

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Equipe Procédés de l'Institut de Chimie Organique et Analytique d'Orléans

THÈSE

présentée par :

Marion FOURDINIER

Soutenue le : **3 février 2010**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline : Génie des Procédés

**Etude d'un procédé industriel continu de
synthèse catalytique d'un produit chimique**

THÈSE dirigée par :

Henri FAUDUET

Professeur des Universités, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Alain GUY

Professeur des Universités, CNAM Paris

Alain LAPLANCHE

Professeur des Universités, ENSC Rennes

JURY :

Olivier MARTIN

Professeur des Universités, Université d'Orléans - **Président**

Alain GUY

Professeur des Universités, CNAM Paris

Alain LAPLANCHE

Professeur des Universités, ENSC Rennes

Alain LEMOR

Responsable Technique et R&D, Novance

Yann RAOUL

Responsable de projets, Sofiprotéol

Stéphane BOSTYN

Maître de Conférences, HDR, Université d'Orléans

Henri FAUDUET

Professeur des Universités, Université d'Orléans



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Equipe Procédés de l'Institut de Chimie Organique et Analytique d'Orléans

THÈSE

présentée par :

Marion FOURDINIER

Soutenue le : **3 février 2010**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline : Génie des Procédés

**Etude d'un procédé industriel continu de
synthèse catalytique du carbonate de glycérol**

THÈSE encadrée par :

Henri FAUDUET Professeur des Universités, Université d'Orléans
Stéphane BOSTYN Maître de Conférences, HDR, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Alain GUY Professeur des Universités, CNAM Paris
Alain LAPLANCHE Professeur des Universités, ENSC Rennes

JURY :

Olivier MARTIN	Professeur des Universités, Université d'Orléans - Président
Alain GUY	Professeur des Universités, CNAM Paris
Alain LAPLANCHE	Professeur des Universités, ENSC Rennes
Alain LEMOR	Responsable Technique et R&D, Novance
Yann RAOUL	Responsable de projets, Sofiprotéol
Stéphane BOSTYN	Maître de Conférences, Université d'Orléans
Henri FAUDUET	Professeur des Universités, Université d'Orléans

Remerciements

J'adresse mes plus sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Messieurs Henri FAUDUET et Stéphane BOSTYN, respectivement responsable de l'équipe Procédés de l'ICOA (Institut de Chimie Organique et Analytique) et Maître de Conférences, pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe, pour leur encadrement dans ce projet de recherche et pour leur accompagnement humain auquel j'ai été très sensible.

Je remercie également Messieurs Yann RAOUL de la société Sofiprotéol et Alain LEMOR de la société Novance pour avoir suivi la progression de ce projet de recherche. J'exprime ma gratitude à Sofiprotéol, établissement financier de la Filière Française des Huiles et Protéines Végétales, pour le financement de ce doctorat.

Je tiens à remercier Messieurs les professeurs Alain LAPLANCHE et Alain GUY pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Que soit remercié Monsieur Olivier MARTIN pour avoir accepté de juger mon travail lors de la soutenance.

Je remercie Raphaël DELEPEE de l'ICOA pour sa collaboration dans le développement des outils analytiques.

Que soient également remerciés les membres de l'équipe Procédés de l'ICOA : Mesdames Johanne BONNIN et Tatianne FERREIRA de OLIVEIRA, Messieurs Benoît CAGNON et Olivier CHEDEVILLE ainsi que Vincent CAQUERET, Ingénieur de recherche au CNAM de Paris pour leur gentillesse et leur soutien.

Je tiens également à remercier mes collègues de bureau Emmanuel TRUONG, Jean-Pierre GAUDIN, Matthieu KRETZSCHMAR et Loïc BURNEL pour m'avoir fait une petite place pour travailler.

Je remercie Messieurs Frédéric VERSAVEAU et Philippe DE BALMANN, respectivement assistant-ingénieur à l'atelier demi-grand de l'IUT d'Orléans et technicien à l'IUT d'Orléans pour leur aide technique.

Je remercie l'ensemble du personnel du département Chimie de l'IUT pour leur amabilité et leurs encouragements.

Enfin, je tiens à remercier mes proches, famille et amis, pour leurs attentions et leur présence à mes côtés durant ces trois années.

Sommaire

REMERCIEMENTS	1
SOMMAIRE.....	3
GLOSSAIRE	9
INTRODUCTION	12
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	18
A. LE GLYCEROL.....	19
1) PROPRIETES	20
1.1. <i>Propriétés physico-chimiques</i>	20
1.2. <i>Applications</i>	21
2) METHODES DE SYNTHÈSE DU GLYCEROL	21
3) MARCHE DU GLYCEROL.....	23
4) VALORISATION DU GLYCEROL.....	24
B. LES CARBONATES ORGANIQUES	25
1) PROPRIETES	26
1.1. <i>Propriétés physico-chimiques</i>	26
1.2. <i>Applications</i>	27
2) METHODES DE SYNTHÈSE	28
2.1. <i>Par phosgénation</i>	28
2.2. <i>Par carbonylation oxydative</i>	29
2.3. <i>Par réaction de l'urée</i>	30
2.4. <i>A partir de carbonates inorganiques</i>	31
2.5. <i>Par réaction du dioxyde de carbone</i>	32
2.5.1. <i>Sur époxydes</i>	32
2.5.2. <i>Sur alcools</i>	34
2.5.3. <i>Sur diols (ou polyols)</i>	35
2.5.4. <i>Sur halohydrines</i>	36
2.5.5. <i>Sur alcènes</i>	36
2.5.6. <i>Sur alcynes α-hydroxylés</i>	37
2.6. <i>Modification de carbonate</i>	38
2.6.1. <i>Par transestérification</i>	38
2.6.2. <i>Par cyclisation de carbonates linéaires halogénés</i>	38

C.	LE CARBONATE DE GLYCEROL.....	39
1)	PROPRIETES	39
1.1.	<i>Propriétés physico-chimiques</i>	39
1.2.	<i>Applications</i>	40
2)	METHODES DE SYNTHÈSE DU CARBONATE DE GLYCEROL A PARTIR DU GLYCEROL	40
2.1.	<i>Par carbonylation oxydative</i>	40
2.2.	<i>Par réaction du dioxyde de carbone</i>	41
2.2.1.	<i>Par réaction directe</i>	41
2.2.2.	<i>En milieu supercritique</i>	41
2.3.	<i>Par transestérification</i>	42
2.4.	<i>Réaction de carbonylation par le carbonate de diimidazole</i>	43
3)	LA SYNTHÈSE DU CARBONATE DE GLYCEROL PAR CARBONYLATION DU GLYCEROL PAR L'URÉE .	44
3.1.	<i>La réaction</i>	44
3.2.	<i>L'urée</i>	45
D.	METHODES D'ANALYSE	46
1)	DOSAGES SPECIFIQUES	46
1.1.	<i>Dosage du glycérol</i>	46
1.1.1.	<i>Par spectrophotométrie</i>	46
1.1.2.	<i>Par colorimétrie</i>	47
1.2.	<i>Dosage de l'urée</i>	48
1.2.1.	<i>Par réflectométrie</i>	48
1.2.2.	<i>Par colorimétrie</i>	48
1.2.3.	<i>Par chromatographie liquide</i>	49
1.3.	<i>Dosage de l'ammoniac</i>	49
2)	METHODES QUALITATIVES	50
2.1.	<i>Par Infrarouge</i>	50
2.2.	<i>Par Résonance Magnétique Nucléaire</i>	52
3)	METHODES QUANTITATIVES	53
3.1.	<i>Par chromatographie gazeuse</i>	53
3.2.	<i>Par chromatographie liquide</i>	54
4)	CONCLUSION	55
E.	LE VIDE	56
1)	MESURE DU VIDE	56
1.1.	<i>Généralités</i>	56
1.1.1.	<i>Unités</i>	56
1.1.2.	<i>Domaines du vide</i>	57
1.1.3.	<i>Facteurs influents</i>	57

1.2.	<i>Les différents types de vacuomètres</i>	58
2)	PRODUCTION DU VIDE	58
2.1.	<i>Généralités</i>	58
2.2.	<i>Caractéristiques d'une pompe à vide</i>	59
2.2.1.	Le débit-volume.....	59
2.2.2.	La pression limite d'aspiration.....	59
2.2.3.	Le taux de compression	60
2.2.4.	La pression critique de refoulement.....	60
2.2.5.	La pression de refoulement maximale	60
2.3.	<i>Les différents types de pompes à vide</i>	60
3)	CHOIX DU MATERIEL	61
3.1.	<i>Contraintes</i>	61
3.2.	<i>Capteurs</i>	61
3.2.1.	Vacuomètre.....	61
3.2.2.	Débitmètre	62
3.3.	<i>La pompe</i>	62

CHAPITRE II : MISE AU POINT DES METHODES ANALYTIQUES 64

A.	LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	65
B.	DOSAGE PH-METRIQUE	67
C.	DOSAGES DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL ET DE L'AZOTE TOTAL	68
D.	DOSAGE DE L'EAU SELON LA METHODE KARL FISCHER	69
E.	LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE	69
1)	LA DETECTION.....	70
1.1.	<i>Choix du détecteur</i>	70
1.2.	<i>Optimisation de la détection</i>	71
1.2.1.	La méthode simplex.....	71
1.2.2.	Application	72
2)	RETENTION ET RESOLUTION	76
2.1.	<i>Choix de la colonne</i>	76
2.2.	<i>Détermination de la phase mobile</i>	77
2.2.1.	Plan de mélange avec contraintes et critère de D-optimalité.....	77
2.2.2.	Traitements des données statistiques	80
2.2.3.	Comparaison des colonnes.....	83
	La rétention des composés.....	83
	La résolution des composés	86
3)	CONCLUSION	88

