

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المركز الوطني للتوثيق
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

SUJET

*Etude de la Réaction de
Déshydrogénation du Propanol-2
Dans le Réacteur
Chromatographique*

Proposé par :

R. BELABBES

T. DJELLAS

Etudié par :

BELEGHOUNI Hakim

dirigé par :

T. DJELLAS

R. BELABBES

PROMOTION JANVIER 1986

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

SUJET

*Etude de la Réaction de
Déshydrogénation du Propanol-2
Dans le Réacteur
Chromatographique*

Proposé par :

R. BELABBES

T. DJELLAS

Etudié par :

BELEGHOUINI Hakim

dirigé par :

T. DJELLAS

R. BELABBES

PROMOTION JANVIER 1986

Spécialité: **GENIE: CHIMIQUE...**
Auteur: **R. BELABES, T. DJELLAS**
Ingénieur: **H. BELEGHOUNI**



مصلحة
موجه
تلميذ مهندس

- موضوع: دراسة تفاعل ايزالت الهيدروجين من البروبانول-2 في المفاعل الكروماتوغرافي.
- الملخص: في هذا البحث نقترح دراسة تفاعل ايزالت الهيدروجين من البروبانول-2 في المفاعل الكروماتوغرافي وهذا بالاستعمال منشط من تدرج Cr, Cu 50% حيث ان بعض السمات تسمح لفصل البروبانول-2 والاعطون في الخليط قد جربت.

Subject: *Etude de la réaction de deshydrogenation... du propanol-2 dans le reacteur Chromatographique*

Résumé: Dans ce projet on se propose d'étudier la réaction de deshydrogenation du Propanol-2 dans le réacteur Chromatographique sur un Catalyseur mixte Cr, Cu à 50%. Certains adsorbants permettant la séparation du propanol-2 et de l'acétone dans leur mélange ont été faites.

Subject: *Study of deshydrogenation reaction of the propanol-2 in a Chromatographic reactor*

Abstract: On this work we propose to study a reaction of deshydrogenation of the propanol-2 in a Chromatographic reactor, on a mixte Catalyst Cr, Cu 50%. Few adsorbants were used for separation of propanol-2 and acetone on their mixture.

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement Monsieur BELABDES 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 mon prêts main forte trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Membres du jury:

Président:

M.S.E CHITOUR

Professeur à l'E.N.P

Examinateur:

M.R BELABDES

Professeur à l'E.N.P

M^{elle} DESBOUL

Chargée de cours à l'E.N.P

Mme E.DJELLAS

Chargée de cours à l'E.N.P

Mme DERRICHE

Chargée de cours à l'E.N.P

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEDICACES

A la mémoire
de mon
père

II)
II PARTIE II THEORIQUE

I REACTEUR Chromatographique

II Chromatographie en phase gazeuse

- 1 - Principe
- 2 - Grandeurs retention
- 3 - Notions spécifiques aux colonnes remplies
- 4 - Facteurs affectant l'efficacité d'une colonne

III Deshydrogenation du Propanol - 2

PARTIE EXPERIMENTALE

A-ETUDE DE CERTAINS SUPPORTS

I-Tests sur le Chromosorb W

- 1-Préparation de la colonne chromatographique
- 2-Expériences et résultats obtenus avec le chromosorb W.

II-Test sur le Tenax G.C

- 1-Etude de l'efficacité de la colonne
- 2-Etude de la séparation du mélange

B-ESSAIS DE REACTIONS DE DESHYDROGENATION A L'AIDE DU CATALYSEUR
Cu,Cr & 50%.

INTRODUCTION

Le but de notre travail est d'étudier la réaction de déshydrogénation du propanol-2 dans le réacteur chromatographique pour cela , nous avons testé l'efficacité de certains adsorbants en étudiant leurs pouvoir de séparation du propanol 2 et de l'acétone à partir d'un mélange donné de ces 2 constituants.

Puis nous avons fait des essais de réaction de déshydrogénation à l'aide du catalyseur Cu,Cr à 50%.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PARTIE THEORIQUE

I. Réacteur Chromatographique

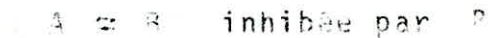
1- Bref aperçu :

Le développement de la chromatographie en phase gazeuse, (CPG) comme méthode analytique, a permis l'utilisation des colonnes chromatographiques comme réacteurs chimiques, conduisant à la détermination des isothermes d'adsorption sous les conditions de réaction (1). Plusieurs réactions chimiques ne peuvent se faire complètement et cela à cause de l'existence de la réaction inverse; le réacteur chromatographique (RC) permettra donc la réalisation des conversions de non-équilibre pour les réactions réversibles où les produits sont séparés.

D'autre part, dans le cas des réactions complexes, il est possible d'augmenter, grâce à la séparation chromatographique (29,30) le rendement en un intermédiaire réactionnel, par exemple :



On peut trouver les conditions de formation exclusives de R ; par contre dans le cas des réactions telles que :

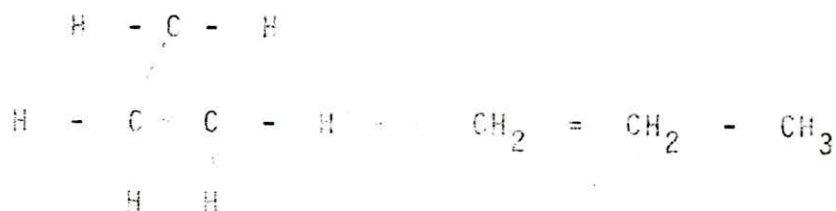


on peut, par l'intermédiaire du (RC) s'affranchir de l'effet inhibant de B (28)

2- Naissance du réacteur chromatographique:

Les techniques de la CPG ont montré qu'elle constitue un précieux outil dans le domaine de la catalyse. L'application la plus évidente se trouve en analytique. KOKES et AL (2) ont développé les techniques des micro-réacteurs qui constituent des méthodes analytiques de purifications et qui minimisent les problèmes concernant la manipulation de petits échantillons et la détection de faibles conversions. S'inspirant de cela un autre domaine où chromatographie et catalyse se font en même temps naquit. C'est le cas où la réaction catalytique se déroule en injectant les réactifs dans la colonne chromatographique qu'ils traversent.

Ainsi en 1960 (3) Basset et Habgood ont étudié l'isomérisation irréversible.

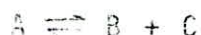


dans la colonne chromatographique où il a été possible de déterminer les constantes de vitesse de la réaction. Klinkenberg (4) a formulé l'étude théorique de l'équilibre



se déroulant à l'intérieur de la colonne chromatographique et a obtenu le profil et le temps de rétention du pic élué. Keller (5) et Gidding ont analysé le cas similaire où la vitesse de réaction est faible.

Plus intéressant encore, du point de vue de l'application, est la réaction réversible



avec une constante d'équilibre très faible dans la colonne chromatographique. Les produits B et C se séparent l'un de l'autre et donc ne peuvent plus se recombiner. Ceci est un avantage du réacteur chromatographique. La possibilité de réaliser une réaction chimique dans une colonne chromatographique fut reconnue par Dinwiddie (6), Magee (7) ; ce dernier (8) présenta un modèle mathématique pour le réacteur chromatographique Roginski et Al (9) en URSS ont proposé à leur tour un réacteur chromatographique; en étudiant la déshydrogénation du cyclohexane (10). Les valeurs expérimentales obtenues, ont été comparées au modèle mathématique (11) présenté pour une réaction simple irréversible.

Ce même modèle a été étendu à des réactions plus complexes. (12) Des brevets protégeant les inventions décrites comme des réacteurs chromatographiques, ont été déposés (6,7). Il a été montré expérimentalement qu'un fonctionnement pulsé périodique de réacteurs, contenant un support chromatographique, améliore le taux de conversion des réactions catalytiques de déshydrogénation équilibrées.

Ces conjonctures ont été étayées par d'autres auteurs
(12), (11), (8)

3- Principe du réacteur chromatographique :

Le réacteur chromatographique est un dispositif dans lequel se déroule simultanément une réaction chimique et une séparation chromatographique.

Ainsi, afin de profiter de l'effet de la séparation chromatographique, ce réacteur doit fonctionner en régime transitoire, ce qui aura pour conséquence de créer une délocalisation des produits et des réactifs, dans la colonne chromatographique. Par contre, si le réacteur fonctionne en régime continu, la phase dite stationnaire devra se déplacer en même temps que la phase mobile suivant :

- soit un déplacement dans un lit annulaire
- soit un déplacement où le gaz vecteur et le solide circulent à contre-courant (33)

Donc en plus du fait qu'il existe le réacteur chromatographique continu et le réacteur chromatographique discontinu de chacun d'eux dérivent deux types de réacteurs chromatographiques.

- Le réacteur chromatographique analytique et
- Le réacteur chromatographique préparatif.
- Le réacteur chromatographique analytique :

Le réacteur chromatographique a vu le jour grâce à une méthode analytique, c'est ce qui a permis aux chercheurs de progresser dans ce domaine.

Ce processus couplant chromatographie et catalyse a été exclusivement utilisé afin de déterminer les mécanismes réactionnels et les équations de vitesses de leurs réactions respectives.

Et cela en observant une brève injection de réactifs. La séparation permet d'arrêter certaines réactions et d'étendre d'autres.

Favorisant ainsi la détermination des grandeurs relatives à ces dernières. De nombreuses recherches concernent des réactions uniques du premier ordre (3), (13), (14), (15), (16) cela résulte du fait qu'il serait possible dans ce cas une analyse qualitative et aussi une analyse quantitative qui nous renseigne sur la cinétique de la réaction.

Par contre, si on vient à étudier des réactions plus complexes, on est confronté à un problème difficile, sinon impossible, de dépouillement des chromatogrammes.

L'analyse quantitative des chromatogrammes de réaction devient vite impossible lorsque le nombre de constituants augmente, du fait de la non spécificité des détecteurs utilisés :

(cathodromètre, ionisation de flamme en générale) (29)

Dans ce but beaucoup d'artifices ont été suggérés telles les méthodes de la "Stopped Flow Chromatography" (17) ainsi que les travaux de Longir et al (18)

Un autre domaine d'application du réacteur chromatographique analytique se trouve dans la détermination des constantes thermodynamiques. On distingue les méthodes d'étude de la complexation d'un soluté avec un complexant présent (20) dans la phase stationnaire de la colonne chromatographique.

En biochimie on trouve des études de complexation de la warfarine par l'albumine du serum en employant la chromatographie à haute performance, ainsi que les travaux consacrés aux problèmes de détection des protéines par un complexant en filtration sur gel (22)

Le Réacteur Chromatographique Préparatif :

La mise en oeuvre d'une réaction chimique dans le réacteur chromatographique est motivée par l'idée d'améliorer le taux de conversion en déplaçant l'équilibre grâce au couplage séparation et réaction chimique. Ce procédé peut présenter des avantages par rapport à d'autres modes de fonctionnement.

L'étude d'un tel réacteur s'envisage grâce à la recherche de performances à améliorer et à la définition du critère de comparaison (voir exemple) . Les études les plus fructueuses se trouvent dans le domaine des réactions équilibrées du type :



On injecte sous un régime pulsé le réactif qui traverse la colonne parcourue par un débit fixé de gaz vecteur.

Le composé A se décompose en B et C qui sont ainsi séparés grâce au chromatographiant.

Un autre type est



A ou B est utilisé dilué ou non dans le fluide porteur l'autre réactif est injecté périodiquement. Il a été démontré (18), au cours de l'étude de la déshydrogénation du cyclohexane dans le réacteur chromatographique, que de plus hautes conversions peuvent résulter dans ce type d'opération que dans un réacteur d'équilibre normale.

Malheureusement l'amélioration de l'équilibre fut modeste.

En 1976 Ungar et Pinker (28) effectuent la synthèse de l'amoniac dans le réacteur chromatographique. Le réacteur est alimenté périodiquement par le l'azote, avec l'hydrogène comme gaz vecteur, traversant une colonne garnie d'un mélange de catalyseur et d'absorbant. Par rapport aux résultats précédents de hautes conversions ont été obtenues à de basses pressions.

Mais selon Schysich (29) ces deux chercheurs n'ont pas pris la précaution d'attendre que le régime périodique soit établi et par conséquent les améliorations qu'ils annoncent doivent être prises avec prudence.

En 1978 Antonuciu et Al (1) ont étudié la déshydrogénation de l'éthane et pour des conditions de réactions appropriées, ils ont obtenu une séparation notable à 400°C - 500°C, sur une téolithe 4°A échangée avec du cadmium. Ils ont obtenu des conversions à 80%. En 1973 Sardin et Villermaux ont mis au point une colonne dans laquelle ils ont étudié une réaction du type



C'est le cas de l'estérification de l'acide acétique par l'éthanol où A et B ne sont pas séparés mais C et D le sont. Ils ont fabriqué une colonne contenant un mélange de catalyseur et d'absorbant, (résine échangeuse d'ions et Alumine) associé à un mélange de solvant, tels que les temps de rétention de l'acide et de l'alcool soient voisins et que l'acétate ne soit pas retenu.

Ils ont obtenu une nette amélioration de la conversion des réactifs qui passe de 67% à l'équilibre et en régime permanent, et à 90% dans les meilleurs conditions chromatographiques. Ils ont obtenu l'acétate d'éthyl en tête de colonne dans une fraction où sa pureté par rapport au réactifs était de l'ordre de 97%.

En ce qui concerne le réacteur chromatographique continu, Takenchi et Al ont étudié l'oxydation catalytique du monoxyde de carbone sur une alumine activée. C'est une réaction du premier ordre réversible. Ils ont démontré expérimentalement, que la réaction et la séparation se produisent en même temps.

Les profils de concentration des réactifs et des produits observés le long de la direction longitudinale du lit, sont comparés avec les courbes théoriques pour vérifier le modèle mathématique proposé.

toute leur études, (33),(23),(24), (25),(26) les a conduits à profiter de la séparation en régime permanent à l'usage de la distillation.

Par contre les travaux de Wisnathan et Al (27), lesquels ont étudié, grâce à un modèle mathématique, le réacteur chromatographique à contre-courant, les ont conduits à la mise au point du réacteur à lit annulaire tournant (27,28) où ils se sont intéressés à l'hydrolyse acide du formiate de méthyle sur le charbon actif. Cho (29) constata une conversion totale du formiate alors que l'équilibre thermodynamique situe la conversion limite suivant les cas entre 0,75 et 1,5.

