En effet l'aire d'un pic est proportionnelle à la quantité de substance présente lorsque les conditions opératoires sont constantes.

Pour l'analyse d'un mélange, les surfaces des pics sont additionnées et l'aire de chaque pic des composants est alors divisée par cette somme. En multipliant par 100, nous obtenons les pourcentages correspondants. Des études faites par DIMBAT, PORTER ont montré que ces surfaces sont proportionnelles aux pourcentages en poids.

Pour la mesure de la surface d'un pic, l'idéal est de posséder un intégrateur, à défaut de celui-ci d'autres artifices sont possibles entre autres : la méthode de pesée, la mesure par planimètre etc ..

III. LA REACTION CHIMIQUE.

A. Cinétique des réactions chimiques en catalyse hétérogène [9]

III - A.1. Propriétés et caractéristiques des catalyseurs utilisés.

Nous distinguerons les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur.

1 - L'activité.

Une grande activité, c'est à dire l'obtention d'une vitesse de réaction élevée, se traduit soit par une productivité élevée, un réacteur de faible volume et la mise en oeuvre d'une faible quantité de catalyseur, soit par un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères et en particulier, à une température relativement basse permettant d'opérer avec une bonne sélectivité et une bonne stabilité dans un domaine thermodynamique éventuellement plus favorable.

2 - Sélectivité.

Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré en réprimant les réactions parasites, concurrentes et consécutives, la texture du catalyseur (en particulier, volume poreux et répartition poreuse) devra être optimisée pour atténuer les interventions de limitations diffusionnelles, qui dans le cas de réactions consécutives, provoquent rapidement la chute de la sélectivité.

3 - La stabilité.

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions de mise en oeuvre. En effet, ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inaltéré au cours de réaction, pratiquement, il est loin d'en être ainsi puisque les causes d'évolution entraînant progressivement la perte d'activité de sélectivité sont multiples.

III - A.2. Aspect qualitatif de l'acte catalytique.

La réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation. Ces étapes sont les suivantes :

1 - Diffusion des réactifs sur le catalyseur.

Le déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion.

Comme c'est à la surface du catalyseur que les molécules de réactif disparaissent le plus vite, c'est à cet endroit que leur concentration sera la plus faible, il s'établit donc un courant de diffusion vers la surface du catalyseur.

2 - Adsorption du / ou des réactifs.

Le processus d'adsorption est lui même un processus complexe qui,

schématiquement se déroule en deux étapes.

. Le réactif subit tout d'abord une adsorption physique où les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface du catalyseur sont des forces de Van der Waals

. L'adsorption chimique, qui a les mêmes caractéristiques qu'une réaction chimique, elle, conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes.

3 - Transformation des espèces adsorbées.

Les complexes de surface qui se sont formés, s'activent à leur tour si la température est suffisante et la réaction chimique en découle.

4 - Desorption des produits.

Cette étape est en fait le processus inverse de l'adsorption et répond donc aux mêmes lois.

5 - Diffusion du / ou des produits.

Les étapes 1/ et 5/ correspondent à des processus physiques de transfert ~~de~~ de matière vers le grain de catalyseur. Les étapes 2/ 3/ 4/ correspondent à phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique.

- Critère de régime chimique.

Les vitesses de réaction sont contrôlées par :

1/ Des transferts de matière.

2/ Des adsorptions ou absorptions.

3/ Des réactions chimiques superficielles.

Les vitesses de transfert de matière doivent être suffisantes (absence de diffusion) pour que les vitesses mesurées soient bien celles des phénomènes chimiques.

Dans le cas 4, nous distinguerons les diffusions externes et internes (intergranulaire et intragranulaire).

- Diffusion externe.

Elle est due à un gradient de concentration au voisinage de la surface de grain.

- Diffusion interne.

* Intergranulaire :

Elle est due à un gradient de concentration dû à la quantité de grains ou existence de chemins préférentiels dans le réacteur, d'où la nécessité de travailler à volume d'écoulement catalytique faible.

* Intragranulaire :

Elle est due à l'existence d'un gradient de concentration dans les pores de grains de catalyseur, d'où la nécessité de travailler avec de faibles diamètres de grains de catalyseur.

III - A.3. Aspect quantitatif.

3.1/ Vitesse de réaction.

L'aspect quantitatif des phénomènes qui viennent d'être présentés, de façon essentiellement descriptive, relève du domaine de la cinétique.

Le premier objectif de toute étude cinétique est d'exprimer la vitesse de réaction en fonction des paramètres accessibles à la mesure expérimentale et caractéristiques du système réactionnel, c'est-à-dire du réactif, du catalyseur, et du réacteur. Les résultats obtenus permettent de déterminer l'étape limitative.

3. / Taux de conversion.

Le taux de conversion, appelé aussi taux de transformation X ou TTG est défini pour un des réactifs (r) comme suit :

$$X_r = TTG_r = \frac{\text{nombre de moles (r) ayant réagies}}{\text{nombre de moles (r) engagées}}$$

3. / Détermination.

Dans le cas d'une analyse donnant une réponse A proportionnelle à la concentration (analyse chromatographique), nous distinguons ~~de~~ (2) cas :

- Détermination par la disparition du réactif.

$$TTG_r = \frac{(A_{rav} - A_{rap})}{A_{rav}}$$

où : A_{rav} ; aire ou hauteur du pic réactif (r) mesuré avant réaction.

A_{rap} ; aire ou hauteur du pic réactif (r) mesuré après réaction.

Cette méthode est très imprécise pour les TTG faibles.

III.2. Expressions mathématiques des modèles.

III.2. 1. Modèles empiriques.

A priori, la forme mathématique est quelconque et peut dépendre de la méthode de détermination des constantes. On choisit souvent pour les vitesses.

$$V = K_0 \exp(K_1/T) P_{r_1}^{K_1} P_{r_2}^{K_2} \dots$$

K_0, K_1, K_2 ; constantes

$P_{r_1}, P_{r_2} \dots$: pressions partielles des réactifs 1 et 2.

III.2. 2 - Modèles classiques en catalyse hétérogène.

. Modèle de LEEYRIADEAL.

- L'étape lente de la réaction a lieu à l'occasion de choc d'une molécule de la phase gazeuse avec la surface du catalyseur.

- La surface active du catalyseur n'est pas modifiée par l'adsorption de produit ou de réactif.

Les vitesses sont de la forme :

$$r = K P_1 P_2 \quad P_1, P_2 : \text{pressions partielles de 1 et 2.}$$

• Modèle de LANGMUIR - HINSHELWOOD.

Deux hypothèses ont été considérées par ces auteurs.

- Ils considèrent que (3) trois étapes élémentaires ont lieu successivement ; adsorption de réactifs, réaction entre espèces adsorbées, desorption des produits.

- Tous les sites d'un même type sont supposés être identiques, le taux de recouvrement θ de chaque espèce est obtenu par l'équilibre d'adsorption de LANGMUIR.

$$\text{Vitesse d'adsorption } r_a = K_a (1 - \theta) P.$$

$$\text{Vitesse de desorption } r_d = K_d \theta.$$

$$\text{à l'équilibre } r_a = r_d \quad \text{d'où } \theta = \frac{\lambda P}{1 + \lambda P} \quad \text{avec :}$$

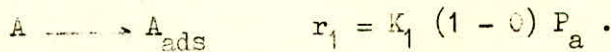
$$\lambda = \frac{K_d}{K_a} \quad (\text{constante de desorption})$$

• Modèles d'état stationnaire.

- Deux étapes limitent ensemble la vitesse de la réaction.

- Tous les sites d'un même type sont supposés être identiques

Exemple :



$$\text{à l'équilibre } r_1 = r_2 = r \quad \text{d'où : } r = \frac{K_1 P_a K_2 P_b}{K_1 P_a + K_2 P_b}$$

P_a, P_b : pressions

K_1, K_2 : constantes

B. Déshydrogénation de Propanol -2 en présence d'oxyde de zinc (8).

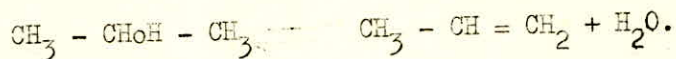
D'après WOLKENSTEIN, le mode de préparation de catalyseur influe beaucoup sur la position du niveau de Fermi. Il est donc nécessaire de définir avec précision le processus choisi pour l'élaboration du catalyseur, afin d'utiliser des échantillons ayant toujours des propriétés identiques et une même activité catalytique permettant une reproductibilité des mesures.

III - B.1. Analyse des produits de la réaction.

La décomposition du propanol - 2 peut s'effectuer dans deux directions différentes. Il peut en effet se produire la deshydrogénation avec formation d'Acétone.



ou la deshydratation avec formation de propène.



L'analyse du spectrographe de masse des gaz formés au cours de la réaction effectuée en présence d'oxyde de zinc [8] montre que pour des températures comprises entre 180 et 230° C, leur teneur en eau est inférieure à 1%. Il est donc possible de négliger la deshydratation et de considérer que seule la deshydrogénation a lieu, ce qui confirme les résultats obtenus par de nombreux auteurs.

III - B.2. Etude cinétique de la deshydrogénation du Propanol - 2.

1 - Mécanismes réactionnels.

Les différents mécanismes réactionnels possibles pour la réaction de deshydrogénation de l'alcool isopropylique peuvent se diviser en deux groupes généraux :

- Les mécanismes dans lesquels n'intervient qu'un seul type de sites actifs sur lesquels s'adsorbent l'alcool isopropylique et l'Acétone.

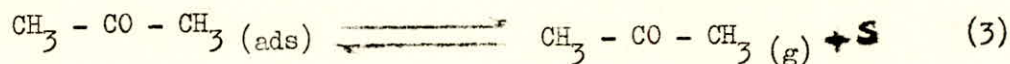
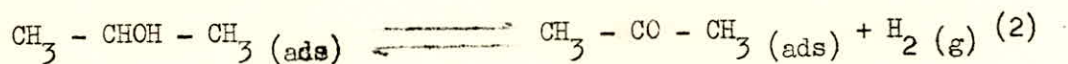
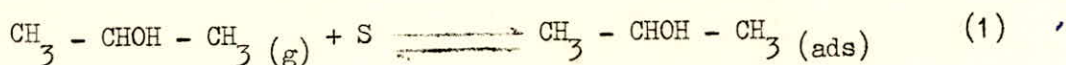
- Les mécanismes dans lesquels interviennent deux types de centres actifs.

Il a été montré que l'hydrogène ne joue aucun rôle dans la cinétique de deshydrogénation du propanol - 2, les auteurs ont supposé qu'il ne s'adsorbait pas ou que sa desorption était rapide et ne peut constituer l'étape à vitesse déterminante.

Les équations cinétiques ont été calculées en désignant par P_{al} , P_{AC} , P_{H2} les pressions partielles au temps t de Propanol - 2, Acétone et hydrogène, par K_1 et K_3 les constantes de l'équilibre d'adsorption de propanol -2 et de l'acétone, par K_2 la constante d'équilibre de la décomposition de propanol -2 en phase adsorbée, par K' la constante de vitesse de la réaction globale, et enfin par N et N' le nombre total par unité de surface des centres actifs S et S' .

2 - Le propanol -2 et l'Acétone s'adsorbant sur 1 seul site.

Si ce site est désigné par S , le schéma réactionnel peut s'écrire :



Chacune de ces trois étapes peut déterminer la vitesse de la réaction. Les équations cinétiques se rapportant à chacun de ces cas sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau - 1.

	Etape déterminante.	Equation cinétique.
M ₁	Adsorption du Propanol -2	$V = \frac{K' N P_{al}}{1 + \frac{K_3}{K_1} P_{H_2} \cdot P_{ac} + K_3 P_{ac}}$
M ₂	Décomposition de Propanol -2 adsorbé	$V = \frac{K' K_1 N P_{al}}{1 + K_1 P_{al} + K_3 P_{ac}}$
M ₃	Désorption de l'acétone	$V = \frac{K' K_1 K_2 N P_{al}}{P_{H_2} (1 + K_1 P_{al} + K_1 K_2 \frac{P_{al}}{P_{H_2}})}$

Un exemple d'établissement de l'équation cinétique porté dans la deuxième colonne est donné ci-après.

Les constantes d'équilibre K_1 et K_3 sont données par :

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3]_{\text{ads}}}{P_{al} \cdot [\text{S}]} \quad ; \quad K_3 = \frac{[\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3]_{\text{ads}}}{P_{ac} \times [\text{S}]}$$

où $[\text{S}]$ est la concentration en sites S encore libres.

Le nombre total N de sites S par unité de surface est :

$$N = [\text{S}] + [\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3]_{\text{ads}} + [\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3]_{\text{ads}}$$

SI l'équation (2) est l'étape à vitesse déterminante, il est possible d'écrire :

$$V = K' [\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3]_{\text{ads}} = K' K_1 \cdot [\text{S}] \cdot P_{al}$$

$$\text{or } [S] = \frac{N}{1 + K_1 P_{al} + K_3 P_{AC}}$$

$$\text{Il vient donc : } V = \frac{K' K_1 N P_{al}}{1 + K_1 P_{al} + K_3 P_{AC}}$$

Par mi les trois cas possibles, il faut éliminer ceux dont l'équation cinétique n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux.

. Le cas où interviennent deux types de centres actifs ne sera pas exposé ici pour la multitude d'expression cinétiques qu'il comprend.

Enfin, nous pouvons dire que quels que soient les sites d'adsorption considérés, les résultats cinétiques auxquels nous pouvons aboutir ne sont expliqués que si l'étape à vitesse déterminante est la déshydrogénation du propanol -2 en phase adsorbée, conduisant à l'acétone adsorbée.

Cependant, WOHKE^NSTEIN suggère notamment que la vitesse de la réaction est déterminée par l'adsorption de propanol -2.

D'autres études sur la déshydrogénation des Alcools conduisent à considérer la desorption des produits de la réaction comme l'étape déterminante.

IV. Description quantitative du réacteur chromatographique.

IV.1. Modélisation.

Afin d'avoir un support expérimental simple, Daniel SCHWEICH et Jacques VILLERMAUX [2] ont étudié les réactions de déshydrogénation dont la cinétique peut être considérée comme très rapide devant la durée de transit des pics. Ils ont d'abord comparé les performances d'un réacteur en régime pulsé périodique à celles d'un réacteur en régime permanent de ~~ma~~ consommation horaire, grâce à une simulation sur ordinateur utilisant un modèle rigoureux semblable à ceux de la littérature.

Ces auteurs ont dégagé une règle fondamentale stipulant que le fonctionnement en régime pulsé optimal peut être prévu à partir de la réponse à une injection unique de réactif.

En vertu de cette règle, ils ont développé un modèle simplifié permettant de calculer la conversion d'une injection unique. Ce modèle repose sur une hypothèse simple ; pour la réaction $A_1 \rightleftharpoons A_2 + A_3$, l'évolution du réactif A_1 est idéalisé en isolant par la pensée la tranche de fluide qui le contient. La composition de cette tranche évolue dans le temps à mesure qu'elle progresse dans la colonne. Son volume est variable par suite de l'étalement. Les produits de la réaction ayant des vitesses de transit différentes, s'échappent de cette tranche qui peut ainsi être assimilée à un réacteur semi - fermé contenant le réactif A_1 et laissant fuir les produits A_2 et A_3 . L'analogie sur laquelle repose le modèle consiste à identifier le comportement du réacteur chromatographique en injection unique à celui d'un réacteur semi - fermé dont les caractéristiques sont définies par les propriétés chromatographiques du réactif A pur à savoir ; temps de rétention et variance (largeur du pic) et par les conditions opératoires ; durée de l'injection, gradient de pression dans la colonne. La validité de ce modèle simplifié et son aptitude à représenter les performances du RC ont été éprouvées grâce à des expériences de déshydrogénation de cyclohexane en benzène.

IV.2. Influence du volume injecté sur le taux de conversion.

Dans les cas de la déshydrogénation catalytique d'hydrocarbures saturés en phase gazeuse (réaction du type $A \rightleftharpoons B + C$) D. SCHWEICH et al [3], ont montré que le rendement horaire d'un réacteur chromatographique passait par un maximum, lorsque, la quantité totale de réactif injectée restant constante, on faisait varier la période des injections et par voie de conséquence la quantité injectée, le maximum est obtenu quand il n'y a pas d'interaction notable entre deux injections successives. Ce résultat permet de prévoir le comportement d'un réacteur chromatographique par la simple étude de ses performances pour une injection unique de réactifs.

IV.2. Influence du débit sur la conversion.

Dans leur étude sur l'esterification de l'acide acétique par l'éthanol dans le réacteur chromatographique, D. SCHWEICH et al [5], ont étudié l'influence du débit sur la conversion ; l'influence du débit est d'autant plus sensible que le volume de l'injection est faible, ceci d'une part, d'autre part, le taux de conversion semble passer par un maximum quand on augmente la quantité de réactifs injectée à concentrations constantes. Ce maximum peut s'expliquer par le fait que la diminution du volume de l'injection, en affinant les pics d'alcool et d'acide, favorise leur séparation partielle.

Conclusion :

Dans le cas de la réaction en question, il a été constaté que l'amélioration du taux de conversion peut atteindre 34% de la valeur à l'équilibre. La diminution du débit permet d'améliorer notablement les performances du réacteur en tenant compte, bien sûr, des conditions chromatographiques.

Partie

Expérimentale

I. Appareillage.

Durant cette étude, nous avons utilisé un chromatographe "PERKIN ELMER" type F.21 (NORWALK, Connect U.S.A.). Celui-ci peut travailler aussi bien en analytique qu'en préparative.

Le détecteur de l'appareil est à ionisation de flamme (F. I. D.). Le Chromatographe permet de collecter, par les moyens de la méthode de séparation, de chromatographie en phase gazeuse, des quantités relativement importantes avec une pureté élevée, grâce à son four ; enceinte thermostatée pouvant utiliser différents types de colonnes analytiques et préparatives.

Lorsqu'il s'agira de récupérer les produits à haute valeur ajoutée comme les produits pharmaceutiques, les cosmétiques, les arômes, etc , le travail en préparative devient très important et il peut être complété par une analyse des produits obtenus.

Durant notre travail, l'appareil a été utilisé comme outil analytique pour suivre la réaction de déshydrogénation du propanol - 2 en acétone, par le raccordement à la colonne chromatographique, d'une précolonne contenant le catalyseur, mis au point, dans notre Laboratoire.

Durant ce chapitre, nous exposerons en détail les deux systèmes de chauffage externe, mis en place pour chauffer la colonne chromatographique d'une part et la précolonne contenant le catalyseur d'autre part.

Par ailleurs, nous parlerons en détail de la construction d'un thermocouple qui nous a permis d'une part de contrôler la température, d'autre part d'étalonner les résistances.

1 - Réalisation d'un thermocouple.

Nous avons installé un système de chauffage externe, grâce à une résistance chauffante placée dans le four même et reliée à un autotransformateur pouvant stabiliser la température.

La lecture de température est assurée par un thermocouple, dont le fil en Chromel - Alumel est placé dans le four et les fils électriques reliés à un enregistreur. A chaque tension enregistrée, il correspond une température donnée par la littérature pour ce genre d'alliage.

Il a été constaté durant le chauffage du four que l'affichage de température propre à l'appareil fonctionne et donne une valeur, toujours inférieure de 10°C à la valeur indiquée par notre thermocouple.

1 - 1. Principe.

Tout conducteur métallique est doué d'un pouvoir thermoélectrique représenté par le coefficient de Seebeck S. Entre les extrémités d'un conducteur soumis à un gradient de température, nous pouvons mettre en évidence une force électromotrice dite thermoélectrique E donnée par la relation :

$$E = \int_{T_1}^{T_2} S \, dT.$$

Dans la pratique, nous avons recours à deux conducteurs de nature différente, réunis en un point par une soudure portée à une température quelconque (Température à mesurer). Les deux extrémités de la chaîne des conducteurs sont reliées à l'appareil de mesure de la force électromotrice et sont par suite à la Température ambiante T_0 .

1 - 2. Conception.