CHAPITRE III : ETUDE DU PROCEDE DISCONTINU 90

A. ETAT DE LA CONNAISSANCE DE LA SYNTHESE 92

ETAPE 1-	INTRODUCTION DU GLYCEROL ET DU CATALYSEUR	92
ETAPE 2-	CHAUFFAGE DU GLYCEROL ET DU CATALYSEUR	93
ETAPE 3-	INTRODUCTION DE L'UREE	93
ETAPE 4-	SYNTHESE A 140°C SOUS 10 MBAR	93
ETAPE 5-	REFROIDISSEMENT ET TRAITEMENT	95
ETAPE 6-	BILAN DE LA SYNTHESE	95
ETAPE 7-	CONCLUSIONS	95

B. ETUDE DU DEGAGEMENT D'AMMONIAC 96

1)	ETUDE RHEOLOGIQUE.....	98
1.1.	<i>Partie expérimentale</i>	98
1.1.1.	Instrumentation	98
1.1.2.	Essais réalisés	100
1.2.	<i>Résultats</i>	100
1.2.1.	Viscosité minimale	102
1.2.2.	Gradient de vitesse optimal.....	103
1.3.	<i>Conclusion</i>	105
2)	MODELES DE TRANSFERT DE MATIERE EN SYSTEME BIPHASIQUE GAZ-LIQUIDE	105
2.1.	<i>Modèles des films</i>	106
2.2.	<i>Modèle de la pénétration de Higbie</i>	111
2.3.	<i>Désorption de l'ammoniac en milieu glycérimé</i>	113
2.3.1.	Partie expérimentale	113
2.3.2.	Résultats	114
3)	ALTERNATIVES ENVISAGEES	116
3.1.	<i>Sorption sur support solide</i>	116
3.1.1.	Partie expérimentale	117
3.1.2.	Résultats	117
3.1.3.	Conclusion	119
3.2.	<i>Entraînement par un gaz vecteur</i>	120
3.2.1.	Mode opératoire.....	120
3.2.2.	Détermination des cinétiques.....	121
3.2.3.	Résultats	122
3.2.4.	Conclusion.....	124
4)	CONCLUSION	125

C. SUIVI CINETIQUE DE LA SYNTHÈSE EN REACTEUR PARFAITEMENT AGITE	
DISCONTINU SOUS VIDE	126
1) PARTIE EXPERIMENTALE	126
1.1. Mode opératoire.....	126
1.2. Estimation de la masse totale.....	127
2) RESULTATS.....	127
2.1. Etude cinétique	127
2.2. Evolution de l'intermédiaire carbamate de glycérol	129
2.3. Vitesse de réaction	130
3) CONCLUSION	134
D. ETUDE DU CATALYSEUR.....	135
1) RAPPELS	135
2) CATALYSE HOMOGENE	136
3) CATALYSE HETEROGENE	137
3.1. Partie expérimentale	138
3.1.1. Choix du support.....	138
3.1.2. Préparation du catalyseur.....	138
3.1.3. Mode opératoire des synthèses avec catalyseur supporté.....	139
3.2. Résultats.....	140
4) CONCLUSION	141
E. CONCLUSIONS	142
 CHAPITRE IV : UNITE DE DESORPTION REACTIVE	 144
A. INTRODUCTION.....	145
B. LE CHOIX DU REACTEUR CONTINU	146
1) LES DIFFERENTS TYPES DE REACTEURS CONTINUS.....	146
2) MISE EN PLACE DU PROCEDE	148
2.1. Schéma du procédé envisagé	148
2.2. Etude de dimensionnement.....	149
3) CONCLUSION	151
C. ESSAIS PRELIMINAIRES	152
1) OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES DU REACTEUR DE PREMELANGE	153
2) OPTIMISATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET DU MODE OPERATOIRE DE LA SYNTHÈSE	155

ETAPE 0-	LAVAGE DU REACTEUR	156
ETAPE 1-	PREMELANGE.....	158
ETAPE 2-	CHARGEMENT DU REACTEUR TUBULAIRE	160
ETAPE 3-	SYNTHESE A PRESSION ET TEMPERATURE	160
ETAPE 4-	VIDANGE DU REACTEUR.....	163
3)	DEVELOPPEMENT DU SUIVI INFORMATIQUE DES CONDITIONS OPERATOIRES	163
4)	CONCLUSION	165
D.	PLAN DE DOEHLERT.....	167
1)	LE PLAN DE DOEHLERT	168
2)	PARTIE EXPERIMENTALE	170
3)	RESULTATS.....	171
4)	CONCLUSION	174
E.	SUIVI CINETIQUE.....	175
1)	PARTIE EXPERIMENTALE	175
2)	RESULTATS.....	176
2.1.	<i>Etude cinétique</i>	176
2.2.	<i>Vitesse de réaction</i>	178
F.	CONCLUSION.....	180
	CONCLUSION GENERALE.....	182
	BIBLIOGRAPHIE.....	188
	ANNEXES	198

Glossaire

A_i	Aire du pic du composé i
ACN	Acétonitrile
a_i	Coefficient des modèles
CG*	Carbonate de glycérol produit par Novance avec une composition massique de 86 % en CG, 11 % en glycérol et 3 % d'impuretés
CG	Carbonate de glycérol
COT	Carbone Organique Total
COV	Carbone Organique Volatil
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CPL	Chromatographie en Phase Liquide
d	Débit de phase mobile ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
DCM	Dichlorométhane
DDL	Degré De Liberté
DEDL	Détecteur Evaporatif à Diffusion de Lumière
D_{gaz}	Débit de gaz vecteur (SLM)
D.I.	Diamètre intérieur
DMA	N,N-diméthylacétamide
DMF	Diméthyleformamide
DMSO	Diméthylesulfoxyde
$\frac{dv}{de}$	Gradient de vitesse (s^{-1})
EDTA	Acide éthylène diamine tetracétique
EMVH	Ester méthylique d'huile végétale
FID	Détecteur à ionisation de flamme
gly	Glycérol
HEPT	Hauteur Equivalente à un Plateaux Théorique
hilic	Interactions hydrophiles en chromatographie liquide
int	Intermédiaire (carbamate de glycerol)
IR	Infrarouge
k	Constante de Boltzman ($1,391 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

k_{CG} , k_{gly} et $k_{urée}$	Facteur de rétention respectivement du CG, du glycérol et de l'urée
$\text{Log } P$	Logarithme du coefficient de partition n-octanol/eau (polarité)
LQ	Limite de quantification
MeOH	Méthanol
n	Quantité de matière (mol)
N	Vitesse d'agitation dans le réacteur (tr.s^{-1})
NET	Noir ériochrome T
NMP	N-méthylepyrrolidone
NADH	Nicotinamide-adénine dinucléotide
NT	Azote Total
p	Pression (Pa)
PBT	Polybutyl téréphtalate
PET	Polyéthylène téréphtalate
ppm	Unité en partie par million
PTT	Polytriméthylène téréphtalate
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPA	Réacteur Parfaitement Agité
$R_{S \text{ CG/gly}}$, $R_{S \text{ CG/urée}}$ et $R_{S \text{ gly/urée}}$	Facteurs de résolution respectivement entre le CG et le glycérol, entre le CG et l'urée et entre le glycérol et l'urée
SI	Système International
SLM	Unité en litre standard par minute
T	Température thermodynamique (K)
$T_{éb}$	Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)
TEG	Tétraéthylèneglycol
T_{Evap}	Température de l'évaporateur ($^{\circ}\text{C}$)
T_{fus}	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
THF	Tétrahydrofurane
$T_{\text{Néb}}$	Température du nébuliseur ($^{\circ}\text{C}$)
UV	Ultra-violet
V_p	Vitesse en bout de pales de l'agitateur (m.s^{-1})
$\hat{y}$	Valeur prédite par le modèle, calculée pour l'expérience
ϵ_r	Constante diélectrique

η	Viscosité dynamique (Pa.s)
θ	Temps de séjour (s)
ρ	Masse volumique (kg.m ⁻³)
τ	Contrainte de cisaillement
ν	Viscosité cinématique (m ² .s ⁻¹)

Introduction

Il y a un peu plus de deux cent ans, en 1779, Carl W. Scheele, un chimiste suédois, découvrait un nouveau liquide sirupeux en chauffant de l'huile d'olive et un oxyde de plomb. Quelques années plus tard, en 1823, Eugène Chevreul publie *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*. Dans cet ouvrage, il explique la réaction de saponification et démontre que les corps gras sont formés d'une combinaison entre le glycérol et des acides gras. En 1867, Alfred Nobel fait de la dynamite à partir du glycérol, une découverte qui a provoqué un tournant important dans le développement d'applications pour le glycérol. Aujourd'hui, le glycérol, trivialement appelé glycérine, est à l'origine d'une grande variété d'utilisations domestiques et industrielles.

