

11/85
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

1-22
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**Présentation du Réacteur
Chromatographique avec Essai
d'application à la Réaction de
Déshydrogénation d'un Alcool**

Proposé par :

Mr R. BELABBES

Etudié par :

Mr B. SMAIL

Dirigé par :

Mr R. BELABBES

Promotion : Janvier 1985

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

»O«

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

»O«

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

»O«

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

»O«

PROJET DE FIN D'ETUDES

»O«

SUJET

*Présentation du Réacteur
Chromatographique avec Essai
d'application à la Réaction de
Déshydrogénation d'un Alcool*

Proposé par :

Mr R. BELABBES

Etudié par :

Mr B. SMAIL

Dirigé par :

Mr R. BELABBES

Promotion : Janvier 1985

Nom : S M A I L

Prénom : Bentaiba

Promoteur : R. BELABBES

Département : Génie Chimique.

PRESENTATION DU REACTEUR CHROMATOGRAPHIQUE AVEC ESSAIS D'APPLICATION
A LA REACTION DE DESHYDROGENATION D'UN ALCOOL.

ملخص :

تتمثل هذه الدراسة في بحث يبين مفاهيم وأهمية المفاعل الكروماتوغرافي بوجه عام والكروماتوغراف هنت F21 "بركين المار" بوجه خاص الذي يمكن استعماله في التحضير. استعمل هذا الأخير، أثناء تجاربنا، كمفاعل كروماتوغرافي تحليلي، فأجرينا فيه تفاعل نزع جزيء هيدروجين من البروبانول-2 على حفازين متكونين من خليط أكسدي الكروم والنحاس بنسبتين مختلفتين.

Summary :

This work gives some elements of chromatographic reactor.

A special focus was reserved to the F21 "PERKIN-ELMER" preparative chromatograph which was used all along our experiments. Dehydrogenation of propanol - 2 over two mixed oxides catalysts (Cr . Cu) has been carried out in this apparatus in order to test its performances.

Résumé :

Cette étude a concerné dans un premier temps, la présentation du reacteur chromatographique et celle du réacteur "PERKIN-ELMER" du type F21 pouvant travailler également en préparative. Ce dernier a fait l'objet d'une remise en état de fonctionnement notamment en tant que reacteur chromatographique analytique. Enfin, dans le but de l'éprouver, nous avons réalisé quelques essais simples de la réaction de deshydrogénation du propanol - 2 sur deux catalyseurs d'oxydes mixtes chrome - cuivre.

° - ° ° ° - (Z) E D I C A C E - ° ° ° -
* _ * _ * _ * _ * _ *

(Z) mes chers parents

à mes frères et soeur

et à tous les musulmans

E

* REMERCIEMENTS *

Je remercie vivement Monsieur BELABES de m'avoir dirigé
et conseillé durant tout mon travail .

Mes remerciements vont également à mesdames et messieurs
les membres du jury d'avoir bien voulu juger mon travail

Que tous celles et ceux qui m'ont prêté main forte trouvent
ici, l'expression de ^{ma} profonde gratitude .

Membres de jury :

- Président :

M. S.E CHITOUR Professeur à l'E.N.P. A.

- Examineur :

M. R. BELABBES Professeur à l'E.N.P.A

M. J. TCYKOWSKI Maître de Conférences à l'E.N.P.A

Mme T. DJELLAS Chargé de Cours à l'E.N.P.A

Mme A. MEFTI Maître Assistante à l'E.N.P.A

Invitée : Mme S. HADDOUM Maître Assistante Stagiaire à l'E.N.P.A

PREMIERE PARTIE

I. Présentation générale du réacteur chromatographique.	
I- 1 Domaine d'application du réacteur chromatographique	2
I- 2 Les différents types de réaction réalisable dans le réacteur chromatographique.....	3
I- 2.1 Les réactions équilibrées $A \rightleftharpoons B+C$.	
I- 2.2 Les réactions consécutives-concurrentes	
I-2.3.3 Les réactions inhibées par un produit.	
I-3. Influence des facteurs physico-chimique.....	5
I-3.1 Réaction chimique.	
a- Stochiométrie de réaction	
b- Vitesse de la réaction.	
I.3.2 Séparation chromatographique	
a- Isotherme d'adsorption.	
b- Dispersion axiale	
c- Transfert de matière	
d- Température	
e- Vitesse lineaire du fluide	
f- Forme de l'injection	
CONCLUSION.....	12

DEUXIEME PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Caractéristique et possibilités de travail du chromatographe (PERKIN ELMER) type F21 (NORWALK, Connecticut U.S.A)	14
2. Modes de fonctionnement.....	15
3. Description de l'appareil.....	17
4. Conditions de travail.....	21
5. Préparation de la colonne.....	23
6. Résultats et interprétations.....	25

CONCLUSION

INTRODUCTION :

Le réacteur chromatographique de par son principe, trouve un potentiel d'application assez large qui pourra être mis à profit, notamment dans l'élaboration de produits à haute valeur ajoutée. Il est aussi bien utilisé en préparative qu'en analytique, et les réactions qui peuvent être menées avantageusement dans ce dernier, sont généralement des réactions réversibles, compétitives ou inhibées par un produit.

Aussi dans le présent travail, en guise d'application nous nous sommes proposés d'étudier la réaction réversible de décomposition de l'alcool isopropylique sur un catalyseur d'oxydes mixtes chrome-cuivre préparé au laboratoire. Mais auparavant, nous ferons une présentation générale du réacteur chromatographique.

La compétition entre équilibres chimiques et séparations physiques fut l'une des préoccupations de Berthollet au 19^{ème} siècle.

Ses travaux aboutirent à l'énoncé de la règle suivante à partir de laquelle sont mises à jour les lois thermodynamiques régissant cette compétition base actuelle de nombreux procédés industriels.

" Une réaction réversible de décomposition dans laquelle un sel en solution réagit avec un autre sel en solution peut être menée à terme en éliminant du mélange réactionnel, l'un des produits qui se forment " (1)

Se basant sur ce principe l'idée de réaliser en même temps une réaction chimique et une séparation chromatographique est née.

Dès 1955, Koles et Coll (2) étudièrent la cinétique d'une réaction au moyen d'une colonne chromatographique placée en série avec un microréacteur; En 1960, les travaux de Bassett et Habgood (3) permirent de constater qu'en augmentant la longueur du microréacteur, la séparation s'effectuait indépendamment de la colonne chromatographique placée en série. De ces constatations, naquit la notion de réacteur chromatographique pouvant être défini de la manière suivante :

" C'est un réacteur dans lequel se produit simultanément et en tout point une réaction chimique et une séparation chromatographique. "

Pour tirer profit de la séparation, le réacteur devra fonctionner en régime transitoire Ceci sera obtenu en alimentant ce dernier suivant le même régime. Les différents modes d'alimentation du réacteur sont reportés dans la figure 1.

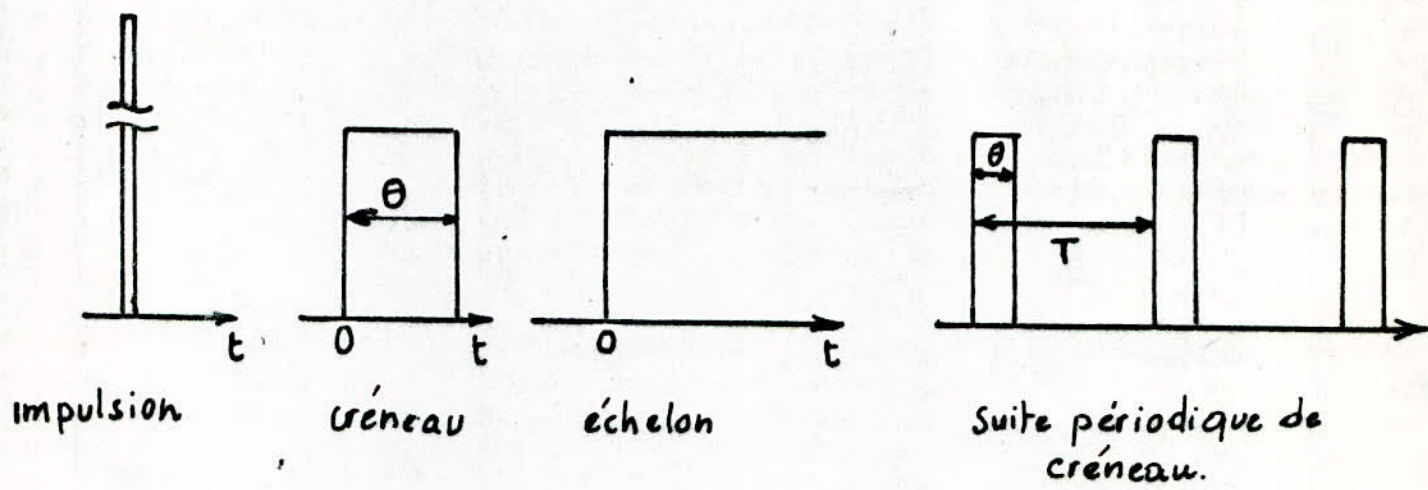


Figure : 1

Nous examinerons successivement les divers domaines d'application du réacteur chromatographique ainsi que les différents types de réactions réalisables dans ce dernier et enfin d'influence des facteurs physico - chimiques régissant tant la réaction chimique que la séparation chromatographique.

I -1 Domaines d'application du réacteur chromatographique :

Le réacteur chromatographique peut être utilisé comme outil tant analytique que préparatif.

Dans sa première application, ses performances ont été mesurées au moyen de la conversion du réactif dans le cas des réactions équilibrées de décomposition ou d'estérification, ou encore de la sélectivité de la transformation chimique pour les réactions compétitives.

L'alimentation du réacteur se fait par injections périodiques du réactif. Celui - ci parcourt la colonne véhiculé par un fluide porteur à débit constant. Les produits résultant lors de la décomposition du réactif. A sont séparés, l'un étant élué avant le réactif, l'autre après. Pour les réactions du type :



L'un des réactifs est utilisé de façon diluée ou non dans le fluide porteur quant à l'autre, il est injecté périodiquement (1).