Le procédé le plus simple consiste d'abord à choisir des fils ayant une spécification garantie, utilisable dans la zone de Température attendue pour la mesure et présentant des caractéristiques de précision et de sensibilité convenables. Nous avons effectué la soudure de chacun des fils électriques à ceux du fil Chromel - Alumel à l'étain, l'ensemble est maintenu par de la cire dans un tube à essai qui est lui-même placé à l'intérieur d'un vase Dewar contenant de la glace : ceci constituera notre source froide. Les autres extrémités des fils électriques sont reliées à un enregistreur de tension.

L'autre extrémité du fil thermocouple, qui sera quand à elle, introduite dans le four du chromatographe, (Source Chaude) est constituée par une soudure, réalisée au chalumeau, des fils préalablement dénudés à la lime, de telle façon que le grain de soudure soit de la forme d'une perle bien lisse.

Chaque mesure de Température doit se référer au zéro de la source froide (Température de la glace).

Le schéma de principe du montage chromatographe - thermocouple - enregistreur est représenté sur la figure 1.

2 - Etalonnage des résistances.
.....

2 - 1. Chauffage du four.

La résistance utilisée a les caractéristiques suivantes :

- Fil chauffant du type thermocoax isolé de la gaine par une poudre.
- Longueur : 2 mètres enroulée en spires.
- Résistance : 8 . m.

Elle est placée dans le four de l'appareil et est branchée en série à un autotransformateur dont nous pouvons régler la tension délivrée.

La source chaude du thermocouple est placée dans le four.

Nous procédons à l'étalonnage de cette résistance en augmentant progressivement la tension du courant. Après stabilisation, la température est directement lue sur l'enregistreur. La courbe donnant la température du four en fonction de la tension délivrée est représentée sur la figure 2.

2 - 2. Chauffage de la précolonne contenant le catalyseur.

De la même façon, nous avons pu chauffer notre précolonne en l'enroulant du même fil chauffant d'une longueur d'un mètre.

Afin de pouvoir étalonner cette résistance, nous avons procédé de la manière suivante, Nous avons réalisé un autre circuit avec un second autotransformateur relié en série avec la résistance. Nous avons rempli notre précolonne d'une phase stationnaire. La source chaude du thermocouple est plongée à l'intérieur même de la précolonne. Le tout est mis dans une enceinte tel qu'il n'y ait pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Pour l'étalonnage, nous avons procédé comme pour la première résistance. La courbe donnant la température à laquelle a lieu la réaction de déshydrogénation en fonction de la tension délivrée par l'autotransformateur est représentée sur la figure 3.

Ainsi grâce à ces courbes, nous pouvons régler les températures du four et de la précolonne par un simple réglage de la tension.

Il serait bon de remarquer que pour de faibles tensions appliquées à la résistance chauffant la précolonne contenant le catalyseur, nous obtenons des Températures élevées à l'intérieur de la précolonne. Cette constatation nous permet de dire que le transfert de chaleur par convection de la résistance 2 au four est négligeable, ceci a été vérifié expérimentalement.

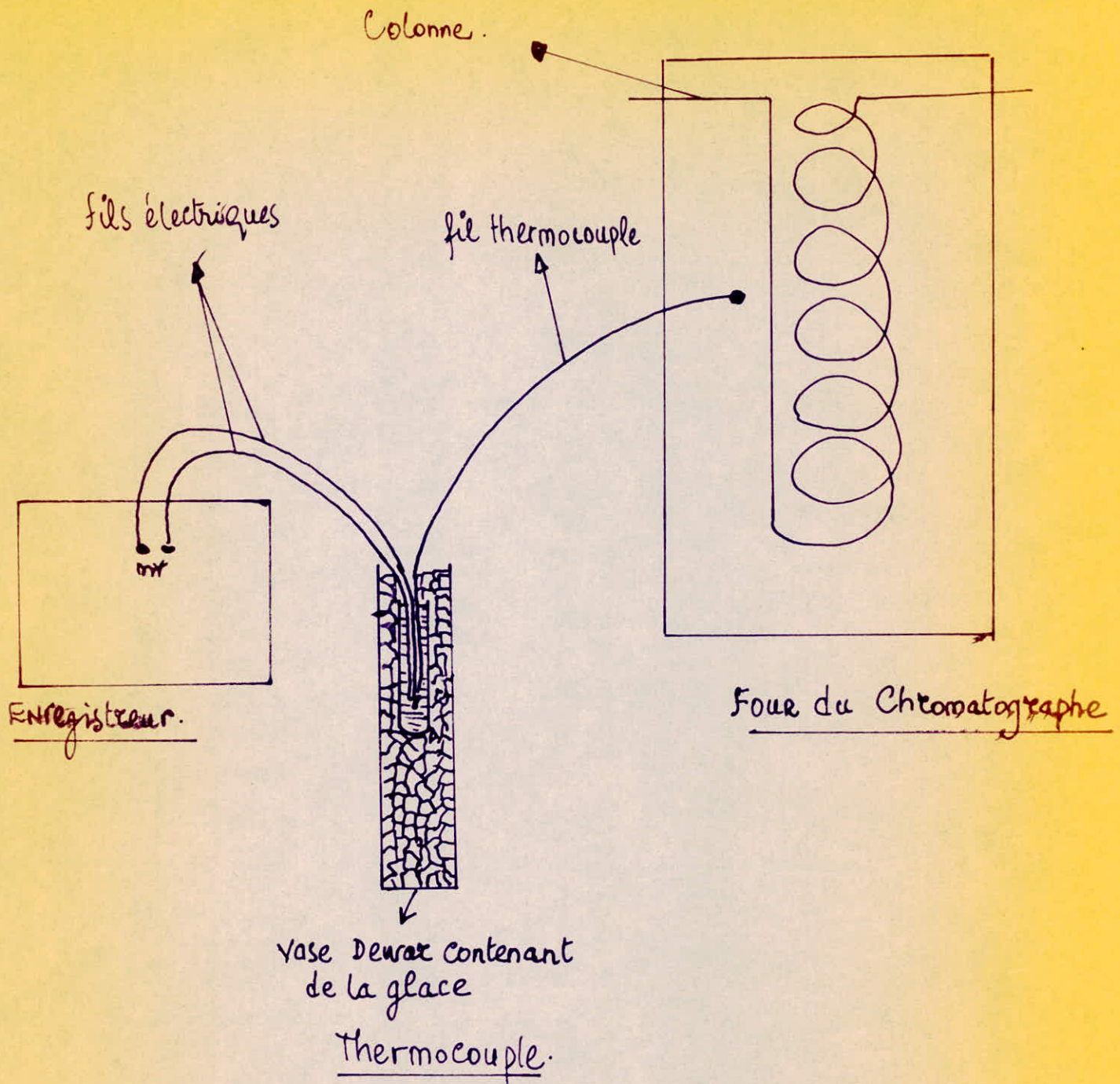


FIGURE:1 Schéma de Principe Pour La mesure de température.

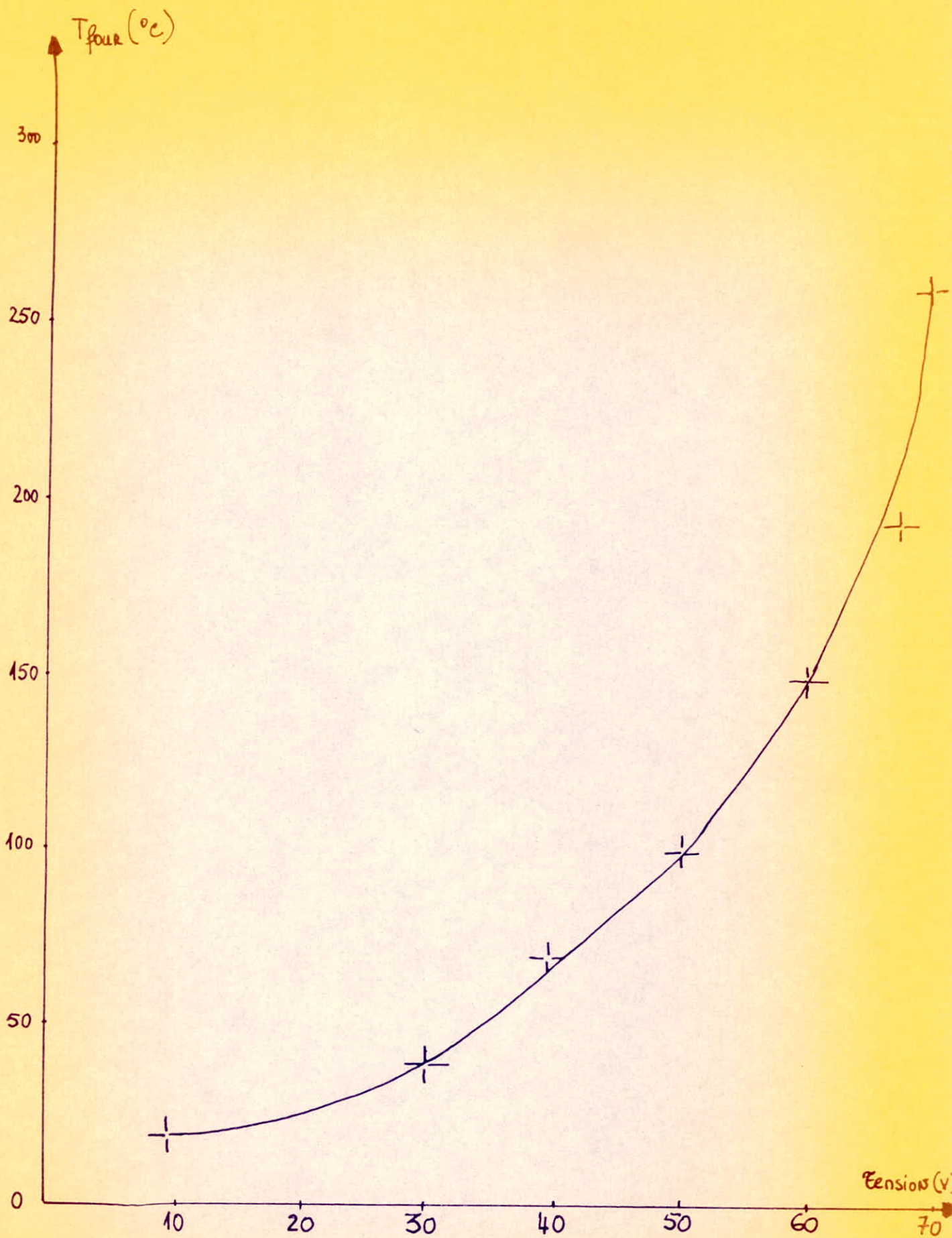


FIGURE:2 Etalonnage de la résistance chauffant le four
Courbe $T_{\text{four}} = f(Tension)$.

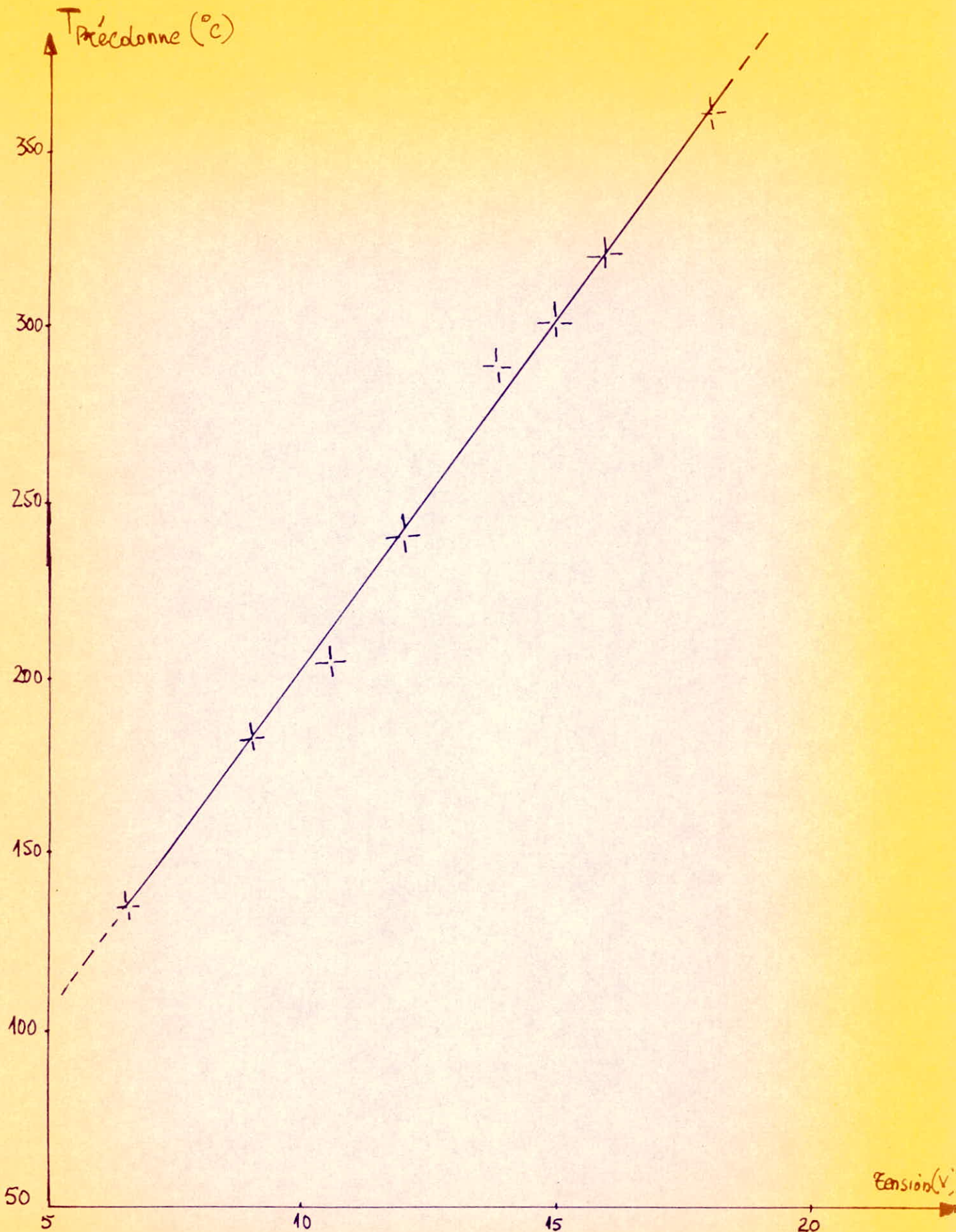


FIGURE: 3 Etalonnage de la résistance chauffant la préc colonne
Courbe $T_{\text{préc colonne}} = f(\text{Tension})$

II. Essais de séparation du propanol -2 de l'Acétone à partir de leur mélange.

Avant de procéder à la réalisation de la réaction catalytique de déshydrogénation du propanol -2 en Acétone dans le réacteur chromatographique, nous nous sommes proposés de trouver les meilleures conditions chromatographiques possibles pour la séparation du mélange des deux constituants.

1 - Les produits utilisés.

.....
- Durant nos expériences, nous avons utilisé du Propanol -2 "Prolabo" pour analyses de densité $d_4^{20} = 0,784 + 0,786$ de pureté 99,7 minimum.

- Acétone "Merck 13" très pure pour analyses.

2 - La colonne Chromatographique.

.....
Nous avons utilisé une colonne dont les caractéristiques sont les suivantes :

NOM de code : 15% LB 550 X sur W correspondant à :

15% polypropylène - glycol sur chromosorb W.

Granulométrie : 80 + 100 Mesch.

Longueur : 2 mètres

Diamètre intérieur : 6 mm.

Température limite d'utilisation : 150° C.

L'examen de ces références sur le catalogue des différents supports montre que cette colonne peut séparer en général les composés polaires. Notre but étant de séparer le propanol -2 de l'acétone (produits polaires). Nous avons par conséquent axé notre ~~sur~~ notre choix sur cette colonne pendant toute notre étude.

a/ - La phase stationnaire.

Le polypropylène - glycol est une phase stationnaire polaire. Son emploi pour la séparation de mélanges polaires présente l'avantage de lutter contre les adsorptions parasites et la non linéarité des isothermes.

Son seul inconvénient, réside dans le fait que la désorption est lente, ce qui occasionne des traînées sur les pics chromatographiques obtenus.

b/ - Le support.

Le chromosorb W est préparé à partir de la diatomite appelée aussi terre diatomée.

C'est une silice amorphe possédant une surface spécifique approuchant les vingt (20) m^2/g résultant de la structure poreuse du squelette du diatomé.

Le minéral lui-même, après lavage et ériblage est utilisé comme support en chromatographie. Le chromosorb W est de couleur blanche, sa densité vraie est de 2,3 et il est hydrophobe.

3 - Etude qualitative des pics élevés.

.....
Après la mise en oeuvre du système de chauffage du four, nous avons placé

notre colonne dans l'enceinte. Nous avons vérifié toutes les fuites susceptibles d'exister sur tout le circuit de gaz vecteur et en tout point des raccords, ainsi qu'au niveau du septum ; ceci pour éviter les erreurs dans la mesure des temps de rétention.

a/ - A 100°C et à une pression du gaz vecteur $P_{N_2} = 0,5$ BAR, nous avons injecté séparément le propanol -2 et l'acétone.

Le temps de rétention propre à l'acétone étant inférieur à celui du propanol -2 ; l'acétone est donc élué avant l'alcool.

Après injection, dans les mêmes conditions, des différents mélanges, Acétone - propanol -2, nous avons constaté une séparation très nette des deux constituants, néanmoins les pics obtenus ne sont pas affinés (CHROMATOGRAMMES 1) et présentent des traînées qui nuiront à l'étude de la réaction de déshydrogénation, d'où la nécessité d'élever la température.

b/ - Nous avons élevé la température à 140° C ; après injection des différents mélanges et pour différentes pressions du gaz vecteur, nous avons noté une amélioration dans les chromatogrammes obtenus bien que la séparation ne soit pas complète (le premier pic élué ne revenant pas à la ligne de base). Nous avons représenté sur le (chromatogramme 2) les pics obtenus pour : $P_{N_2} = 0,5$ BAR.

c/ - A 130° C et aux différentes pressions, la même constatation que précédemment peut être faite (CHROMATOGRAMME 3).

d/ - En diminuant encore la température de la colonne jusqu'à 120° C et en faisant varier la pression du gaz vecteur, nous avons constaté que pour $P_{N_2} = 0,6$ BAR

et lorsque nous injectons 4 µl du mélange la séparation est meilleure que dans les cas b/ et c/ (CHROMATOGRAMMES 4).

. Nous avons travaillé à différentes pressions du gaz, toujours dans le but d'améliorer la séparation.

Nous avons profité des résultats des analyses pour tracer la courbe dite de Van Deemter rendant compte de la meilleure efficacité de la colonne et par conséquent de la meilleure pression à laquelle il faut travailler afin que le nombre de plateaux théoriques soit élevé.

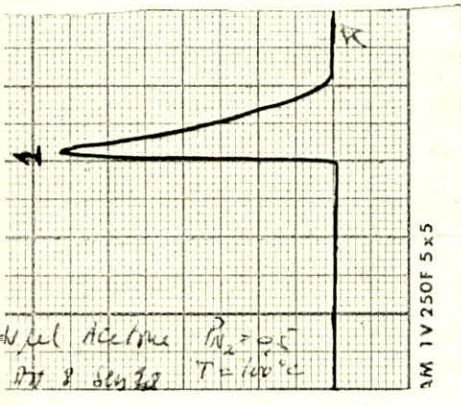
Nous avons porté les résultats sur le tableau 3, et la figure 4 montre l'évolution de la HEPT en fonction de la pression de gaz vecteur pour le propanol -2.

4 - Etablissement d'une courbe d'étalonnage.