Il existe deux types de glycérol. Le glycérol naturel qui est issu d'huiles végétales comme le soja, des grains de maïs, des graines de colza, des noix de coco et de graisses animales, et le glycérine synthétique qui est obtenu à partir du pétrole. Les sources de glycérol brut naturel sont diverses. La première est la fabrication du savon. Le glycérol est un sous-produit de la réaction de saponification dont le but premier est de fabriquer du savon à partir de matières grasses animales ou végétales. La seconde est représentée par les produits oléochimiques. L'hydrolyse d'huiles végétales ou de graisses animales conduit à la libération de glycérol et d'acides gras. La troisième source de glycérol est la production de biocarburant. En effet, le glycérol est un sous-produit de la transestérification d'huiles végétales lors de la production d'esters méthyliques d'huiles végétales. Ces esters servent de carburant sous la dénomination de biodiesel ou Diester®. La dernière source de glycérol brut naturel est la fermentation. Le glycérol est formé durant la fermentation alcoolique du moût de raisin lors de la production de vin.

Il existe également plusieurs voies de production du glycérol synthétique. La synthèse historique est due à Wurtz, à partir du tribromure d'allyle. Toutefois cette synthèse n'est pas totale car le tribromure d'allyle est lui-même préparé à partir du glycérol. La synthèse totale est due à Charles Friedel et Silva à partir du propylène qui est obtenu par craquage des oléfines du pétrole. Cette technologie est actuellement utilisée par Procter & Gamble, Uniqema et Stepan. Une autre voie est également exploitée industriellement, il s'agit de l'hydrolyse de l'épichlorhydrine en milieu basique. Cette épichlorhydrine est elle-même obtenue à partir du propène.

Le glycérol joue un rôle important dans de nombreuses applications industrielles [120]. Il est surtout utilisé pour ses propriétés émollientes et apaisantes dans des préparations

pharmaceutiques et cosmétiques. C'est aussi un solvant pour les teintures et encres. Comme il est très hygroscopique, le glycérol est également utilisé comme humectant ou hydratant. Il constitue un ingrédient important pour prévenir le dessèchement des pommades et des crèmes. De saveur douce, le glycérol est un agent sucrant intéressant à incorporer dans les préparations. Ses qualités de conservation font de lui un bon stabilisateur et un auxiliaire de solvant de choix dans des préparations faisant intervenir également de l'eau ou des alcools. Il est aussi utilisé comme plastifiant pour étendre la diffusion de l'enrobage des comprimés et des granules. Le glycérol sert, par ailleurs, de lubrifiant, d'antigel, entre dans la confection de dynamite (nitroglycérine) et peut même être une source de nutriment pour la croissance de certaines cultures bactériennes utilisées pour la production d'antibiotiques. Enfin, le glycérol est un composé d'importance dans l'industrie agroalimentaire. Il est présent naturellement ou ajouté artificiellement lors des procédés de fabrication comme additif alimentaire (E422). Afin d'évaluer les qualités olfactives et sensorielles de nombreux aliments, le glycérol est dosé dans les jus de fruits, le vin, les huiles végétales, la bière, le lait, le miel... En effet, sa proportion dans ces différents aliments témoigne de leur état de conservation.

La quantité de glycérol utilisée dans toutes ces applications est inférieure aux quantités produites. En effet, notamment avec le développement des biocarburants, la production de glycérol est en pleine croissance. En parallèle, la consommation n'augmente pas de manière aussi significative et le glycérol excédentaire doit être valorisé. Parmi les grandes voies de valorisation quelques molécules ressortent [2]. Tout d'abord, le propan-1,3-diol qui est issu de la bioconversion par voie microbiologique du glycérol. Il permet la synthèse de fibres polyester (polytriméthylène téréphtalate ou PTT) telles que le corterra[®] développé par Shell ou le sorona[®] développé par Tate & Lyle. Ces fibres possèdent une plus grande élasticité et une meilleure résistance que les fibres polyester (PET à base d'éthylène glycol ou PBT à base de butyle glycol) obtenues avec d'autres diols. En outre le PTT concurrence le nylon dans le secteur de la tapisserie avec un prix compétitif et une sensation plus douce au toucher. Dans le secteur du textile, la douceur et l'élasticité du PTT rendent les vêtements plus confortables, moins rigides et faciles d'entretien par rapport à ceux réalisés avec les polyester classiques.

Parmi les voies de valorisation du glycérol, il y a également les esters de glycérol. Tout d'abord, le triacétate de glycérol qui est utilisé dans l'industrie du tabac (filtres de cigarettes). Ensuite les esters de glycérol à longues chaînes (mono et diglycérides) servent d'émulsifiant dans les industries cosmétique et agroalimentaire (nourriture et boissons). Les

glycérides et leurs dérivés trouvent des applications comme tensioactifs. Et les esters complexes du glycérol interviennent dans la formulation de lubrifiants.

Les polyglycérols et esters de polyglycérol, autres transformations valorisables du glycérol, appartiennent à la classe des tensioactifs neutres. Leurs applications sont multiples telles que détergents, adoucissants, antimottants, émulsifiants ou encore dispersants. Elles concernent aussi bien la dépollution des sols que la cosmétique ou l'industrie agroalimentaire. Ces produits se comportent d'une manière générale comme de bons émulsifiants et trouvent ainsi des applications dans le domaine phytosanitaire en mettant l'accent sur leur innocuité. De plus, étant peu moussants, ils peuvent également être utilisés comme des fluides de coupe dans le travail du métal.

Un autre dérivé intéressant du glycérol est le carbonate de glycérol. Il entre dans la composition de formulations cosmétiques pour ses propriétés hydratantes. Ses propriétés réactives et sa chiralité le positionne comme synthon intéressant pour la chimie fine pour la synthèse de polymères ou d'époxydes par exemple. Il peut également intervenir dans les grandes réactions de la chimie organique en remplacement de molécules toxiques. Comme les agents alkylants tels que les dialkyles sulfates ou les épihalohydrines pour former des lubrifiants ou des tensioactifs. Il peut aussi remplacer le phosgène dans des réactions de synthèses de carbamates, intermédiaires recherchés en agrochimie (pesticides) ou dans la peinture comme solvant.

Le carbonate de glycérol est produit par la société Novance à partir de glycérol brut obtenu lors de la fabrication du Diester[®]. Novance a mis au point un procédé de synthèse par carbonylation du glycérol par l'urée. Le procédé, mis en place à l'échelle du laboratoire et sur des lots de 100 kg, permet d'obtenir le carbonate de glycérol avec 70 % de rendement à partir du glycérol brut à 65 % produit par le procédé Esterfip (Robbe, Compiègne) [3]. C'est une réaction qui, en plus de produire du carbonate de glycérol, crée une quantité importante d'ammoniac gazeux. Cet ammoniac se désorbe du milieu réactionnel au cours de la synthèse et est aspiré par un système de production de vide avant d'être neutralisé avec de l'acide phosphorique. Le phosphate d'ammonium résultant peut ensuite être utilisé comme engrais. Ce dégagement gazeux est très important puisque deux molécules d'ammoniac sont formées pour une de carbonate de glycérol. Le procédé travaille actuellement sur des lots de 100 kg. Une augmentation de la production implique un accroissement du volume d'ammoniac à extraire. De plus, ce dégagement n'est pas régulier dans un procédé discontinu. Il est surtout

abondant en début de réaction. Les technologies actuelles de production du vide limitent le volume d'ammoniac qu'il est possible d'extraire.

Un projet de recherche est développé pour répondre à cette problématique. L'objectif est de concevoir un procédé continu de synthèse. Ce type de procédé permettrait d'obtenir un dégagement régulier d'ammoniac en résolvant le problème du vide et ainsi d'accroître la production de carbonate de glycérol selon la synthèse de carbonylation du glycérol par l'urée. Ce projet de recherche est financé par Sofiprotéol, a été étudié au sein de l'équipe Procédés de l'Institut de Chimie Organique et Analytique d'Orléans avec la collaboration de la société Novance.

Cette étude sera partagée en quatre chapitres. Dans un premier chapitre, une étude bibliographique recensera les propriétés du glycérol ainsi que l'état actuel du marché de façon à mettre en avant l'intérêt ainsi que les différentes voies de valorisation du glycérol. Parmi ces voies de valorisation, l'intérêt que représentent les carbonates organiques sera développé et plus spécifiquement le carbonate de glycérol. Les méthodes de synthèse de cette molécule à partir du glycérol seront présentées et la carbonylation du glycérol par l'urée sera détaillée. Les différentes molécules intervenant dans la réaction étant identifiées, les méthodes d'analyse existantes pour chacun de ces composés seront répertoriées. Un dernier paragraphe rappellera quelques notions sur le vide qui a été identifié comme point important de la problématique.

Le second chapitre répertorie les différentes méthodes d'analyse développées au cours de cette étude. Les quatre espèces principales de la synthèse sont le glycérol, l'urée, le carbonate de glycérol et l'ammoniac. Un dosage pH-métrique est utilisé pour le dosage de l'ammoniac. Pour le dosage simultané des trois autres composés, une méthode par chromatographie liquide a été développée. Les différentes étapes de cette démarche seront détaillées.

Le chapitre suivant est basé sur les connaissances du système discontinu. Tout d'abord, les diverses observations ainsi que les optimisations réalisées lors d'études antérieures à ce projet de recherche sont présentées. Pour le développement du procédé continu, des études complémentaires seront réalisées sur le dégagement d'ammoniac, le suivi cinétique et le catalyseur.