En 1961 et 1965 plusieurs travaux expérimentaux furent menés.

Nous pouvons citer parmi eux ceux de Matsen et coll (4) sur la déshydrogénation du cyclohexane. Ils ont montré l'effet de la séparation sur la conversion du cyclohexane en benzène et hydrogène.

D'autres travaux permirent de déterminer les mécanismes réactionnels et les lois de vitesse qui leur sont associées ainsi que les valeurs des constantes thermodynamiques (1), cette détermination s'effectuant en analysant quantitativement les chromatogrammes de réaction. Il ya lieu de signaler cependant que cette analyse est restrictive. En effet, il

Elle devient impossible pour les réactions complexes du fait du grand nombre de constituants y intervenant. Pour une bonne détermination d'une grandeur, il faut un dépouillement sérieux des chromatogrammes.

nécessitant en fait la prise en compte de nombreux phénomènes souvent négligés tels que la non idéalité des solutions, le rôle de la phase stationnaire lors de la complexation entre autres (5)

Le réacteur chromatographique analytique permet donc la détermination de la constante d'équilibre dans un domaine assez large de concentration en une seule expérience, et de la constante de vitesse de réactions du premier ordre ou de réactions devenant du premier ordre dans des conditions expérimentales bien choisies (1).

I- 2 Les différents types de réaction réalisable dans le réacteur chromatographique.

Par réactions réalisables nous exprimons les réactions présentant un intérêt et pour les quelles l'effet chromatographique permet d'obtenir des performances en conversion, rendement, sélectivité et ~~par~~ qui ne peuvent pas être égalées en réacteurs ouverts en régime permanent ou en réacteurs fermés. Nous citerons trois types de réactions qui nous semblent mériter un intérêt en présentant pour chacun d'eux une illustration expérimentale.

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

De nombreux travaux ont été consacrés à ce type de réaction tant en chimie classique qu'en biochimie. Gore (6) a été le premier à énoncer les règles permettant de faire fonctionner un réacteur chromatographique préparatif dans les meilleures conditions.

L'exemple que nous avons choisi pour illustrer ce type de réaction est la déshydrogénation du cyclohexane. Elle est catalysée par du platine déposé sur une alumine, l'équilibre étant atteint rapidement à 220 °C. Aussi, dans une colonne chromatographique remplie de catalyseur, Pt sur Al_2O_3 l'équilibre est constamment déplacé vers la formation de benzène et d'hydrogène. Quant à la séparation des produit et réactif elle s'effectue grâce à l'alumine. Le cyclohexane peut être

Ces résultats obtenus montrent que la décomposition du réactif est complète malgré l'obstacle dû à l'équilibre.

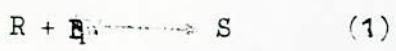
Ceci n'est pas observable dans un réacteur fermé.

On pourrait avoir tout au plus une conversion plus ou moins, bonne cependant au détriment de la quantité de fluide inerte qui sera plus grande. Nous voyons ainsi que la compétition entre la réaction et la séparation conduit à une conversion impossible à obtenir dans un réacteur où seule la réaction a lieu (1).

La comparaison peut être faite aussi avec un réacteur ouvert travaillant en régime permanent. L'alimentation du réacteur chromatographique, dans ce cas est une suite périodique d'injections

I.2.2 - Les réactions consécutives - concurrentes :

Nous les représentons par le schéma stochiométrique suivant :



où R est le produit désiré. La réaction (2) est en fait une réaction parasite puisque cette dernière consomme le produit R.

Pour augmenter la fraction R il y a lieu de freiner cette réaction parasite (2). Pour cela nous pourrions réaliser ces types de réactions dans un réacteur chromatographique dans lequel B et R seront séparés.

Le mode d'alimentation devra être choisie de manière adéquate permettant à A et B d'être toujours mutuellement présents. Ceci deviendra possible dans le cas où le fluide vecteur contient le réactif 1 en permanence tandis que B est injecté périodiquement. Par conséquent la réaction (1) se déroulera continuellement et produira R qui sera séparé de B.

Cette séparation désavantagera la réaction parasite (2).

L'exemple illustrant ce type de réactions consécutives et concurrentes est la réaction d'alkylation des butènes (B) par l'isobutane (A) pour produire des iso-octane (R). Le produit (S) représente des isoalcane

1.2.3 Les réactions inhibées par un produit : $A \longrightarrow B$ inhibée par B.

En réalisant cette réaction dans le réacteur chromatographique et en supposant que A et B soient séparés, nous pouvons espérer que l'effet inhibant de B soit diminuer. En effet, si la loi cinétique de la réaction est inversement proportionnelle à la concentration de B la vitesse de la réaction décroîtra moins vite.

Ainsi la conversion augmentera par rapport à un réaction fonctionnant en régime permanent. La synthèse de l'ammoniac réalisée en 1976 par Unger et Rinker (7) est un exemple d'application de ce type de réactions. Cette réaction étant inhibée par l'ammoniac, ces derniers ont pensé mettre à profit la séparation affectant l'azote et l'ammoniac dans un gaz porteur constitué d'hydrogène pur. Le remplissage de la colonne est du tamis moléculaire de type 5 A jouant le rôle de dit le gaz et sur catalyseur et sur lequel vient s'adsorber l'ammoniac formé.

Les auteurs remarquèrent qu'une séparation entre l'azote injecté périodiquement et l'ammoniac produit permettait d'obtenir un taux de conversion plus grand et évitait l'inhibition par l'ammoniac.

Ce phénomène fut attribué essentiellement à l'effet chromatographique. L'exemple cité dans ce paragraphe montre que plusieurs réactions peuvent être menées avantageusement en réacteur chromatographique.

I-3 Influence des Facteurs Physico- Chimiques :

La théorie et l'expérience se complètent de sorte que l'une apporte la compréhension et l'autre le moyen de vérification.

Aussi la modélisation mathématique et l'expérience sont-elles les deux outils du chercheur pour résoudre les problèmes qui sont posés.

Les modèles mathématiques du réacteur chromatographique ont été établis sur la base de la discussion du rôle qualitatif des facteurs physico-chimiques. C'est la raison pour laquelle nous avons jugé utile d'en faire part dans ce paragraphe.

La fonctionnement du réacteur chromatographique est défini par les lois

Le fonctionnement du réacteur chromatographique est régi par les lois gouvernant la chromatographie d'une part et le déroulement de la réaction chimique d'autre part (1). Nous allons partager l'ensemble de ces facteurs en deux groupes : En premier lieu les facteurs concernant la réaction chimique, en deuxième lieu ceux relatifs à la séparation chromatographique.

I-3-1 Réaction chimique :

Toute réaction chimique fait appel tant à sa stoechiométrie qu'à sa vitesse de réaction. Aussi présenterons - nous, tout d'abord, la stoechiométrie de la réaction.

a - Stoechiométrie de réaction :

La stoechiométrie à choisir doit permettre au réacteur chromatographique de présenter de bonnes performances. Nous avons vu dans le paragraphe précédent les trois exemples d'applications possibles en réacteur chromatographique :

Dans le cas de la réaction équilibrée $A \rightleftharpoons B+C$, nous avons pu constater que le réactif A pouvait être converti totalement en choisissant des conditions expérimentales pour lesquelles la conversion est totale.

Quant aux réactions compétitives concurrentes de type $A+B \rightarrow R$ et $R+B \rightarrow S$, nous avons vu que l'on pouvait augmenter le rendement en produit R et déterminer la cinétique de la première réaction lorsque la seconde est fortement freinée ou carrément bloquée.

Enfin dans le cas de la réaction $A \rightarrow B$ inhibée par le produit B, il était possible de diminuer voir éliminer l'effet inhibant de B et ce, en ralentissant la vitesse de réaction.

A présent, observons l'influence de la vitesse de la réaction.

b. vitesse de la réaction :

La cinétique de la réaction peut être très diverse du fait du mécanisme réactionnel difficile à déterminer; néanmoins, nous pouvons distinguer deux grandes catégories :

~~cinétique chimique non-limitante et~~ cinétique chimique limitante.

Le premier cas s'observe lorsque le temps caractéristique de réaction est très petit devant le temps de séjour des réactifs dans le réacteur.

Ce temps caractéristique peut être défini comme étant le temps nécessaire pour convertir une fraction donnée du réactif en réacteur fermé.

C'est le cas ~~présentement~~ des réactions compétitives ou celles de décomposition équilibrées qui présentent un intérêt certain à être étudiées dans le réacteur chromatographique.

En effet, la séparation peut agir sur la sélectivité ou l'équilibre; et ce quelle que soit la vitesse de la réaction (1).

Dans le cas où la cinétique chimique est limitante, il est nécessaire alors de formuler une loi de vitesse. Connaissant le mécanisme de la réaction, nous déterminerons les lois de vitesse des étapes élémentaires.

Cependant dans la plupart des cas, ces lois sont exprimées en fonction des concentrations d'intermédiaires qu'il est souvent, voire impossible à mesurer. Afin de pallier cette difficulté, nous poserons deux hypothèses permettant d'obtenir une expression de la vitesse globale de la réaction en fonction des espèces apparaissant dans la relation stoechiométrique :

- Les intermédiaires sont dans un état quasi - stationnaire, de sorte que la variation de leur concentration est nulle.
- Une seule étape élémentaire du mécanisme impose sa vitesse à la transformation chimique.

Toutefois, il faut garder à l'esprit que le plus souvent ces hypothèses ne sont pas vérifiées dans un réacteur chromatographique du fait de son régime de fonctionnement.

Le deuxième facteur influençant le fonctionnement du réacteur chromatographique est représenté par les lois de la séparation chromatographique.

2- Séparation chromatographique.