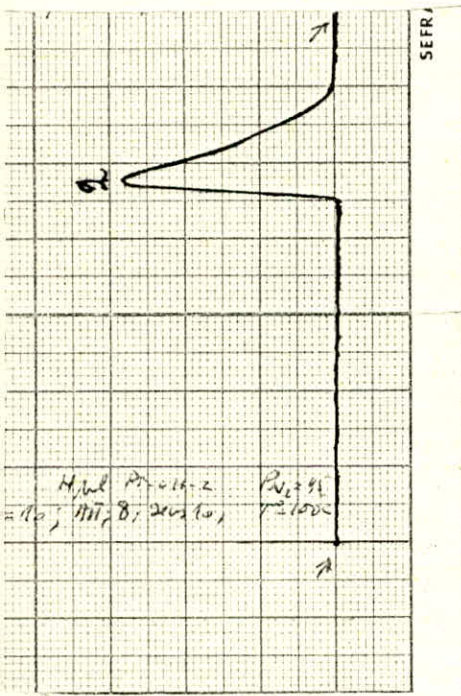
.....
Pour suivre la réaction de déshydrogénation du propanol -2 en Acétone dans le réacteur chromatographique, et dans le but d'appliquer la méthode de mesure des hau-

colonne; 15' LB550 X surw

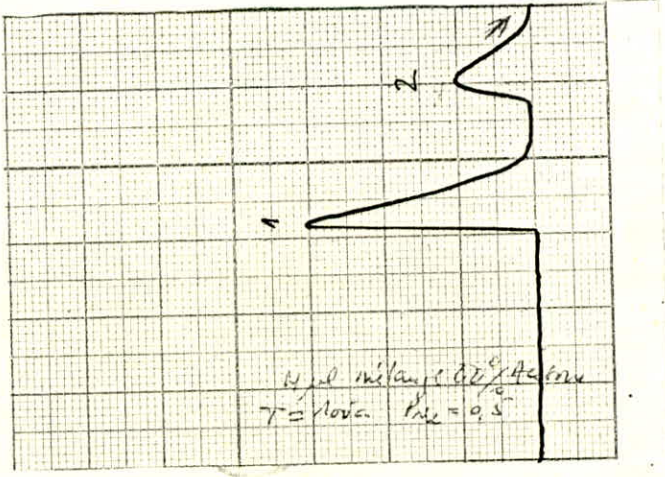
$T_C = 100^\circ C$
 $P_{N_2} = 0,6 \text{ BAR}$
ATTENUATION; 8.
1- Acetone
2- Propanol-2



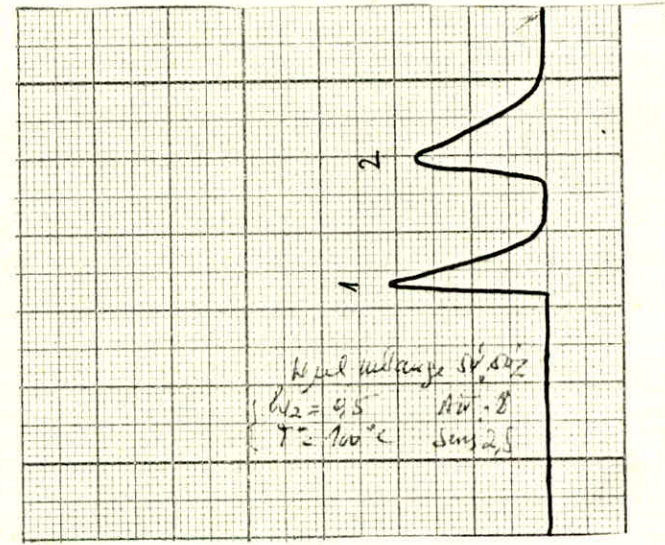
4 μ l Acetone $P_{N_2} = 0,5$ $T_C = 100^\circ C$.



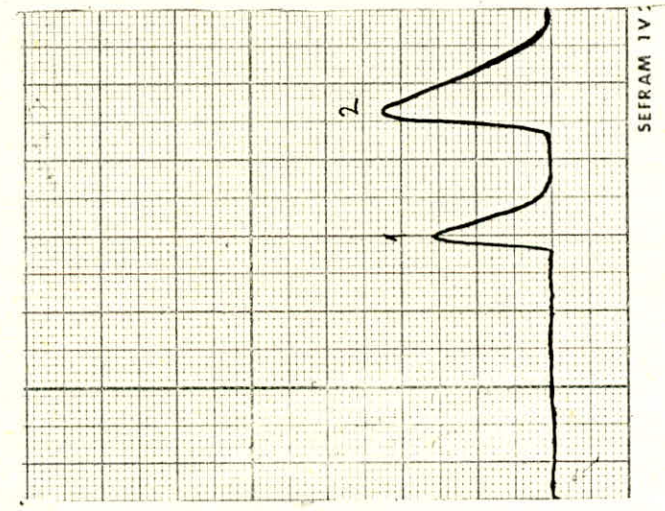
4 μ l Propanol-2 $P_{N_2} = 0,6$ $T_C = 100^\circ C$



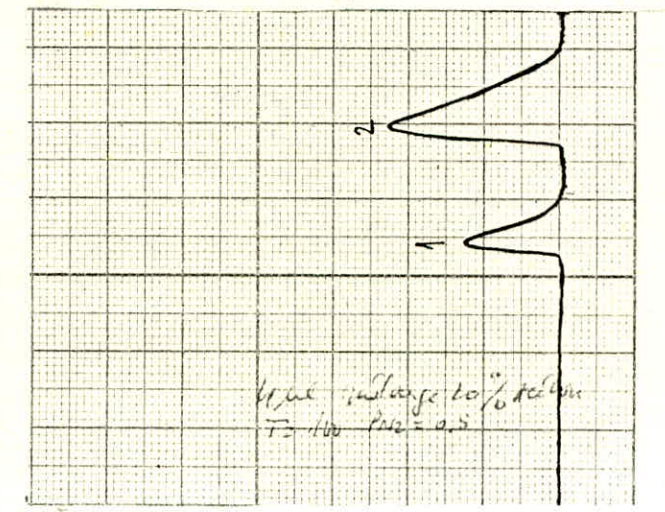
4 μ l mélange 80% Acetone



4 μ l mélange 50% Acetone



4 μ l mélange 30% Acetone



4 μ l mélange 20% Acetone
 $P_{N_2} = 0,6$ $T_C = 100^\circ C$

CHROMATOGRAMMES.1

Colonne: $\frac{1}{6}$ LB 550 X sur W

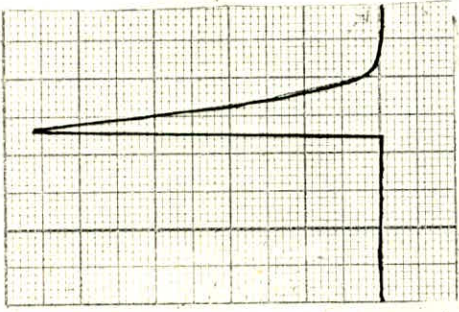
$T_{colonne} = 140^{\circ}C$.

$P_{H_2} = 0,5 \text{ BAR}$.

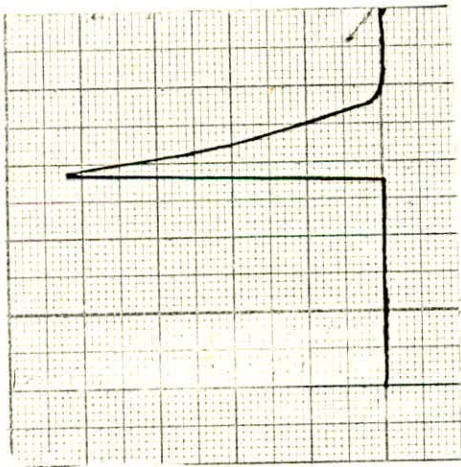
ATTENUATION ; 8

1 - Acétone

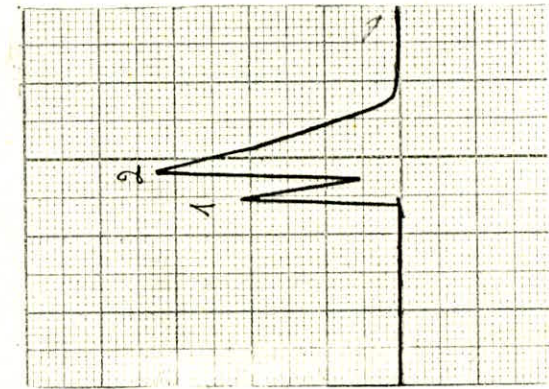
2 - Propanol-2



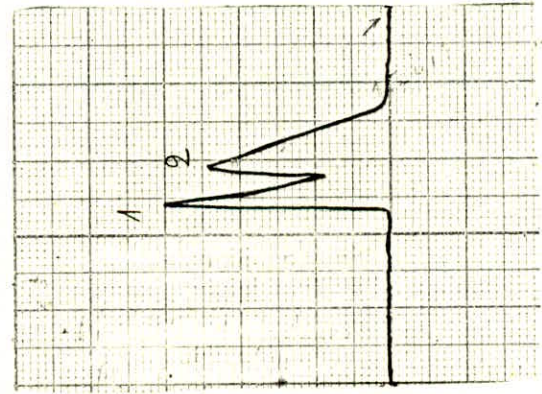
4 µl Acétone.



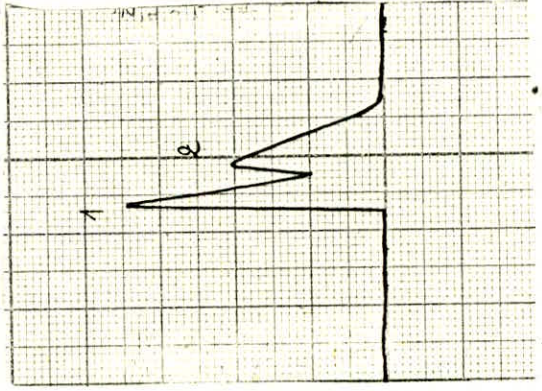
4 µl Propanol-2



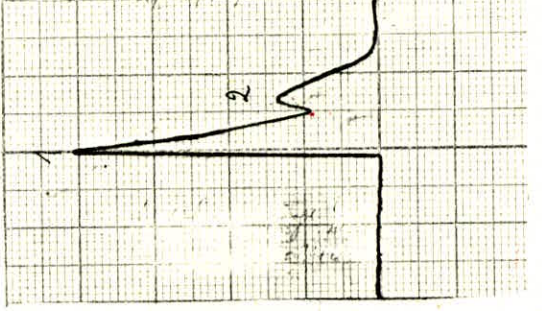
4 µl mélange 20% Acétone



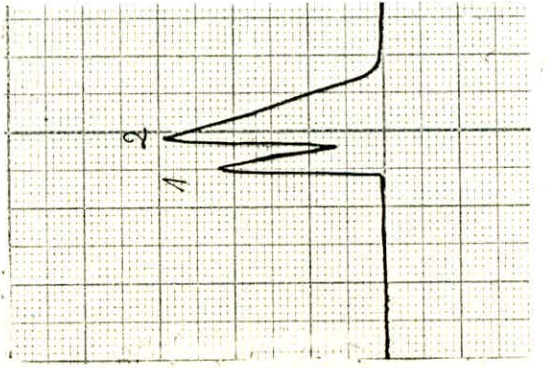
4 µl mélange 50% Acétone.



4 µl mélange 60% Acétone



4 µl mélange 80% Acétone



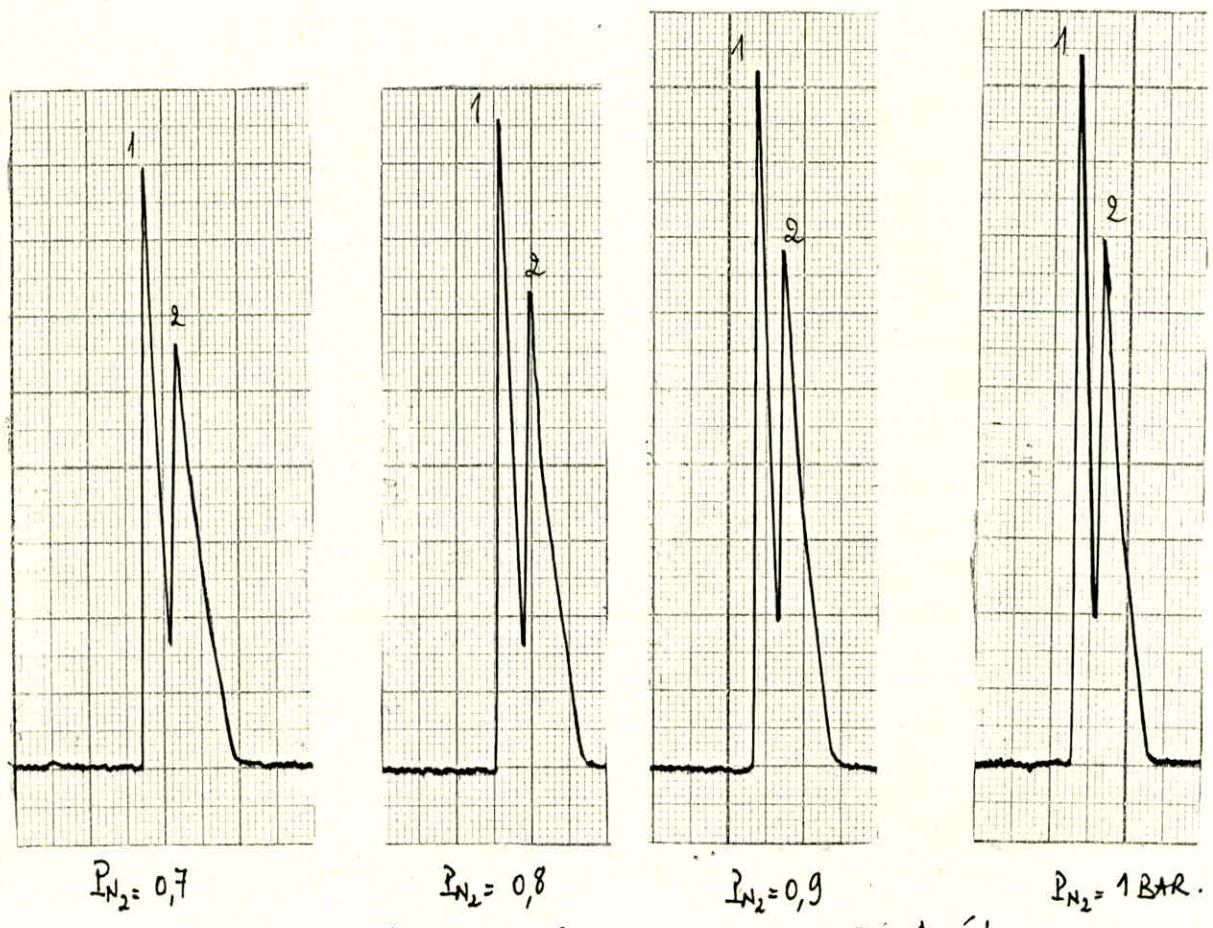
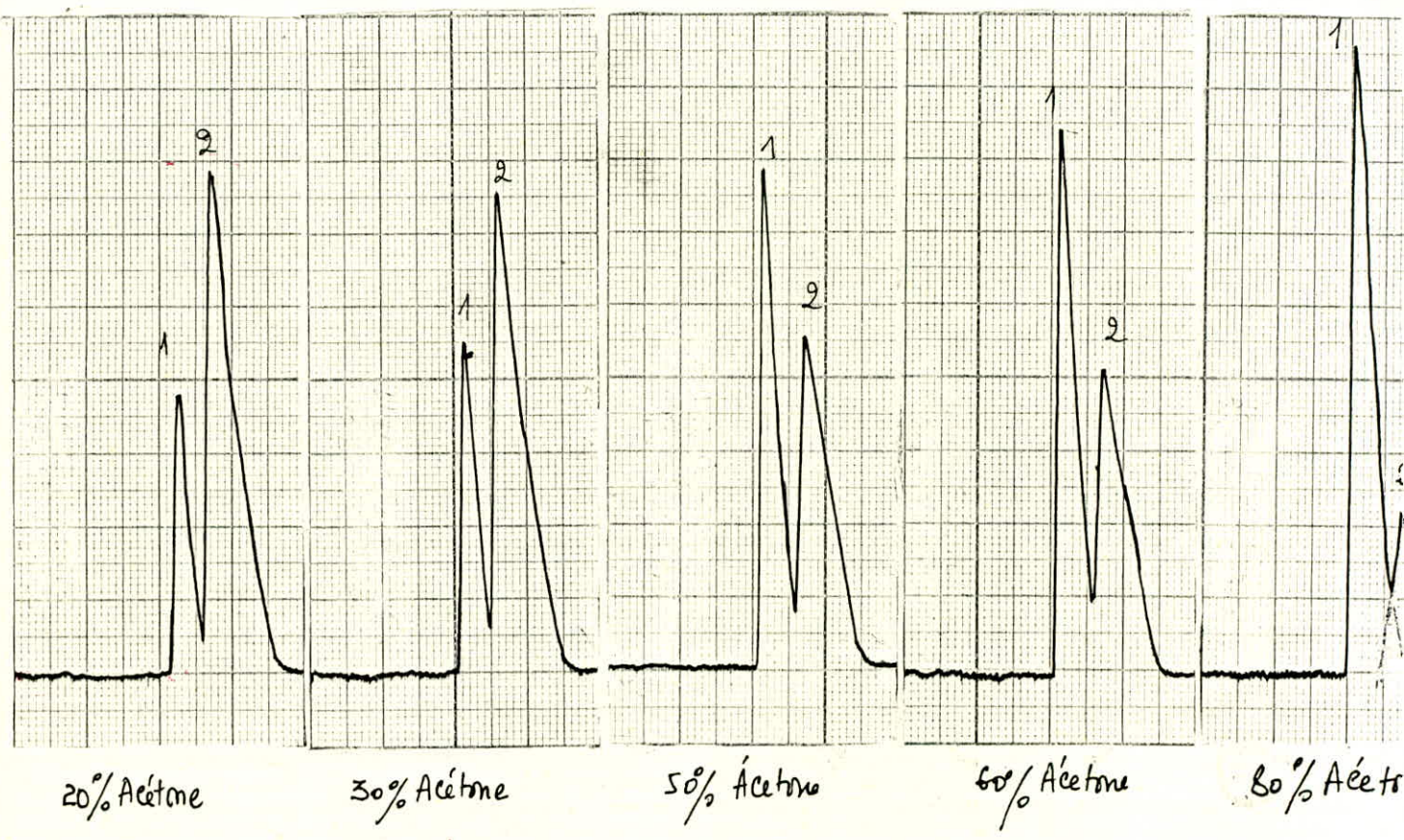
4 µl mélange 30% Acétone.