Ces résultats ont été vérifiés par un modèle mathématique où interviennent simultanément une réaction chimique à une vitesse finie et des isothermes d'adsorption du type Freundlich.

Les auteurs ont également étudié l'hydrolyse du formiate de méthyle sur le charbon actif, dans un réacteur à lit annulaire tournant, et ont constaté une conversion totale du formiate.

Les auteurs ont également étudié l'hydrolyse du formiate de méthyle sur le charbon actif, dans un réacteur à lit annulaire tournant, et ont constaté une conversion totale du formiate.

Les auteurs ont également étudié l'hydrolyse du formiate de méthyle sur le charbon actif, dans un réacteur à lit annulaire tournant, et ont constaté une conversion totale du formiate.

Les auteurs ont également étudié l'hydrolyse du formiate de méthyle sur le charbon actif, dans un réacteur à lit annulaire tournant, et ont constaté une conversion totale du formiate.

Les auteurs ont également étudié l'hydrolyse du formiate de méthyle sur le charbon actif, dans un réacteur à lit annulaire tournant, et ont constaté une conversion totale du formiate.

4- Illustration :

D'éshydrogénation du cyclohexane



Etudions cette réaction dans le réacteur chromatographique A 220°C un catalyseur en platine déposé sur de l'alumine permet d'atteindre rapidement l'équilibre. Lorsqu'on garnit une colonne chromatographique avec cette phase solide. En injectant le cyclohexane, on constate que la réaction se déroule sur le platine et la séparation sur l'alumine. L'étude d'un chromatogramme montre que:

- L'hydrogène n'est pas retenu
- Le cyclohexane est retenu
- Le benzène désorbe lentement donc fortement retenu.

Et si la colonne est suffisamment longue on ne détecterait plus de cyclohexane.

Ceci veut tout simplement dire que les deux produits se séparent, l'un de l'autre, ainsi que du réactif, pour ne plus se recombinaer, ce qui permet de décaler la réaction chimique dans le sens de formation du Benzène et de l'hydrogène on sait depuis "Le calcul de réacteurs" que l'utilisation de gaz inerte influe considérablement sur le taux de conversion et permet de rapprocher celui-ci de l'unité pour une dilution considérable du réactif dans l'inerte de plus l'effet de la chromatographie augmente la conversion grâce à la séparation des produits et permet en outre d'économiser le gaz inerte servant à la dilution, nous pouvons visualiser cela grâce au tableau ci-dessous :

On considère une colonne de 1 m de long garnie de 14 G de catalyseur platine sur alumine à 0,1% en poids pour le platine.

On compare une simple injection dans le réacteur chromatographique à un réacteur fermé sous les mêmes considérations opératoires

Réacteur Chromatographique
simple injection

Réacteur fermé

- | | | |
|--|---------|---|
| 1. Durée de l'éluion = 3 minutes | ←-----→ | Temps de séjour = 3 minutes |
| 2. Température de la colonne = 220°C | -----> | Température du lit catalytique = 220°C |
| 3. Pression atmosphérique | -----> | Pression atmosphérique |
| 4. Volume de rétention = 238 cm ³ | -----> | Volume d'inerte utilisé = 238 cm ³ |
| 5. Volume de cyclonexane injecté = 16 ml | -----> | Volume de cyclonexane utilisé = 16 ml |

Nous obtenons par conséquent un taux de conversion de cyclonexane :

$$X_{C_6H_{12}} = 100\%$$

Le taux de conversion dans ce cas présent n'est que:

$$X_{C_6H_{12}} = 91\%$$

Et pour atteindre dans le réacteur fermé une conversion de 99% il faudra utiliser un volume d'inerte $V_{inerte} = 570 \text{ cm}^3$ sur la base de cette expérience, on peut conclure que le réacteur chromatographique permet :

- D'augmenter la conversion et d'obtenir la transformation complète du réactif.
- D'économiser du fluide inerte utilisé comme diluant dans le réacteur fermé.

Dans l'autre cas, considérons le réacteur chromatographique fonctionnant en régime pulsé. Par exemple, on injecte périodiquement 20 ml de cyclohexane toutes les cinq minutes dans une colonne garnie de catalyseur à 220°C sous pression atmosphérique avec un débit de gaz vecteur de 0,66 cm³/sec, grâce à ces conditions on aboutit à une conversion $X_{C_6H_{12}} = 98,5\%$

Comparativement prenons un réacteur ouvert en régime permanent en supposant (pour une équivalence entre les deux modes opératoires) que ce réacteur est dans les mêmes conditions de températures et à pression atmosphérique et sous un même débit d'inerte que le réacteur chromatographique, et alimenté en cyclohexane à raison de 20 ml réparties uniformément toutes les cinq minutes.

Ces conditions ainsi établies, ne donne alors qu'une conversion d'équilibre de 83%.

On aboutit ainsi à la conclusion que pour le réacteur chromatographique :

Une réaction équilibrée peut être totalement déplacée et fournit des produits purs et séparés l'exigence de pureté est dans ce cas compatible avec celle d'une conversion élevée.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 : ANTONUCCI, GIORDANO, BART J CJ: J. Of chrom, 150, 309 (1978)
- 2 : R.J KOKES, H Tobin, and PH Emmett; J AM chem Sci 77, 5860 (1955)
- 3 : DW Bassett and HW Fabgood; J of phy chem 04, 769 (1960)
- 4 : A Klinkenberg; chem eng Sci, 15, 255 (1961)
- 5 : RA Koller and J Gidding J. Chromato 3,105 (1960)
- 6 : J A Dinwiddie, U S Patent 2,976, 132 (1961)
- 7 : E M Magee, canadian Patent 631, 882 (1961)
- 8 : E M Magee, Ind. Eng Chem. Fundamentals. 2,32 (1963)
- 9 : S Z Roginskii, MI.Yanovskii, and GA.GAZIEV, DOKL.NAUK.SSR 140,,1125, 883 (1961)
- 10 : G.A.GAZIEV, OV Krylov, SZ Roginskii, GV Tokina, and MI.Yanovski Ibid, 140, 863, (1961)
- 11 : SZ Roginskii, MI. Yanovskii, and GA. GAZIEV. Kine KATALIZ, 3,529 (1962)
- 12 : GA.GAZIEV, V.Ya Bilinowski and MI YANOVSKII, i Kataliz, 4,688, (1968)
- 13 : Chiech. Chu, Isang L G : I & EC Proc devel 10,47 (1971)
- 14 : Langer. SH Patton JE : J of phy chem 76,2159 (1972)
- 15 : MURAKAMI Y Hattori T : J of catal 10,123 (1968)
- 16 : Smith TD, Deans EA : A.L che 20,762 (1974)
- 17 : PHILLIPS.CS G,HART.DAVIS A.J.SLUL RGL WORHLAND: J ofchrom, 5,424. (1967)
- 18 : LANGER. SM, GRIFFITH T.D: I of phy chem 82,1327 (1978)
- 19 : MATS en JM Harding, Jw Magee: J of phy chem, 69,523 (1965)
- 20 : Wellington CA; adv in anal chem and instrumentation 11 (1973)

- 21 : MIYAJIMA Y, OHASHIIS Bull, chem Soc Jap 51,2543 (1965)
- 22 : Wood GC COOPER P.F : Chrom, Rev 12,88 (1970)
- 23 : Takenchi K URAGUCHI Y;J Chem, eng Jap 9,164 (1976)
- 24 : Takenchi K URAGUCHI Y;J Chem, eng Jap 19,246 (1976)
- 25 : Takenchi K URAGUCHI Y;J Chem, eng Jap 10,723 (1977)
- 26 : Takenchi K. URAGUCHI; J chem, eng Jap 10,455 (1977)
- 27 : VISWANATHAN S ARISR : adv inchem Series 133,191 (1974)
- 28 : UNGER DD, Kinkor RG, I C EC Fund 15,255 (1976)
- 29 : Daniel SCHTEIGH: These de doctorat Nancy (1980)
- 30 : Michel Sardin : these de doctorat Nancy (1981)
- 32 ; BK cho. Robert W carr, Jr and R. Aris chem, eng Sci
35,74 (1980)
- 33 : Takenchi K, URAGUCHI Y,J chem eng Jap 4,216 (1978)

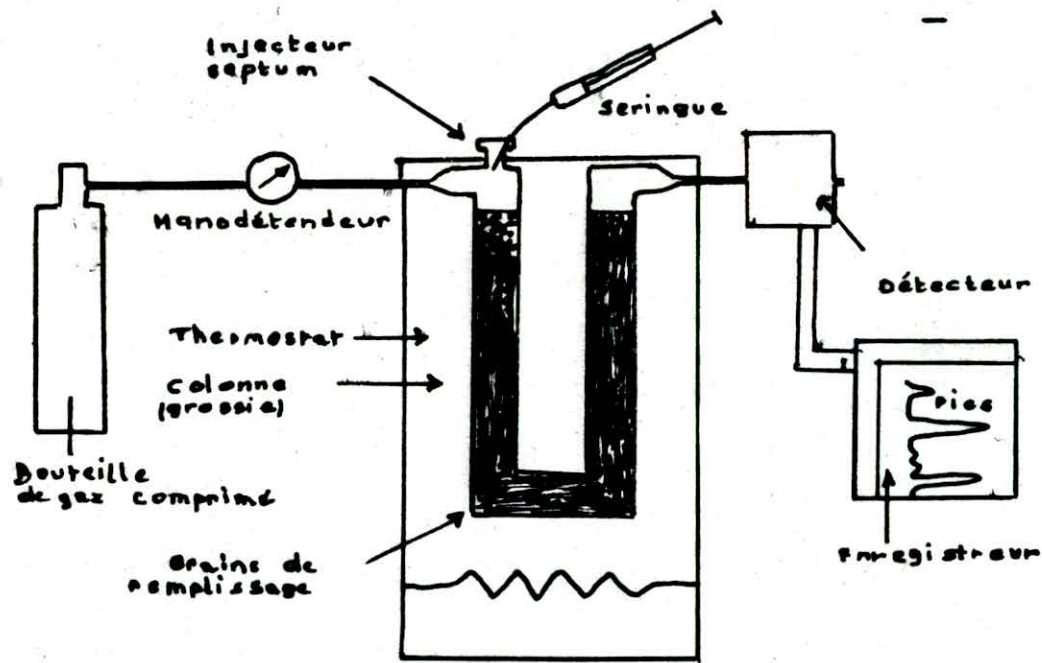


schéma de principe d'un chromatographe.

II - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

01°/ Principe

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.

Un tube de quelques millimètre de diamètre et d'une longueur d'un à quelques mètres, appelé colonne, est rempli d'un granulé, le plus souvent poreux, qui est soit du charbon par lui-même, (Chromatographie Gaz - Solide), soit imprégné d'une autre phase; ce charbon, imprégné ou non, constitue "La phase stationnaire"

La colonne est parcourue en permanence par un Gaz, appelé "Gaz vecteur", inerte à la température adoptée, dont le débit est de l'ordre d'un à quelques litres à l'heure (Schéma 1)

A l'instant initial le mélange est injecté et si besoin vaporisé par chauffage à l'entrée de l'appareil ou il se dilue dans le Gaz porteur qui l'entraîne à travers la colonne. Les interactions moléculaires (En générale, forces de dispersion, forces dipolaires et plus particulièrement liaisons hydrogène)

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 de concentration, d'autant plus élargis que leurs temps de rétention ou de transit a été plus long.

Un détecteur , placé à la sortie de la colonne ; permet l'enregistrement sur papier de ces pics .

Il est fondé sur un principe physique quelconque , approprié à l'analyse du mélange binaire . soluté , Gaz porteur . le plus souvent , il s'agit soit d'un détecteur à thermoconductibilité appelé catharomètre , soit d'un détecteur à ionisation de flamme , plus sensible mais pas tout à fait universel ; le choix du détecteur est lié à la nature et à la quantité du soluté en jeu qui va du milligramme au microgramme.

Ainsi , la chromatographie en phase gazeuse conduit essentiellement à séparer un mélange complexe de "SOLUTES" dilués dans un gaz, en une succession de mélange binaires soluté-gaz porteur

Elle a conduit à une méthode d'analyse , au sens moderne du mot , dans laquelle l'instant de la sortie des pics conduit à l'identification des composés et et l'aire délimitée par ces pics , à l'évaluation quantitative de concentration dans l'échantillon .

2°/ GRANDEURS DE RETENTION

On appelle volume de rétention le volume V_r de Gaz porteur qui traverse la colonne, depuis l'entrée du soluté à la sortie du maximum du pic.

Ce volume est mesuré à la température de celle-ci. La grandeur expérimental en chromatographie qualitative est le temps de rétention T_r : C'est le temps qui sépare l'instant de l'injection et celui de l'apparition du sommet du pic ; sur du papier enregistreur, il est mesuré sous la forme de distance de rétention D_r .

$$T_r = \frac{D_r}{V} \text{ où } V \text{ est la vitesse de déroulement du papier enregistreur.}$$

Si D_s est le débit du gaz vecteur à la sortie de la colonne

$$D_s \cdot T_r = V_r = D_s \frac{D_r}{V}$$

3°/ NOTIONS SPECIFIQUE AUX COLONNE REMPLIES

A/ SELECTIVITE

Nous recherchons dans l'analyse chromatographique la meilleure séparation possible de deux solutés voisins.

La sélectivité d'une colonne est représentée par la distance aux sommets de deux pics voisins et exprimée comme étant le facteur de séparation de ces deux composés ; elle est donnée par la formule

.../...

$$\text{Facteur de séparation} = \frac{T'_{r2}}{T'_{r1}} = \frac{T_{r2} - T_a}{T_{r1} - T_a}$$

où T_{r1} et T_{r2} sont les temps de rétention des pics 1 et 2

T'_{r1} et T'_{r2} sont les temps de rétention corrigés.

$$T'_{r2} = T_{r2} - T_a ; T'_{r1} = T_{r1} - T_a .$$

où T_a est le temps de rétention de l'air.

B/ EFFICACITE

L'efficacité d'une colonne vis à vis d'un soluté A est exprimée par le nombre de plateaux théoriques N_a .

$$N_a = 16 \left(\frac{Dra}{W_a} \right)^2$$

Dra : Distance de rétention en (MM)

W_a : Largeur du pic à la base.