Nous présentons successivement les différents paramètres intervenant dans la séparation chromatographique.

a - Isotherme d'adsorption :

Selon le domaine de concentrations dans le quel nous travaillons, l'isotherme d'adsorption peut être linéaire ou non- linéaire.

En chromatographie analytique classique, les quantités de soluté utilisées sont souvent très faibles par rapport à la capacité de fixation du chromatophant, de sorte que la loi d'Henry est applicable. L'isotherme d'adsorption est alors linéaire et s'écrit:

$$C' = K C \quad (1)$$

Où C désigne la concentration du soluté dans la phase mobile, C' celle dans la phase stationnaire et K une constante caractéristique du soluté.

Le réacteur chromatographique analytique fonctionne dans des conditions opératoires pour lesquelles la relation d'Henry (1) demeure valable.

Par contre si le réacteur chromatographique est utilisé en préparative son fonctionnement intéressera un large domaine de concentrations;

Par conséquent, l'isotherme d'adsorption aura peu de chance d'être linéaire. Ces isothermes non- linéaires se rencontrent fréquemment dans les adsorptions de type gaz - solide et sont représentées par

plusieurs équations du type Langmuir, Freundlich, BET, Temkin,...

Pour la chromatographie réactive, il ya lieu de choisir une formulation assez générale qui tienne compte des interactions mutuelles entre les substances mises en jeu. L'isotherme d'adsorption compétitive de Langmuir est conforme à de nombreux cas expérimentaux

$$C'_i = N \frac{K_i C_i}{1 + \sum_c K_i C_i} \quad (2)$$

Où C_i représente la concentration de l'espèce i en phase mobile, C'_i celle en phase stationnaire, N le nombre maximal de molécules qui peuvent être adsorbées par unité de masse d'adsorbant et K_i la constante d'équilibre thermodynamique d'adsorption de l'espèce i . Dans cette relation (2) il est supposé que le nombre maximal de molécules adsorbables est indépendant de la nature de ces molécules, aussi son accord avec les valeurs expérimentales observées est souvent médiocre. Pour pallier cet inconvénient plusieurs auteurs(8) ont proposé la relation plus générale:

$$C'_i = N_i \frac{K_i C_i}{1 + \sum_c K_i C_i} \quad (3)$$

dans laquelle N_i représente le nombre maximal de molécules de l'espèce i qui peuvent s'adsorber par unité de masse d'adsorbant. Il est bon de rappeler que cette relation n'est qu'une représentation quantitative commode des résultats expérimentaux sans fondement théorique (1).

b - Dispersion axiale :

Dans le réacteur chromatographique à l'écoulement unidirectionnel vient se superposer la dispersion axiale due à deux phénomènes distincts :

d'une part la diffusion moléculaire du soluté dans la phase mobile, et d'autre part la dispersion due au passage du soluté à travers les interstices laissés libres par les particules du support solide.

La dispersion axiale peut être représentée par la loi de Fick :

$$f = -D_A \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

Le flux de matière transportée par dispersion est

proportionnel à

En effet la densité de flux de matière f transportée par dispersion est proportionnelle (coefficient D_A) au gradient de concentration $\frac{\partial C}{\partial x}$ le long de la colonne. L'introduction de cette loi dans les modélisations des réacteurs conduit à des équations aux dérivées partielles généralement peu faciles à résoudre. Villiermaux (8) étudia la représentation de la dispersion axiale en utilisant un modèle dit des mélangeurs en cascade dérivé de celui issu de la théorie des plateaux de Martin et Synge. Il abouti à une représentation mathématique de l'écoulement constituée d'équations différentielles ordinaires plus simples à manipuler que celles obtenues précédemment .

C-transfert de matière :

le transfert de matière peut être considéré comme une "réaction ~~physi~~ physique" car elle correspond au transfert du soluté de la phase mobile à la phase stationnaire et vice versa. Comme il a été supposé que la vitesse de la réaction chimique est fonction des concentrations dans la phase mobile, il est élaire que le transfert de matière n'influencera que la séparation et non la réaction chimique.

Il faut noter que plus le transfert de matière est difficile plus la déformation du pic chromatographie devient importante.

d- température :

Dans la plupart des cas, le réacteur chromatographique est supposé travailler en isotherme. Dans le réacteur chromatographique analytique, on peut facilement avoir une température constante le long de toute la colonne, mais dans les applications préparatives où les colonnes ont de gros diamètres, il est difficile de dire que la même température régne le long d'une colonne.

e) vitesse linéaire du fluide :

Dans un réacteur chromatographique , le débit de fluide peut varier du fait de sa compressibilité, ou encore de l'effet de sorption (la variation du volume molaire du soluté lors de l'adsorption créant une variation de la vitesse d'écoulement) ou enfin de l'effet de dilatation chimique.

Pour tenir compte quantitativement des variations de la vitesse il faudrait connaître :

- Les gradients de pression et l'équation d'état du fluide.
- Les volumes molaires partiels de chaque espèce dans chaque phase.
- La perméabilité du milieu poreux en fonction de la composition du fluide (9).

Mais souvent, nous sommes obligés de supposer que la vitesse du fluide est constante et uniforme en gardant à l'esprit que cette hypothèse est vérifiée en phase liquide mais très grossière en phase gazeuse.

f) forme de l'injection :

en étudiant les différents types d'injection, Hattori, et Coll (10) ont pu conclure que la forme avait relativement peu d'importance en comparant des injections de même quantité et de même durée ou variance.

CONCLUSION

Compte tenu de ce que nous avons présenté précédemment, il semble que le réacteur chromatographique ne peut être utilisé de manière avantageuse que dans le cas de réactions réversibles très rapides.

Ceci peut ainsi expliquer son manque d'application dans l'industrie.

Jusque là, le réacteur chromatographique a été comparé aux autres réacteurs travaillant en régime permanent à l'aide du seul critère de conversion ou encore de production d'un produit intermédiaire.

Or il ya lieu de tenir compte, outre des paramètres de cinétique chimique classique, des lois régissant la séparation chromatographique, de sorte que le réacteur chromatographique devient en fait, une combinaison d'un réacteur et d'un séparateur. De plus, en chromatographie réactive il serait plus judicieux de parler de réacteurs d'adsorption transitoire afin d'inclure les réactions de catalyse hétérogène transitoire.

Par ailleurs, du point de vue génie chimique proprement dit la performance du réacteur chromatographique apparaît faible parce qu'il n'est pas tenue compte de la séparation simultanée des produits à la ~~sorti~~ sortie.

Aussi une comparaison entre un réacteur classique relié à un dispositif de séparation et un réacteur chromatographique serait nécessaire afin de décider si actuellement la chromatographie réactive est efficace ou pas. Il n'en demeure pas moins que ce type de réacteurs d'adsorption peut convenir fort bien à la fabrication de produits purs à très haute valeur ajoutée.

REFERENCE

- (1) D. SHWEICH : Thèse de doctorat Esclences, Nancy, France 1980
- (2) R. J.KORES, H.H. TOBIN, PH. EMMETT: J. Am. Chem. Soc 77, 5860(1955)
- (3) D. N.Bassett, H.W. Habgood : J. of Phy. Chem 64, 7769 (1960)
- (4) J.M. Matsen, J.W. Harding, E.M. Magee : J..of. Phys. Chem.69, 522 (1965)
- (5) C. EON, G GUICHONG : Anal. Chem. 46, 1393 (1974)
- (6) F.E . GORE: I et EC Proc. des. devel. 6, 10 (1967)
- (7) B.D. UNGER, R.G. Rinker : I et EC Fund. 15, 225 (1976)
- (8) J.Villiermaux : Linear Chromatography" dans percolation processes.
NATO advanced study institute. Portugal- 1978)
- (9) J.VILLERMAUX : Communication au groupe" échange et dispersion en
mieux" Poreux " Toulouse 1976.
- (10) T. HATTORI, Y MURAKAMI : J. of catal. 10; 114 (1968)

----- - DEUXIEME PARTIE -----

La remise en marche d'un chromatographe pouvant fonctionner en préparative automatique est le but principal de notre travail. A cet effet la réaction de deshydrogénation de l'alcool isopropylique a été mise en oeuvre dans celui-ci. Un catalyseur mis au point, dans notre département, dans le cadre de magister est utilisé pour réaliser la réaction.

Le chromatogramme à la sortie nous permettra de savoir s'il y a eu conversion ou pas. Alors l'appareil a été utilisé, durant notre travail, comme outil analytique. Cependant, il est bon de signaler que son fonctionnement en préparative présente un grand intérêt et fera l'objet de travaux à l'avenir.

C'est la raison pour laquelle une description objective (exacte) et une connaissance des différents modes de fonctionnement et des possibilités de travail de l'appareil sont nécessaires et permettront d'entamer un grand nombre de travaux intéressants. Par conséquent notre deuxième partie est consacrée plus au chromatographe qu'à la réaction qui est une approche qualitative et un test pour le catalyseur.

1°) - Caractéristiques et possibilités de travail du chromatographe "PERKIN ELMER" type F 21 (Norwalk, Connect. U.S.A):

Le F 21 est un appareil pouvant fonctionner en opérations cycliques automatiques et ce, grâce à son système électromagnétique - pneumatique d'injection (dosage) qui sera détaillé dans les paragraphes qui viennent. Il permet aussi 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 : excointe thermostatée peuvent être utilisés différents types de colonne analytiques et préparatives .

Ce travail préparatif devient très important lorsqu'il s'agira de récupérer des produits à valeur ajoutée comme les produits pharmaceutiques, cosmétiques, arômes, etc... De plus, un travail analytique peut venir compléter la préparative. En d'autres termes le travail analytique peut être utile pour tester la pureté des composants collectés immédiatement après le travail préparatif.

Pour réduire le temps de travail ou le temps du cycle (en opération cyclique), une augmentation exponentielle de la température durant la séparation des substances ou le dégazage des résidus indésirables est utilisée, ainsi l'appareil peut fonctionner avec différents modes.