CHROMATOGRAMMES.2

Colonne 4/6 B 550 X Surur
T_{colonne} = 130°C

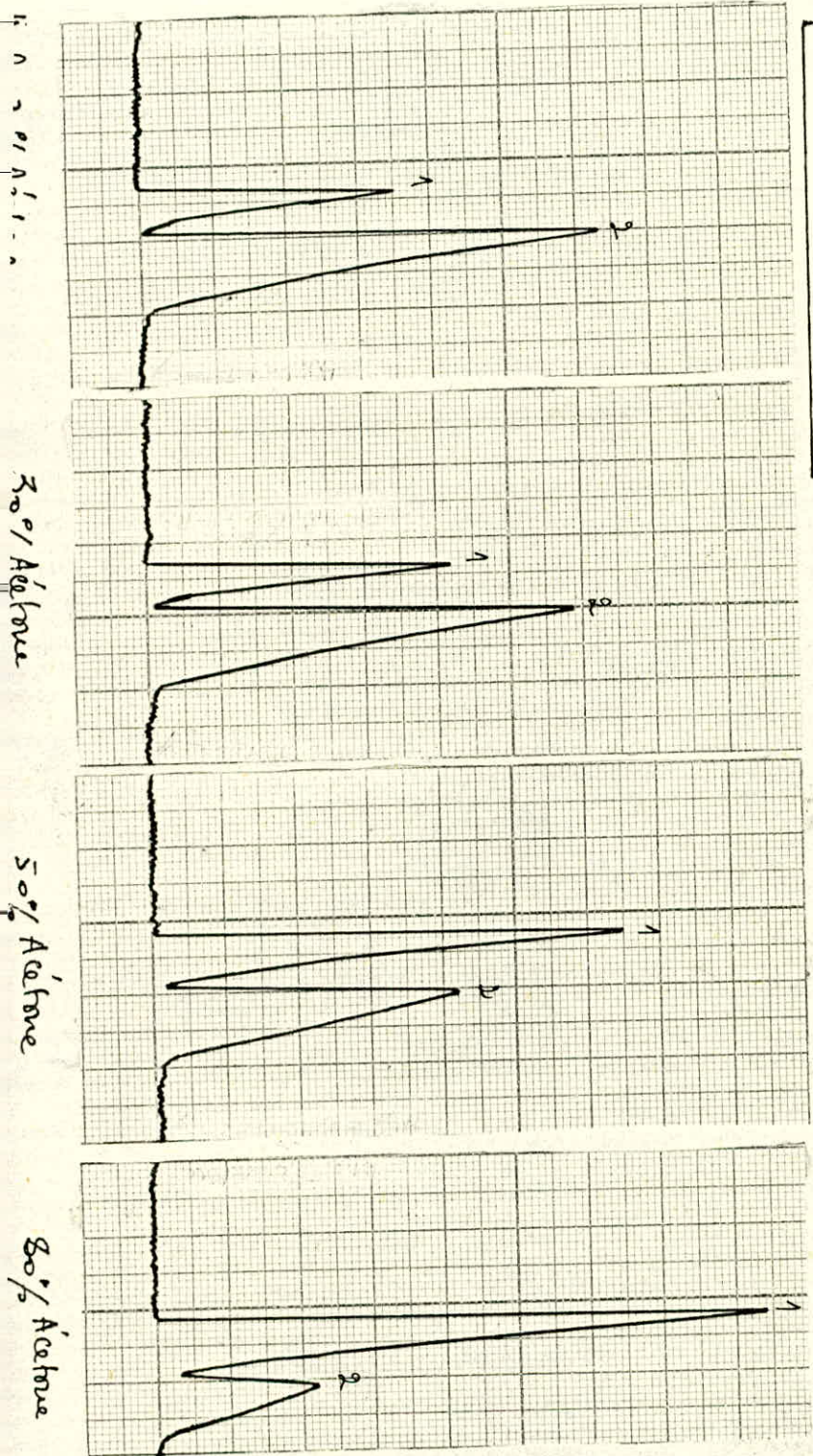
29 Volume Injecté; 4 µl.
P_{N₂} = 0,6 BAR.

1. Acétone
2. propanol-2



4 µl mélange à 50% Acétone.

CHROMATOGRAMMES. 3R



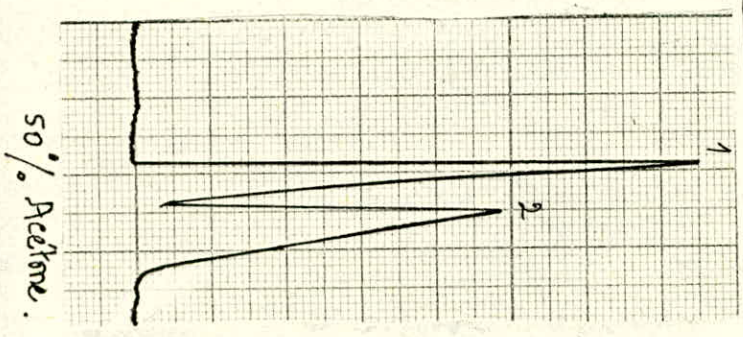
$T_c = 120^\circ C$, $P_{N_2} = 0,5 \text{ BAR}$
 $U_{\text{papier}} = 10 \text{ mm/mn}$

1. Acétone
2. propanol-2

Injections de mélanges pour établissement d'une courbe d'étalonnage par le rapport des hauteurs de pics.
 $U_{\text{papier}} = 2,5 \text{ mm/mn}$, $T_c = 120^\circ C$, $P_{N_2} = 0,6 \text{ BAR}$



- 20% Acetone
- 80% Acetone
- 30% Acetone
- 60% Acetone
- 50% Acetone



$T_c = 120^\circ C$, $P_{N_2} = 0,7 \text{ BAR}$

CHROMATOGRAMMES 4

TABLEAU: 1

 $P_{N_2} = 0,5 \text{ BAR}$ $U_{\text{papier}} = 10 \text{ mm/mn.}$

TEMPÉRATURES (°C)	100	120	130	140
d_{r_1} (mm)	34	26	24	22
d_{r_2} (mm)	50	35	28	25
Δd_{r_1} (mm)	11	8,5	8	9
Δd_{r_2} (mm)	15	10	11	10
FR	1,23	0,97	0,42	0,31

TABLEAU; 2

 $P_{N_2} = 0,6 \text{ BAR}$ $U_{\text{papier}} = 10 \text{ mm/mn.}$

TEMPÉRATURES (°C)	100	120	130	140
d_{r_1} (mm)	30	21,5	19	14
d_{r_2} (mm)	45	30	26	17
Δd_{r_1} (mm)	8	6,5	7	4
Δd_{r_2} (mm)	10,5	6	7,5	4,5
FR	1,62	1,36	0,96	0,70

Colonne; 15% LB 550 X sur Chromasorb W.
 Granulométrie; 80 ÷ 100 mesh.

TABLEAU:3

Propanol. 2

P_{N_2} (Bar)	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7
d_{r_2} (mm)	62	50	35	30	25
σ (mm)	21	16	6	4,5	4
$n = 5,54 \left(\frac{d_r}{\sigma}\right)^2$	48,4	54,1	188,5	246,2	216,4
$H = \frac{L}{n}$	41,4	37	10,6	8,1	9,2

TABLEAU:4

% Volumique En Acétone Injecté	10	20	30	50	60	80
h_1 (mm)	20	30	35	54	59	71
h_2 (mm)	62,5	62	56	41,5	38,5	21,5
h_1/h_2	0,32	0,48	0,62	1,30	1,53	3,30

Colonne; 15% LB 550x sur Chromasorb W

Granulométrie; 80-100 mesh.

Longueur; 2 Mètre

Diamètre intérieur; 6 mm

Température Colonne; 120°C

Pression de Gaz vecteur; 0,6 Bar

Atténuation; 4

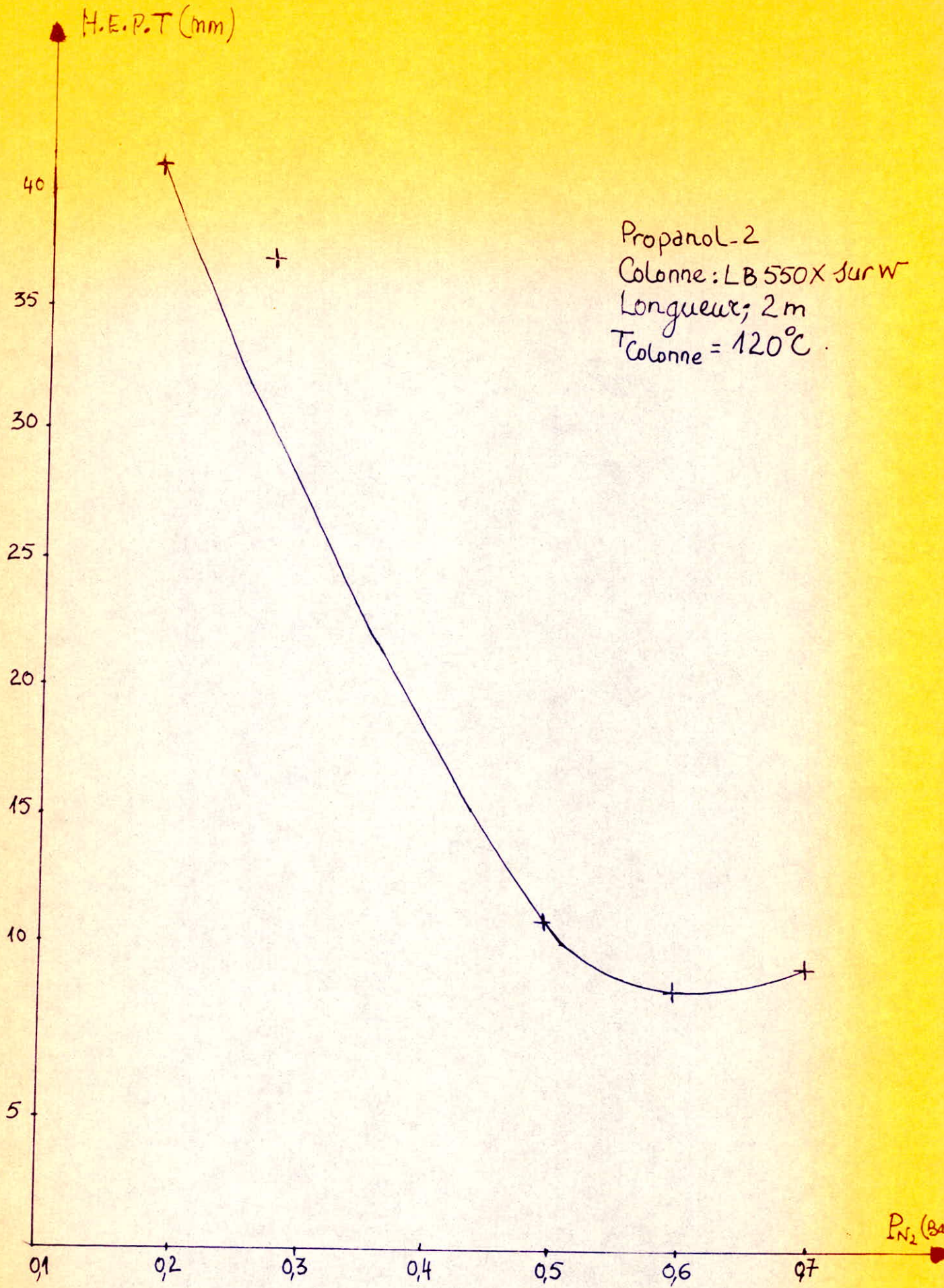


FIGURE: 4 Variation de la H.E.P.T en fonction de la Pression du gaz vecteur ; Courbe de Van Deemter.

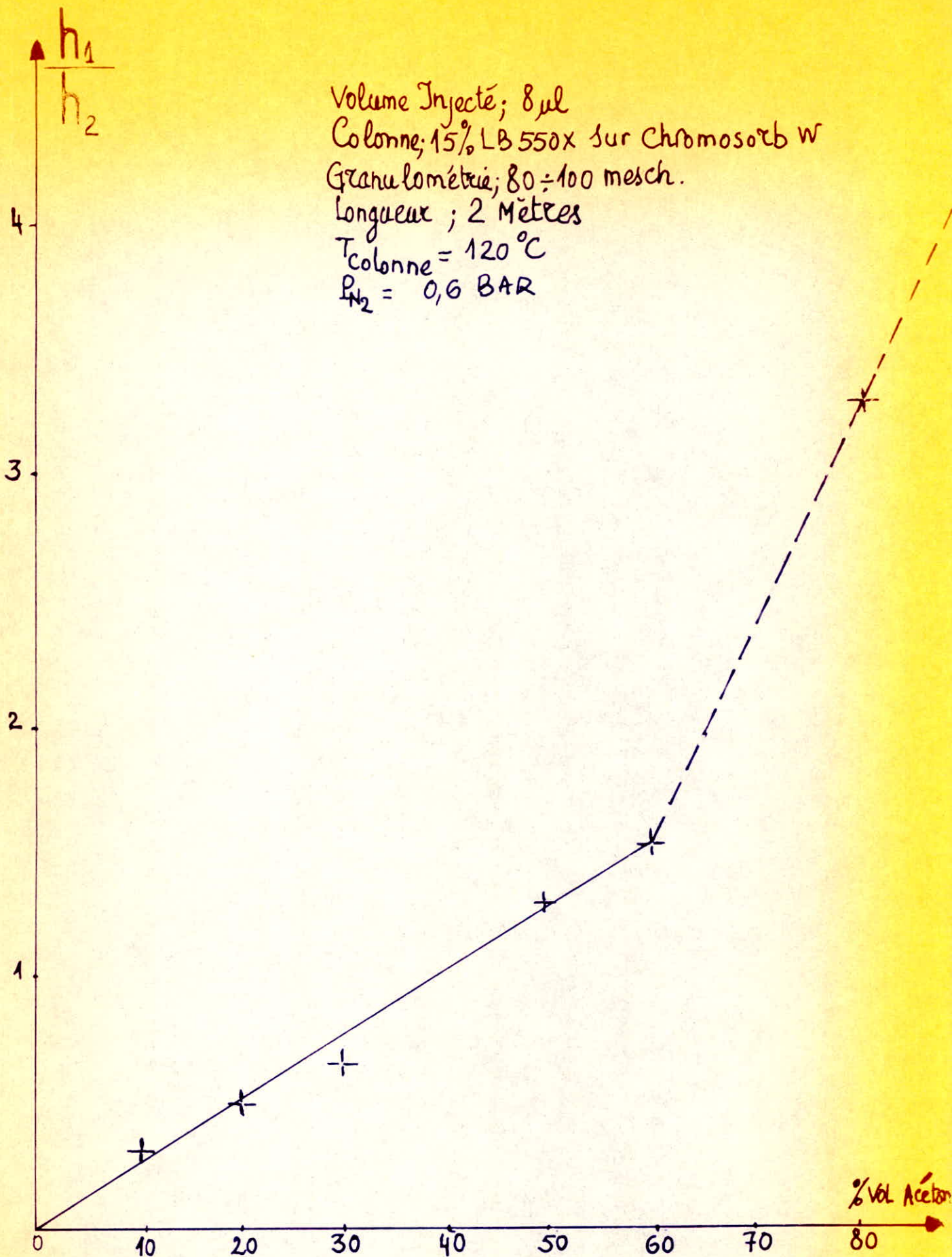


FIGURE: 5 Courbe d'étalonnage; Rapport des hauteurs des pics d'Acétoine et de propanol-2 en fonction du pourcentage Volumique en Acétoine Injecté

teurs des pics comme outil d'analyse, nous avons injecté aux conditions chromatographiques de séparation qui nous semblaient les meilleurs ($T_c = 120^\circ C$, $P_{N_2} = 0,6 \text{ BAR}$),

les différents mélanges en pourcentage volumique en Acétone connus. Ceci nous permettra d'avoir une courbe d'étalonnage qui nous fixera sur le pourcentage volumique d'acétone formé après réaction d'une part et voir si les quantités ou proportions injectées influent sur la séparation des deux constituants. Nous avons injecté 4 μ l de mélanges : 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 80% volumique en acétone.

Les chromatogrammes (4), montrent les pics obtenus. Les résultats sont portés sur le tableau 4.

h_1 et h_2 représentant respectivement les hauteurs des pics d'acétone et de propanol -2 en millimètre. La courbe d'étalonnage donnant le rapport $\frac{h_1}{h_2}$ en fonction

du pourcentage volumique en Acétone est donnée sur la figure (5).

L'utilisation de cette méthode suppose que les largeurs de pic à la base reste constante.

5 - Conclusions.

1). Nous avons essayé d'approcher les conditions optimales pour la séparation chromatographique du mélange des deux constituants sur la colonne 15% polypropylène glycol sur support (chromosorb W). Nous avons constaté que la meilleure séparation est obtenue pour les conditions de température et de pression du gaz vecteur ($T = 120^\circ C$, $P_{N_2} = 0,6 \text{ Bar}$). Pour toute l'étude qui suivra notamment la réalisation de la réaction de déshydrogénation, nous fixerons les conditions chromatographiques à $T_c = 120^\circ C$ et $P_{N_2} = 0,6 \text{ Bar}$.

Si nous désignons par d_{r_1} , d_{r_2} les longueurs de rétention (mm) respectives à l'acétone et au propanol -2, Δd_{r_1} et Δd_{r_2} les largeurs des pics à la base et R_R le facteur de résolution, les résultats nous paraissant se rapprocher de la meilleure séparation sont portés sur les tableaux 1 et 2.

2). Le tracé de la courbe de Van Deemter pour le propanol -2 montre que le maximum de plateaux théoriques est obtenu pour $P_{N_2} = 0,6 \text{ bar}$.

3). Nous avons établi une courbe d'étalonnage $\frac{h_1}{h_2}$ en fonction du pourcentage volumique en Acétone injecté celle-ci va nous permettre par la simple mesure de

hauteur des pics d'acétone et de propanol -2, de connaître le pourcentage volumique

en Acétone formé après réaction.

4). Nous avons constaté que le pourcentage volumique en Acétone injecté influe sur la séparation. Les chromatogrammes 4 montrent que plus on augmente les proportions en Acétone, plus la séparation devient incomplète.

III. Déshydrogénation du propanol -2 en Acétone dans le réacteur chromatographique.

Les conditions chromatographiques de séparation du mélange des deux constituants étant définies et fixées ($T_c = 120^\circ \text{C}$, $P_{N_2} = 0,6 \text{ Bar}$), nous allons pouvoir suivre la réaction de déshydrogénation du propanol -2 en Acétone en raccordant à la colonne chromatographique, une précolonne que nous remplissons partiellement de catalyseur. Celle-ci est placée en aval de la chambre d'injection et est entourée d'une résistance chauffante (figure 6). De cette façon, nous ajustons séparément les paramètres catalytiques et de séparation chromatographique des produits de réaction.

Notre but est de suivre la réaction de déshydrogénation du propanol -2 en Acétone sur deux catalyseurs qui ont été préparés dans notre département dans le cadre d'un Magister, ainsi nous pourrons tester leur performance - Le premier mis en oeuvre est un catalyseur d'oxyde mixte 50% en chrome 50% en cuivre tandis que le second est plus riche en cuivre ; 90% en cuivre et 10% en chrome.

Notre étude a pour but de faire varier les paramètres catalytiques pouvant influencer sur le taux de conversion de la réaction c'est-à-dire la Température de réaction, la masse de catalyseur donc la hauteur du lit catalytique et la quantité de réactif injectée. La possibilité de faire varier le temps de contact du réactif sur le catalyseur en modifiant le débit du gaz vecteur, c'est-à-dire la vitesse de passage de propanol -2 sur le solide est aussi un paramètre important pouvant influencer sur le taux de conversion de la réaction. Cependant nous avons travaillé à pression constante pour ne pas modifier les conditions Chromatographiques déjà définies. Des essais avec changement des débits du gaz vecteur seront exposés à la fin de cette partie.