Le nombre N_a peut être exprimé à l'aide de la largeur du pic à mi-hauteur :

$$N_a = 2 \ln 2 \left\{ \frac{Dra}{\sqrt{w}} \right\}^2 = 5,54 \left\{ \frac{Dra}{\sqrt{w}} \right\}^2$$

Une colonne est d'autant plus efficace que le nombre de plateaux théoriques N_a est grand;

On définit la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT)

$$\text{HEPT} = \frac{Lc}{N_a}$$

.../...

Le était la longueur de la colonne.

C/ RESOLUTION

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

$$R = 2 \frac{(Dr_2 - Dr_1)}{W_1 + W_2}$$

R rend compte à la fois de la sélectivité puisqu'elle fait intervenir la distance entre les sommets des pics , et de l'efficacité , puisqu'on tient compte de la largeur des pics.

Quand la résolution est égale ou supérieure à 1,5 la séparation des pics A et B est complète.

Après avoir défini ce qu'étaient l'efficacité d'une colonne la selectivité dépendant uniquement de la phase stationnaire tandis que la résolution dépend des deux paramètres précédents.

4°/ FACTEURS QUI AFFECTENT L'EFFICACITE D'UNE COLONNE

A/ COURBE DE VAN-DEEMTER

Il sont donnés par l'équation de van - deemter.

$$HEPT = H = A + \frac{B}{u} + cu.$$

Où A,B,C sont des constates , u la vitesse moyenne linéaire du Gaz vecteur .

Analysons les termes de cette équation afin comprendre la signification et l'importance.

.../...

Une colonne est d'autant plus efficace que le nombre de plateau théoriques N est grand, C'est à dire $H = \frac{L}{N}$ est petit. H se présentant comme la somme de trois termes ; elle est d'autant plus petite lorsque chacun des termes est plus petit le coefficient A peut s'écrire sous la forme $A = 2 \lambda \cdot D_p$ où D_p : diamètre moyen des grains de support, et λ un terme concernant le remplissage de la colonne.

" A " est donc indépendant du débit du Gaz vecteur et H décroît avec le diamètre des grains du support ; ceci veut dire que si l'on utilise un support d'une granulométrie 60-80 mesh, on obtient une colonne plus efficace qu'avec une colonne remplie d'un support de 30-60 mesh de granulométrie.

Toutefois, il ne faut pas perdre de vue qu'une colonne doit être tassée de façon à ce que la perte de charge soit la plus faible possible ; c'est ce qui est donné par le facteur λ c'est pourquoi si l'on étudie une colonne remplie de 20-35 mesh et que l'on veuille augmenter l'efficacité de la colonne, il vaut mieux essayer d'abord de remplir avec du 30-60 mesh plutôt que de passer directement au 60-80 mesh, qui risque de donner une colonne trop tassée donc moins perméable.

De plus, ce terme sous-entend également la régularité du tassement du support à l'intérieur de la colonne ; cette régularité est d'autant plus difficile à obtenir que la granulométrie du support est plus fine.

- Le second terme de l'équation, B est égal au rapport .

.../...

$\frac{2}{\delta} \frac{D_{\text{gaz}}}{u}$ où D_{gaz} est la diffusivité du soluté dans le gaz vecteur.

δ : facteur de "tortuosité" plus la granulométrie du support sera uniforme, moins la "TORTUOSITE" du cheminement des molécules sera grand; autrement dit, on a intérêt à ce que le cheminement des molécules au travers de la colonne se fasse le plus régulièrement possible; ceci explique le fait que, lorsqu'on utilise un support mal calibré (présence de "fines" en particulier dues à la fragmentation du support au cours de son expédition ou au cours du remplissage de la colonne) on obtient une colonne dont les performances sont peu satisfaisantes.

Donc il faut éviter de soumettre le support à des vibrations trop violentes au cours du remplissage de la colonne.

Dans le facteur B, on voit que la HEPT augmente proportionnellement à l'augmentation de la diffusivité du soluté dans la phase gazeuse.

La diffusivité peut décroître lorsqu'on travaille à trop basse température, ou bien lorsqu'on travaille à une pression trop élevée.

En effet, la pression à la sortie de la colonne peut-être augmentée en vue de maintenir une pression moyenne peu élevée dans la colonne.

Si l'on augmente seulement la pression d'entrée, la vitesse et la perte de charge augmenteront aussi, alors que l'efficacité de la colonne diminuera.

Le type de Gaz vecteur aura aussi un effet sur l'efficacité de la colonne , en ce sens que la diffusion du soluté dans la phase Gazeuse DGAZ dépend de ce type de gaz .

La diffusion d'un soluté est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée du poids moléculaire de Gaz vecteur , ainsi par exemple l'efficacité sera meilleure pour l'azote que pour l'hélium.

Il faut noter que la vitesse optimale du Gaz vecteur U_{op} diffère pour chaque type de Gaz vecteur par exemple:

$$U_{OpHe} \text{ --- } 2,5 U_{OpN_2}$$

Ceci veut dire que si l'hélium est utilisé comme Gaz vecteur une analyse peut-être effectuée en deux fois moins de temps qu'il faudrait avec l'azote et ce , avec une perte d'efficacité légère.

Par contre si l'on recherche le maximum d'efficacité sans trop se soucier du temps d'analyse , on doit utiliser l'azote notons que le facteur de tortuosité est lié à l'homogénéité de la granulométrie du support ; cette homogénéité est difficile à obtenir dans les support couramment utilisés , à savoir les carcasses de diatomées , en raison de la diversité des formes extérieures de ces "squelettes" ; par contre nous **avons** une bonne homogénéité si l'on utilise comme support les billes de verre.

Le troisième terme est le coefficient de transfert de matière qui exprime la difficulté de transfert d'un plateau à un autre

.../...

Giddings propose un quatrième

$$\frac{7U r_0^4}{12 R_0^2 D_{\text{gaz}}}$$

où r_0 Rayon intérieur du tube

R_0 : Rayon de courbure de la spirale

On retient donc que l'efficacité d'une colonne augmente lorsque le diamètre du tube diminue et que le diamètre de la spirale augmente.

B/ INFLUENCE DE LA TEMPERATURE:

La température exerce son influence de deux manières différentes : La première en modifiant l'efficacité de la colonne , la seconde en agissant sur les valeurs de rétension.

* INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'EFFICACITE

La HEPT varie avec la température d'une manière analogue à ce qui a été considéré pour la pression nous avons la relation:

$$H = A' + \frac{B'}{T} + C'T$$

On définit alors une température optimale qui correspond à une HEPT minimale-

* INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES GRONDEURS DE RETENSION:

Elle est décrite par la relation:

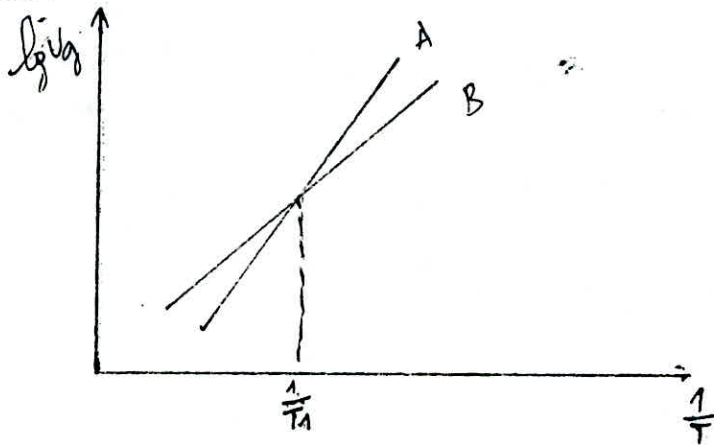
$$\frac{d \ln V_g}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{dH}{R} \quad V_g: \text{volume de rétension spécifique}$$

R: constante des gaz parfaits

OU ΔH est l'enthalpie différentielle de dissolution ou d'adsorption à partir de la phase gazeuse.

Cette formule suppose que la phase gazeuse peut-être considérée comme idéale .

ΔH variant peu avec la température , le diagramme $\left(\ln V_g \frac{1}{T} \right)$ est linéaire , son tracé permet de déterminer aisément l'enthalpie.



On remarque que l'ordre d'elution change avec la température. En T_1 A ET B ne sont pas séparés pour des températures telle que $T < T_1$ L'ordre l'elution est B,A tandis que pour des températures telle que $T > T_1$ l'ordre d'elution sera A , B.

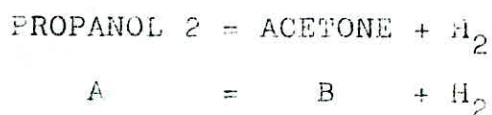
* INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA COLONNE SUR LA SEPARATION:

La longueur minimale de la colonne est déterminée par le nombre de plateau théoriques qui permet d'obtenir la résolution désirée et de la HEPT qui peut-être considérée constante , lorsque les autres paramètres , mis à part la longueur de la colonne , sont fixés -

La resolution augmente avec la racine carée de la longueur de la colonne , ce qui veut dire que pour multiplier la resolution par deux il faut augmenter la longueur de la colonne de quatre fois..

III DESHYDROGENATION DU PROPANOL -2

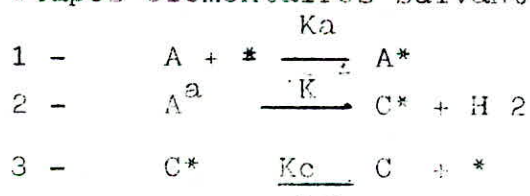
Cette réaction a été étudiée depuis longtemps. Volkenstein a formulé le mecanisme de cette reaction sur oxyde de zine . La cinetique globale est .



La vitesse de rotation obeit à une relation classique de type langmuir - Hinshelwood.

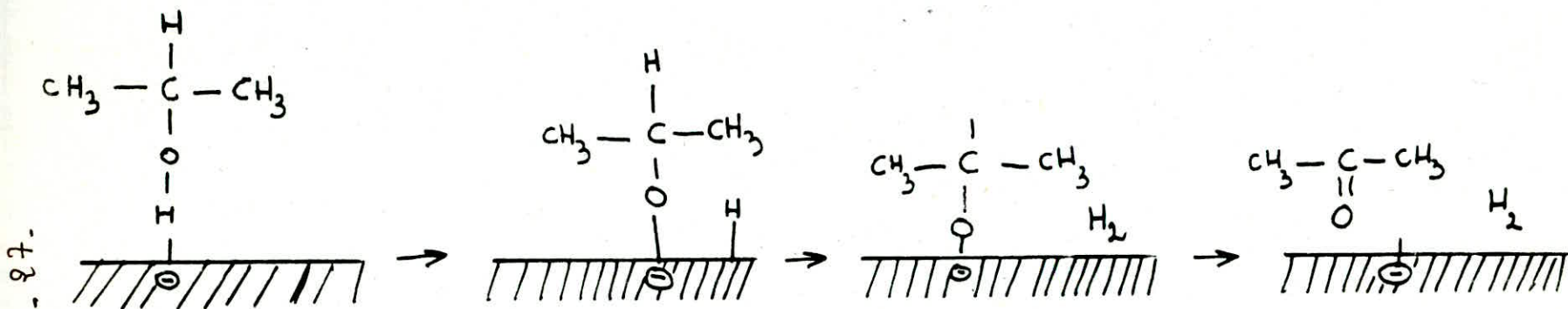
$$N = \frac{K K_A (A)}{1 + K_A(A) + K_B (B)}$$

où K est une constante de vitesse K_a/K_c les constantes d'équilibre d'adsorption respectivement de l'acool et de l'acétone .CETTE expression provient de la séquence de trois etapes elementaires suivantes:



Dans ces trois etapes la surface est considérée

mecanisme de la réaction



Comme uniforme : elle est partagée entre l'alcool et l'acétone (Competition pour le même type de sites)

Notons que Djéga maridassou (1) ont eux aussi étudié sur des oxydes de zine à texture orientée la réaction de déshydrogénation du propanol .2.

Celle ci a été trouvée trouvée insensible à la structure sur ces oxydes c'est à dire que le nombre N de langmuir est indépendant de la taille des particules ou de la nature de la surface exposée

BIBLIOGRAPHIE:

1-Cinetique des reactions en catalyse heterogene édition masson (1982)page 207.

2-The practice of Gaz chromatography
édition interscience publishers John Wiley & Sons(1975)

3-physicochimie des polymères & surfaces
édition technique et documentation (1981)

/ P A R T I E E X P E R I M E N T A L E /

ETUDE DE CERTAINS SUPPORTS

On se propose de tester différents adsorbants qui permettent la séparation du propanol-2 et de l'acétone, tout en restant inerte pour la déshydrogénation du propanol-2 à la température de réaction. Celle-ci doit être environ à 300°C, température pour laquelle notre réaction est optimale; pour cette raison il s'agit de choisir un support inerte, dont la température limite d'utilisation doit être supérieure à 300°C.

Dans un premier temps nous avons pensé à la Penthonite naturelle, mais celle qui a été mise à notre disposition, se trouvait dans un état de granulométrie très fine, ce qui ne permettait pas son utilisation pour la chromatographie en phase gazeuse. On a été donc contraint à faire notre étude sur des supports fréquemment utilisés en chromatographie d'adsorption tel le Chromosorb W et le Tenax G.

I- Test sur le Chromosorb W :

La matière de base pour la préparation de ce support est la diatomite appelée aussi terre diatomée. Elle tire son origine de la fossilisation des diatomés. L'un de ces derniers est appelé algae, et se trouve largement déposé à travers le monde. La diatomite consiste généralement en une silice amorphe avec une quantité minimale d'impureté et possède une surface spécifique approchant les 20 m²/g, résultant de la structure poreuse du squelette du diatomé; le minéral lui-même, après lavage et ébouillage, est utilisé comme support en chromatographie, avec une utilisation limitée. En plus du Chromosorb W de couleur blanche il existe un autre type de couleur rose. Le Chromosorb W a une faible résistance mécanique, comparé à d'autres supports, puisque'il s'effrite facilement au toucher.

Le Chromosorb W utilisé est une diatomite calcinée de couleur blanche, traitée à L'EXAMETHYL-DISILAZANE. La densité vraie est égale à 2,3. Il est hydrophobe.