2°) - Modes de fonctionnement :

En cycle automatique, l'appareil fonctionne avec une variété de programmes de collecte déterminés par un système de sélecteur de pics.

La sélection d'un certain nombre de pics permet de collecter les composants correspondant à ces pics. Le pic du dernier composant piégé bouclera le programme de temps de contrôle. Les résidus (ou composants non désirés) seront collectés dans un seul piège. Leur séparation n'est pas nécessaire.

On remarque bien, que dans un cycle, il y a deux étapes différentes : La première consiste en une séparation des composants désirés et leur collecte, et la deuxième consiste à dégager les résidus de la colonne et leur récupération dans un seul récipient.

Suivant que la température est constante ou programmée pendant ces deux étapes on distingue 3 modes de fonctionnement :

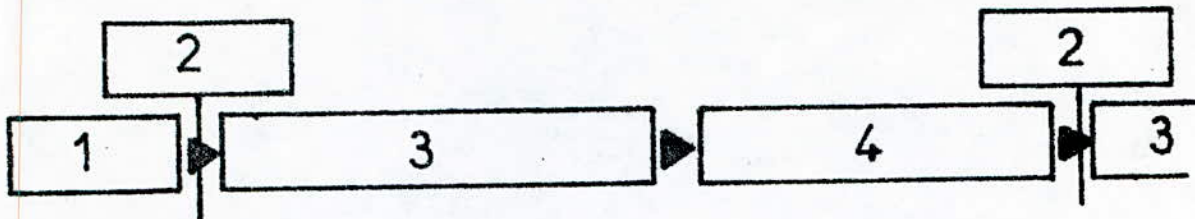
2.1 - Collecte cyclique de composants séparés en isotherme (schéma 1).

Dans ce mode, le chauffage (1) se fait uniquement au début pour atteindre la température de travail T_1 . L'injection (2) est automatique et se répète pour chaque cycle. La séparation se fait en isotherme (3), avec collecte contrôlée des différentes substances séparées, suivie d'une évacuation isotherme (4), des résidus qui sont collectés ensemble. Bien évidemment ce mode est utilisé pour un mélange dont les composants ont des volatilités voisines.

Un diagramme température/temps est donné avec le schéma.

2.2 Collecte cyclique de composants séparés en isotherme et évacuation des composants résiduels à température croissante (schéma 2).

A la différence du mode précédent, dans ce mode, le chauffage (1) pour obtenir la température T_1 se répète pour chaque cycle. La température n'est plus isotherme pour évacuer les résidus (4) mais augmente exponentiellement jusqu'à T_2 . A la fin du cycle un refroidissement (5) est nécessaire. On utilise ce mode pour un mélange dont les substances désirées ont des volatilités voisines et leur séparation et collecte en isotherme se fait pendant un temps acceptable alors que les composants du résidu ont leur volatilité très faible et une programmation exponentielle de la température est utile pour réduire le temps d'évacuation.



1-chauffage

2-Dosage automatique

3-Collecte

4-Composants résiduels (isotherm)

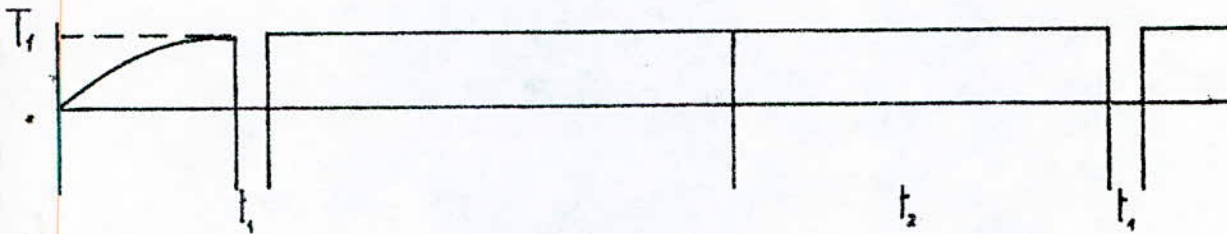
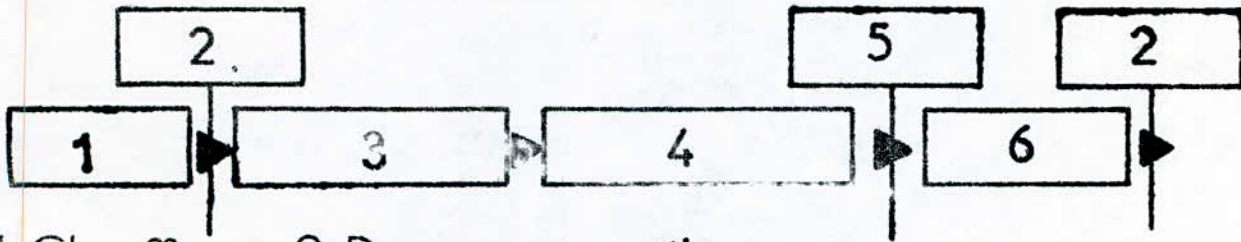


Diagramme température/temps

Schéma:1



- 1- Chauffage
- 2- Dosage automatique
- 3- Collecte
- 4- Composants résiduels avec température croissante
- 5- Refroidissement
- 6- Chauffage

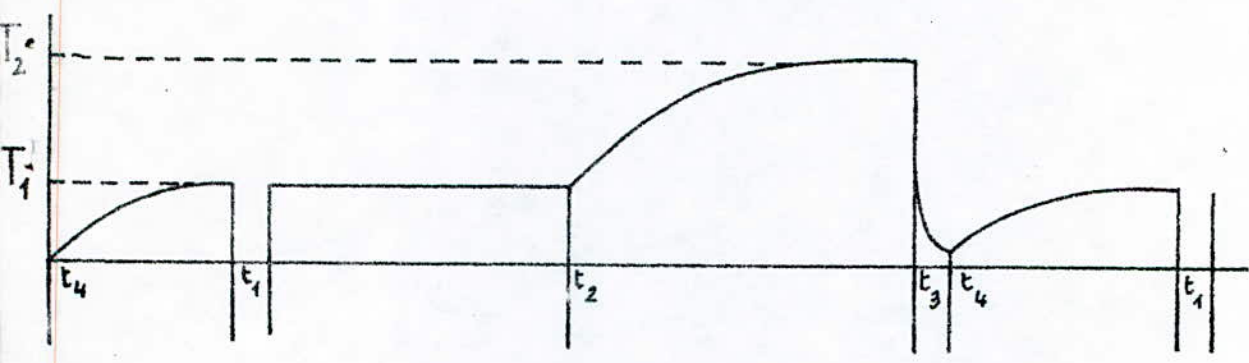


Diagramme température/temps

Schéma:2

Le diagramme température/temps montre la variation de la température pendant un cycle.

2.3 Collecte cyclique avec séparation des substances désirées et évacuation des composants résiduels à température croissante (schéma 3):

Dans ce cas les substances à séparer ont des volatilités très différentes. Alors l'augmentation de la température durant la séparation permettra une diminution du temps de celle-ci.

3°) - Description du chromatographe :

3.1 - Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse.

La figure 01 représente le schéma d'un chromatographe en phase gazeuse. Une bouteille de gaz vecteur sous pression (1), munie d'une vanne de régulation et de mesure du débit (2), est reliée au chromatographe pour l'alimenter en gaz vecteur. Ceci doit être pur afin d'obtenir des résultats reproductibles, notamment en analyse quantitative. L'azote, l'hydrogène, l'hélium, l'argon sont les plus couramment utilisés. Toutefois, le choix du gaz vecteur dépend du système de détection employé et de la sensibilité souhaitée.

La colonne (4) est dotée d'un système de chauffage et de thermostatisation tout comme la chambre d'injection (3) qui précède la colonne et dans laquelle règne une température plus élevée qui facilitera l'évaporation des échantillons introduits qui seront entraînés par le gaz vecteur dans la colonne. Celle-ci donnera directement sur un détecteur (6) qui est relié à un amplificateur (7) pour alimenter un enregistreur (8).