Dans le dernier chapitre, le choix du réacteur tubulaire ainsi que son adaptation en unité de désorption réactive pour réaliser la synthèse en continu seront explicités. Le

développement du procédé sera détaillé en deux étapes, la première étant une optimisation du montage et du mode opératoire, la seconde, l'utilisation d'un plan d'expériences pour les principales conditions opératoires.

La conclusion présentera une synthèse globale des résultats et ouvrira des perspectives d'étude.

Chapitre I :

Bibliographie

La problématique de cette étude est centrée autour de la valorisation du glycérol. Cette molécule sera présentée sous divers aspects tels que ses propriétés physico-chimiques, ses applications, ses voies de production et l'évolution de son marché. Nous terminerons par les principales voies de valorisation de cette molécule.

Parmi les voies de valorisation des alcools, la synthèse de carbonates organiques est apparue et plus particulièrement celle du carbonate de glycérol. Après avoir exposé leurs propriétés et leurs applications, les différentes voies de synthèse de ces carbonates seront détaillées.

Le carbonate de glycérol étant la voie de valorisation retenue, ses propriétés ainsi que les différentes voies de synthèse pour l'obtenir à partir du glycérol seront présentées. La synthèse par carbonylation du glycérol par l'urée sera détaillée car elle est au cœur de ce travail de recherche.

Dans une quatrième partie, seront recensées toutes les méthodes d'analyse existantes permettant l'analyse d'au moins une des quatre espèces principales de la synthèse : le glycérol, l'urée, le carbonate de glycérol et l'ammoniac.

Cette étude bibliographique s'achèvera sur un ensemble d'informations concernant le vide. En effet, la carbonylation du glycérol par l'urée se déroule en sous-pression. Cette présentation des différentes grandeurs caractéristiques permettra de choisir le matériel le plus approprié pour la réalisation des essais.

A. Le glycérol

Le glycérol, ou propanetriol, est un liquide sirupeux. Il est actuellement principalement obtenu comme co-produit de la transestérification des triglycérides dans l'industrie des oléagineux. En effet, chaque tonne d'ester méthylique de colza (Diester[®]) produite génère 100 kg de glycérol.

1) Propriétés

1.1. Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physiques du glycérol sont résumées dans le Tableau 1, en comparaison avec celles de quelques solvants usuels de polarités différentes. Il est miscible dans l'eau en toutes proportions et dans les alcools en proportions variables. Il peut également être dissout dans l'acétate d'éthyle (115 g.L^{-1} à 25°C) ou dans l'éther de diéthylyle (3 g.L^{-1} à 25°C). Par contre il n'est pas soluble dans le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone ni les éthers de pétrole.

Tableau 1. Propriétés physiques du glycérol, du carbonate de glycérol et de quelques solvants.

	Masse molaire (g.mol^{-1})	T_{fus} ($^\circ\text{C}$) 1,01 bar	$T_{\text{éb}}$ ($^\circ\text{C}$)	Densité (kg.L^{-1} à 20°C)	η (10^{-3} Pa.s à 20°C)	ϵ_r (à 20°C)
Glycérol	92,1	17,9	290,0	1,26	1410,0	42,5
Carbonate de glycérol	118,0	<-70	125-135*	1,40	90,0	104,5
Eau	18,0	0,0	100,0	1,00	1,0	78,5
Ethanol	46,1	-114,4	78,3	0,79	1,2	25,7
Chloroforme	119,4	-64,0	61,2	1,49	0,6	4,8
Toluène	92,1	-94,9	110,6	0,88	1,8	2,4
Hexane	86,2	-95,3	68,7	0,70	0,31	1,9

* Point d'ébullition à 0,13 mbar

De plus, comme tous les alcools, le glycérol présente une certaine réactivité chimique. Tout d'abord, la réactivité de la liaison C-O entraîne soit des réactions de déshydratation soit des réactions de substitutions. La double déshydratation du glycérol à 300°C conduit à l'acroléine. Les réactions de substitution peuvent se faire en présence d'ammoniac, de sulfure d'hydrogène ou d'halogénure d'hydrogène pour former respectivement une amine, un thiol ou un dérivé halogéné. Ensuite, concernant la réactivité de la liaison O-H, plusieurs réactions peuvent être observées comme la formation d'alcoolate en présence de sodium anhydre, la formation d'hémiacétal ou d'acétal par addition de cétone ou d'aldéhyde ou encore l'estérification en triglycéride en présence d'acide gras. Enfin, les alcools peuvent être oxydés en aldéhyde ou en cétone.

1.2. Applications

Le glycérol est employé dans de nombreux domaines comme :

- l'alimentation : il est utilisé pour son goût sucré, pour retenir l'humidité et également comme solvant (E422). Il entre dans la composition de certains gâteaux [4] ;
- les cosmétiques : le glycérol sert souvent d'agent hydratant, solvant et lubrifiant. Il a meilleur goût et est plus soluble que le sorbitol pour des dentifrices ou des bains de bouche. Il entre également dans la composition de crèmes hydratantes ou de produits capillaires [5]. Enfin, c'est un des composants des savons à la glycérine, notamment les savons de Marseille. Il est obtenu par hydrolyse, transestérification ou saponification ;
- les formulations pharmaceutiques : elles contiennent également du glycérol, celui-ci améliorant l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques. Il est, par exemple, utilisé dans les suppositoires, les sirops contre la toux ou des formulations pour administration par voie parentérale [6] ;
- la composition de peinture : il intervient comme agent assouplissant ou retardateur de séchage, également dans la composition d'encre réinscriptible [7] ;
- et autres nombreux domaines : il a un rôle plastifiant pour le cellophane ou la fabrication du papier. Il lubrifie et assouplit les fils et tissus. Il est utilisé dans les fluides anti-gels, ainsi que pour des effets spéciaux tels que la simulation de transpiration ou pour faire des fumigènes. De plus, il peut servir d'agent de saveur dans les cigarettes [8].

2) *Méthodes de synthèse du glycérol*

Les sources de glycérol sont naturelles ou artificielles à partir du pétrole. Parmi les voies de productions naturelles, l'hydrolyse des triglycérides en milieu basique pour la fabrication du savon donne le glycérol comme co-produit, de même que l'hydrolyse d'huiles végétales. De plus, la production de biocarburant comme l'EMVH en Figure 1 donne du glycérol.

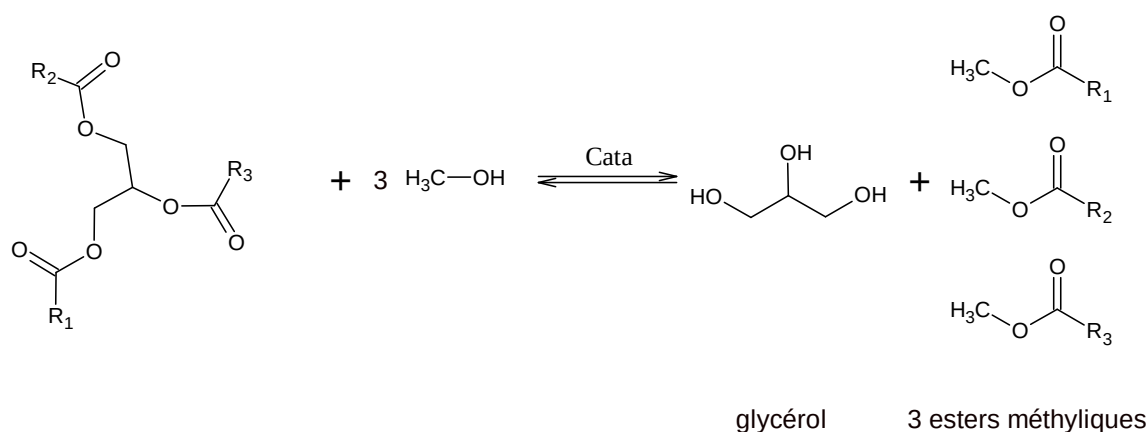


Figure 1: Réaction de synthèse de l'EMVH.

La dernière voie de production naturelle de glycérol est la fermentation alcoolique des glucides (cf. Figure 2).

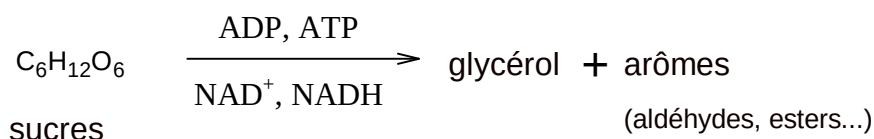


Figure 2: Fermentation alcoolique des glucides.

Le glycérol peut également être synthétisé à partir de composés issus du pétrole, soit selon l'hydrolyse de l'épichlorhydrine en milieu basique (Figure 3), soit à partir du propène (Figure 4).

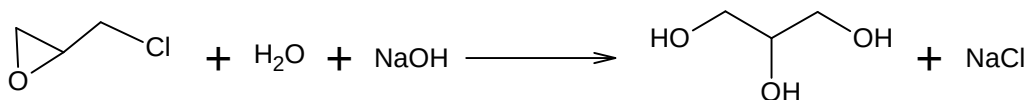


Figure 3: Synthèse du glycérol par hydrolyse de l'épichlorhydrine.