1. Préparation de la Colonne Chromatographique.

La colonne est formée d'un tube en acier inox de 1cm de diamètre et coupé à une longueur choisie de 2 m à l'aide d'un coupe-tube de plombier. On veille surtout à faire une coupe bien nette, ne diminuant pas la section du tube, et ne le déformant pas à l'endroit de serrage des raccords trois pièces.

On bouche ensuite l'extrémité inférieure à l'aide d'un centimètre de laine de verre. Le tube est laissé droit et on procède au remplissage de la colonne.

Remplissage de la colonne.

La colonne vide pèse $M_G = 231,5g$ et on dispose d'une certaine quantité de chromosorb W de granulométrie variant de 60 à 30 mesh.

A l'aide d'un tube en plastique on relie un entonnoir à la colonne qui est tenue inclinée on raccorde l'extrémité inférieure à une pompe à vide primaire en prenant soin de placer un chiffon pour éviter que les grains ne soient aspirés. On fixe le tube grâce à un statif et on commence à remplir la colonne en versant l'adsorbant dans l'entonnoir. On actionne la pompe à vide tout en déclanchant le vibreur tout le long de la colonne jusqu'à ce que le niveau des grains dans l'entonnoir reste constant. On bouche l'extrémité supérieure du tube comme précédemment et on pèse la colonne ainsi remplie.

$$M_r = 245,8g$$

Le poids de chromosorb W dans la colonne est de

$$m = M_r - M_v = 245,8 - 231,5 = 14,3g.$$

Le volume de la colonne vide est de

$$V = \frac{\pi D^2}{4} \times L = \frac{\pi \times (10,4)^2 \times 200}{4} = 8 \pi \text{ cm}^2$$

On déduit alors une densité apparente de remplissage

$$S = \frac{m}{V} = \frac{14,3}{8 \pi} = 0,569 \text{ g/cm}^3$$

Dans chaque des extrémités on place les raccords trois pièces la colonne étant en W on la place dans le four du chromatographe.

Conditionnement de la colonne.

La colonne étant reliée à la chambre d'injection, la détection fermée, on fait passer le gaz vecteur à froid pendant 15 minutes, puis on élève progressivement la température du four jusqu'à atteindre la température normale d'utilisation. On laisse la colonne à 350°C pendant une durée supérieure à 12h à une pression d'azote de 0,2 bars.

On fixe la pression d'entrée du gaz vecteur à $R = 0,4$ bars

En maintenant la température à 145°C .

On injecte 1 ml de propanol-2 le pic obtenu est large et on constate l'apparition d'une trainée.

En injectant 4 ml de propanol-2 à 145°C la hauteur du pic augmente considérablement ainsi que la trainée. On injecte aussi simultanément l'acétone sous les mêmes conditions on observe alors des temps de retentions identiques pour les deux composés.

(voir chromatogrammes) L'apparition de trainées et l'élargissement des pics peuvent avoir une origine cinétique. Dans la mesure où ces phénomènes cinétiques peuvent être négligés ou évalués sous la forme d'un terme correctif l'analyse de la forme des pics permet de remonter à l'isotherme d'adsorption. Dans notre cas pour un pic avec trainée nous avons une isotherme de type 1.

Courbe de Van - Deemter :

On se propose de tracer la courbe de Van-Deemter pour une colonne remplie de Chromosorb W 30/60 mesh en étant à une température de 210°C .

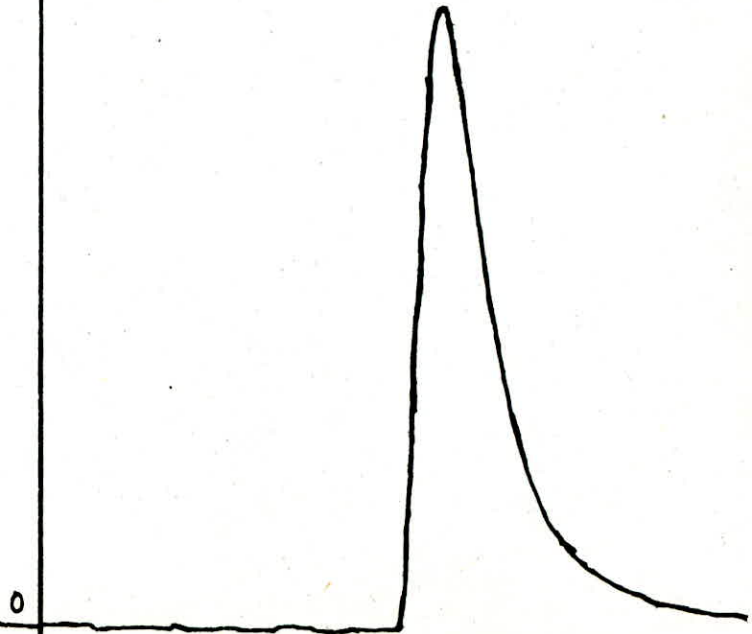
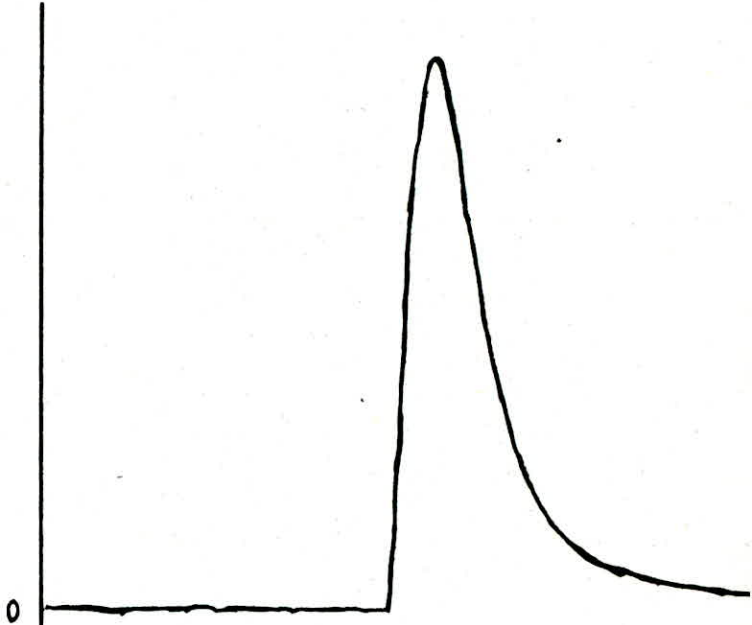
Dans notre cas nous étudierons la variation de la hauteur équivalente à un plateau théorique (h) en fonction de la pression, pour l'isopropanol pour une vitesse de papier enregistreur égale à $2,5$ mm/min.

On obtient le tableau n° 1 où P_1 est la pression du gaz vecteur à l'entrée. D_r : distance de rétention.

Tracer la courbe de Van-Deemter revient à tracer la hauteur h en fonction de la vitesse moyenne du gaz vecteur \bar{U} si on considère que le gaz est parfait à température constante on a :

$P\bar{V} = \text{conste}$, c'est à dire que $P \cdot \text{Debit} = \text{conste}$. Par conséquent la courbe de Van-Deemter sera tracée en étudiant la variation de h en fonction de la pression P . La représentation graphique est donnée par la courbe n°1. On voit que l'optimum se situe au point ($1,45$ bars, $3,3$ mm). Par conséquent la hauteur h minimale est égale à $3,3$ mm.

4 μ l Acetone, $P_{N_2} = 0,4$ bars, $T = 145^\circ C$, Attenuation = 8

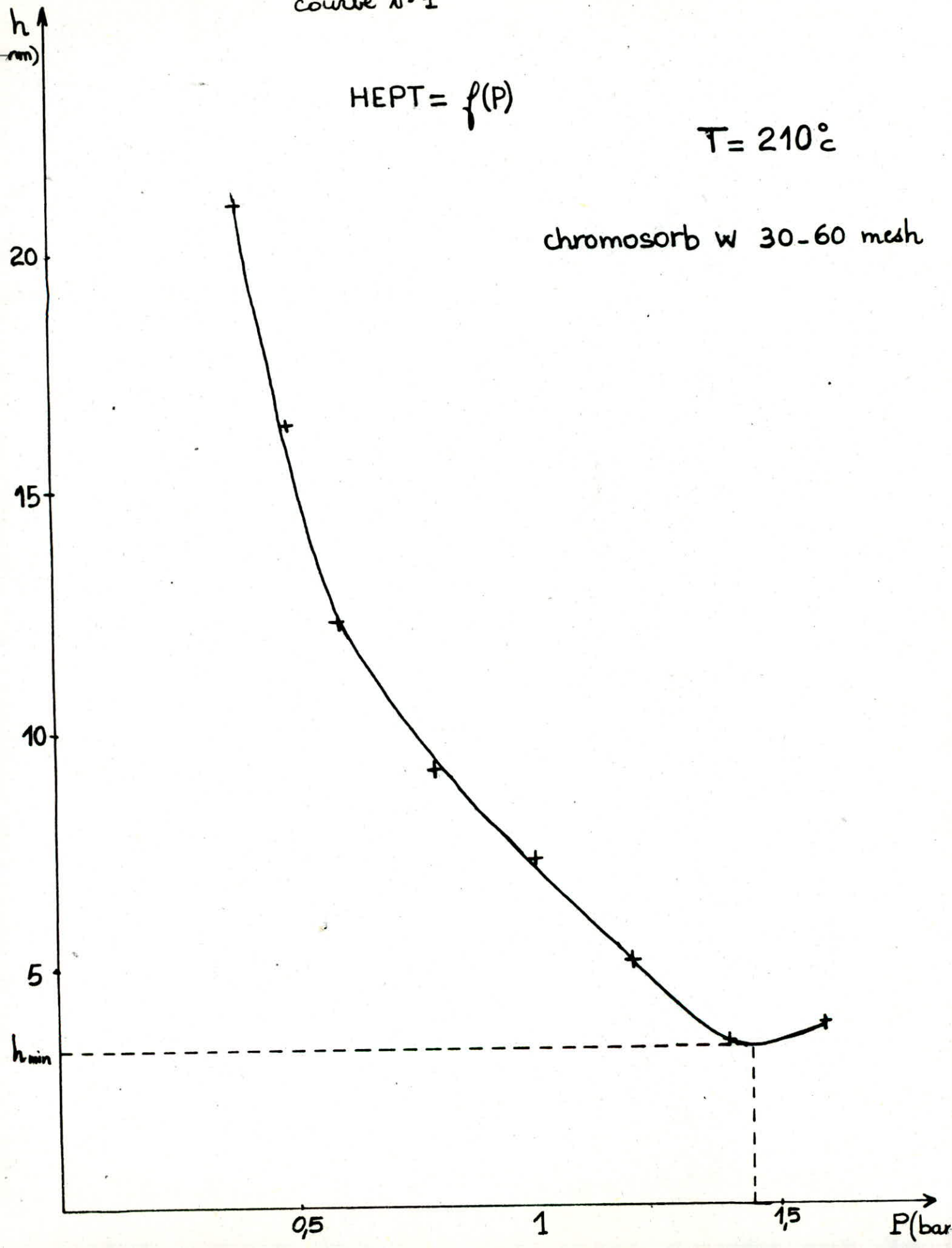


1 μ l Propanol-2, $P_{N_2} = 0,4$ bars, $T = 145^\circ C$ Attenuation = 8

4 μ l Propanol-2, $P_{N_2} = 0,4$ bars, $T = 145^\circ C$, Attenuation = 8

Tableau N°1

P (bars)	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1	1,2	1,4	1,6
d_r (mm)	59	47	38	31	27,25	21,2	18,5	15,5	14
σ (mm)	14,2	10	7	5	4,35	3	2,2	1,5	1,4
$n = 5,54 \left(\frac{d_r}{\sigma}\right)^2$	95,64	122,38	163,26	212,96	217,4	276,65	391,74	591,55	544
$h = \frac{L}{n}$ (mm)	20,91	16,34	12,25	9,39	9,19	7,23	5,10	3,38	3,7



Conclusion sur le Chromosorb W

Nous avons étudié la variation des temps de rétention pour l'acétone et le propanol.2 en fonction de la pression pour une température de 300°C, puis pour une température de 210°C. Nous avons remarqué, que les temps de rétention de ces deux produits étaient identiques et qu'il était par conséquent impossible de les séparer à ces températures.

Le but de notre travail étant d'étudier la réaction de déshydrogénation du propanol.2 dans ce domaine de température, nous avons été contraints de changer de phase stationnaire et de prendre comme nouveau support de Tenax CG.

II TESTS SUR LE TENAX CG

1-Etude de l'efficacité de la colonne

Le tenax CG est un polymère poreux du 2,6 diphényl-paraphénylène oxyde. La granulométrie varie de 35 à 20 mesh. La colonne de 2m et 4mm de diamètre intérieur est remplie de cet adsorbant, elle possède une densité apparente de 0,24g/cm³. Après conditionnement de la colonne, on se propose de tracer la courbe de Van-Deemter à 300°C; on constate dès les premières injections que les temps de rétention sont trop courts à cette température et qu'il est impossible de séparer les deux produits.

Par contre à des températures voisines de 100°C, on observe une séparation du propanol 2 et de l'acétone lorsqu'on injecte leur mélange dans la colonne. On trace alors la courbe de Van-Deemter à 100°C en étudiant la variation de h en fonction de la pression pour l'acétone et le propanol 2. Les résultats sont donnés par les tableaux N°2,3 et par les courbes N°2,3; pour chaque valeur de la pression, on calcule aussi la résolution R donné par le tableau N°4. On constate que les pressions optimales sont obtenues pour des valeurs de P_{N₂} inférieure ou égale à 0,15 bars, puisqu'on n'arrive pas à voir d'optimum.

Ceci est dû à la très grande porosité du milieu qui entraîne une très faible chute de pression dans la colonne; on s'aperçoit également que la résolution est grande pour pression de 0,15 bars. En injectant le mélange à différentes pressions, on constate que le tenax CG sépare effectivement à 100°C l'acétone du propanol 2; et que l'alcool est élué avant l'acétone (voir chromatogrammes).

Donc pour améliorer l'efficacité de la colonne, et pour pouvoir travailler à plus haute température, il faut augmenter la différence de pression dans l'appareil en diminuant la porosité du milieu. Il nous suffit pour cela de diminuer la granulométrie de notre support en le broyant.