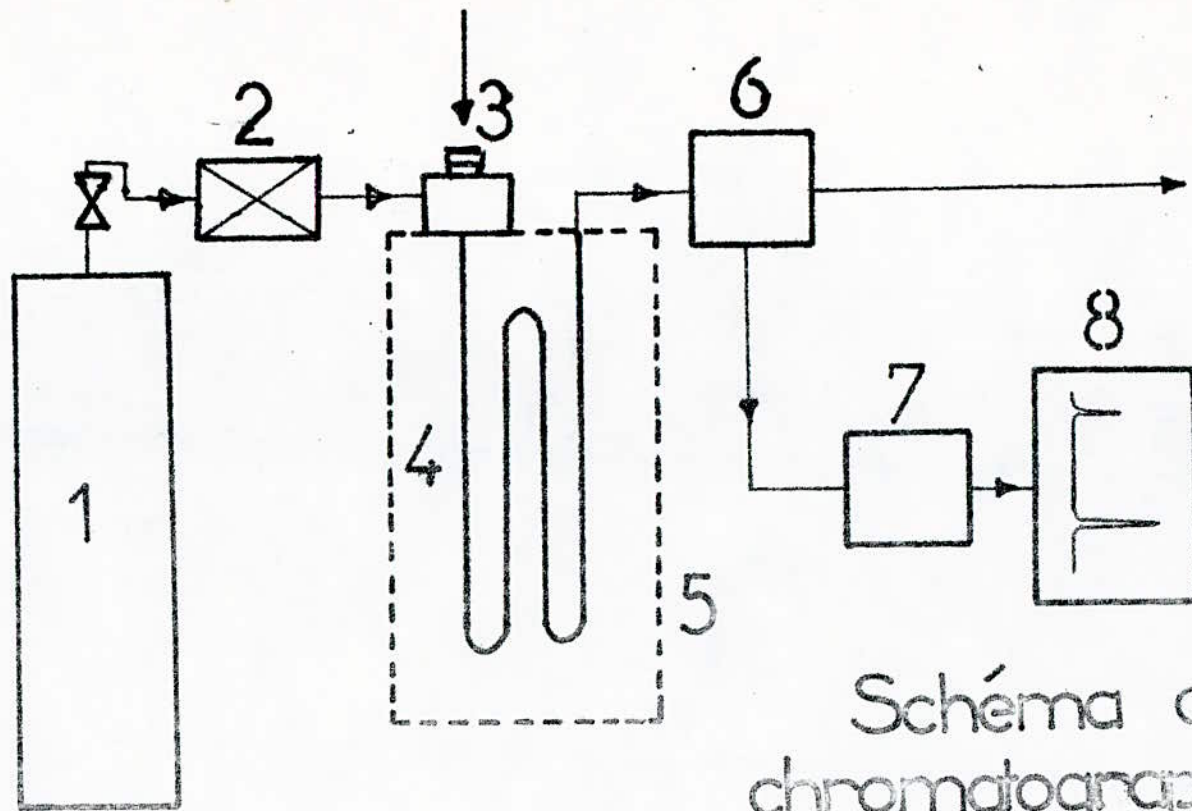
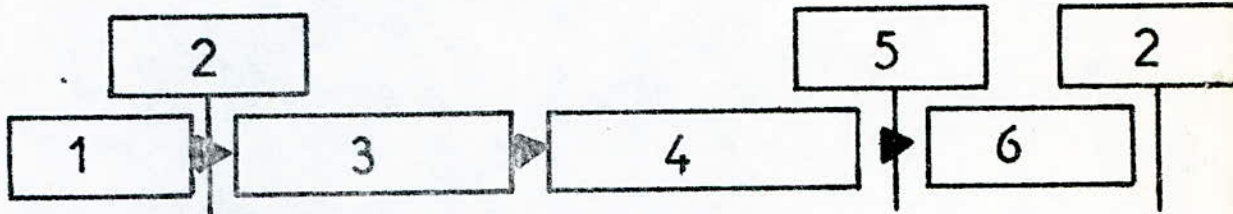


Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

Figure:1



- 1_Chauffage 2_Dosage automatique
- 3_Collecte
- 4_Composants residuels (isotherm.)
- 5_Refroidissement 6_Chauffage

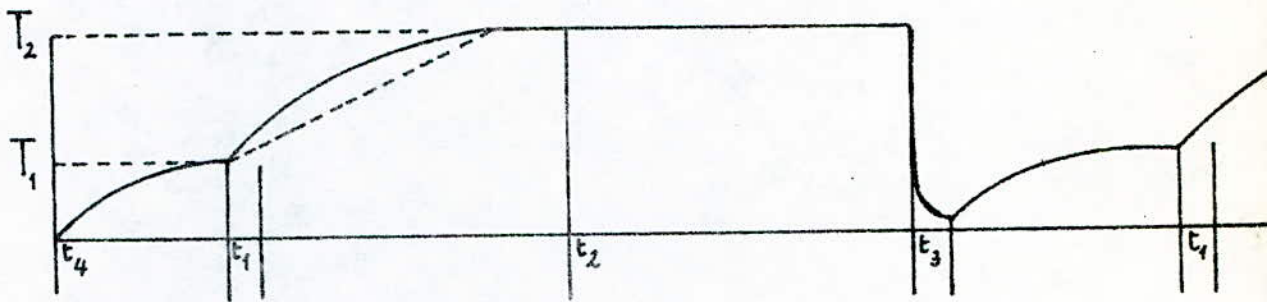


Diagramme température/temps

Schéma: 3

3.2 Le chromatographe F 21

Cet appareil est composé de 07 groupes d'assemblage ayant tout un chacun sa fonction précise :

A - assemblage pour alimentation en gaz vecteur avec un système électromagnétique-pneumatique pour injection (dosage) :

La figure 02 représente les différents éléments constitutifs de l'assemblage.

La conduite ramenée de la bouteille de gaz vecteur est connectée à l'appareil par le raccord (1). On peut travailler avec une pression pouvant aller jusqu'à 4 atmosphères, et ce, à l'aide d'un régulateur précis de pression (8). Il est relié à une vanne de sécurité (9) qui peut aller aussi jusqu'à 4 atmosphères. La pression de travail peut être lue à l'aide de la jauge (12). Le tube du gaz vecteur (12) conduit directement vers l'entrée de la colonne, et le capillaire de dosage (14) est connecté au même point comme étant by-pass. Le capillaire est plongé dans l'échantillon liquide. La pression du gaz vecteur, dans la chambre d'injection (18) s'étend à travers (14) pour atteindre le récipient contenant l'échantillon (13). une même pression règne dans (18) et au-dessus de l'échantillon liquide dans le récipient.

Dès que le courant du gaz est interrompu par la vanne (11), la pression dans (14) devient supérieure et une quantité de l'échantillon liquide est transportée, par cet effet, à travers le capillaire de dosage (14) et dans le bloc d'injection (18). La quantité injectée dépend de la pression du gaz vecteur, de la durée d'interruption de l'arrivée du gaz vecteur dans le bloc d'injection, de la longueur du capillaire et de la viscosité de l'échantillon. Cette quantité peut être déterminée en la comparant à des quantités injectées manuellement et elle est fixée à

l'aide de l'observation du chromatogramme. Dans le cas où le système d'injection n'est pas utilisé, l'échantillon reste toujours sous pression dans le récipient du fait du passage du gaz vecteur dans la colonne, la vanne à pointeau (15) laisse échapper un faible courant de gaz afin d'empêcher une augmentation de pression dans le récipient (par le liquide chauffé) ou une chute de pression dans le bloc d'injection (causée par le refroidissement de la colonne).

B - Four pour colonne, chambre d'injection et tubes de connexion avec le collecteur :

Le four consiste en une chambre de colonne avec un système de ventilation et de chauffage. Il peut être utilisé entre 50 et 400°C. La porte du four s'ouvre automatiquement avec l'opération cyclique, par le moyen d'un moteur. Son ouverture peut être aussi manuelle. L'utilisation de différents types de colonnes et colonnes en serie est possible.

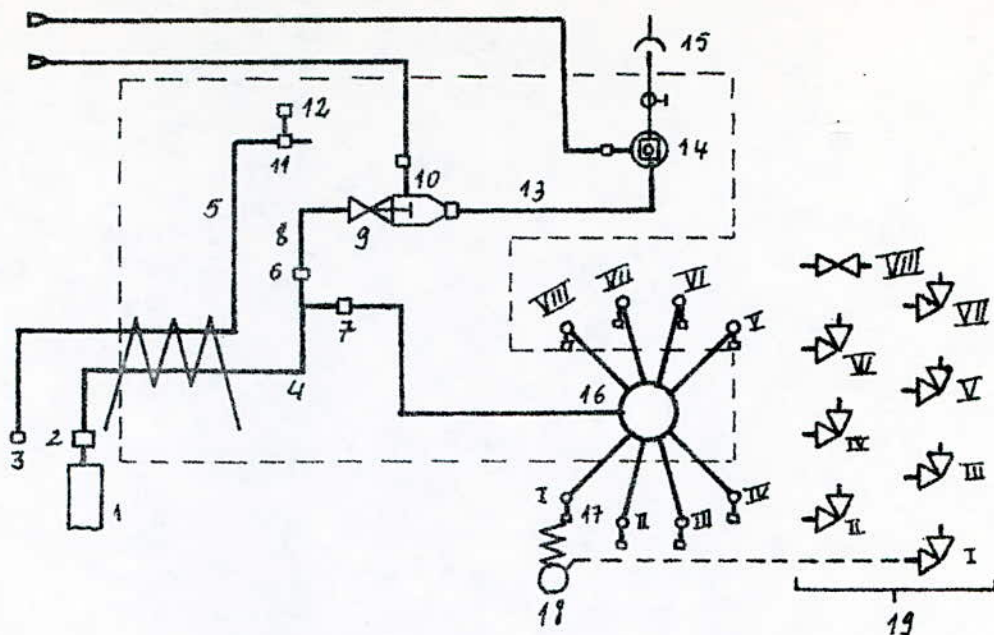
Le bloc d'injection donne directement sur la colonne et l'injection se fait par le haut.

Le tube de connexion entre l'extrémité de la colonne et le collecteur pour les opérations préparatives a un diamètre intérieur de 2mm. Son chauffage est produit par un faible voltage. Il est dévisé en 2 branches; l'une va vers le détecteur et l'autre vers le collecteur. Un tube pour le travail analytique, de diamètre égale à 0,5mm, relie directement la colonne analytique au détecteur.

C - Détecteur à ionisation de flamme (F.I.D) et collecteur avec four :

La figure 3 représente les éléments composant cet assemblage.

Il est constitué de :



1. Colonne préparative
2. Raccord pour colonne préparative
3. — = — = — = — analytique
4. Tube de connexion chauffé pour la préparative
5. = — = — = — = — l'analytique
6. Connexion du by-pass
7. — = — vers le collecteur
8. Tube by-pass
9. Soupape à pointeau rotative
10. Conduite d' H_2
11. Raccord de connexion du 5 vers le FID
12. — = — = — du capillaire pour H_2 (pour l'analytique)
13. Conduite vers le FID
14. FID
15. Eléctrode de collecte détachable
16. Collecteur
17. Raccord pour connexion des pièges
18. Pièges I à VIII
19. Vannes solénoïdes pour contrôl des pièges

Figure:3

- un tube by-pass (8) avec une soupape à pointeau rotative (9) (relié au détecteur F.I.D par la conduite (13) et à la conduite d'hydrogène (10)).

- le détecteur (F.I.D) avec la conduite (13).

- le collecteur (16) avec huit raccords de connexion (17) pour les huit pièges (18).

- Huit vannes solénoïdes (19) (numérotées de I à VIII) pouvant actionner les pièges.

Le piège VIII est utilisé seulement pour la récupération des composants résiduels.