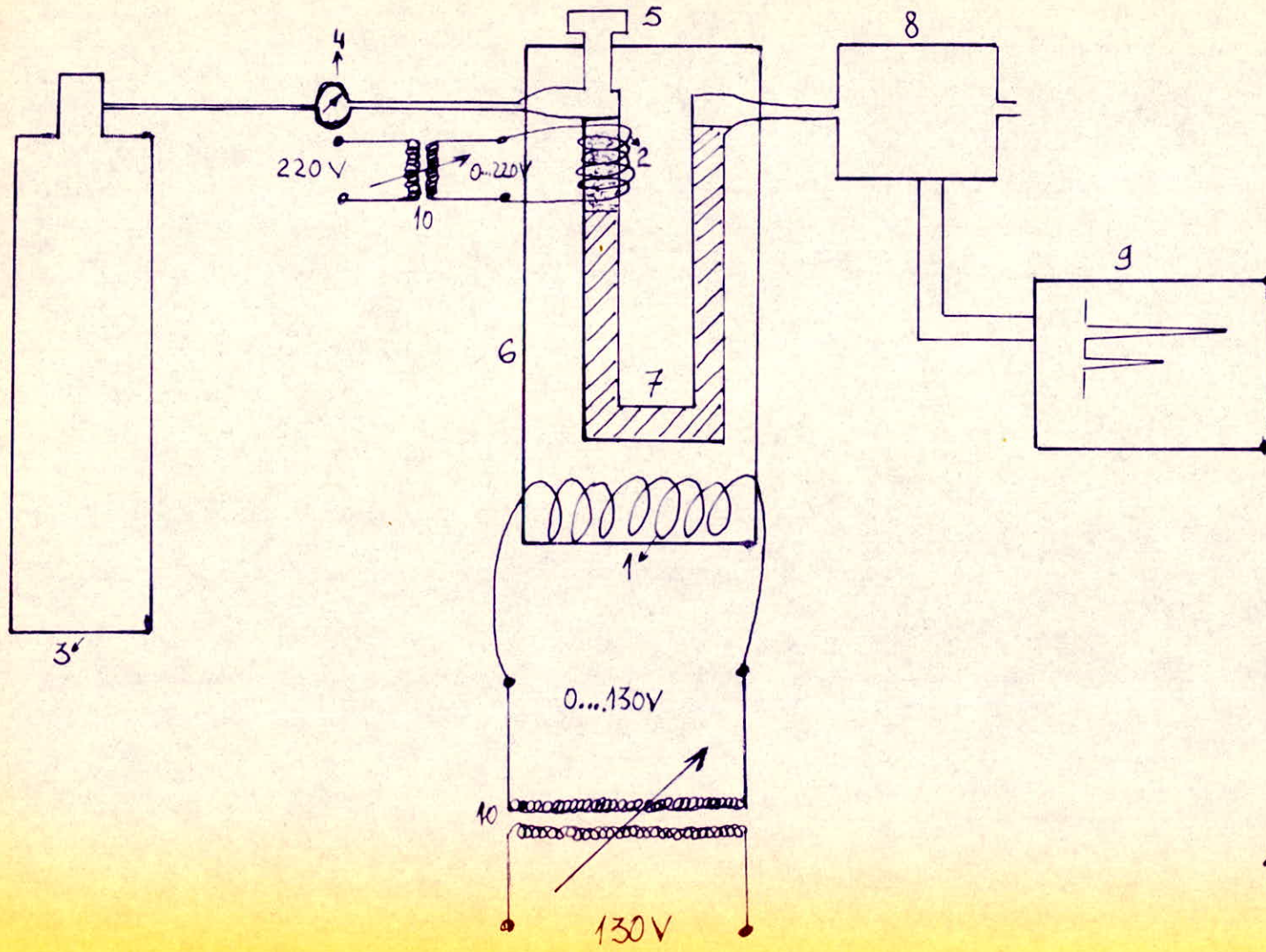
1 - Mode opératoire.

1 - 1. Les catalyseurs.

Les catalyseurs utilisés sont des solides d'oxyde mixte chrome - cuivre de couleur verdâtre. Après broyage à l'aide d'un mortier, nous les avons tamisés par le passage à travers deux tamis d'ouvertures respectives 144 μM , 180 μM (ÉC + 100 Mesch), la fraction intermédiaire est récupérée puis stockée dans deux tubes à essais, l'un pour le (Cr - Cu) (50% 50%), l'autre pour le (Cr -Cu) (10%, 90%). Le choix de la granulométrie est motivé par le souci d'avoir la même dimension des grains que ceux de la colonne de séparation et cela dans le but d'éviter les pertes de charge qui diminuent l'efficacité de la colonne.

La masse volumique apparente de nos solides a été déterminée approximativement ; nous avons introduit une masse connue de notre solide dans la précolonne, les dimensions de celle-ci étant connues. L'introduction d'une sonde jusqu'à rencontrer une

FIGURE 6 SCHEMA DE PRINCIPE DU CHROMATOGRAPHE AVEC LE SYSTEME DE CHAUFFAGE DU FOUR ET DE LA PRECOLONNE



- 1 - Résistance chauffant le four.
- 2 - Résistance chauffant la précolonne
- 3 - Gaz vecteur (Azote)
- 4 - Manodétendeur.
- 5 - Injecteur.
- 6 - Four.
- 7 - Colonne (Phase stationnaire + support)
- 8 - Détecteur
- 9 - Enregistreur
- 10 - Autotransformateur.

résistance nous fournit la hauteur correspondante d'où la masse volumique apparente.

$$\rho_{app} = \frac{m_s}{V_{app}} = \frac{m_s}{\pi \frac{D^2}{4} \cdot h}$$

1 - 2. Remplissage de la précolonne.

Une fois pesé, le catalyseur est introduit dans la précolonne en Acier - inox de 15 cm de longueur et 5 mm de diamètre intérieur munie d'un raccord et bouchée à son extrémité inférieure par un centimètre de laine de verre. Un entonnoir muni d'un tube en plastique placé sur l'autre extrémité permet l'introduction du solide par petites quantités en prenant soin de le tasser en frappant à petits coups sur la paroi de la précolonne.

1 - 3. Conditionnement du catalyseur.

Après avoir raccordé la précolonne contenant le catalyseur à la colonne chromatographique, nous faisons subir un conditionnement au solide par passage d'un faible courant de gaz vecteur à la température maximale à laquelle la réaction sera étudiée ($T_c = 350^\circ C$) et cela pendant deux heures.

Cette opération est respectée chaque fois que l'on change la masse ou la nature du catalyseur.

2 - Résultats.

Nous avons travaillé dans un premier temps, avec le catalyseur (Cr - Cu) (50% ; 50%), dans un second temps avec le catalyseur (Cr - Cu) (10% ; 90%). Pour chacun de ces catalyseurs, nous avons opéré avec des masses de solide : 0,25 g ; 0,50 g ; 0,80 g ; 1,00 g. La hauteur du lit catalytique correspondante à chacune de ces masses est calculée à partir de la connaissance des dimensions de la précolonne et de la masse volumique apparente du solide.

$$h = \frac{4m_s}{\pi D^2 \rho_{app}} = \frac{4m_s}{\pi \cdot 0,5^2 \cdot 1,09} = 4,67 m_s$$

m_s : masse de catalyseur

D : diamètre intérieur

ρ_{app} : masse volumique apparente.

Les résultats correspondants sont portés sur le tableau ci-dessous.

Masse de catalyseur (g)	0,25	0,50	0,80	1,00
hauteur du lit catalytique (cm)	1,16	2,33	3,74	4,67

Pour chacune des masses utilisées, nous avons fait varier la température de l'enceinte catalytique dans l'intervalle $\boxed{120 + 350^{\circ} \text{C}}$

Pour chacune des masses de catalyseur, nous avons injecté différents volumes de réactif (propanol -2) (4, 6, 8 μl) et ce aux différentes températures de la précolonne. Les chromatogrammes 5, 6, 7 d'une part pour le premier catalyseur ainsi que les chromatogrammes 9, 10 d'autre part pour le second catalyseur montrent que la conversion du propanol -2 en Acétone a eu lieu effectivement (apparition de deux pics correspondants à l'acétone formé et au propanol -2 qui n'a pas réagi).

Le pourcentage volumique en Acétone formé est calculé par la simple mesure des hauteurs des pics obtenus et en se référant à la courbe d'étalonnage préalablement établie.

Nous avons jugé inutile de représenter tous les résultats concernant les volumes de propanol -2 injectés ; nous avons remarqué que le volume de réactif injecté n'avait aucune influence sur le pourcentage volumique en Acétone formé.

- Nous avons porté les résultats concernant l'utilisation du catalyseur (Cr - Cu) (50% ; 50%) sur les tableaux (5. 6. 7. 8.) concernant le catalyseur (Cr - Cu) (10% ; 90%), les résultats sont portés sur les tableaux (9. 10. 11. 12.)

- Les figures 8, 9 montrent l'évolution du pourcentage volumique en Acétone formé en fonction de la température et pour différentes masses de catalyseur (Cr - Cu) (50% ; 50%) et (Cr - Cu) (10% ; 90%).

- La figure 10 représente l'évolution du pourcentage volumique en acétone formé en fonction de la masse de catalyseur pour les deux solides.

Les résultats présentés sur l'ensemble des chromatogrammes ainsi que ceux portés sur les tableaux, correspondent aux essais les plus reproductibles et aux maximums de taux de conversion obtenus lorsque nous injectons l'alcool.

Afin de donner une explication à la non-reproductibilité de nos résultats, surtout à des températures supérieures à $T_{RC} = 300^{\circ} \text{C}$, nous avons pensé à analyser nos catalyseurs avant et après réaction par infra - rouge.

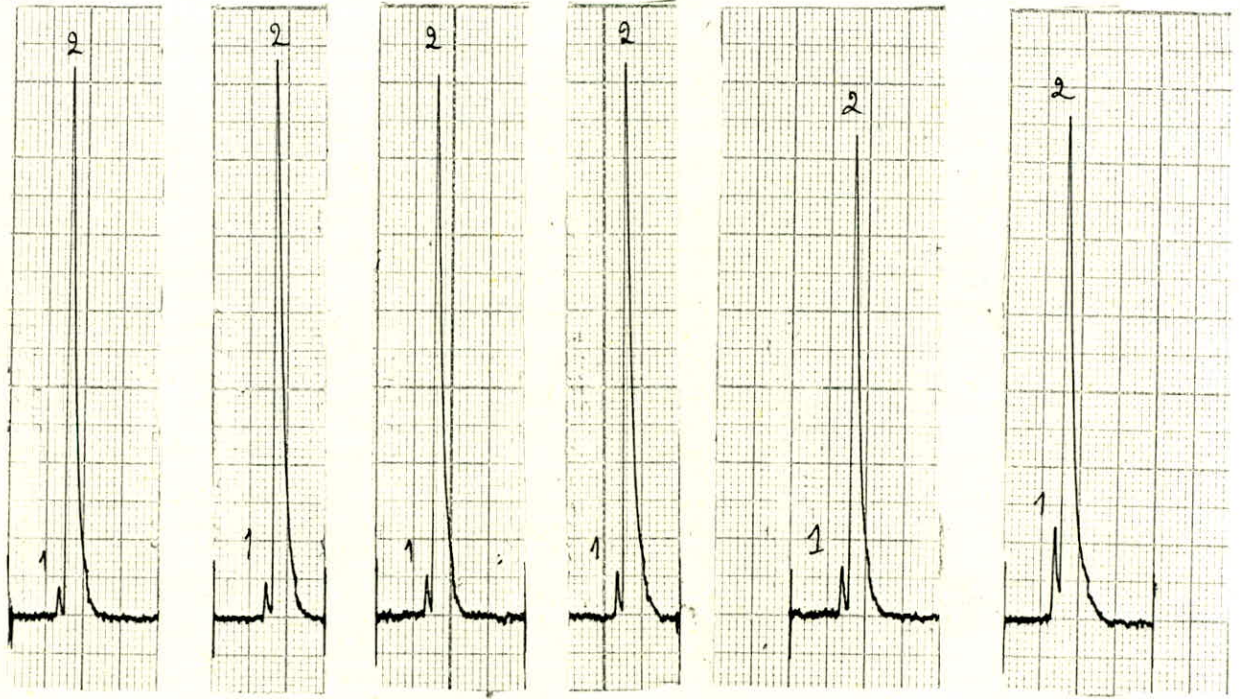
Les résultats concernant cette étude seront exposés dans notre dernier chapitre.

1. Acétone
2. Propanol-2
 $V_{injecté} = 8 \mu l$

catolyseur (cr-cu) (50%, 50%)
masse catalyseur $m_1 = 0,25 g$

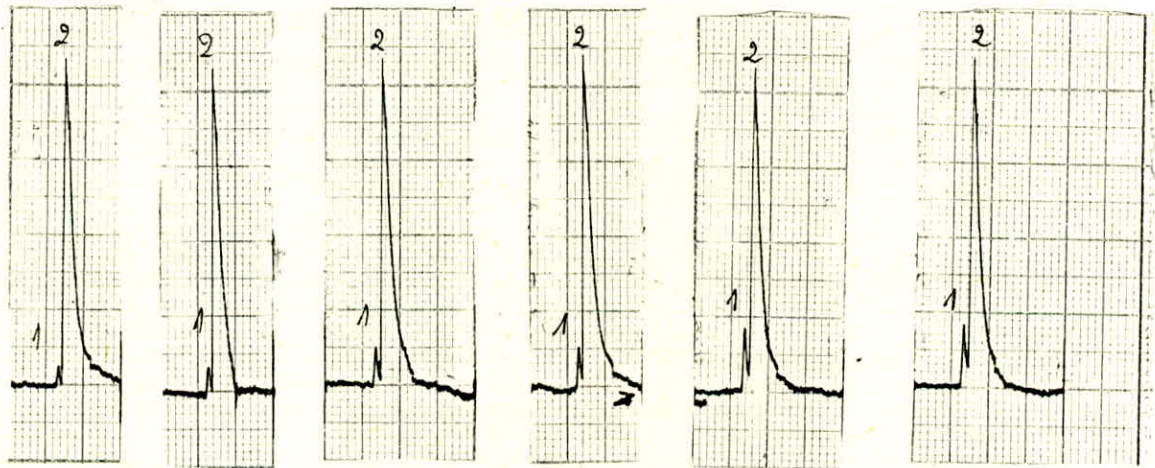
ATTENUATION; 4
 $U_{papier} = 2,5 mm/mn.$

$T_{colonne} = 120^\circ C$
 $P_{N_2} = 0,6 BA$



$T_{Pc};$ 135°C 185°C 230°C 300°C 320°C 350°C.

$V_{injecté} = 4 \mu l$



$T_{Pc};$ 135°C 185°C 230°C 300°C 320°C 350°C.

CHROMATOGRAMME 5

Catalyseur (Cr-Cu) (50% 50%)
masse de catalyseur $m_2 = 0,50g$

$T_{colonne} = 120^{\circ}C.$
 $P_{N_2} = 0,6 \text{ BARS.}$

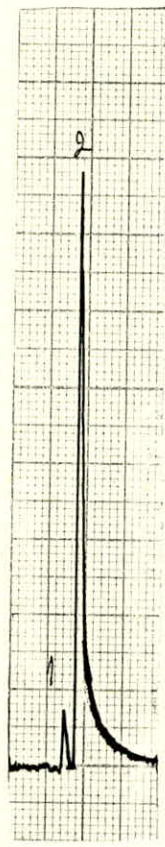
ATTENUATION 4
 $U_{papier} = 2,5 \text{ mm/mv.}$

VOLUME INJECTÉ = 8 μ l

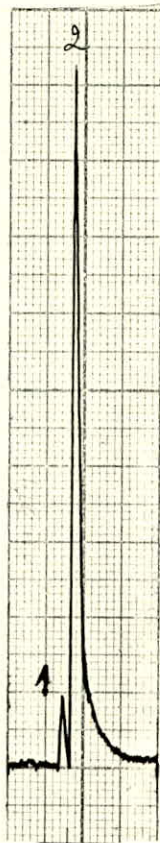
- 1- Acétone
- 2- propanol-2



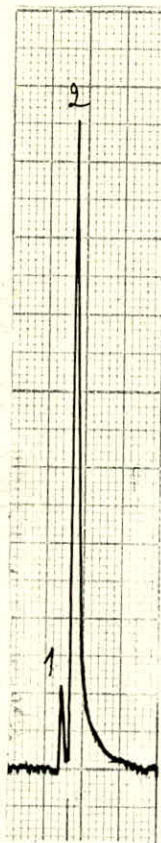
185°C



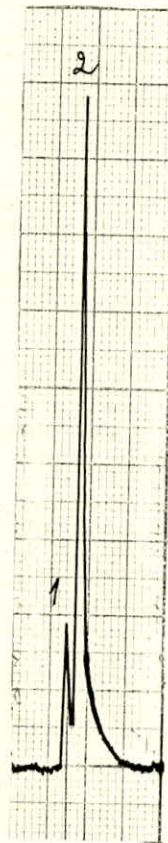
230°C



300°C



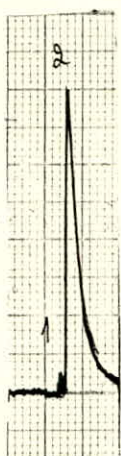
320°C



350°C

$T_{pc};$

VOLUME INJECTÉ = 4 μ l.



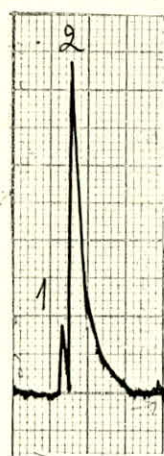
185°C



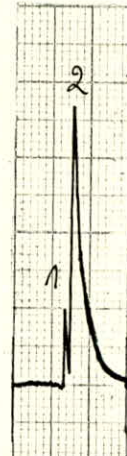
230°C



300°C



320°C



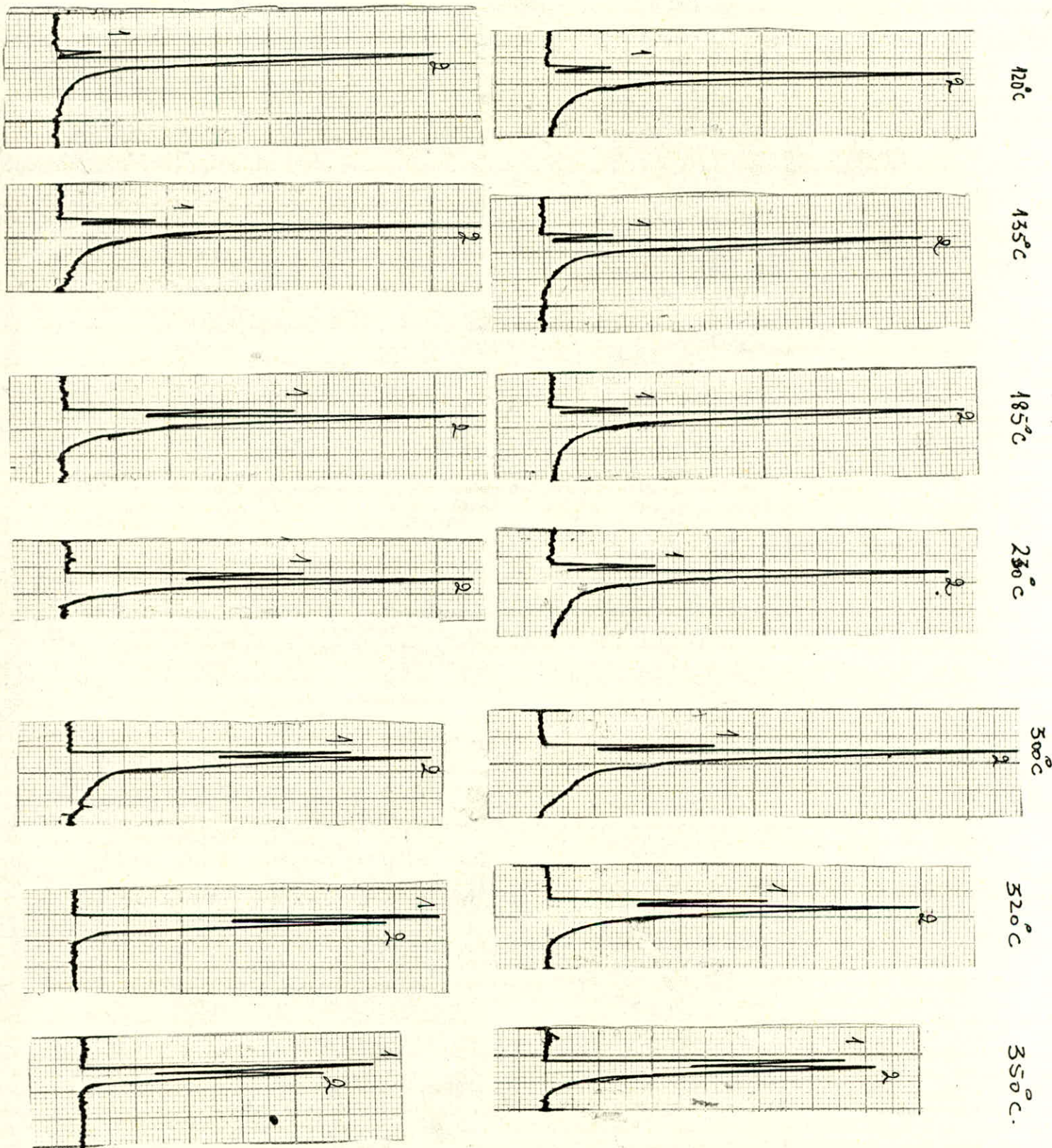
350°C

$T_{pc};$

CHROMATOGRAMMES 6

$U_{\text{papier}} = 2,5 \text{ mm/mn.}$
 1,00 g catalyseur (Cr-Cu) (50% 50%)
 Volume Propanol-2 injecté, $V = 8 \mu\text{l}$

$U_{\text{papier}} = 2,5 \text{ mm/mn}$
 0,80 g catalyseur (Cr-Cu) (50% 50%)
 Volume Propanol injecté, $V = 8 \mu\text{l}$



1. Acétone
2. propanol-2

CHROMATOGRAMMES.7

TABLEAU: 5

Catalyseur (Co-Cu) (50%:50%).