À l'aide d'un mortier, d'un creuset et de deux tamis de 250micron mètre et 500micron mètre on récupère la fraction de tenax dont la granulométrie se situe dans le domaine de 30 à 60 mesh.

En raison de la petite quantité de support mise à notre disposition, nous avons utilisé une colonne de 1,20m au lieu de 2m, mais de même diamètre intérieure, c'est à dire 4mm.

Nous avons tracé la courbe de Van-Deemter à 300°C pour l'acétone et le propanol 2. Les résultats sont donnés par les tableaux N°5,6 et les courbes N°4,5.

Les valeurs de hauteur minimale équivalente à un plateau théorique sont:

pour le propanol 2 $h_{min} = 0,36mm$

pour l'acétone $h_{min} = 0,57mm$

si on compare ces résultats à ceux qu'on a obtenus avec le chromosorb w pour une colonne de 2m de longueur et de 4mm de diamètre intérieur (voir courbe N°1)

$h_{min, tenax} = 0,36$ inférieure à $h_{min, chromosorb w} = 3,3mm$

On s'aperçoit qu'une colonne remplie de tenax CG est plus efficace qu'une colonne remplie de chromosorb w, et ceci malgré qu'elle soit plus petite.

Dans les expériences qui vont suivre, on s'est mis dans des conditions qui nous semblaient idéale en choisissant une colonne de 3m de long et 5mm de diamètre intérieur remplie de tenax CG de granulométrie 60-80 mesh et conditionnée sous azote pendant 16 heures.

2-Etude de la séparation du propanol 2 et l'acétone dans le mélange.

a-Première expérience: à T=240°C et P_{N₂}=0,375 bars on injecte 4micronli de mélange à 10% en propanol 2, on ne remarque aucune séparation des deux produits dans le mélange et le pic élué apparaît avec une trainée (voir chromatogramme N°1).

ACETONE

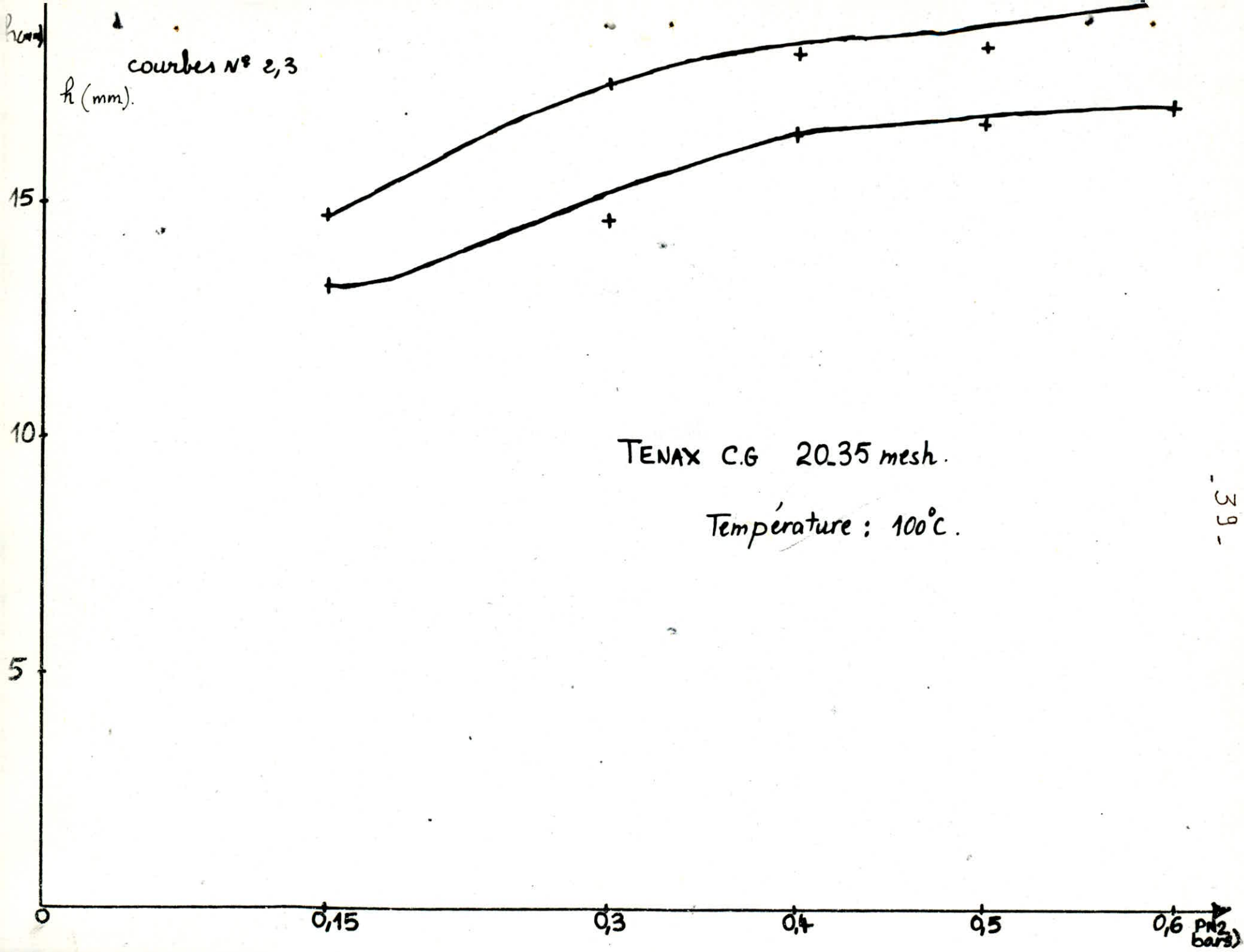
- 38 -

P_{N_2} (bars)	0,15	0,3	0,4	0,5	0,6
d_r (mm)	68	24,80	16,30	13	10,30
σ (mm)	12,5	5	3,50	2,80	2,30
n	164	136	120,16	119,42	111,16
h (mm)	12,20	14,67	16,65	16,75	18

TABIEAU . 2PROPANOL . 2

P_{N_2} (bars)	0,15	0,3	0,4	0,5	0,6
d_r (mm)	57	21,80	14,50	12	9,70
σ (mm)	11,50	4,80	3,25	2,70	2,20
n	136,10	114,27	110,30	109,43	107,70
h (mm)	14,69	17,50	18,13	18,27	18,50

TABIEAU . 3



2 μ l melange \bar{a} 50%, $P_{N_2} = 0,3$ bars.

1 μ l Acetone $P_{N_2} = 0,3$ bars

1 μ l ProPanol. 2
 $P_{N_2} = 0,3$ bars

1 μ l Acetone $P_{N_2} = 0,15$ bars.
ATTENUATION 16

1 μ l ProPanol. 2, $P_{N_2} = 0,15$ bars.
ATTENUATION 16

$u = 5 \text{ mm}^2/\text{mn}$.

1ul Propanol-2 $P_{N_2} = 0,6 \text{ bars}$

2ul melange $P_{N_2} = 0,6 \text{ bars}$

1ul Propanol-2 $P_{N_2} = 0,6 \text{ bars}$

2ul melange = 50% $P_{N_2} = 0,5 \text{ bars}$.

1ul Acetone $P_{N_2} = 0,5 \text{ bars}$

1ul Propanol-2 $P_{N_2} = 0,6 \text{ bars}$

2ul melange a 50%
 $P_{N_2} = 0,4 \text{ bars}$.

1ul Acetone $P_{N_2} = 0,4 \text{ bars}$.

ATTENUATION 16

1ul Propanol-2 $P_{N_2} = 0,4 \text{ bars}$.

TABLEAU 4

d_{A_A} (mm)	57	21,8	14,5	12	0,6
d_{R_B} (mm)	68	24	16,3	13	9,7
w_A (mm)	11,5	2,8	3,25	2,7	10
w_B (mm)	12,5	4,5	3,5	2,8	2,2
P_{N_2} (bar)	0,15	0,3	0,4	0,5	2,3
R	0,92	0,45	0,55	0,36	0,13

TABLEAU 5

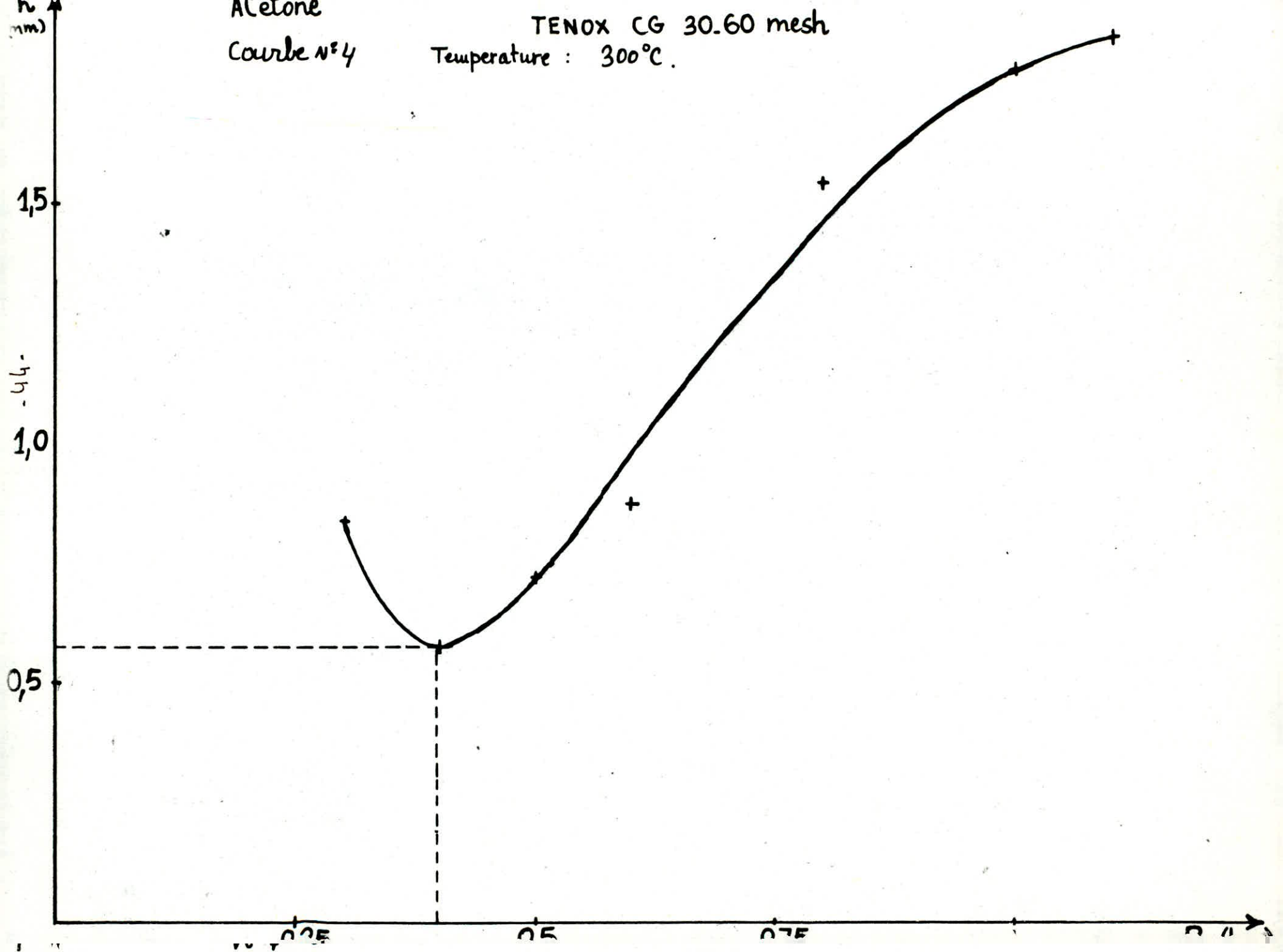
P_{N_2} (Bars)	d_r (mm)	$\sigma_{(mm)}$	n	$h_{(mm)}$
0,3	10,2	2,0	144,10	0,8327
0,4	8	1,3	209,70	0,5719
0,5	5,5	1,0	167	0,719
0,6	5	0,8	138,50	0,870
0,8	3	0,8	77,90	1,540
1,0	2,8	0,8	67,86	1,768
1,2	2,4	0,7	65,12	1,840

TABLEAU 6

P_{N_2} bars	d_r (mm)	$\sigma_{(mm)}$	n	$h_{(mm)}$
0,3	12	2	199,44	0,60
0,4	10	1,3	327,81	0,36
0,5	5,5	1	167,58	0,71
0,6	4,1	1	93,12	1,29
0,8	2,44	0,8	51,53	2,33
1,0	2,4	0,8	49,86	2,41
1,2	2,0	0,7	45,22	2,65