Le tube by-pass avec la vanne à pointeau, la conduite d'hydrogène et le collecteur sont placés dans un four indépendant, four du collecteur, vers lequel, les tubes de connexion (4) et (5) convergent. Dans le travail préparative, le tube by-pass (8) est connecté au raccord (6), (7) est connecté au collecteur (16).

Dans le travail analytique, la conduite vers le F.I.D est connectée au raccord mixte (11) avec lequel est connecté aussi le capillaire d'hydrogène.

D - Amplificateur pour détecteur (F.I.D) :

C'est un amplificateur électromètre - différentiel permettant de transmettre le signal du F.I.D à l'enregistreur potentiométrique. (Nous avons été obligé de placer, en parallèle à cet enregistreur, un enregistreur galvanométrique "SEFRAM", type servotrace à cause du mauvais fonctionnement du premier).

E - Programmeur :

Le programmeur permet le contrôl électronique du fonctionnement cyclique automatique de l'appareil.

F - Thermostat du four de la colonne avec régulateurs de chauffe pour le bloc d'injection et le four du collecteur :

Cet assemblage permet :

- la mise en marche de l'appareil.
 - possibilités de selection de deux températures de travail T_1 et T_2 ($T_1 < T_2$), pour le fonctionnement en isotherme à T_1 et pour le fonctionnement à température croissante en exponentielle de T_1 à T_2 .
- L'augmentation de la température est réalisée grâce au programmeur E.

- chauffage régulé du bloc d'injection.
- chauffage régulé du four du collecteur.
- mesure de la température : dans le bloc d'injection, dans le four de la colonne , dans le four de collecteur et dans le tube de connexion.

G - plate forme mobile supportant des vases de Dewar pour le refroidissement des pièges :

Par le moyen du déplacement vertical de la plate - forme le récipient contenant l'agent refroidissant peut être placé de façon que le piège baigne complètement dans l'agent refroidissant.

4 - Conditions de travail

- colonne chromatographique préparée au laboratoire dont les caractéristiques sont les suivants :

* remplissage 33% en polyéthylène glycol (PEG) 6 M
sur chromosorb W, AF. 30 - 60 mesh.

* longueur : 1,40 m. en acier inoxydable.

* diamètre intérieur : 4 mm

- colonne catalytique placée en amont de la colonne chromatographique :

* remplissage : - en premier lieu catalyseur Cr: Cu = 1:9 de
granulométrie 30 - 60 mesh et de masse = 2,9g

- en deuxième lieu catalyseur Cr : Cu = 1:1 de
granulométrie 30 - 60 mesh et de masse = 2,6g.

* longueur : 0,85m.

- Pression d'entrée du gaz vecteur (N_2) : 0,4 - 1,5 bars.

- Température de la colonne chromatographique et du lit catalytique
100 -- 190°C.

Il y a lieu de signaler qu'avant de placer la colonne catalytique nous avons travaillé avec différentes colonnes chromatographiques, ce qui nous a permis de choisir la phase stationnaire convenable, pour la séparation de l'alcool et de l'acétone, avec laquelle nous avons préparé notre colonne.

5°) - Préparation de la colonne :

Nous distinguons trois étapes principales :

- imprégnation du support
- Remplissage de la colonne
- Conditionnement ou maturation.

Nous avons choisi comme support le chromosorb W lavé à l'acide (A.W) et traité au diméthylchlorosilane.

Le support solide doit répondre à un certain nombre d'exigences :

- inertie chimique et physique vis à vis des solutions;
- surface spécifique convenable (1 à 10m²/g).
- Posséder des pores peu profonds, larges et de distribution uniforme.
- bonne résistance mécanique et thermique.
- granulométrie bien définie.

Nous avons choisi une phase stationnaire polaire, la carbowax 6000 (polyéthylène glycol de masse molaire M = 6000), pour pouvoir séparer l'alcool isopropylique et l'acétone qui sont polaire.

Nous avons utilisé comme solvant pour l'imprégnation, le chloroforme pur pour analyse mais après imprégnation et séchage nous avons remarqué une perte de poids. Ce qui nous a amené à utiliser le dichlorométhane pur pour analyse.

* Imprégnation du supports.

Nous avons introduit dans un ballon, 3g de phase stationnaire, 9g de support et 100cm³ de solvant (pour avoir un taux d'imprégnation égal à 33%). Nous rappelons que le taux d'imprégnation est exprimé conventionnellement en grammes de phase stationnaire pour 100g de support.

Le ballon est placé dans un chauffe ballon et relié à un évaporateur rotatif qui permet d'agiter constamment le mélange et de récupérer par condensation le solvant qui s'élimine du mélange en s'évaporant. Après cette opération qui a duré cinq heures, le contenu du ballon est séché dans une étuve pendant deux heures et à une température de 110°C afin

d'éliminer les traces du solvant qui restent.

* Remplissage de la colonne.

Après avoir séché et éliminer toute trace de vapeur d'eau de l'intérieur de la colonne, celle-ci est fixée à un support. Une pompe à vide est reliée à son extrémité inférieure, bouchée par un morceau de laine de verre et un mouchoir, pour faire le vide et aspirer. A l'extrémité supérieure est fixée un entonnoir pour introduire le support imprégné. Pour remplacer le vibreur électrique qui fait défaut dans le laboratoire, nous avons utilisé un objet dur avec lequel on frappe à petits coups sur la colonne. Avec cette méthode le tassement laisse à désirer et il n'est pas aussi bien qu'avec un vibreur.

* Conditionnement ou maturation .

Le conditionnement consiste à chauffer la colonne, parcourue par le gaz vecteur, à la température limite d'utilisation de la phase stationnaire afin de ~~chasser~~ les impuretés volatiles et éventuellement les traces de solvant ayant servi à l'im^mprégnation.

Nous avons conditionné notre colonne à la température maximale d'utilisation de la phase stationnaire qui est de 190°C et pendant plus de 12 heures.

6 - RESULTATS :

/)/ous avons utilisé les deux catalyseurs : (10%;90%) et (50%;50%) en (Cr;Cu). Dans un premier temps, nous avons réalisé la réaction à différentes températures en maintenant la pression d'entrée du gaz vecteur constante. Dans un deuxième temps, nous avons maintenu la température constante et avons fait varier la pression d'entrée du gaz vecteur.

6.1 - Premier catalyseur : (10%;90%) en (Cr;Cu).

a- Nous avons fixé la pression d'entrée du gaz vecteur (N_2) à $P = 0,4$ bar et avons fait varier la température de la colonne, tout en maintenant constants les autres paramètres.

Dans l'intervalle de température 130 - 160°C, les chromatogrammes obtenus après injection d'alcool, sont constitués de deux pics. A une température supérieure à 160°C, nous n'observons plus qu'un seul pic.

Nous avons reporté dans le tableau 1, les hauteurs des deux pics pour les différentes températures (130 - 160°C) et le rapport de ces derniers.

Température de la colonne (°C)	130	135	140	145	150	155
Hauteur du pic de l'acétone formée h_1 (cm)	0,60	0,68	1,19	3,98	3,80	5,00
Hauteur du pic de l'alcool non transformé h_2 (cm)	23,70	18,40	19,94	14,30	14,16	13,00
Rapport h_1/h_2	0,025	0,037	0,060	0,280	0,270	0,285

Température de la colonne (°C)	160
Hauteur du pic de l'acétone formée h_1 (cm)	6,40
Hauteur du pic de l'alcool non transformé h_2 (cm)	10,34
Rapport h_1/h_2	0,619

- Tableau 1 -

Nous avons représenté sur la figure 4 la variation du rapport des hauteurs de pics (h_1/h_2) en fonction de la température de la colonne pour une pression d'entrée constante et égale à 0,4 bar.

b - La température de la colonne a été fixée à $T = 160^\circ\text{C}$, nous avons fait varier la pression du gaz vecteur, tous les autres paramètres étant constants.

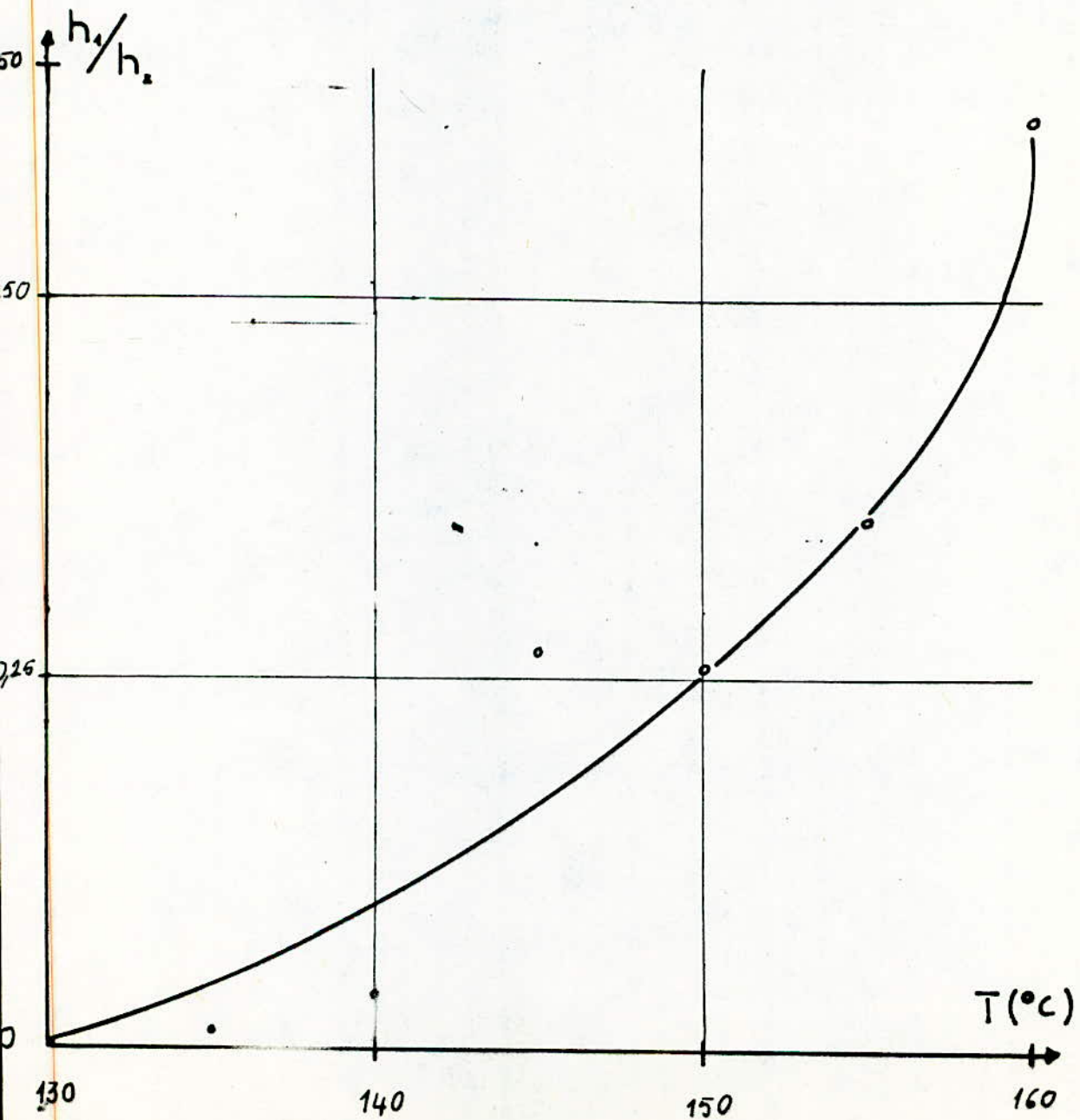
Les chromatogrammes obtenus après injections d'alcool isopropylique présentent deux pics.