TEMPÉRATURES (°C)	120	135	185	230	300	320	350
h_1 Acétone (mm)	4,5	4,5	3,5	5	5	6	8
h_2 Propanol-2 (mm)	40,5	40,5	40	44	42	40	40
$\frac{h_1}{h_2}$	0,111	0,111	0,087	0,113	0,119	0,150	0,200
Taux d'Acétone Correspondant (%)	2,4	2,4	1,6	2,4	2,5	3,5	5

Pression DU GV; 0,6 BAR
 masse de catalyseur; 0,25 g
 hauteur du lit catalytique; 1,16 cm.

VOLUME Injecté; 6 μ l
 ATTENUATION; 8

TABLEAU; 6

TEMPÉRATURES (°C)	120	135	185	230	300	320	350
h_1 Acétone (mm)	8	7,5	10,5	13	32	54	30
h_2 Propanol-2 (mm)	47	71	68	71	71	71	41
$\frac{h_1}{h_2}$	0,17	0,10	0,15	0,18	0,45	0,76	0,73
Taux d'Acétone Correspondant (%)	4	2	3,5	4,5	18,5	37	36

Pression DU GV; 0,6 BAR
 masse de catalyseur; 0,5 g
 hauteur du lit catalytique; 2,33 cm.

VOLUME Injecté; 6 μ l
 ATTENUATION; 4

TABLEAU; 7

catalyseur (Cr-M) (50%; 50%)

TEMPÉRATURES (°C)	120	135	185	230	300	320	350
h ₁ Acétone (mm)	12	13,5	15	19,5	32,5	41	56
h ₂ Propanol-2 (mm)	77	77	77,5	75	80	70	62
$\frac{h_1}{h_2}$	0,156	0,175	0,193	0,260	0,406	0,585	0,903
Taux d'Acétone correspondant (%v)	3,5	4	4,5	7,5	15	27,5	42,5

Pression de GV: 0,6 BAR.

Volume Injecté: 8 µl

masse de catalyseur: 0,8g

ATTENUATION; 4

Hauteur du lit catalytique; 3,74cm.

TABLEAU; 8

Catalyseur (Cr-M) (50% 50%)

TEMPÉRATURES (°C)	120	135	185	230	300	320	350
h ₁ Acétone (mm)	8	18	44	44,5	52,5	68	55
h ₂ Propanol-2 (mm)	71	79	80	77	62,5	58,5	45
$\frac{h_1}{h_2}$	0,113	0,228	0,550	0,578	0,84	1,16	1,22
Taux d'Acétone correspondant (%v)	2,5	5,5	25	26,5	40,5	50	53

Pression de GV: 0,6 BAR

Volume Injecté: 8 µl

masse de catalyseur; 1,00g

ATTENUATION; 4

Hauteur du lit Catalytique; 4,67cm

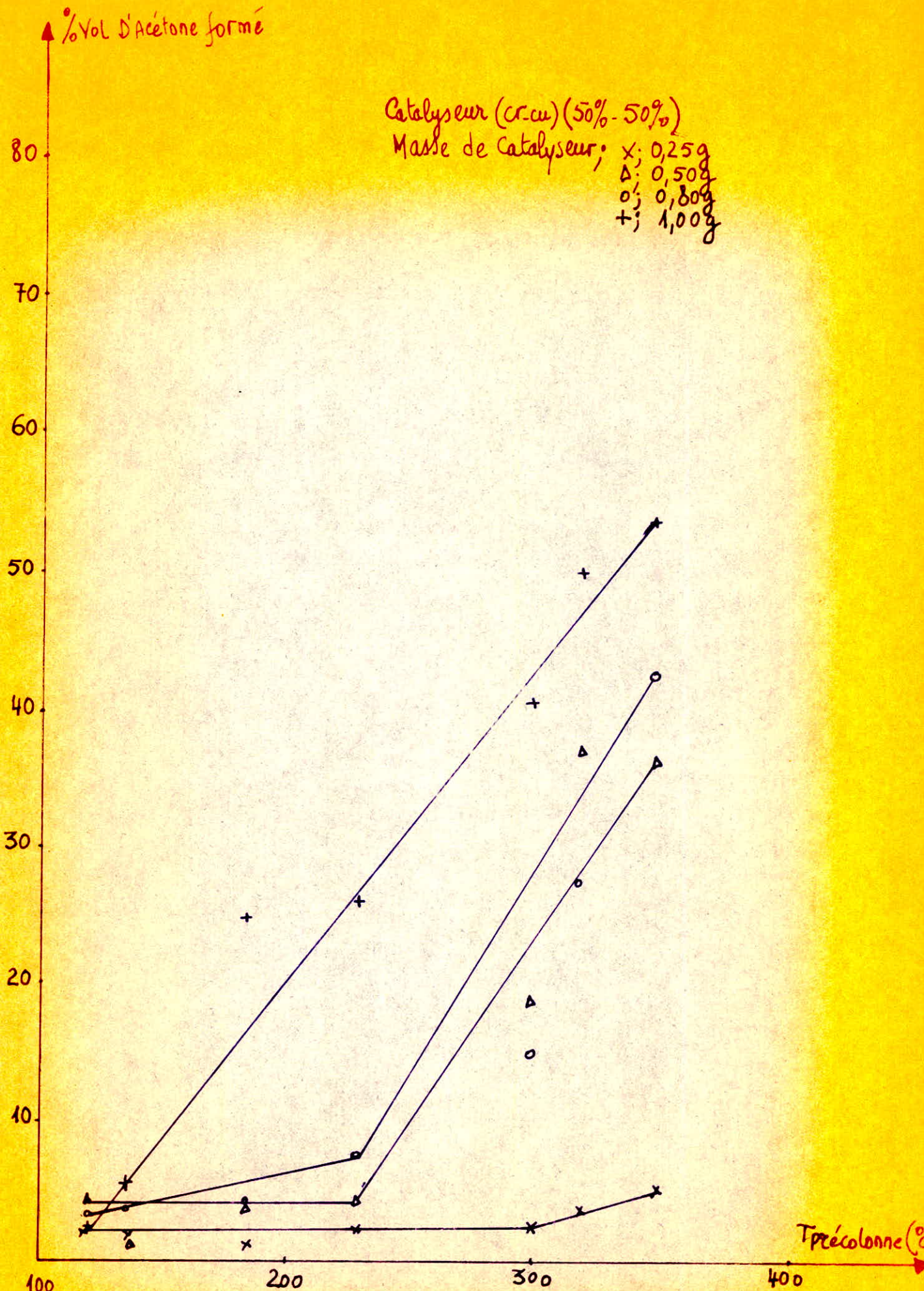
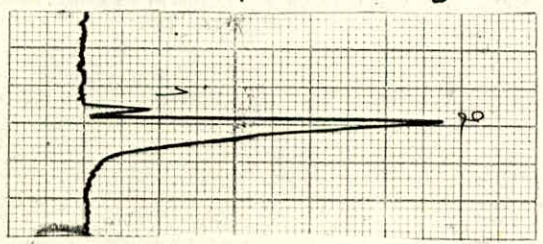
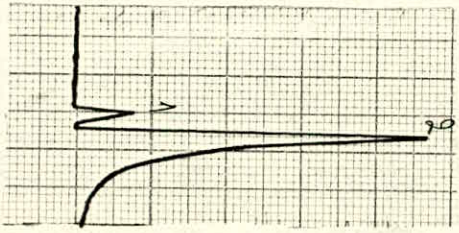


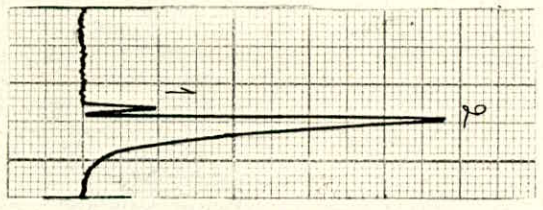
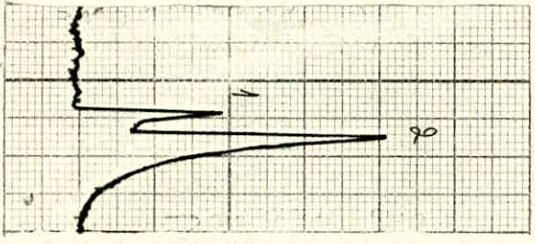
FIGURE:8 Courbes représentant Le pourcentage volumique en Acétone formé en fonction de la température de réaction pour différentes masses de catalyseur

Catalyseur (cr-cu) (10% 90%)
masse de catalyseur $m_2 = 0,50g$.
Volume Propanol-2 $V_{mj} = 4\mu l$

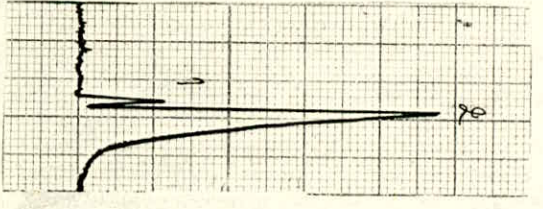
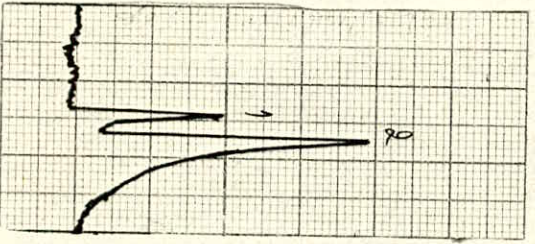
Catalyseur (cr-cu) (10% 90%)
masse de catalyseur $m_1 = 0,25g$
Volume Propanol-2 $V_{mj} = 4\mu l$



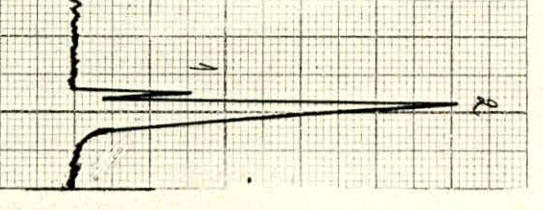
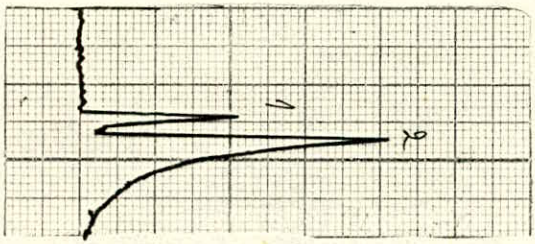
135°C



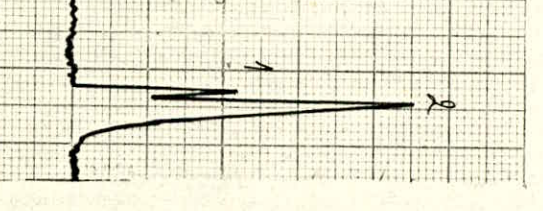
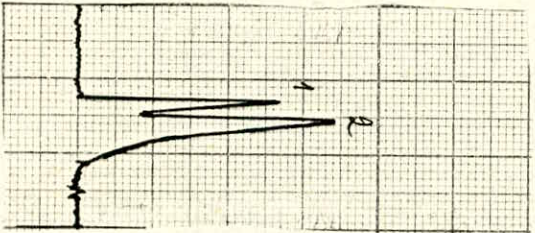
185°C



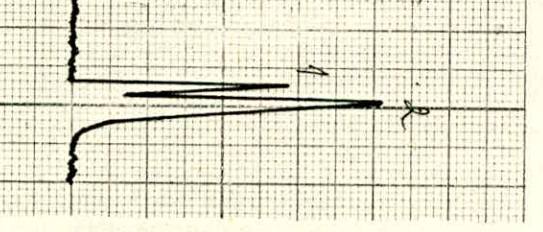
230°C



300°C



320°C



350°C

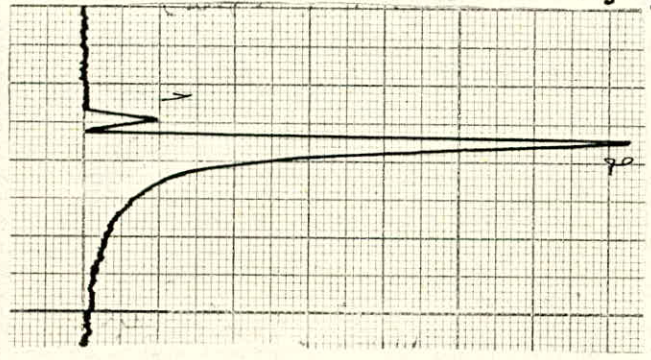
ATTENUATION: 4
U papier = 5mm/min.

1 - methane
2 - propanol-2

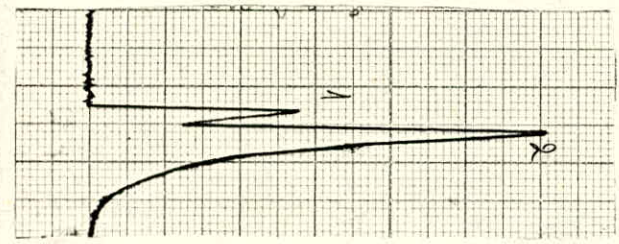
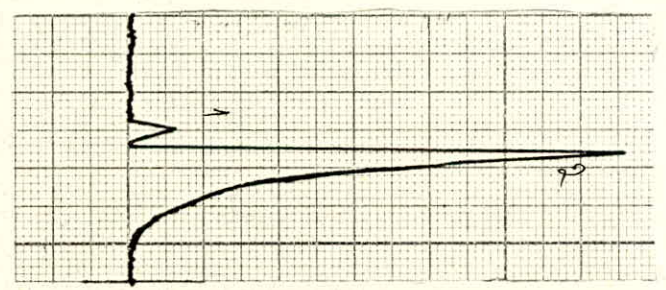
CHROMATOGRAMMES

masse Catalyseur (Cr-Cu) (10,9%) $m_4 = 1,00g$
Volume Propanol-2 Injecté $V_{inj} = 6\mu l$

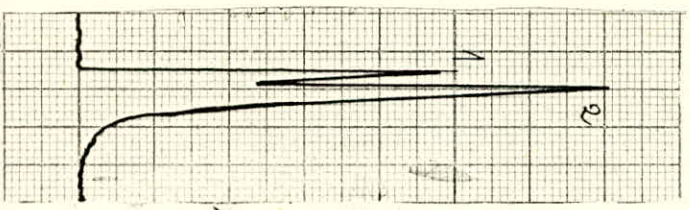
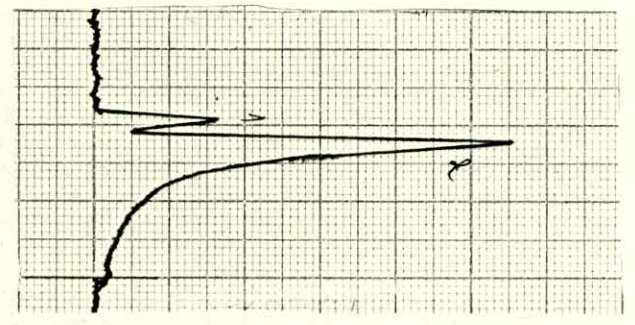
masse Catalyseur (Cr-Cu) (10,9%) $m_3 = 0,8g$
Volume Propanol-2 injecté $V_{inj} = 6\mu l$



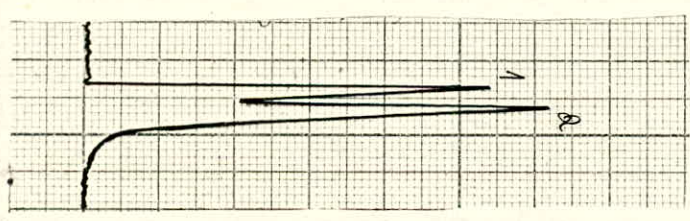
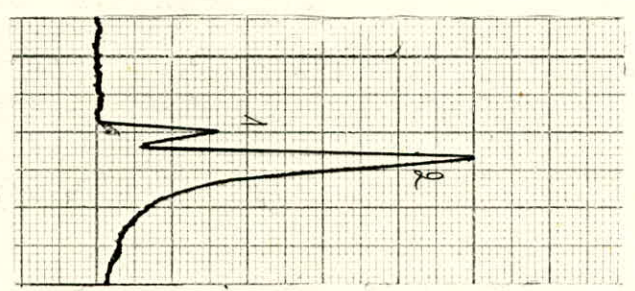
135°C



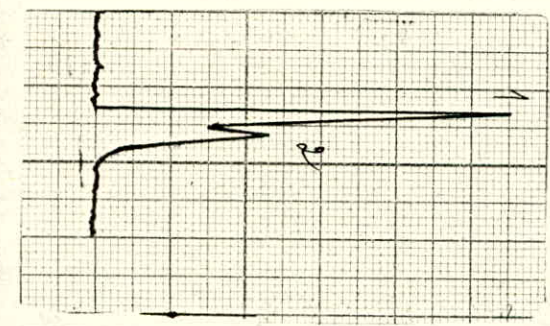
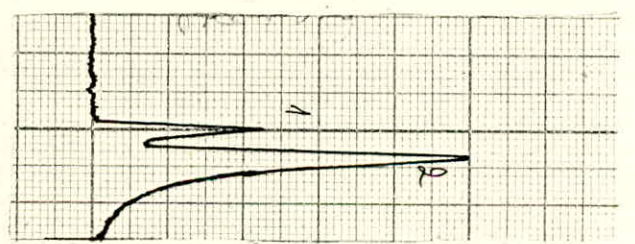
185°C



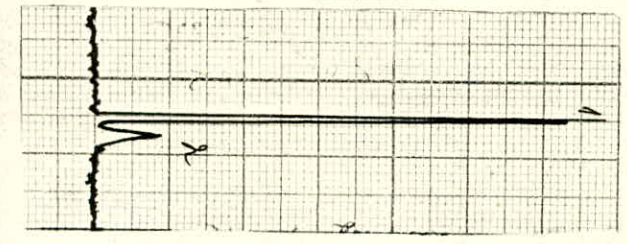
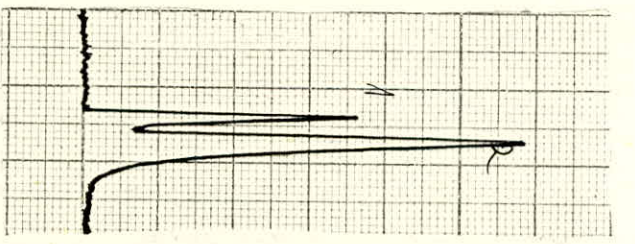
235°C



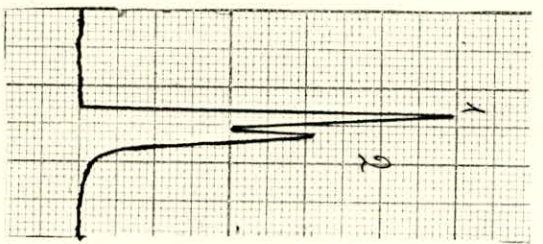
300°C



325°C



355°C



ATTENUATION: 4
Papier = 5 mm/mn.
PN₂ = 9 G BAE.

1 - Acetone
2 - Propanol-2

CHROMATOGRAMMES ◊ 10

TABLEAU; 9

Catalyseur (Cr-cu) (10%; 90%)

TEMPÉRATURES (°C)	120	135	185	230	300	320	350
h_1 Acétone (mm)	9	9	11	15,5	22	22	29
h_2 Propanol-2 (mm)	47,5	48	48	51	45	45	41
$\frac{h_1}{h_2}$	0,189	0,187	0,229	0,304	0,489	0,489	0,707
Taux d'Acétone correspondant (%v)	4,5	4,5	6	9	21	21	34,5

Pression du GV; 0,6 BAR

masse de catalyseur; 0,25 g.