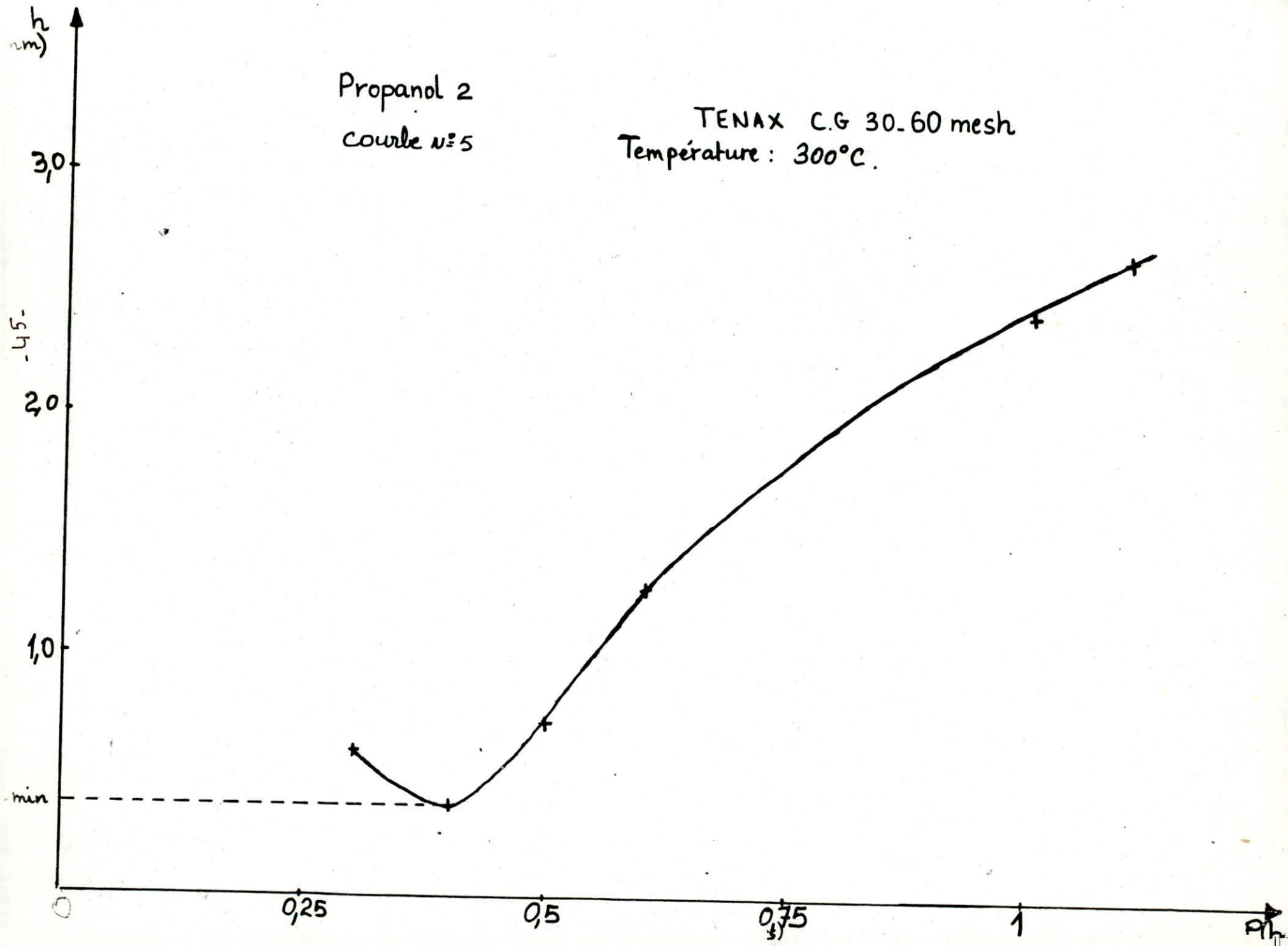
Alclone
Courbe n°4

TENOX CG 30.60 mesh
Temperature : 300°C.



Propanol 2
courbe $n=5$

TENAX C.G 30-60 mesh
Température : 300°C.



b-Deuxième expérience: à une température de 200°C on injecte 4micron l de mélange à différents pourcentages volumiques et à différentes pressions. On ne décèle aucune séparation des deux produits à cette température, (voir chromatogrammes 2); parcontre à 180°C on observe une séparation des deux produits.

Par conséquent nous allons étudier la séparation des deux produits à des températures inférieures ou égale à 180°C.

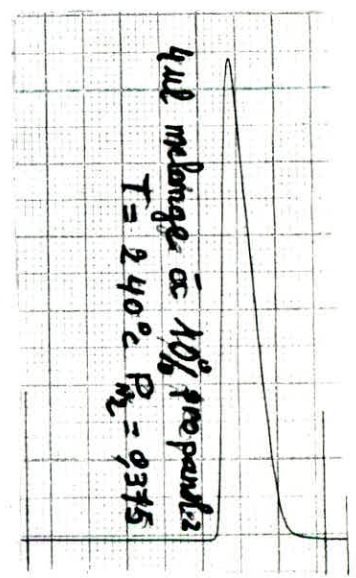
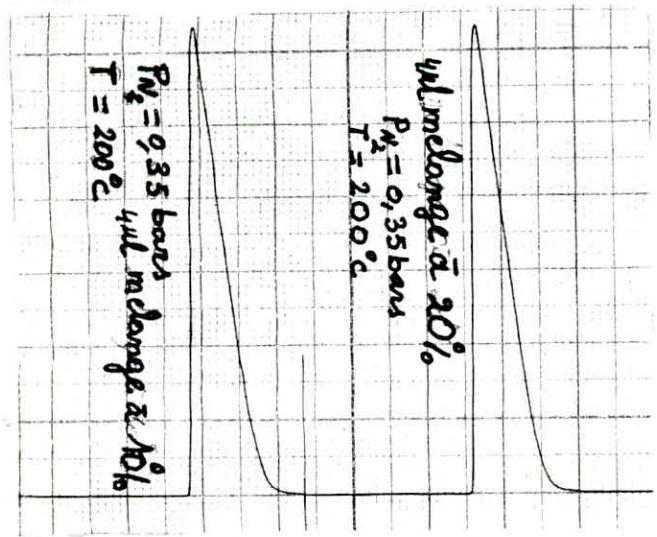
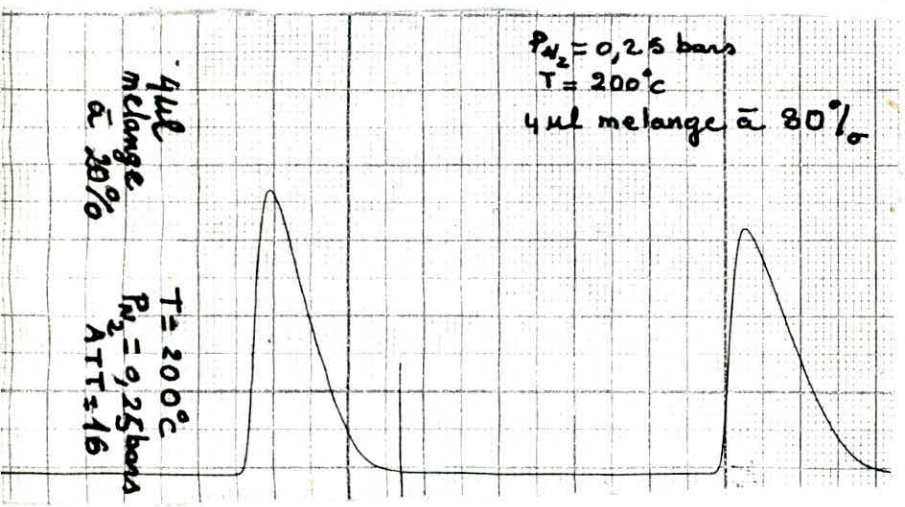
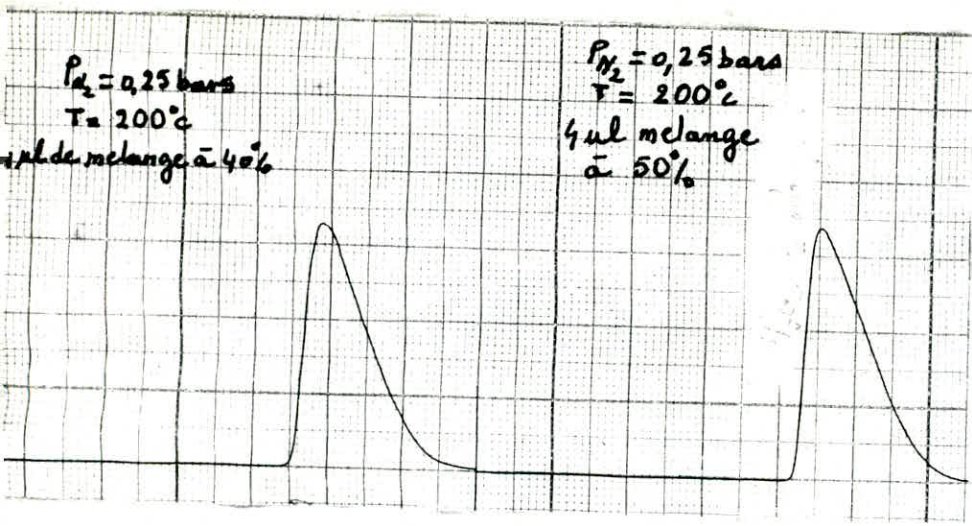
c-Troisième expérience: à la température de 180°C et à une pression d'azote de 0,3 bars nous avons fait varier la composition du mélange et nous avons constaté que le pourcentage d'un constituant dans le mélange influe sur la séparation et que celle-ci est meilleure pour un mélange à 20% en acétone (voir chromatogramme N°9) et (voir tableau N°7).

c-Quatrième expérience: nous avons fait la même expérience que précédemment, mais avec une pression d'azote égale à 0,4 bars. Il apparaît dans ce cas que lorsque la pression augmente le facteur de séparation diminue; (voir tableau N°8 et chromatogrammes N°4).

d-Cinquième expérience: pour étudier l'influence de la température sur le facteur de séparation nous avons maintenu la pression de 0,4 bars étant donné que pour des températures inférieures la pression de 0,3 bars ne donnait pas de bonne séparation. Les tableaux 9,10 et les chromatogrammes 5,6 montrent qu'une diminution de la température favorise la séparation des constituants du mélange.

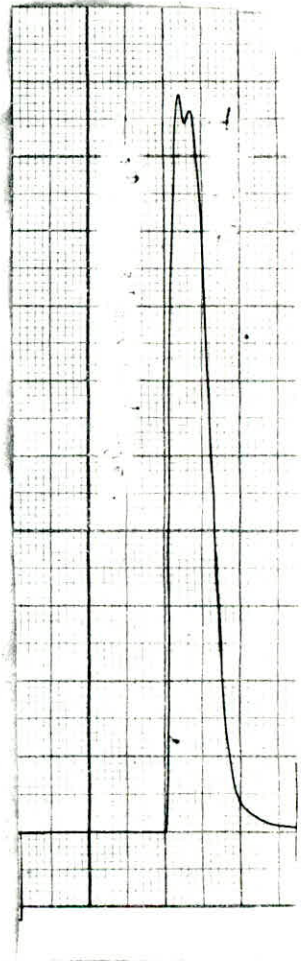
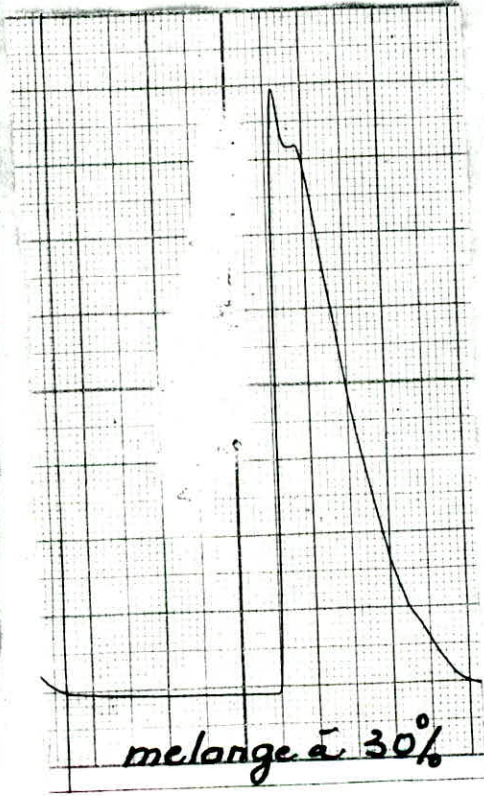
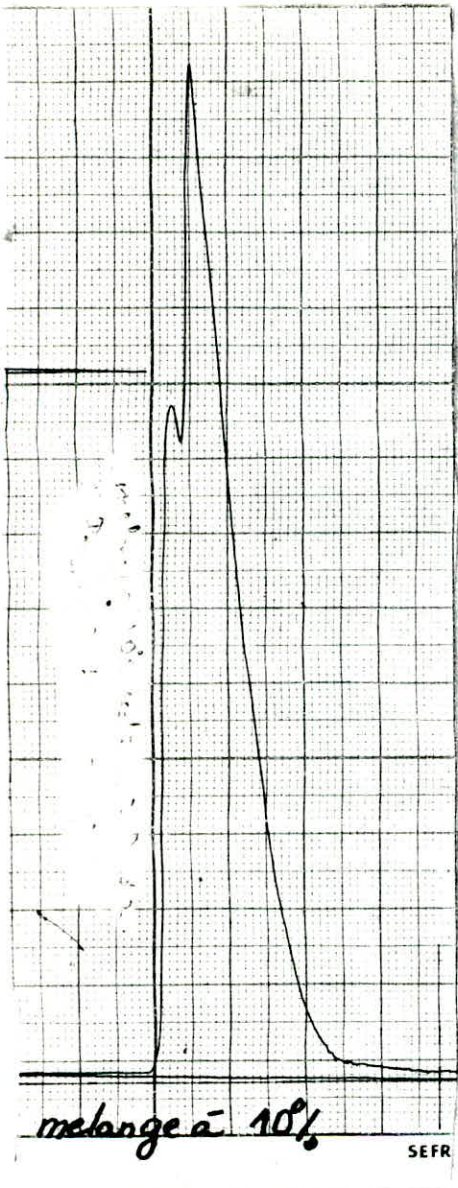
Conclusion:

Il ressort de cette étude que l'on ne pouvait séparer les deux produits à des températures voisines de 300°C. Parcontre étudier la réaction de deshydrogenation à des températures voisines de 180°C permet d'améliorer le degré de conversion du propanol 2 par rapport aux expériences faites par mon prédécesseur qui était limité à une température de 150°C.