Nous avons reporté les résultats obtenus dans le tableau 2.

Pression d'entrée du gaz vecteur (N_2)(bar)	0,5	0,55	0,58	0,60
Hauteur du pic de l'acétone formée h_1 (cm)	3,80	3,62	3,65	3,75
Hauteur du pic de l'alcool non transformé h_2 (cm)	3,24	3,41	4,02	4,42
Rapport h_1/h_2	1,17	1,06	0,91	0,85

- Tableau 2 -

Figure: 4



La figure 5 représente la variation du rapport h_1/h_2 en fonction de la pression d'entrée du gaz vecteur, à $T = 160^\circ\text{C}$.

6.2 - Deuxième catalyseur : (5 % 50%) en (Cr₃Cu).

De la même façon que précédemment, nous avons fixé la pression d'entrée du gaz vecteur à :

a - $P_{N_2} = 0,8$ bar et avons fait varier la température de la colonne.

Les chromatogrammes obtenus, après injections de l'alcool, présentent deux pics.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.

Température de la colonne ($^\circ\text{C}$)	125	130	135	140	150
Hauteur du pic de l'acétone formé h_1 (cm)	2,12	2,88	4,02	2,88	4,10
Hauteur du pic de l'alcool non transformé h_2 (cm)	3,10	7,82	9,60	7,40	4,72
Rapport h_1/h_2	0,26	0,37	0,42	0,39	0,87

- Tableau 3 -

La figure 6 représente la variation du rapport h_1/h_2 en fonction de la température de la colonne, à $P = 0,8$ bar.

b - $P_{N_2} = 1$ bar, nous avons travaillé dans le même intervalle de température. Dans le tableau 4, nous avons présenté les résultats obtenus.

Figure: 5

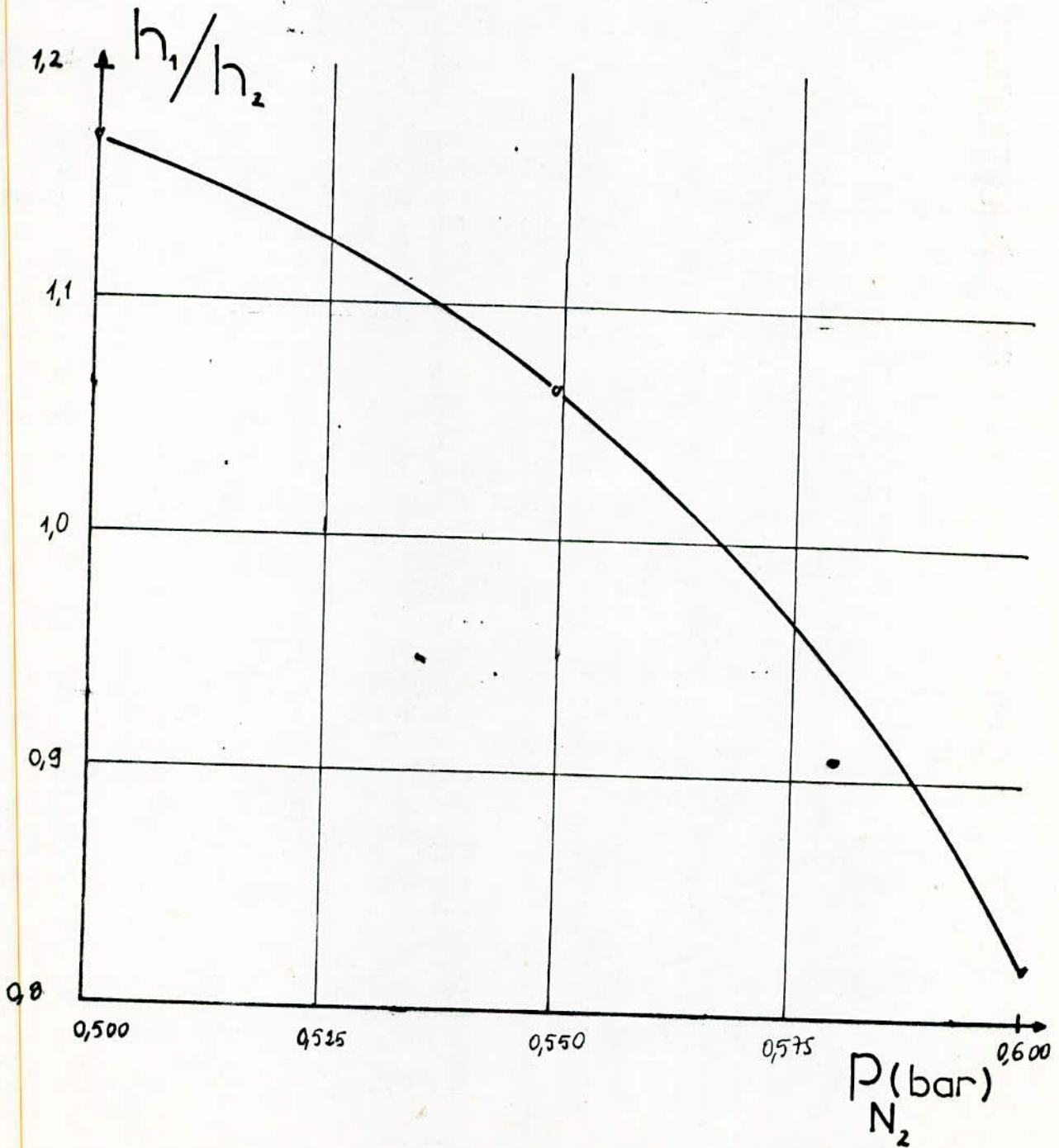
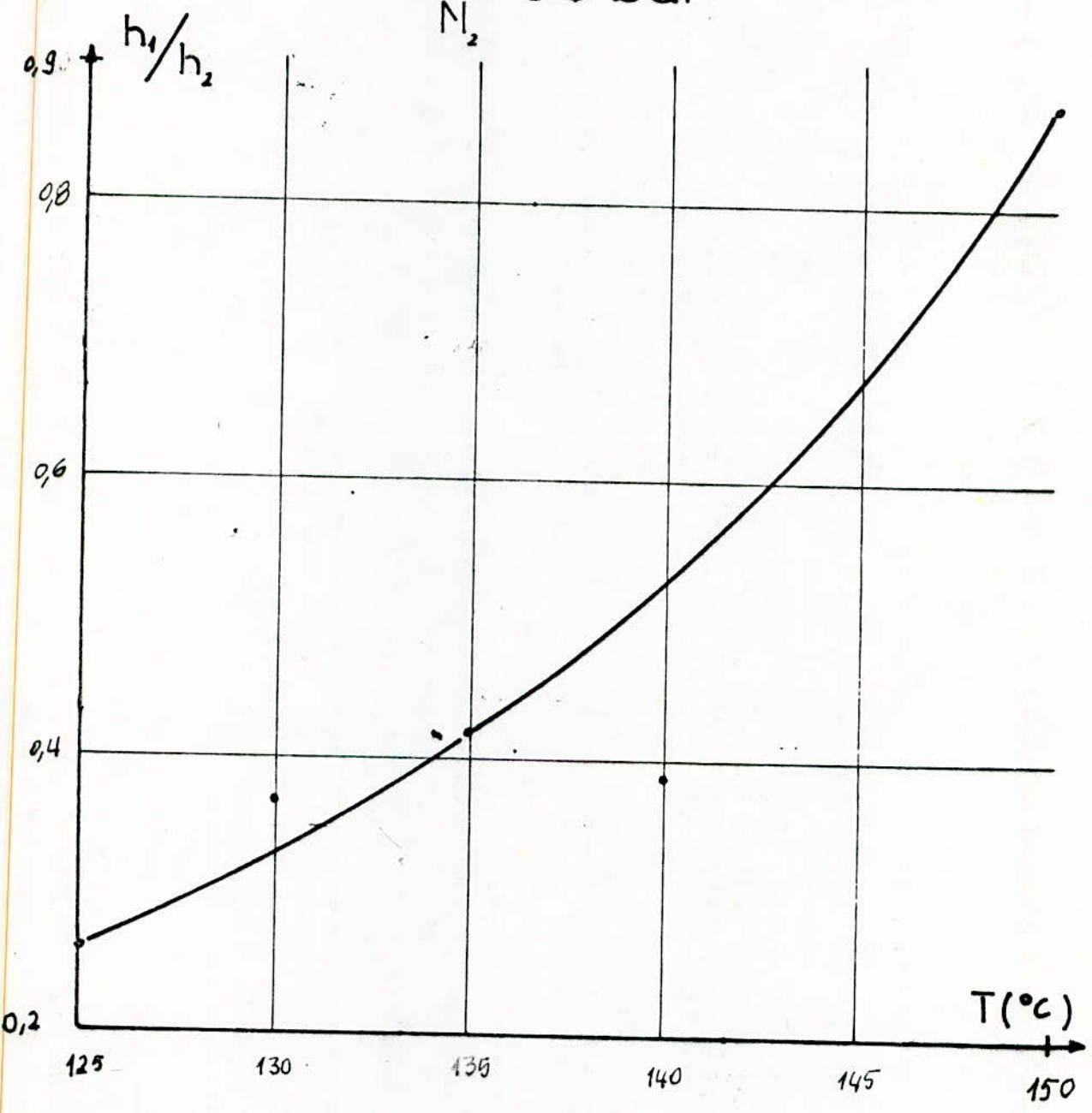


Figure:6

$P_{N_2} = 0.8 \text{ bar}$



Aussi la figure 7 montre la variation du rapport h_1/h_2 en fonction de la température de la colonne.