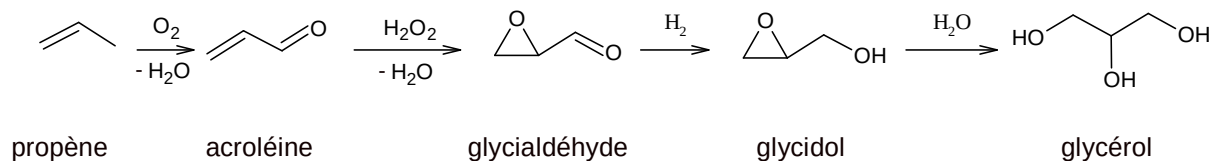


Figure 4: Synthèse du glycérol à partir de propène.

3) *Marché du glycérol*

Depuis 2004, les prix du glycérol étaient assez bas, mais de 2007 à 2008, une hausse importante a triplé le prix du glycérol raffiné sur l'Europe et les Etats-Unis et le prix du glycérol brut a été multiplié par 10 [9]. Cette hausse s'explique par une augmentation de la consommation depuis 1997 due au bas prix de cette molécule avec une consommation en Europe doublée entre 1997 et 2007 et l'ouverture du marché chinois qui est passé de 120 000 milliers de tonnes en 2006 à 270 000 milliers de tonnes en 2007. De plus, l'offre a diminué avec la stabilité de la production de biodiesel entre 2006 et 2007 alors que depuis 2003, la croissance de la production était de 40 à 60 % chaque année. Enfin, la qualité du glycérol produit par les Etats-Unis est devenue trop médiocre pour certaines applications. Il en résulte une « pénurie relative » qui explique la hausse brusque du prix du glycérol indiqué dans le Tableau 2.

Tableau 2. Comparaison des prix du glycérol distillé et du glycérol brut 80%, 2004-2008 (source : HBI).

Date	Glycérol raffiné (Europe) €/t	Glycérol brut 80 % \$/t
Décembre 2004	570	220
Mars 2005	490	200
Juin 2005	490	200
Septembre 2005	450	155
Décembre 2005	450	115
Mars 2006	440	60
Juin 2006	460	50
Septembre 2006	450	75
Décembre 2006	450	85
Mars 2007	440	120
Juin 2007	470	175
Septembre 2007	750	325
Décembre 2007	1275	740
Mars 2008	1250	830

Une estimation de l'évolution des prix, réalisée en octobre 2008, prévoyait un retour à la baisse à la fin de l'année 2009. Cette baisse serait la conjugaison entre une augmentation de la production du glycérol avec des nouveaux mandats européens visant à augmenter la consommation de biodiesel et ainsi la quantité de glycérol produit. Les Etats-Unis semblent suivre la même voie. De plus, la croissance de la demande en glycérol tend à diminuer avec une stabilisation pour les applications traditionnelles, une substitution inversée par d'autres

polyols (sorbitol, propylène glycol...) et le recul de l'utilisation de glycérol dans de nouvelles applications. L'estimation de l'évolution du prix 2008-2009 est présentée dans le Tableau 3.

Tableau 3. Estimation et tendance des prix 2008-2009 (où Q₁, Q₂, Q₃ et Q₄ représentent les 1^{er}, 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} trimestres de l'année. Source HBI).

	Q ₁ /08	Q ₂ /08	Q ₃ /08	Q ₄ /08	Q ₁ /09	Q ₂ /09	Q ₃ /09	Q ₄ /09
Glycérol raffiné (99,7 %) € / t	1250	1200	900	650	650	650	650	650
Glycérol brut (80 %) € / t	550	500	400	300	300	300	300	300

4) Valorisation du glycérol

Les prix bas du glycérol et de ses ressources ont conduit à utiliser les propriétés chimiques de cette molécule pour la valoriser. Plusieurs voies de transformation ont été explorées (Figure 5).

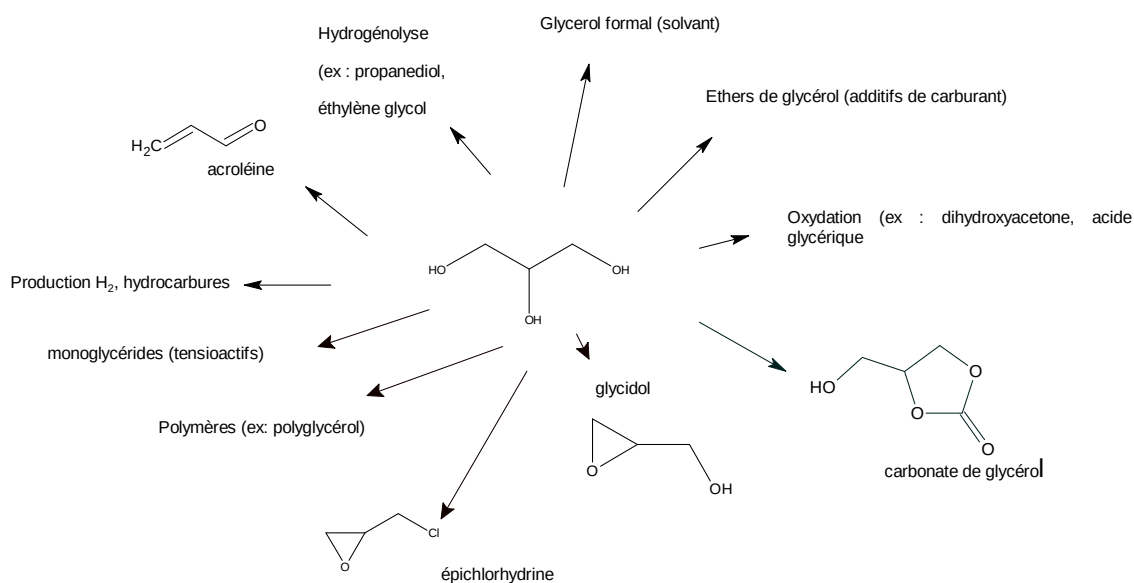


Figure 5: Voies de valorisation du glycérol.

Plusieurs molécules ont ainsi été synthétisées à partir du glycérol telles que le glycidol, utilisé industriellement pour stabiliser des huiles naturelles ou des polymères de vinyle [10].

L'acroléine intervient dans la fabrication de matières plastiques, de parfums et dans de nombreuses synthèses organiques [11].

Le propan-1,2-diol est utilisé en alimentaire comme émulsifiant dans les sauces ou assaisonnements ou dans les arômes liquides comme solvant et aussi en médecine et pharmacie pour les injections intraveineuses, dans les cosmétiques ou l'industrie du tabac comme humectant et anti-moisissure ou encore dans les machines de spectacle pour produire de la fausse fumée [12].

Les éthers de glycérol à chaîne courte sont une alternative « verte » intéressante aux produits pétroliers et présentent de très bonnes performances pour des applications de dégraissage [13]. Des éthers de glycérol à chaîne plus longues, voir fonctionnalisées, présentent des activités biologiques intéressantes : anti-inflammatoire, anti-bactérienne, anti-fongique... [14].

L'oxydation du glycérol conduit à différents acides : acide glycérique [15], acide mésoxalique, hydroxypyruvique [16][17], tartronique ou encore oxalique, utilisé pour enlever la rouille ou les tâches de rouille [18].

Le glycérol peut également être transformé en carbonate de glycérol dont les propriétés et les applications seront détaillées ultérieurement [19].

Ainsi avec le retour à la baisse du prix du glycérol, des voies de valorisation seront encore développées, notamment dans le secteur des carburants [20].

Les carbonates organiques représentent une voie intéressante de valorisation des alcools. Leurs principales propriétés ainsi que leurs utilisations vont alors être présentées et plus particulièrement, le carbonate de glycérol avec les différentes voies de synthèse à partir du glycérol.

B. Les carbonates organiques

Les carbonates organiques sont des dérivés de l'acide carbonique (acide hypothétique) dont les atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux organiques conférant une certaine stabilité aux produits résultants.

1) Propriétés

1.1. Propriétés physico-chimiques

Les carbonates organiques peuvent être linéaires ou cycliques (cf. Figure 6) et symétriques ou non. Les propriétés physiques des principaux carbonates sont présentées dans le Tableau 4. Les substituants peuvent être des groupements hydrocarbonés très simples (méthyle ou éthyle) ou plus lourds, ramifiés ou non. Ils peuvent également être porteurs d'hétéroatomes avec des groupements hydroxyles ou amines.

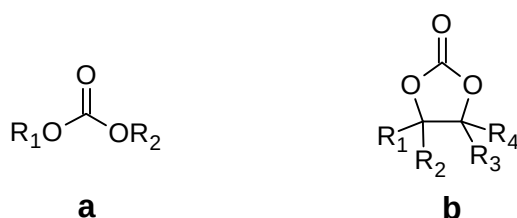


Figure 6. Structure générale des carbonates organiques linéaires (a) et cycliques à 5 chaînons (b).

Tableau 4. Propriétés physiques des principaux carbonates organiques.