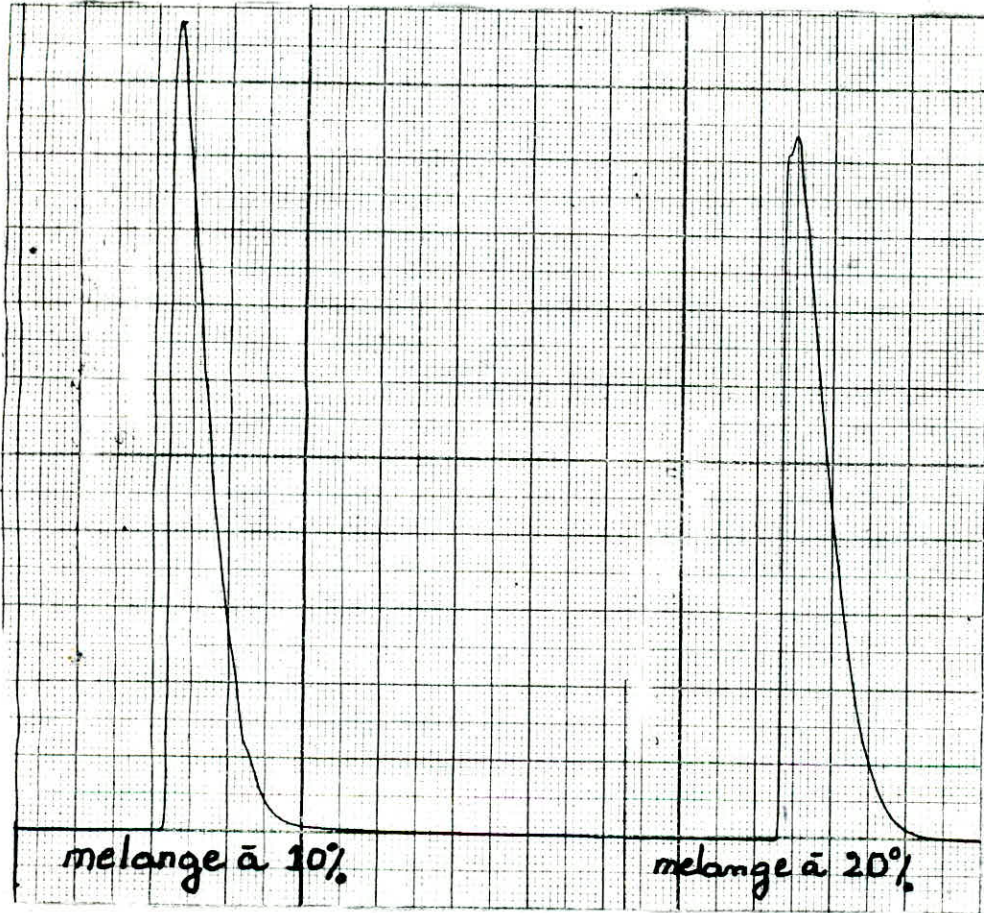


chromatogrammes 2

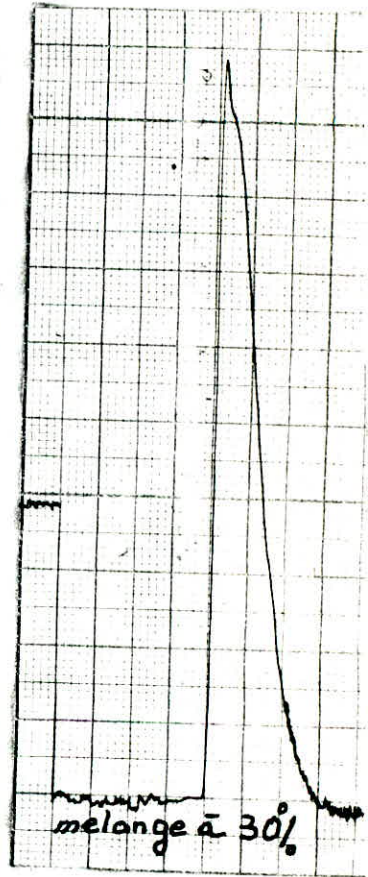
chromatogramme 1



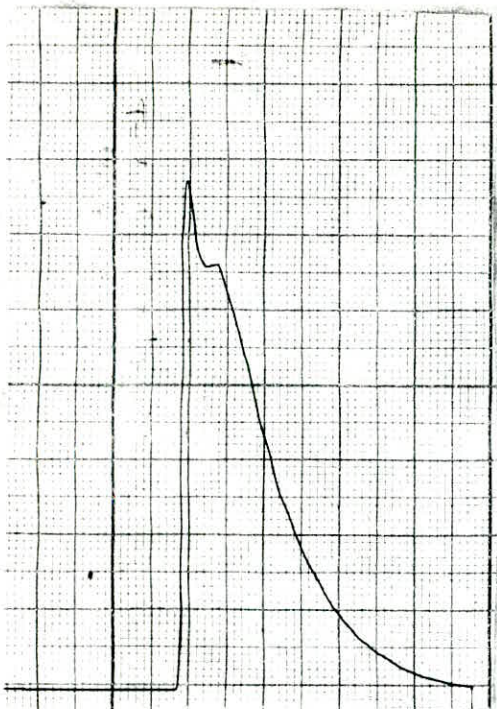
chromatogrammes 3 $T = 180^{\circ}C$ $P_{N_2} = 0,3 \text{ bars}$



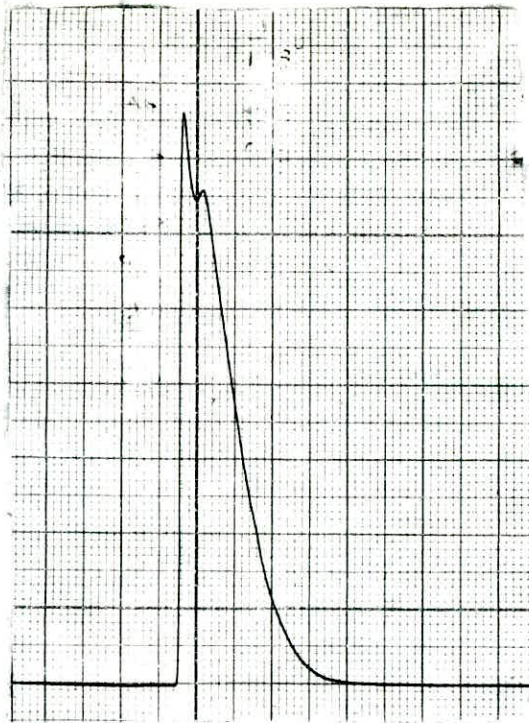
melange à 20%



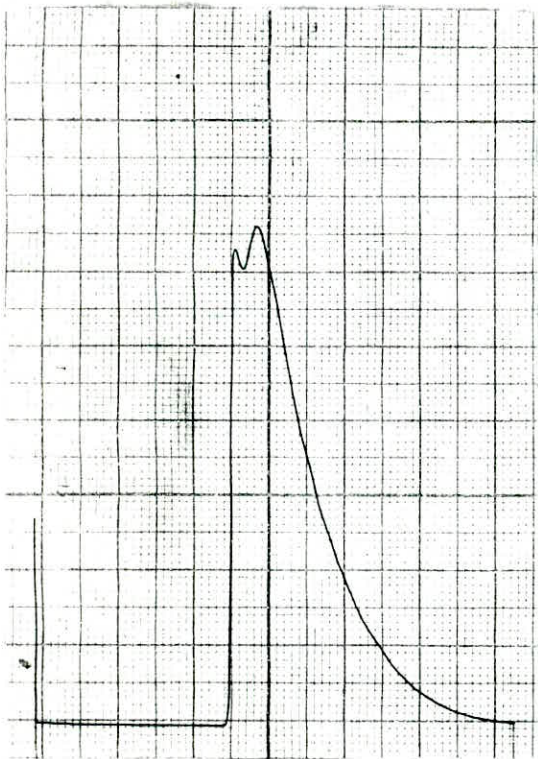
chromatogrammes 4 T = 180°



melange à 40%

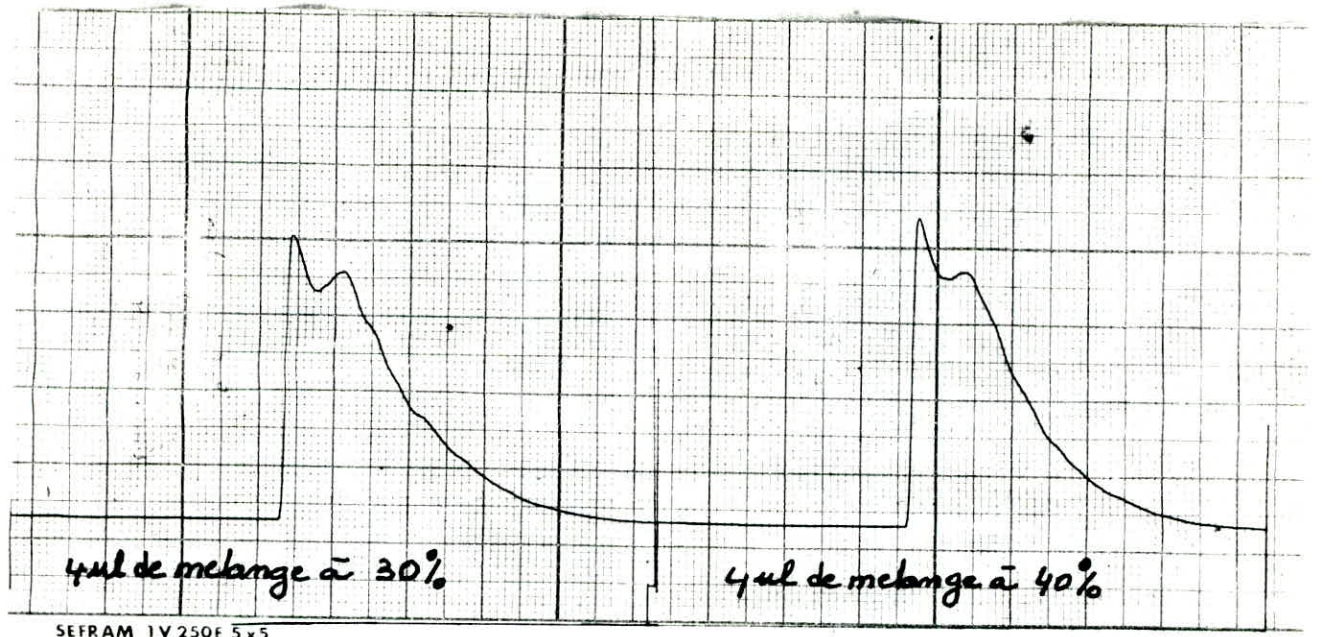


melange à 30%

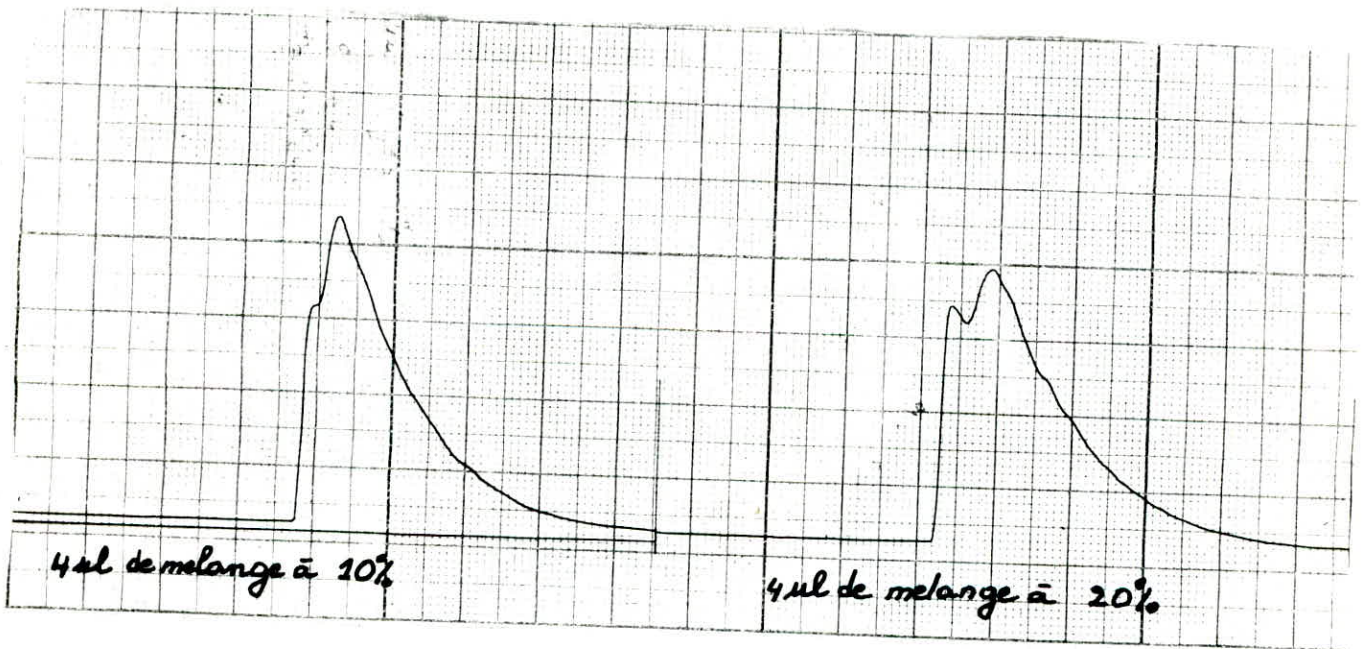


melange à 20%

chromatogrammes 5 T=165°C



SEFRAM 1V 250F 5x5



chromatogrammes 6 T = 125°C

TABLEAU 7

$T = 180^{\circ}C, P_{N_2} = 0,3 \text{ bars}$

melange % Volumique	10	20	30
d_{R_1} (mm) ACETONE	21,5	19	20,5
d_{R_2} (mm) PROPANOL-2	24	27	23
$\frac{d_{R_1}}{d_{R_2}}$	1,12	1,42	1,12

TABLEAU 8

$T = 180^{\circ}C, P_{N_2} = 0,4 \text{ bars}$

melange % Volumique	10	20	30
d_{R_1} (mm) ACETONE	21	23,5	22,5
d_{R_2} (mm) PROPANOL-2	21	22,5	21
$\frac{d_{R_1}}{d_{R_2}}$	1	1,04	1,07

TABLEAU 9

$T = 165^{\circ}C, P_{N_2} = 0,4 \text{ bars}$

melange % volumique	20	40	50
d_{R_1} (mm) ACETONE	29	37	28
d_{R_2} (mm) PROPANOL-2	28	27	27,5
$\frac{d_{R_1}}{d_{R_2}}$	1,12	1,17	1,18

TABLEAU N°10

$T=125^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{N}_2}=94\text{ bars}$

melange % Volumique	10	20	30	40
d_{r_1} (mm) Acetone	42,5	43,5	44	41,5
d_{r_2} (mm) Propanol 2	39,5	38,5	37,5	34,5
$\frac{d_{r_1}}{d_{r_2}}$	1,08	1,13	1,17	1,2

III ESSAIS DE REACTIONS DE DESHYDROGENATION A L'AIDE DU CATALYSEUR CU,CR A 50%

Lors de ces essais nous nous sommes proposés d'étudier la réaction de déshydrogénation du propanol₂. Pour ce faire, nous avons raccordé à la précédente colonne au Tenax G.C ~~de~~ longueur 3m et de diamètre intérieur 5mm, une colonne remplie partiellement de notre catalyseur Cu, Cr 50% ayant 10cm de long et 4mm de diamètre intérieur et placée en tête à proximité de l'injecteur. Cette pré-colonne a été remplie d'un gramme de catalyseur de granulométrie identique à celle de notre Tenax G.C soit 60/80 mesh correspondant à une hauteur de 2cm. Le schéma suivant montre la disposition de notre montage.