Hauteur du lit catalytique; 1,16 cm

Volume Injecté; 4 μ l

ATTENUATION; 4.

TABLEAU; 10

Catalyseur (Cr-cu) (10%; 90%)

TEMPÉRATURES (°C)	120	135	185	230	300	320	350
h_1 Acétone (mm)	8	8	19	20	21	28	38
h_2 Propanol-2 (mm)	47	47	41	39	41	34	40
$\frac{h_1}{h_2}$	0,170	0,170	0,463	0,513	0,512	0,823	0,95
Taux d'Acétone correspondant (%v)	4	4	19	22	22	39,5	44,5

Pression du GV; 0,6 BAR

masse de Catalyseur; 0,50 g.

Hauteur du lit catalytique; 2,33 cm

Volume Injecté; 4 μ l

ATTENUATION; 4.

TABLEAU 11

Catalyseur (Cr-Cu) (10%; 90%)

TEMPÉRATURES (°C)	120	135	185	230	300	320	350
h_1 Acétone (mm)	6	6	16,5	16	23	36,5	50
h_2 propanol-2 (mm)	66	66	55,5	50	50	58	31
$\frac{h_1}{h_2}$	0,090	0,090	0,297	0,320	0,460	0,629	1,61
Taux d'Acétone correspondant (%v)	2,5	2,5	9	10	19	31	62

Pression du GV; 0,6 BAR
 masse de catalyseur; 0,80 g
 Hauteur du lit catalytique; 3,74 cm

Volume Injecté; 6 µl
 ATTENUATION; 4.

TABLEAU; 12

Catalyseur (Cr-Cu) (10%; 90%)

TEMPÉRATURES (°C)	120	135	185	230	300	320	350
h_1 Acétone (mm)	10	10	28	48	54	55	55
h_2 propanol-2 (mm)	73	73	61	70	62	23	23
$\frac{h_1}{h_2}$	0,137	0,137	0,459	0,685	0,871	2,39	2,39
Taux d'Acétone correspondant (%v)	3	3	19	33,5	41,5	74	74

Pression du GV; 0,6 BAR
 masse de catalyseur; 1,00 g
 Hauteur du lit Catalytique; 4,67 cm

Volume Injecté; 6 µl
 ATTENUATION; 4

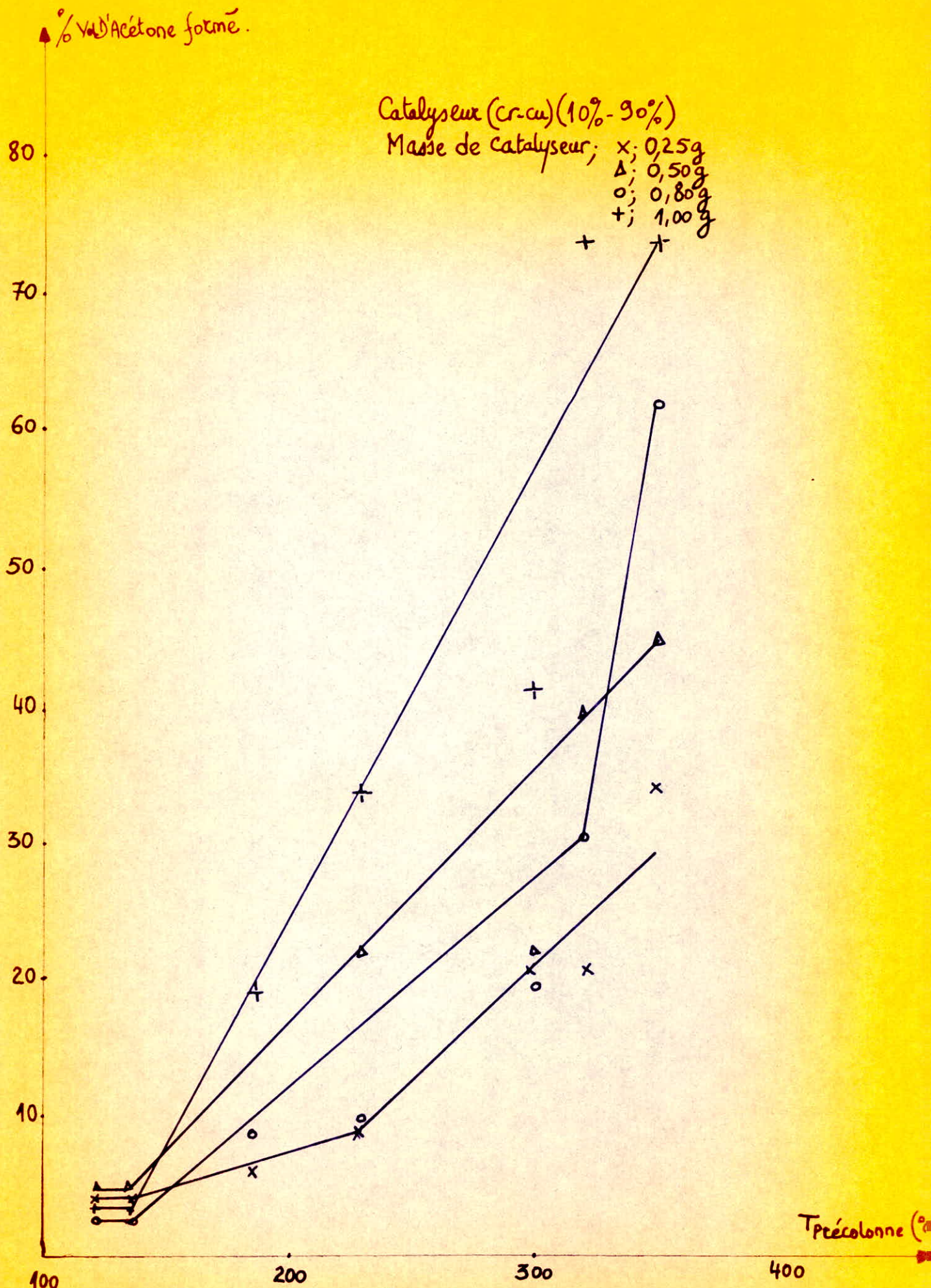


FIGURE: 9 Courbes représentant le pourcentage volumique en Acétone formé en fonction de la température de réaction pour différentes masses de Catalyseur

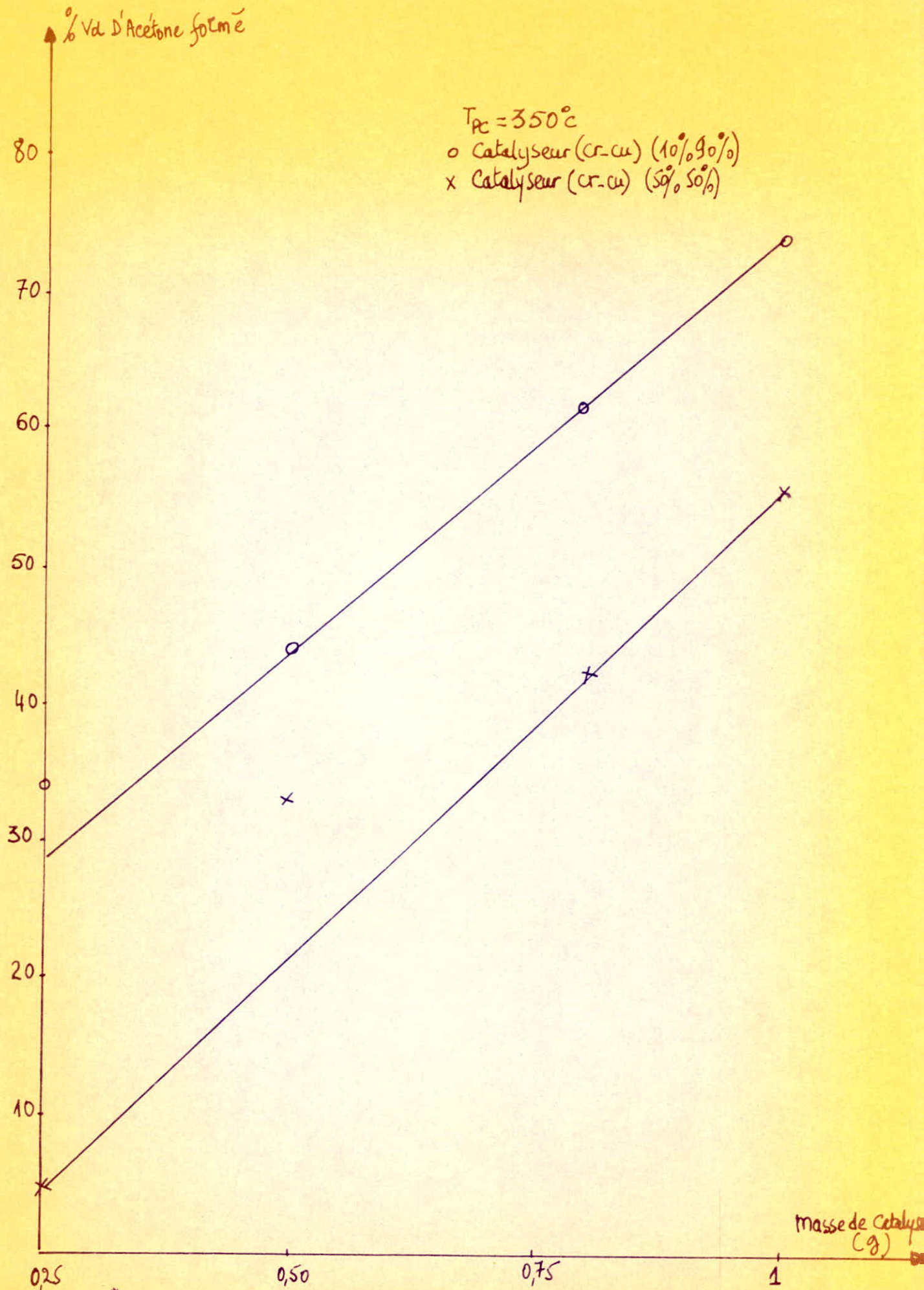


FIGURE:10 Evolution du pourcentage Volumique d'acétone formé en fonction de la masse de catalyseur chrome-cuivre.

3 - Essais pour l'amélioration du Taux de Conversion.

Nous avons essayé d'améliorer le taux de conversion du propanol -2 dans un premier temps en augmentant la hauteur du lit catalytique en portant la masse du catalyseur au-dessus de 1,00 g aussi bien pour le (Cr - Cu) (50%, 50%) que pour le (Cr - Cu) (10% ; 90%).

Pour une masse $m = 1,2$ g, les chromatogrammes obtenus (chromatogrammes 8), montrent l'existence de vibrations importantes même lorsque nous travaillons à moyenne sensibilité. Ceci peut s'expliquer par la non régularité de passage du gaz vecteur à travers le catalyseur, du fait de la granulométrie très fine du solide d'où sa colmatation ; par conséquent, pour les grandes masses, la colonne chromatographique subit des pertes de charge importantes.

Une seconde variante, pour améliorer le taux de conversion, consiste à augmenter le temps de contact du réactif avec la masse catalytique et ce, en diminuant la pression du gaz vecteur tout en travaillant dans un domaine de pression qui ne s'éloignerait pas trop de celui pour lequel nous avons une efficacité maximale de la colonne :

$P_{N_2} = 0,6$ Bar (minimum de la courbe de Van Deenter). Pour cela, nous nous sommes fixés une masse $m = 1,00$ g de catalyseur.

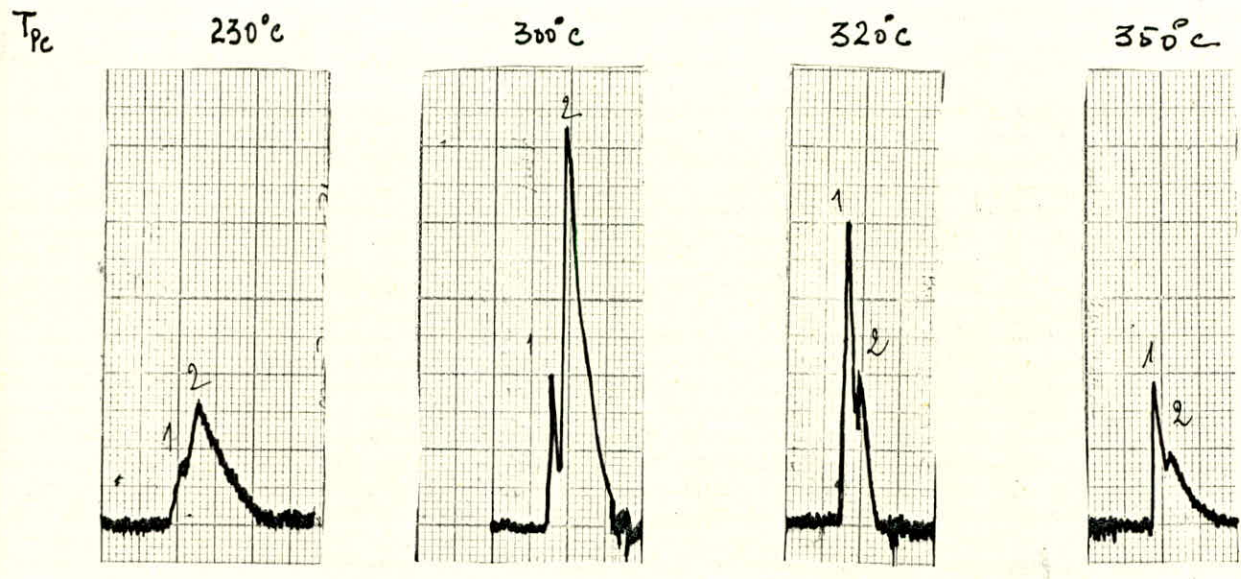
Pour des pressions de gaz vecteur $P_{N_2} = 0,4$ et $P_{N_2} = 0,5$ Bar et une Température de précolonne $T_{Pc} = 350^\circ$ C, les chromatogrammes obtenus (chromatogrammes 8) montrent apparemment l'existence d'un seul pic correspondant à l'acétone formé, mais nous ne pouvons affirmer que le propanol -2 s'est totalement transformé du fait de l'existence d'une traînée accompagnant le pic obtenu. D'autre part à ces pressions, la séparation du mélange des deux constituants n'est pas idéale.

Pour une pression $P_{N_2} = 0,7$ Bar et $T_{Pc} = 350^\circ$ C, nous constatons que la conversion est inférieure relativement aux résultats obtenus lorsque nous avons travaillé à une pression $P_{N_2} = 0,6$ Bar. Ceci confirme que l'augmentation de pression par conséquent, une diminution du temps de contact du réactif avec la masse catalytique, ne favorise pas la conversion du propanol -2 en Acétone.

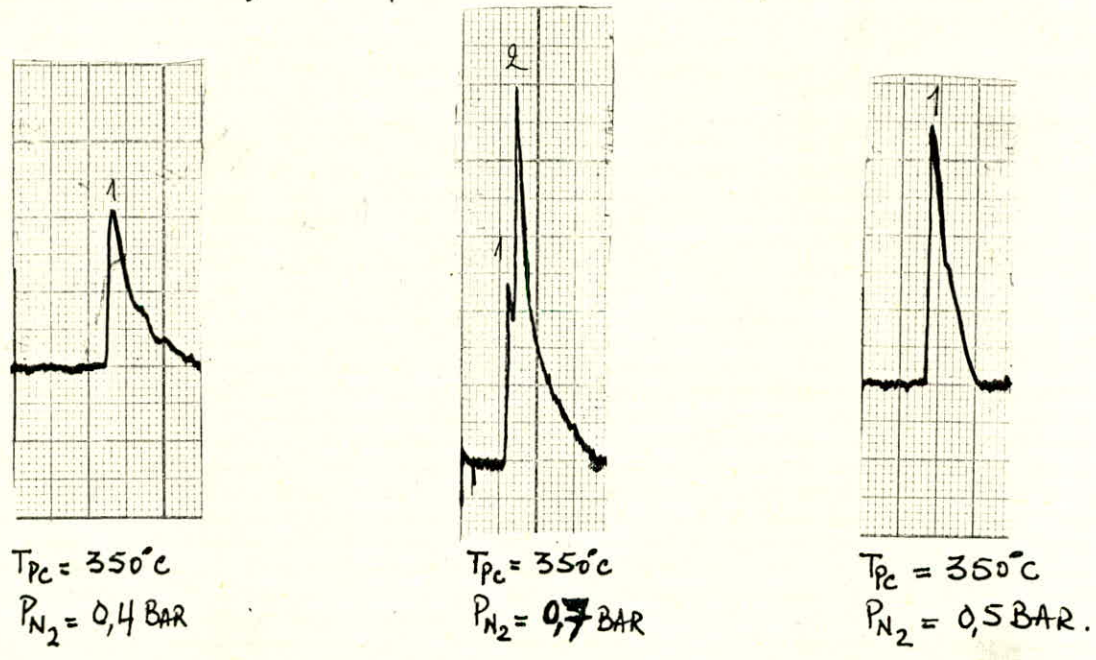
- 1. Acétone
- 2. Propanol 2

masse catalyseur (Cr-Cu) (50% 50%) $m_3 = 1,2 \text{ g.}$
 Volume Propanol-2 Injecté $V = 8 \mu\text{l}$

Pression gaz vecteur, $P_{N_2} = 0,6 \text{ BAR}$
 ATTENUATION = 8.



masse de catalyseur (Cr-Cu) (50% 50%) $m_4 = 1,00 \text{ g.}$
 ATTENUATION; 8
 8 μl Propanol 2.



CHROMATOGRAMMES 8

4 - Interprétation des résultats.

L'étude a été menée avec les catalyseurs mixtes (Cr - Cu) respectivement (50% ; 50%) et (10% ; 90%). L'examen des chromatogrammes obtenus, après injection d'une quantité déterminée de propanol -2 a permis les interprétations suivantes :

a/ - L'apparition de deux pics dont la position correspond bien à celle de l'acétone formé et du propanol -2 qui n'a pas réagi avec une erreur relative inférieure à 5% due à l'adjonction de la précolonne contenant le catalyseur.

b/ - A sensibilité élevée du détecteur, le bruit de fond devenant très gênant et se traduisant par des vibrations au niveau des chromatogrammes nous a conduit à travailler avec une sensibilité moyenne et de grandes quantités de réactif injectées.

c/ - Plusieurs essais isothermes ont été réalisés en faisant varier le poids de catalyseur dans l'intervalle $\overline{0,25 \text{ g}} ; \overline{1,00 \text{ g}}$ correspondant à une hauteur de lit catalytique $\overline{1,16 \text{ cm}} + \overline{4,67 \text{ cm}}$.

Il ressort que l'augmentation de la quantité de catalyseur est en faveur de l'augmentation du pourcentage volumique en Acétone formé.

- Une étude comparative montre que le pourcentage volumique en Acétone formé est plus important dans le cas d'utilisation de catalyseur plus riche en cuivre, ceci est en accord avec la théorie prévoyant les oxydes de cuivre comme catalyseur de déshydrogénation.

- Le tracé des courbes du pourcentage volumique en Acétone formé en fonction de la masse de catalyseur montre que celles - ci sont linéaires.

- Pour une masse donnée de catalyseur, le Taux de Conversion du réactif augmente avec la température $\overline{120^\circ \text{ C}} ; \overline{350^\circ \text{ C}}$; ceci est en accord avec la loi de modération de Lechatelier ; l'équilibre étant déplacé dans le sens de la réaction endothermique.

- Il serait intéressant d'étudier la réaction de déshydrogénation à partir de $T = 300^\circ \text{ C}$, température à laquelle le taux de conversion devient important .

- Pour des températures supérieures à $T = 300^\circ \text{ C}$, les résultats concernant le taux de conversion ne sont pas toujours reproductibles ; les résultats portés sur les tableaux (7 ; 8 ; 9 ; 10) correspondent aux maxima de pourcentage volumique en acétone **devient** important, ceci influe sur la séparation du mélange propanol -2 Acétone du fait de la traînée eu pic de l'acétone. Par ailleurs au delà de cette température, le transfert de chaleur par conduction de la précolonne à la colonne chromatographique n'étant pas négligeable, influe sur les conditions de séparation du mélange des deux constituants.