Carbonate		Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	T _{éb} (°C)*	T _{fus} (°C)	ν (10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹ à 40°C)
Linéaires	Diméthyle	C ₃ H ₆ O ₃	90,08	90	2-4	
	Diéthyle	C ₅ H ₁₀ O ₃	118,13	126-128	-43	
	Dioctyle	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	286,5	100 ^{0,49}	-18	4,9
	Dinonyle	C ₁₉ H ₃₈ O ₃	314,5	125 ^{0,64}	-3	6,1
	Didécyle	C ₂₁ H ₄₂ O ₃	342,6	142 ^{0,19}	3	8,1
	Didodécyle	C ₂₅ H ₅₀ O ₃	398,6	140 ^{0,11}	21	
	Ditétradécyle	C ₂₉ H ₅₈ O ₃	454,8		35	
	Dihexadécyle	C ₃₃ H ₆₆ O ₃	510,9		46-47	
	Diocadécyle	C ₃₇ H ₇₄ O ₃	567,0		56-57	
	Dioléyle	C ₃₇ H ₇₂ O ₃	565,0	195 ^{0,64}	0	19,6
Ramifiés	Di-2-éthylhexyle	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	286,5	100 ^{0,67}	<-50	4,4
	Di-2-butyloctyle	C ₂₅ H ₅₀ O ₃	398,7	140 ^{0,37}	<-50	12
	Di-2-hexyldécyle	C ₃₃ H ₆₆ O ₃	510,9	185 ^{0,51}	<-50	21,6
Cycliques	R ₁ = (CH ₂) ₇ COOCH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)(CH ₂) ₃ , (Figure 2b) R ₃ = (CH ₂) ₇ CH ₃ , R ₂ = R ₄ = H	C ₂₇ H ₅₀ O ₅	454,7	185-190 ^{0,12}	-44	
	R ₁ = (CH ₂) ₇ COOCH ₃ , R ₃ = (CH ₂) ₇ CH ₃ , R ₂ = R ₄ = H	C ₂₀ H ₃₆ O ₅	356,5	180 ^{0,19}	16-17,5	
	Carbonate de glycérol	C ₄ H ₆ O ₄	118,1	125-130 ^{0,13}	<-70	61 (25°C)

* Le nombre en exposant représente la pression en mbar

Les carbonates organiques linéaires inférieurs sont des liquides incolores, d'odeur généralement agréable. Ils ont une faible densité, une faible viscosité, un bas point

d'ébullition, une bonne miscibilité avec les huiles hydrocarbonées et une haute stabilité thermique à l'oxydation. Les carbonates ramifiés, aromatiques ou à longues chaînes carbonées sont des solides.

Les carbonates linéaires sont stables à l'hydrolyse à des pH acides. Les carbonates cycliques sont moins stables que leurs analogues linéaires, mais, en règle générale, les carbonates sont plus stables à l'hydrolyse que les esters d'acyles correspondant [20].

La plupart des carbonates organiques (hormis les carbonates de diéthyle, diméthyle, d'éthylène, de propylène et de glycérol) sont insolubles dans l'eau et solubles dans la majorité des solvants organiques usuels, en particulier les solvants polaires comme les esters, les cétones, les éthers, les alcools et les hydrocarbures aromatiques.

1.2. Applications

Les propriétés physiques des carbonates liquides les rendent intéressants pour des applications en tant que lubrifiants. De plus, ils présentent une bonne compatibilité avec les dispositifs d'étanchéité [21].

Dans l'industrie cosmétique où les propriétés sensorielles de la peau sont importantes, les carbonates organiques fournissent une sensation de peau douce qui peut être comparée aux huiles siliconées qui sont très utilisées dans les émulsions cosmétiques pour des profils sensoriels particuliers. De plus, ils ont une excellente compatibilité avec la peau comme le carbonate de dioctyle qui présente un effet lissant. Pour ces applications, il est important de vérifier que, tout comme celle des carbonates, la toxicité des produits de dégradation par hydrolyse est inexistante [22].

La protection de surface est un autre secteur utilisant ces composés : la nature hautement polaire de la partie carbonate permet d'adhérer fortement aux surfaces métalliques. De plus ils se décomposent en dioxyde de carbone et en alcool sans formation d'acide carboxylique, ce qui n'induit pas de corrosion (phénomène observé avec les esters synthétiques lubrifiants classiques).

Les carbonates oléochimiques (à longues chaînes carbonées) servent enfin à extraire des ions métalliques de solutions aqueuses (or, argent, platine, mercure) par extraction liquide-liquide. Les carbonates n'étant pas solubles dans l'eau, les ions métalliques sont chélatés par la partie carbonate et migrent ainsi de la phase aqueuse vers la phase organique [23].

L'intérêt croissant que présentent les carbonates organiques dans divers secteurs industriels a contribué au développement de plusieurs voies de synthèse.

2) Méthodes de synthèse

Plusieurs voies de synthèse permettent d'obtenir des carbonates organiques, ce sont principalement des substitutions par des alcools, mais il y a également des oxydations ou des substitutions par d'autres molécules fonctionnalisées.

2.1. Par phosgénation

La réaction de phosgénation consiste à condenser du phosgène avec un alcool (Figure 7), le carbonate est ainsi obtenu avec un dégagement de chlorure d'hydrogène. C'est actuellement la méthode industrielle la plus employée pour produire des carbonates [21].

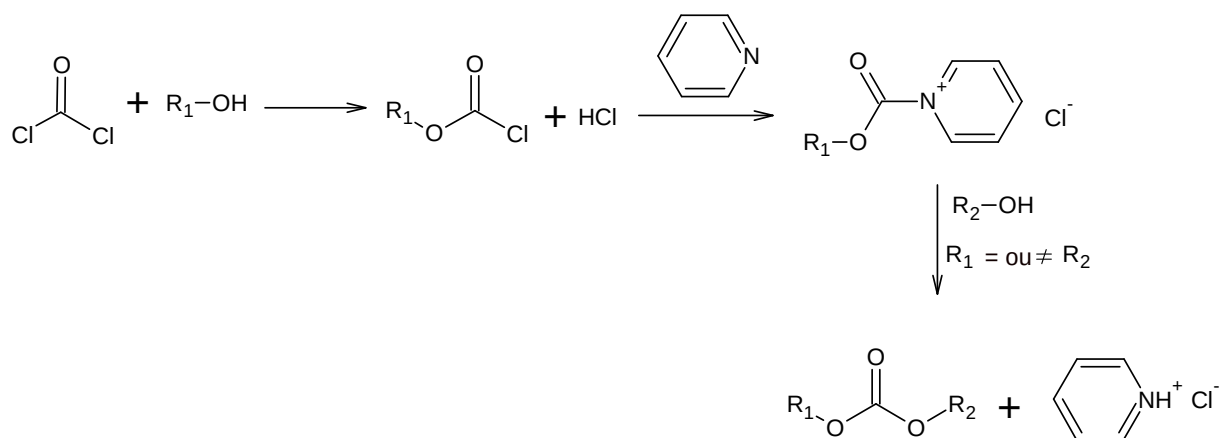


Figure 7. Synthèse de carbonates organiques par phosgénation des alcools.

La réaction se fait en solvant inerte et anhydre en présence d'une base tertiaire telle que la pyridine qui agit comme piègeur d'acide. L'alcool réagit avec le phosgène pour former un adduit ionique plus réactif que l'ester chlorocarbonique correspondant. Puis une deuxième molécule d'alcool vient s'ajouter. Cette réaction se fait à température ambiante ou en refroidissant entre 0 et 20°C avec un temps de réaction de 2 h. Les rendements varient de 80 à 90% en fonction de l'alcool utilisé [24].

Cette méthode de synthèse donne de bons rendements et permet d'obtenir des carbonates fonctionnalisés (cycliques ou activés pour la polymérisation). Les principaux inconvénients sont l'emploi de réactifs dangereux et toxiques (la pyridine et surtout le phosgène) dont l'utilisation ne se fait que dans des conditions particulières avec des contraintes de sécurité drastiques. L'excès de pyridine utilisée pour capter l'acide chlorhydrique doit être neutralisé et la réaction conduit à la formation de produits secondaires entraînant de nombreuses purifications [20].

2.2. Par carbonylation oxydative

La carbonylation oxydative se fait par ajout de monoxyde de carbone sur un alcool en présence d'un oxydant (Figure 8). Cet oxydant est généralement du dioxygène mais il est également possible d'utiliser du soufre en présence d'amine tertiaire.

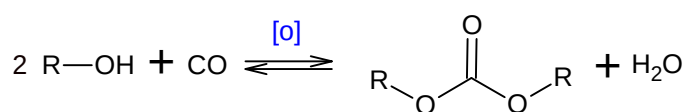


Figure 8. Synthèse des carbonates organiques par carbonylation des alcools.

Cette réaction est catalysée par les métaux de transition (Pd, Hg, Cu), le plus utilisé étant le cuivre qui forme un procédé redox avec le monoxyde de carbone et le dioxygène en un système catalytique. La réaction se fait avec un chauffage modéré pouvant aller jusqu'à 150°C pendant une durée de 3 à 48 h donnant des rendements d'environ 40 % [20][25][26].

Le principal problème de cette voie de synthèse est l'utilisation de monoxyde de carbone qui est un gaz toxique par inhalation et extrêmement inflammable. Son emploi en

milieu industriel nécessite donc des équipements adaptés qui sont lourds à mettre en place et coûteux. De plus les rendements pour la synthèse de composés aromatiques ne sont pas très élevés. Par contre, cette réaction a l'avantage d'être obtenue à partir de réactifs renouvelables (monoxyde de carbone et alcools inférieurs).

2.3. Par réaction de l'urée

L'urée réagit avec un alcool en présence de catalyseur pour donner un carbonate avec libération d'ammoniac (Figure 9). C'est une réaction en deux étapes avec formation d'un carbamate intermédiaire, la première étape **(a)** est rapide, la seconde **(b)** est cinétiquement limitante.