Nous avons effectué plusieurs essais à différentes températures et pressions d'entrée du gaz vecteur (0,4, 0,6 et 1bar).

Les chromatogrammes de la figure 1 nous ont permis de vérifier que la pression optimale correspondant à un affinement du pic se situait à 1 bar. **AUSSE** dans la suite de cette étude, nous avons choisi de travailler sous une pression de 1bar. La quantité injectée de propanol a été fixée à 5µl lors de ces essais.

Après avoir fait varier la température de 155 à 200°C en passant par 180 ET 190°C. L'Existence d'un pic unique dans les divers chromatogrammes obtenus montre la non conversion de l'alcool, par contre au delà de 200°C, l'examen des chromatogrammes suggère une certaine conversion.

En effet nous remarquons l'apparition de deux pics correspondant respectivement à l'alcool et à l'acetone?

Le tableau 11 rassemble les valeurs obtenues à des températures de 240, 250 et 270°C.

ou h₁ et h₂ désignent respectivement les hauteurs des pics du propanol 2 et de l'acetone.

Nous remarquons l'existence d'une valeur optimale correspondant à une température de 250°C. Ceci laisserait entendre que la réaction de déshydrogénation est une réaction équilibrée. Aussi, afin de confirmer cela nous avons procédé aux mêmes essais dans des conditions identiques, en injectant des mélanges d'acetone et d'alcool à différents pourcentages. **LES** valeurs sont observés sont regroupés dans le tableau 12.

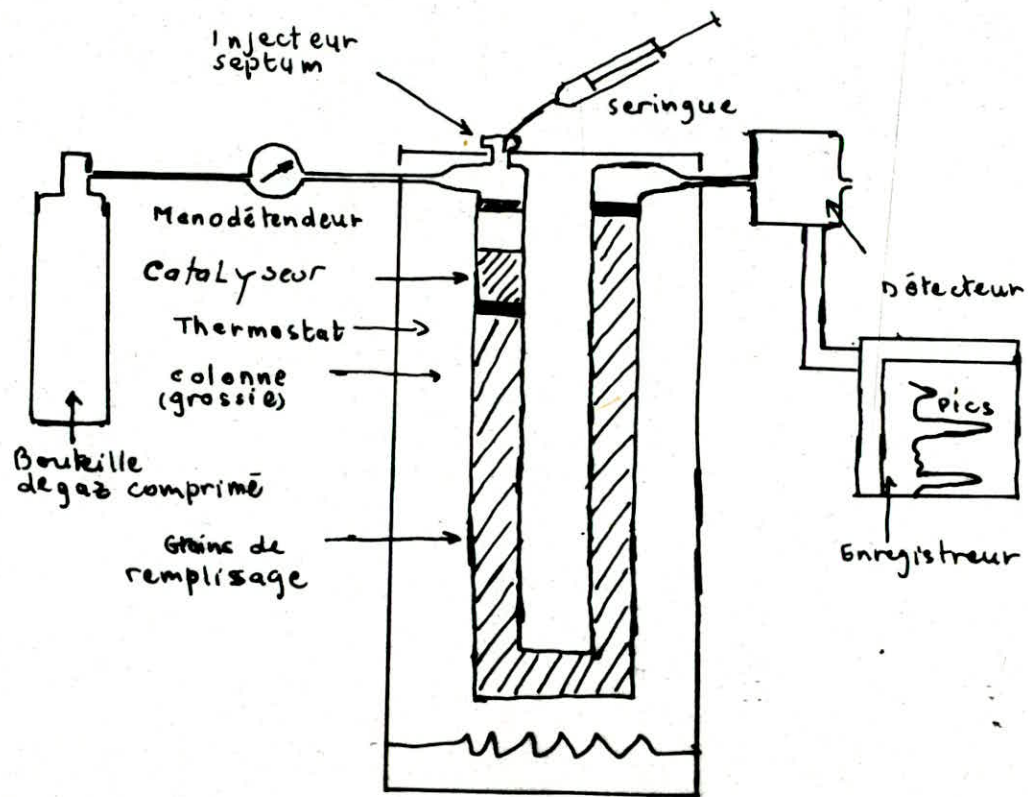
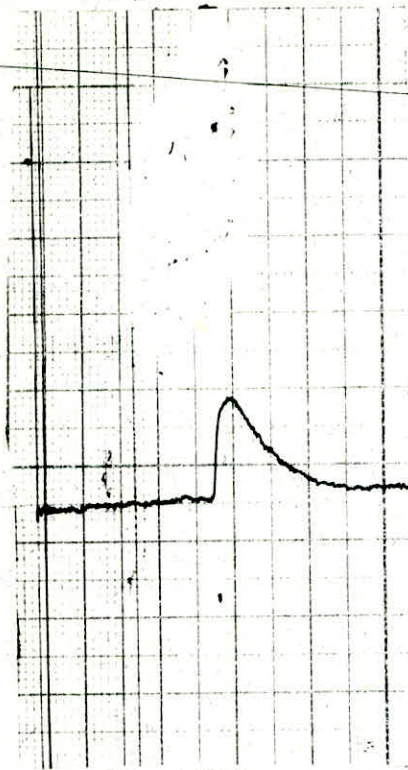


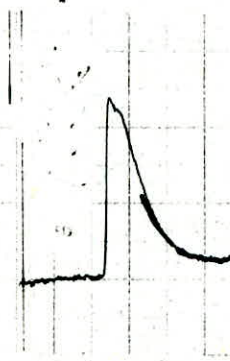
schéma de principe d'un chromatographe avec précolonne

5 μ l ProPanol-2

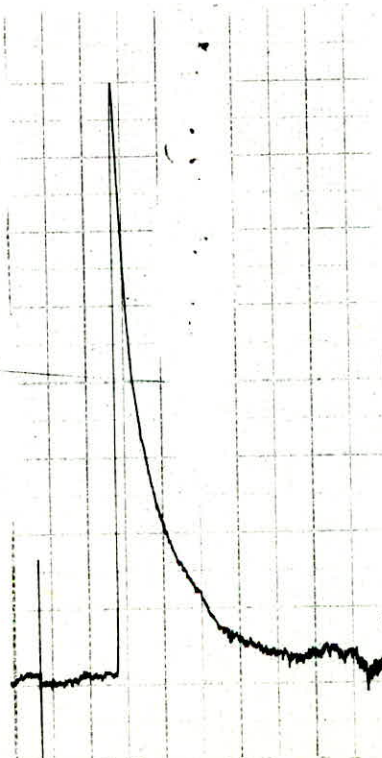


$T = 155^{\circ}\text{C}$
 $P_{\text{O}_2} = 0,4 \text{ bars}$

5 μ l ProPanol-2



$T = 155^{\circ}\text{C}$
 $P_{\text{O}_2} = 0,6 \text{ bars}$



$T = 155^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$

- figure 1 -

Tableau 11

Temperature °C	240	250	270
t _r Acetone (s)	204	204	192
t _r Propanol-2 (s)	144	132	120
h ₁ Propanol-2 (mm)	94	97	110
h ₂ Acetone (mm)	16	20	18
$\frac{h_1}{h_2}$	0,17	0,20	0,17

-57.

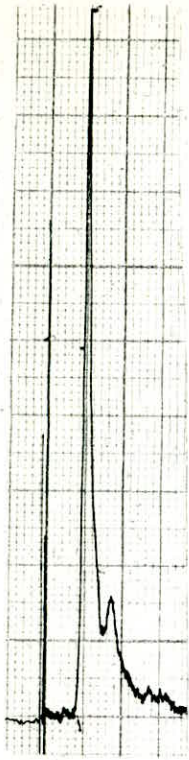
Tableau 12

% en Propanol volumique	20	10
t _r Acetone (s)	168	168
t _r Propanol-2 (s)	132	132
h ₁ Propanol-2 (mm)	113	117
h ₂ Acetone (mm)	63	54
$\frac{h_2}{h_1}$	0,56	0,46

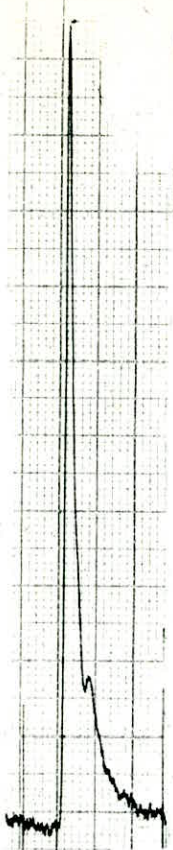
Tableau 13

Temperature °C	240	250	270
t _r Acetone (s)	216	204	168
t _r Propanol-2 (s)	204	132	120
h ₁ Propanol-2 (mm)	48	88	85
h ₂ Acetone (mm)	40	68	76
$\frac{h_1}{h_2}$	0,83	0,77	0,89

-58-



T = 240°C

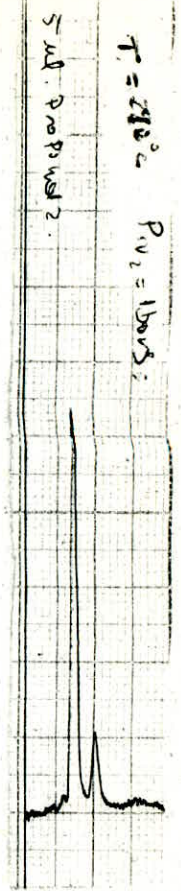


T = 250°C



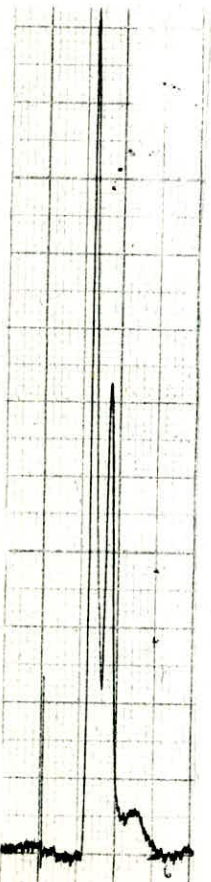
T = 270°C

5 µl ProPanol-2

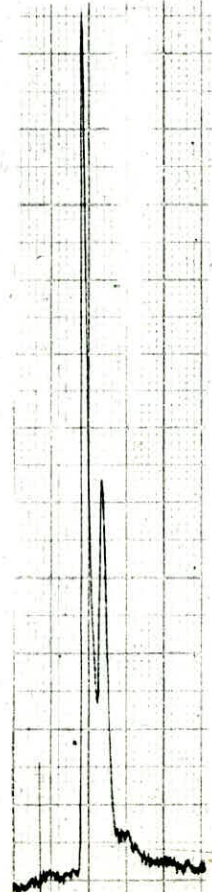


T = 210°C

T = 210°C
 P.V. = 1500 S.
 5 µl ProPanol-2

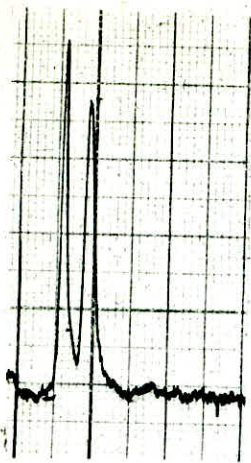


melange à 10%

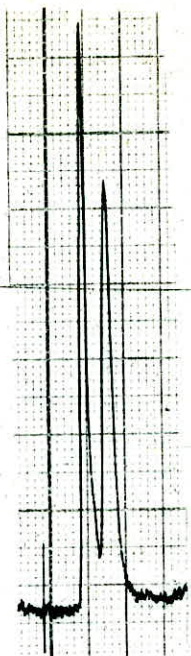


melange à 20%

5 µl de melange



T = 240°C



T = 250°C



T = 270°C

5 μ l Acetone.

Nous remarquons que lorsque le pourcentage en propanol 2 dans le mélange le taux $\frac{h_2}{h_4}$ augmente, ceci pouvant être interprété par une réhydrogénation de l'acétone. Cette conclusion nous a amenés à injecter l'acétone pur aux températures de 240, 250 et 270°C et voir ce phénomène. Les Chromatogrammes suivants montrent bien l'existence de deux pics correspondant au propanol 2 et à l'acétone. Dans le tableau 13 nous avons regroupé les valeurs observées en injectant de l'acétone pur; Ceci nous conduit à penser que l'acétone subit une Hydrogénation sur le catalyseur

La présence de l'hydrogène provient de l'azote industriel (pas de haute pureté) utilisé comme gaz vecteur.

Ceci favorise l'hydrogénation de l'acétone vu l'existence de la réaction inverse la deshydrogénation du propanol 2 se fait par conséquent avec un faible taux de conversion.

CONCLUSION

Dans cette étude nous avons fait des essais de séparation du propanol 2 et de l'acetone sur deux adsorbants qui sont: le Chromosorb W et le Tenax G.C .

Nous avons démontré expérimentalement qu'une colonne remplie de Tenax G.C est plus efficace qu'une colonne remplie de Chromosorb W et qu'a partir d'un mélange donné de propanol 2 et d'acetone, nous observons une séparation des constituants avec le premier adsorbant.

Nous avons constitué nos expériences en étudiant la réaction de déshydrogénation du propanol 2 sur un catalyseur mixte Cu,Cr à 50% -Nous avons prouvé que cette réaction a lieu effectivement mais avec un faible taux de conversion .Ceci peut-être expliqué par la présence d'hydrogène dans le gaz vecteur qui favorise la réaction d'hydrogénation de l'acétone.

Pour améliorer le **taux de conversion** de la réaction de déshydrogénation ,il est donc **nécessaire** d'utiliser un gaz vecteur ne contenant pas d'hydrogene ou au plus quelques ppm (c'est le cas de l'azote U).

^{De}
~~De~~ plus ,le catalyseur utilisé ayant été fabriqué dans notre laboratoire ,il est **intéressant** de **comparer** les résultats avec ceux obtenus sur un catalyseur standard et de continuer ce travail en faisant une étude cinétique de la réaction de déshydrogénation du propanol2.