Température de la colonne. (°C)	125	130	140	150
Hauteur du 1er pic h_1 (cm)	0,55	0,59	3,30	3,70
Hauteur du 2eme pic h_2 (cm)	7,25	6,45	7,70	3,76
Rapport h_1/h_2	0,08	0,40	0,43	0,98

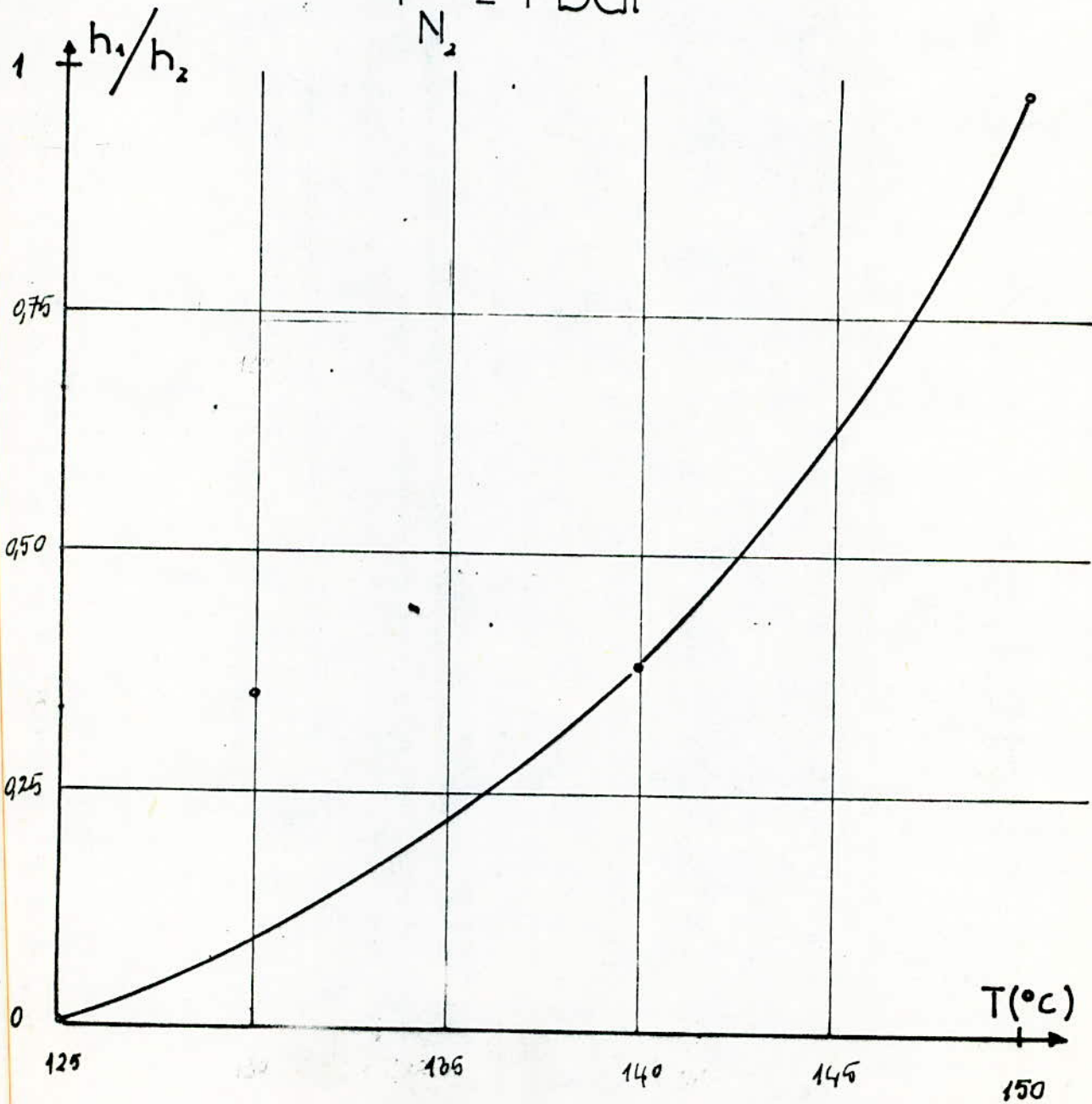
Il y a lieu de remarquer que l'acétone étant élué avant l'alcool isopropylique, afin de s'assurer que le premier des deux pics obtenus, après injection d'alcool est bien celui de l'acétone formé, nous avons injecté séparément l'acétone et avons comparé leurs temps de rétention.

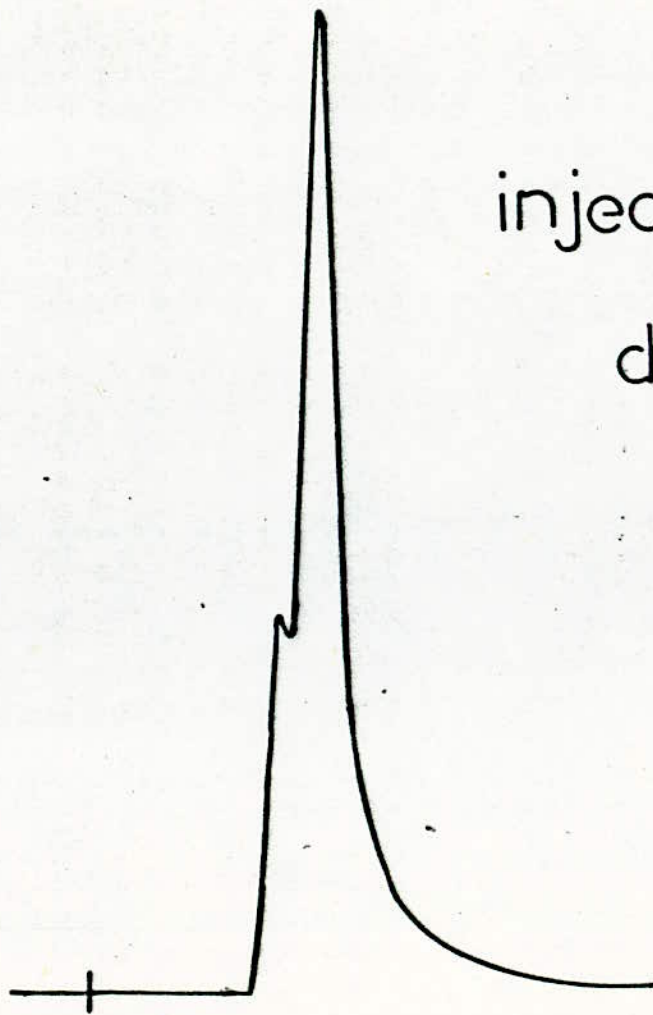
Dans le cas où le chromatogramme présente un seul pic, la séparation n'ayant pas eu lieu, l'injection d'une même quantité d'acétone nous a permis de voir qu'une conversion a eu lieu, et ce, par l'observation des deux chromatogrammes.

Par ailleurs, l'examen des différentes figures montre qu'indépendamment de la nature du catalyseur, le critère de performance mesuré par le degré de conversion d'alcool en acétone croît avec la température et décroît lorsque nous augmentons la pression d'entrée du gaz vecteur. En effet, une élévation de débit occasionne une perte d'efficacité de la colonne et une réduction du temps de séjour.

Figure: 7

$P_{N_2} = 1 \text{ bar}$





injection de 3 μ l
d'alcool

D'autre part, la loi de modération de Le Chatelier confirme les résultats obtenus. L'élevation de la température à pression constante, déplace l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique (ΔH_f alcool inférieure à ΔH_f acétone); une élévation de la pression à température constante déplace l'équilibre dans le sens de la réaction qui, à pression constante, serait suivie de contraction.

CONCLUSION :

Après avoir présenté de façon générale le réacteur chromatographique nous avons été amenés à l'étaliser pour suivre la réaction de décomposition de l'alcool isopropylique catalysée par un oxyde mixte chrom-cuivre. Cette méthode nous a permis de tester le catalyseur d'une part, et de voir l'influence de la température et de la pression du gaz vecteur sur la conversion du propanol-2 en acétone. Les quantités utilisées, tant de catalyseur que de réactif étant faible facilitent ainsi les tests de nos catalyseurs. Durant notre travail, nous avons été limités par la séparation, à une température peu élevée, mais pour les travaux ultérieurs, le choix convenable de la phase stationnaire et notamment de la longueur de la colonne chromatographique permettra d'aboutir à une meilleure séparation et ce, même à température relativement élevée.