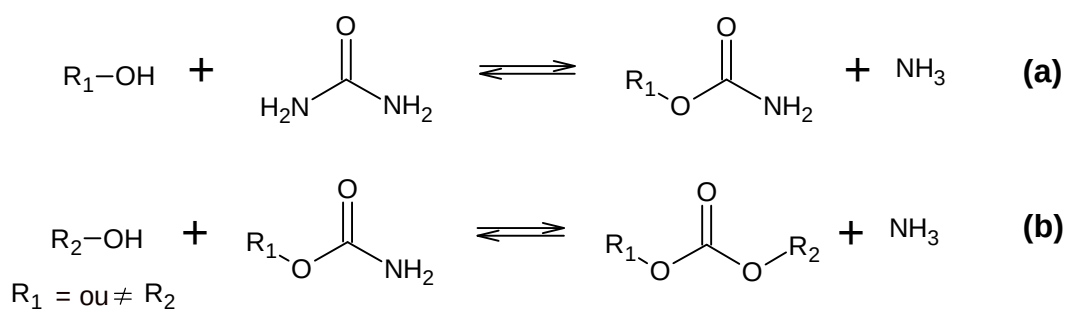


Figure 9. Synthèse des carbonates organiques par carbonylation des alcools.

Elle peut être catalysée par des oxydes métalliques (CaO, La₂O₃, MgO, ZnO, Al₂O₃), par des catalyseurs organostanniques ou encore par l'acide polyphosphorique qui agit également comme absorbant pour l'ammoniac. La réaction peut se faire soit sans solvant, soit en solvant aprotique polaire comme l'ACN, le DMF, le DMA ou le DMSO. Le milieu réactionnel est chauffé entre 130 et 240°C, pour une pression pouvant atteindre 21 bars. Les temps de réaction peuvent se situer entre 1 à 15 h avec des rendements compris entre 30 et 98 % [20][27][28][29][30][31][32][33].

Les carbonates peuvent être linéaires ou cycliques, symétriques ou asymétriques. L'obtention de composés cycliques se fait par l'utilisation de diols. Pour synthétiser un carbonate asymétrique, une première molécule d'alcool est ajoutée à l'urée en rapport

stoechiométrique avec contrôle de la température puis une seconde molécule d'alcool est ensuite introduite tout en augmentant la température.

Le principal inconvénient de cette méthode à l'urée est le dégagement d'ammoniac pendant la réaction qu'il faut éliminer du milieu.

2.4. A partir de carbonates inorganiques

L'alkylation de carbonates métalliques par des halogénoalcanes se fait à haute température avec un solvant dipolaire aprotique et en présence de catalyseur (Figure 10). Comme les carbonates inorganiques ne sont pas solubles dans les solvants organiques aprotiques, il est nécessaire d'employer un catalyseur de transfert de phase, un éther couronne par exemple. Les éthers couronnes jouent le rôle d'activant par formation d'un complexe qui augmente la lipophilie de l'anion carbonate. De plus, cet anion seul réagit avec un halogénoalcane selon une substitution nucléophile qui est équilibrée, et nécessite un excès de composé halogéné et une différence importante de nucléophilie entre les anions halogénures et carbonates [20].

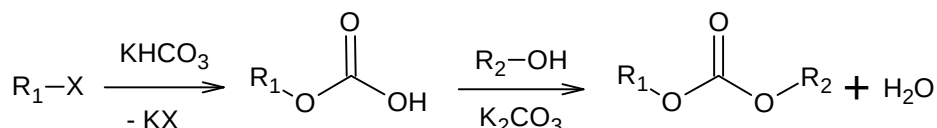


Figure 10. Synthèse des carbonates organiques par double décomposition entre un dérivé halogéné et un carbonate inorganique.

La réaction se fait à une température comprise entre 40 et 100°C en présence d'un catalyseur à l'étain. Le temps de contact entre les réactifs peut varier de 8 à 80 h. Les rendements ainsi obtenus oscillent entre 67 et 86 %.

Cette réaction n'est pas très intéressante pour plusieurs raisons : elle est lente à température élevée. Les rendements obtenus sont faibles. La réaction n'est satisfaisante qu'avec un bromoalcane et le carbonate de potassium (difficile avec un chloroalcane ou du Na₂CO₃). La solubilité de la plupart des carbonates halogénés dans les solvants non polaires ou les solvants aprotiques dipolaires est négligeable. De plus elle n'est pas applicable à la

synthèse de carbonates de diaryle ou de dialkyle activés. Et enfin un sous-produit se forme : un éther de diakyle.

2.5. Par réaction du dioxyde de carbone

2.5.1. Sur époxydes

- Par réaction directe

Le dioxyde de carbone peut s'additionner à un époxyde pour former un carbonate cyclique (Figure 11) par chauffage (température proche de 100°C) sous pression (environ 7 bars) en présence de catalyseur (métallique à base de zinc ou de titane ou un sel d'ammonium quaternaire halogéné) et d'un acide de Lewis (composé halogéné en général). La réaction se fait parfois en présence de solvant polaire aprotique (ACN, DCM, DMF, NMP). La durée de réaction est comprise entre 1 à 24 h et les rendements varient de 11 et 93 %, selon le catalyseur et l'époxyde utilisés. Pour les catalyseurs métalliques, beaucoup d'études ont été menées pour faire de la catalyse hétérogène par l'utilisation de polymères synthétiques ou naturels et de matrices minérales (zéolites) comme support catalytique [34][35][36][37][38][39].

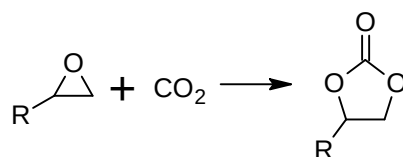


Figure 11. Synthèse des carbonates organiques par oxycarbonylation des époxydes.

Pour les sels d'ammoniums quaternaires halogénés, le cation catalyseur ayant un gros groupement alkyle est facilement dispersé dans un solvant organique. Les sels d'ammonium quaternaire volumineux impliquent une grande distance entre le cation et l'anion qui présente ainsi une meilleure activité.

La réaction peut également se faire en phase liquide ionique : sels d'ammonium, de phosphonium, d'imidazolium ou de pyridinium avec un contre-ion inorganique (BF_4^- , Cl^- ,

PhSO₃⁻). En effet, les liquides ioniques sont une bonne alternative aux solvants organiques car ils ont une pression de vapeur négligeable, une très bonne stabilité thermique et chimique et ils dissolvent sélectivement beaucoup de composés organiques et inorganiques. Ils peuvent être utilisés comme milieu réactionnel et/ou comme catalyseur notamment pour les ammoniums quaternaires couplés à des anions halogénés [40].

Cette réaction a l'avantage de présenter un faible coût mais son utilisation directe est limitée à cause de la faible réactivité [21].

- En milieu supercritique

Le dioxyde de carbone étant totalement miscible dans les liquides ioniques, son ajout sur un époxyde en milieu supercritique présente de très bons rendements (cf. Figure 11). Les liquides ioniques les plus couramment utilisés sont des sels d'imidazolium N-substitués halogénés appelés [C_n-mim][X] (cf. Figure 12).

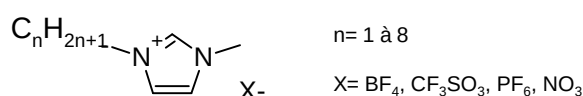


Figure 12 : Sel d'imidazolium N-substitué halogéné ou [C_n-mim][X].

Ce liquide ionique sert à la fois de milieu réactionnel et de catalyseur acido-basique efficace, la réaction se fait entre 40 et 120°C sous une pression allant de 6 à 14 bars avec un temps de réaction de 5 à 120 min et conduit à des rendements compris entre 30 et 99 %. Le solvant peut également être un autre sel d'ammonium quaternaire halogéné (bromure de tétra-*n*-buthylammonium par exemple) en présence de catalyseur métallique supporté au cobalt [41][42].

C'est une méthode très efficace mais limitée par la nature du carbonate obtenu (carbonate cyclique monosubstitué). De plus, elle met en œuvre une technologie très coûteuse.

2.5.2. Sur alcools

- Par réaction directe

La réaction du dioxyde de carbone sur un alcool est un équilibre (Figure 13). Il est donc nécessaire d'évacuer l'eau formée au cours de la réaction afin de déplacer l'équilibre en faveur de la formation du carbonate.

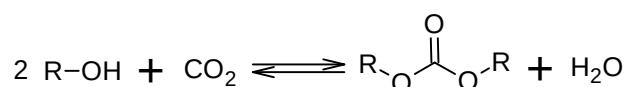


Figure 13. Synthèse des carbonates organiques par oxycarbonylation des alcools.

La réaction se déroule à température ambiante ou avec chauffage (entre 100 et 170°C) dans un solvant tel que le méthanol ou le toluène en présence de catalyseur métallique (Hg, Ru, organostannane) avec une base comme la triéthylamine. Il est également possible de coupler un catalyseur au silicium avec un catalyseur à l'étain, il y a ainsi un échange méthoxy-oxo entre Si et Sn. Après 12 h, les rendements obtenus sont de l'ordre de 55 % [43].

La difficulté de cette méthode est de trouver un moyen d'évacuer l'eau formée en cours de réaction. C'est pourquoi plusieurs variantes à cette réaction ont été mises au point.