- Après avoir ^{utilisé} le catalyseur perd sa couleur et devient noir. Afin de corroborer et compléter ces interprétations, un essai d'analyse du catalyseur (50% 50%) a été effectué par la technique infra - rouge.

IV. Caractérisation des catalyseurs par spectroscopie Infra - rouge.

Dans le souci d'avoir de plus amples renseignements sur l'évolution de nos masses de contact au cours de la réaction, autre que le changement de couleur observé, nous nous sommes proposés de passer nos échantillons en infra - rouge, avant et après réaction.

1 - Théorie infra - rouge.

À l'état fondamental, une molécule possède une énergie E_0 . Lorsqu'elle est soumise à un rayonnement électromagnétique, elle peut passer de cet état fondamental à un état excité d'énergie E . Si la fréquence ν d'un rayonnement est telle que : $h\nu = E - E_0$, la molécule absorbe le rayonnement. Inversement en revenant à son état fondamental, elle émettra un rayonnement de $h\nu$. Selon le domaine énergétique du rayonnement, les transitions observées $E_0 \rightarrow E$ pourront correspondre à des vibrations, des rotations ... Dans le domaine infra - rouge habituellement utilisé (400-200 cm^{-1}) les transitions observées seront dues aux vibrations.

En catalyse, l'infra - rouge peut apporter trois sortes de renseignements :

- Nombre de vibrations actives ; on s'en sert pour déterminer la géométrie des espèces chimiques :

- * Le catalyseur
- * Un complexe de coordination
- * Une molécule adsorbée.

- Fréquence de vibrations ; utilisée pour déterminer la nature des espèces chimiques :

- * Le catalyseur
- * Molécule adsorbée
- * Complexe de coordination
- * Intermédiaire réactionnel.

- Les intensités des bandes d'absorption ; ce type de renseignements permet de faire des mesures quantitatives (évolution du nombre d'espèces adsorbées ou complexes).

Suivant les renseignements attendus, la préparation des échantillons, le choix des cellules et du spectrophotomètre seront différents.

De plus, selon que l'on travaillera sur des liquides (catalyse homogène) ou des solides (catalyse hétérogène), la technique sera différente.

Au cours de nos essais, nous avons mis nos échantillons sous forme de pastilles que nous avons introduites dans la cellule d'analyse.

Les spectres obtenus sont portés sur les figures 11 et 12. 13 •

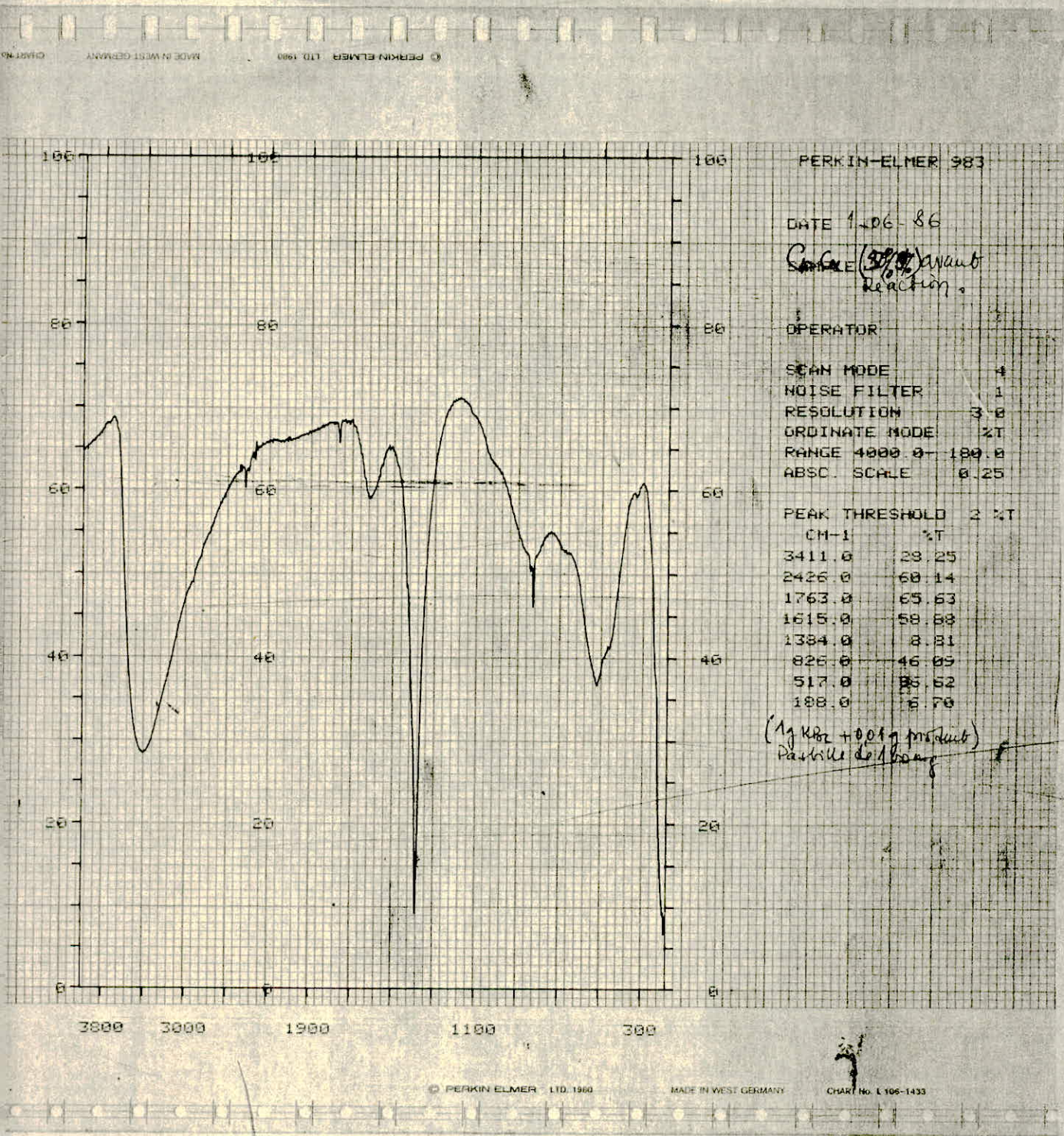
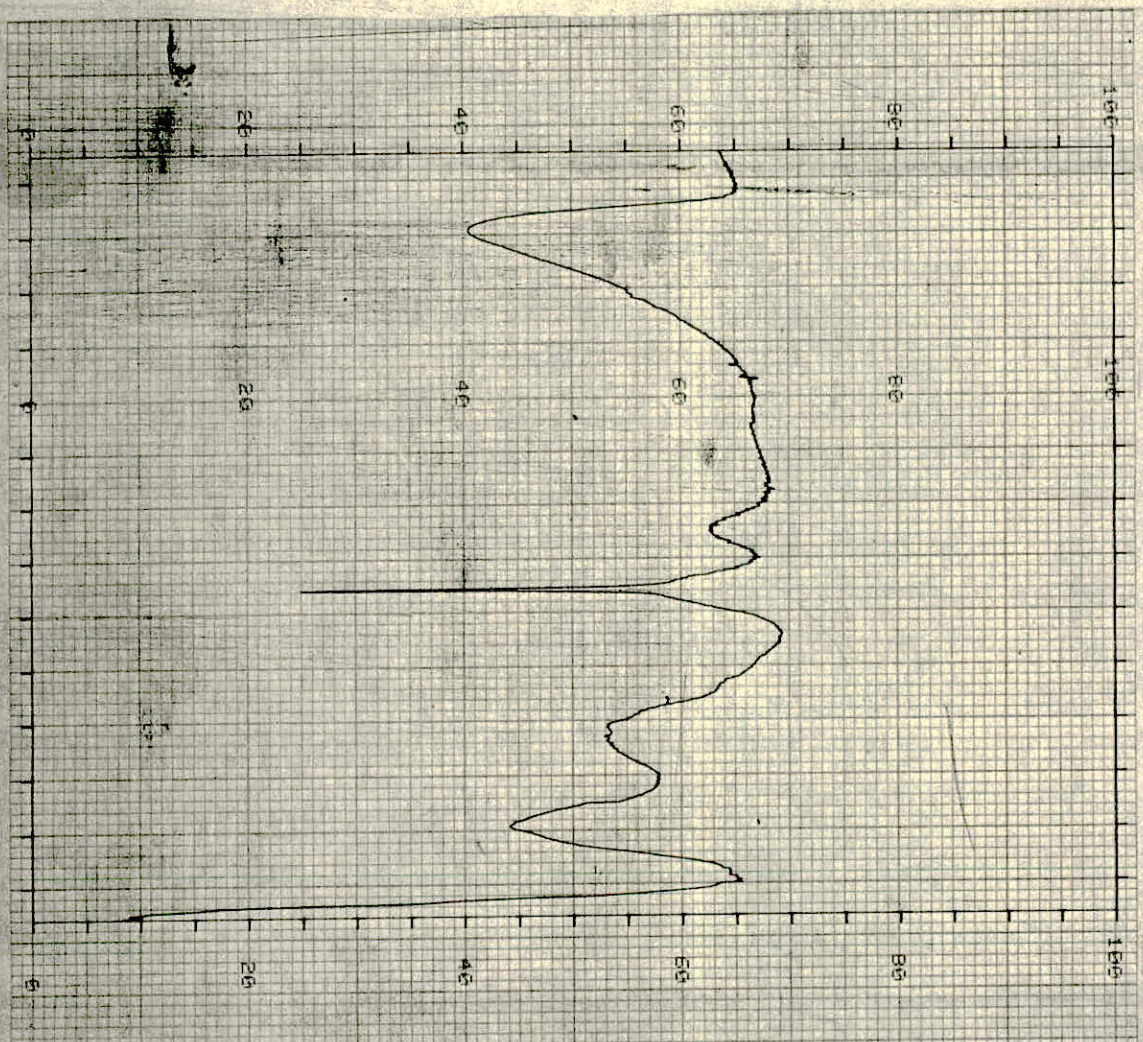


FIGURE: 11



PERKIN-ELMER 983

DATE 01/06/86

SAMPLE Cu, Cu (50%:50%)
ultra pure a 230°

OPERATOR

SCAN MODE 4
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 3.0
 ORIGINATE MODE 2T
 RANGE 4000.0-180.0
 ABSO. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 2.2T

CM-1	%T
3421.0	40.27
1559.0	62.88
1384.0	24.70
835.0	52.75
516.0	44.05

(in past 100)

FIGURE; 12

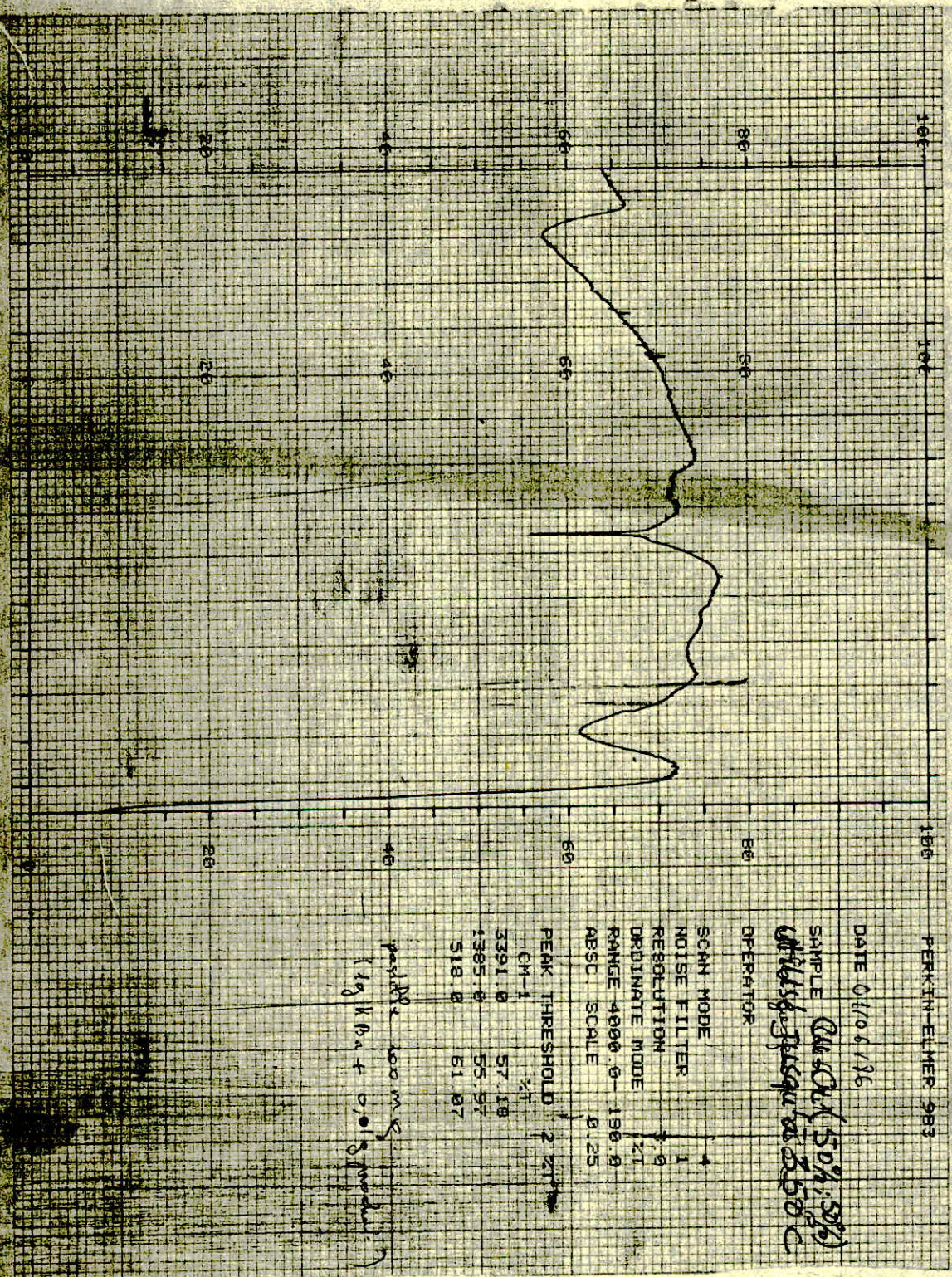


FIGURE 13

2 - Interprétation des spectres infra - rouge.

L'étude du spectre infra - rouge du catalyseur peut être menée soit par caractérisation des espèces adsorbées et leurs modifications éventuelles, soit par caractérisation de la perturbation du solide par l'adsorbat. Dans ce cas, l'étude de la perturbation se limite souvent à celle d'un groupe chimiquement actif tel que par exemple, un groupement OH. L'analyse des spectres dans notre cas concernera surtout le second aspect.

Le catalyseur (Cr - Cu) (50% ; 50%) frais utilisé à $T = 230^{\circ} \text{C}$, puis à $T = 350^{\circ} \text{C}$, a été analysé par spectroscopie infra - rouge.

Les spectres obtenus sont reproduits *ci ayant*

Une étude de ces spectres montre une large bande, centrée sur $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ environ caractéristique des groupements hydroxyles en liaison hydrogène et commune à tous les spectres. Néanmoins cette bande s'atténue par utilisation successive du catalyseur aux Températures $T = 230^{\circ} \text{C}$ puis $T = 350^{\circ} \text{C}$.

Les spectres montrent en outre la présence d'une autre bande intense vers $1\ 385\ \text{cm}^{-1}$, qui comme la première s'atténue lorsque le solide est utilisé à Températures plus élevées. Celle-ci peut être attribuée à la présence de carbonate pouvant provenir des multiples lavages à l'eau du catalyseur lors de sa préparation.

Les spectres ne présentant pas de bandes à $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$, prouve l'existence d'hydroxydes dans le catalyseur. Aussi, il semblerait que les hydroxyles superficiels en liaison hydrogène, jouant le rôle de sites actifs soient responsables de la déshydrogénation de l'alcool isopropylique.

L'on constate, par ailleurs qu'une réduction du nombre de sites actifs hydroxyles correspondant, dans le spectre du catalyseur utilisé à 350°C à une diminution de l'intensité de la bande à $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$, a conduit à une baisse du taux de conversion, dès 300°C .

Cependant la technique infra - rouge ne peut à elle seule expliquer le mécanisme réactionnel. D'autres techniques telles que : la microscopie électronique, la diffraction X, les mesures d'aires spécifiques, l'analyse thermomagnétique devront être utilisées afin de confirmer ou d'infirmer cette interprétation des résultats obtenus.

// O N C L U S I O N
*_*_*_*_*_*_*_*_*_*

Après la mise en place d'un système de chauffage externe de la colonne chromatographique, l'on a tenté d'optimiser les conditions de séparation de mélange des deux constituants propanol -2 - Acétone sur la colonne en 15% polypropylène - glycol sur chromosorb W .

Afin de suivre la réaction de déshydrogénation du propanol -2 en Acétone dans le réacteur chromatographique et ajuster séparément les paramètres chromatographiques de séparation et les paramètres catalytiques, nous avons mis en place un autre système pour le chauffage de la précolonne contenant le catalyseur.

Deux catalyseurs d'oxyde mixtes (Cr - Cu) (50% ; 50%) et (10% ; 90%) ont été testés, tout en faisant varier les paramètres pouvant influencer sur la réaction, en maintenant les conditions chromatographiques constantes.

Nous avons remarqué que le pourcentage en acétone formé est d'autant plus important que le catalyseur est plus riche en cuivre. Par ailleurs, une élévation de la température de réaction et une augmentation de la hauteur du lit catalytique favorise une conversion en acétone.

Des essais pour l'amélioration du taux de conversion de la réaction ont été effectués, notamment l'accroissement du temps de contact du réactif avec la masse catalytique en diminuant la pression du gaz vecteur. Les résultats obtenus montrent l'élargissement des pics conduisant à une baisse d'efficacité de la colonne chromatographique.

Il a été constaté qu'à partir d'une température $T = 300^{\circ} \text{C}$, le taux de conversion diminue comme le montre l'étude en infra - rouge. Cependant, d'autres techniques appropriées telles que la microscopie électronique, la diffraction X, les mesures d'aires spécifiques, l'analyse thermomagnétique devront être utilisées afin de confirmer ou d'infirmer les résultats obtenus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.
=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=

- 1 - D. SCHWEICH et J. VILLERMAUX - Chemical Engineering J. 24 1982
- 2 - D. SCHWEICH et J. VILLERMAUX - Modélisation d'un RC. 3ème Colloque Franco-Soviétique P. 40 1976
- 3 - M. SARDIN et J. VILLERMAUX. Nouveau Journal de Chimie Vol N° 4. 1979
- 4 - B-D UNGER, RG RINKER. I et EC FUND. 15,225 1976
- 5 - C-GAGET et J. SERANET. Détermination des Coefficients des Equations cinétiques sur colonne remplie. Analysis V 14 N°2. 1986
- 6 - R. BRENNAN, G. KENBALL. J INST PETROLEUM ; 44,14 . 1958
- 7 - I. C GIDDINGS, SEAGER, LS STUKI, G STEWART ; 32, 867 Anal.Chem 1960
- 8 - Y. DECHATRE . Thèse Docteur Ingénieur . Contribution à l'étude de déshydrogénation du propanol -2 en présence d'oxyde de zinc. 1966
- 9 - J.F. LE PAGE . Catalyse de contact. Conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels. Ed. Technip 1978
- 10 - C. FORRISSIER. Aide mémoire et Conseils pour l'étude Cinétique en Catalyse Hétérogène . Polycopié 1983
- 11 - D. SCHWEICH et J. VILLERMAUX. Chemical Engineering, J 17 1978
- 12 - H. BELEGHOUINI . Projet de Fin d'Etudes Janvier 1986
- 13 - A.I KEULEMANS. Gas Chromatography Keulemans J 1957
- 14 - R.L PECSOK . Principles and Practice of gas chromatography 1959
- 15 - J. TRANCHANT . MANUEL PRATIQUE DE CPG . Ed Masson et Cie 1968
- 16 - J. MIGNOT - J. VALLIER . Mesures industrielles . Ed Hachette Technique 1979