- Avec le réactif de Mitsunobu

En utilisant la triphénylphosphine couplée à l'azodicarboxylate de diéthyle comme catalyseur (réactif de Mitsunobu), le dioxyde de carbone se condense sur un alcool (Figure 14) dans du THF ou du DMSO à 100-180°C avec de meilleurs rendements (80 à 98 % en 1 à 3 h) [20][44].

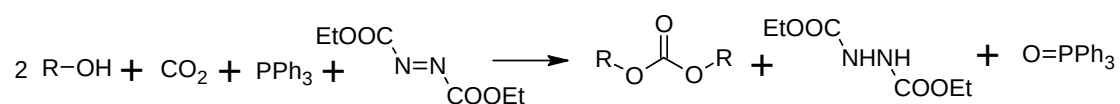


Figure 14. Synthèse des carbonates organiques par oxycarbonylation des alcools en présence du réactif de Mitsunobu.

Le principal inconvénient de cette synthèse est la formation d'oxyde de triphénylphosphine et d'azodicarboxylate de diéthyle qui nécessitera des étapes de séparation.

- En présence d'halogénoalcane

La synthèse de carbonates asymétriques peut se faire par réaction du dioxyde de carbone sur un alcool, un halogénoalcane, de chaîne carbonée différente de celle de l'alcool. Un carbonate halogéné, jouant un rôle de catalyseur et de base, est ajouté au milieu réactionnel (Figure 15). A 80°C pendant 4h, un rendement de 82 % est obtenu [45].

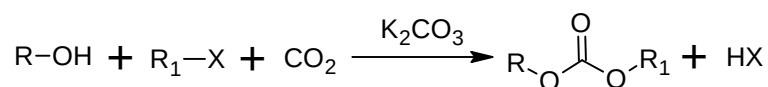


Figure 15. Synthèse des carbonates organiques par oxycarbonylation des alcools en présence d'halogénoalcane.

La formation d'un halogénure d'hydrogène est le principal inconvénient de cette réaction. Il doit être neutralisé en utilisant un excès de K_2CO_3 .

2.5.3. Sur diols (ou polyols)

Pour obtenir des carbonates cycliques, il est possible de faire réagir le dioxyde de carbone directement sur des diols, sans solvant, et avec comme catalyseur un mélange $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ à une température comprise entre 110 et 190°C (Figure 16). Après 2 à 8 h de réaction, des rendements de 40 à 95 % sont obtenus [46].

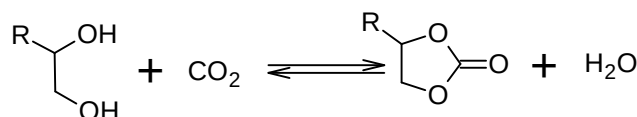


Figure 16. Synthèses des carbonates organiques par oxycarbonylation avec des diols.

Le point faible de cette synthèse est la préparation du catalyseur qui est lourde à mettre en œuvre pour une application industrielle (calcination de mélanges d'oxydes métalliques à 1000°C pendant plusieurs heures).

2.5.4. Sur halohydrines

L'action du dioxyde de carbone sur des halohydrines conduit à la formation de carbonates cycliques (Figure 17), elle se fait dans l'acétonitrile à température ambiante ou avec un léger chauffage à 50-55°C. Les rendements sont élevés (80 à 95 %) pour un temps de réaction de 2 à 6 h [20][47].

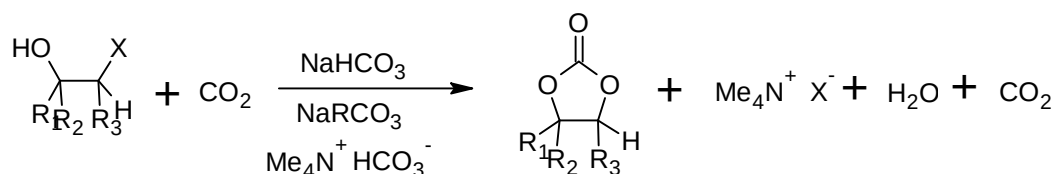


Figure 17. Synthèse des carbonates organiques par condensation de dioxyde de carbone avec les halohydrines.

La formation des produits secondaires constitue le principal inconvénient de cette méthode, qui se déroule cependant dans des conditions douces.

2.5.5. Sur alcènes

L'addition de dioxyde de carbone sur des alcènes en présence d'oxydant permet également la synthèse de carbonates cycliques (Figure 18). Des catalyseurs homogènes ou hétérogènes sont utilisés selon le solvant de réaction : liquide ionique ou solvant organique (DMF par exemple). Ces catalyseurs sont des amines quaternaires halogénées ou des composés métalliques (Zn, Nb). La réaction se fait sous haute pression (jusqu'à 150 bars) et à

température comprise entre 25 et 135°C. Les rendements obtenus sont entre 10 et 80 % pour des temps de réaction de 12 à 96 h [40][48].

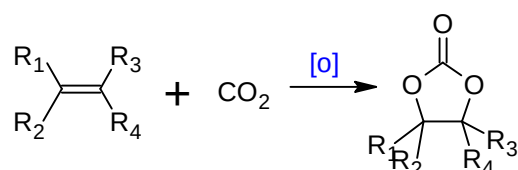


Figure 18. Synthèse des carbonates organiques par insertion du dioxyde de carbone sur un alcène.

La nature des catalyseurs utilisés (composés halogénés) représente le point faible de cette méthode pour une application industrielle.

2.5.6. Sur alcynes α -hydroxylés

Une autre méthode pour former des carbonates organiques cycliques consiste à mettre un alcyne α -hydroxylé sous 38,5 bars de dioxyde de carbone à 100°C en présence d'un catalyseur complexe métallique au cuivre, au ruthénium, au platine ou au cobalt (Figure 19). Les temps de réaction sont de 24 h et les rendements ainsi obtenus sont compris entre 30 et 99 % en fonction des substrats de l'alcyne [49].

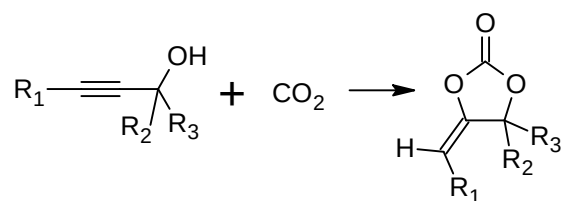


Figure 19. Synthèse des carbonates organiques par insertion du dioxyde de carbone sur alcyne α -hydroxylé.

2.6. Modification de carbonate

2.6.1. Par transestérification

Les carbonates, symétriques ou dissymétriques, peuvent être obtenus par des réactions de transestérification. Deux molécules d'alcool (identiques ou non) sont ajoutées successivement à un carbonate organique pour former un second carbonate (Figure 20). Le composé hydroxylé le plus nucléophile remplace le composé le moins nucléophile, en cas de nucléophilie similaire, c'est le composé le moins volatil qui remplace le plus volatil.

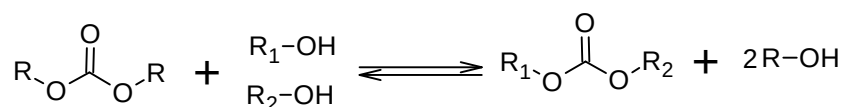


Figure 20. Synthèse des carbonates organiques par transestérification.

La possibilité est offerte de transformer un carbonate de dialkyle en un autre, de changer un carbonate de dialkyle en un carbonate d'aryle alkyle ou encore l'inverse. Ces réactions se font à haute température entre 100 et 280°C, en présence de catalyseur métallique (Ti, Pb, Tl, Zn) de façon homogène ou non. Les temps de réaction sont, en général, plutôt long (1 à 28 h) avec des rendements variant de 30 à 100 % [50][51].

Pour réaliser cette synthèse le carbonate organique initial est généralement du carbonate de diméthyle ou de diéthyle et l'équilibre est facilement déplacé par distillation de l'alcool libéré.

2.6.2. Par cyclisation de carbonates linéaires halogénés

Le chauffage à 180-200°C d'un carbonate linéaire halogéné en présence ou non de catalyseur au mercure, entraîne une cyclisation, préférentiellement en formant un cycle à cinq membres (Figure 21). Les rendements sont compris entre 35 et 92 % pour des temps de réaction compris entre 30 min et 6 h [20][52].

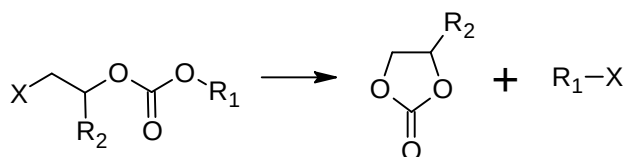


Figure 21. Synthèse des carbonates organiques par cyclisation de carbonate linéaire halogéné.

Pour appliquer cette méthode, il est nécessaire d'avoir un carbonate organique fonctionnalisé. De plus la formation d'un composé halogéné nécessite des purifications supplémentaires, à moins que le groupement partant soit volatil.

C. Le carbonate de glycérol

Après avoir évoqué toutes les voies de synthèse des carbonates organiques, celles faisant intervenir un alcool seront détaillées avec la molécule de glycérol conduisant au carbonate de glycérol. La synthèse par carbonylation par l'urée étant au cœur de cette étude, elle sera présentée de manière plus approfondie. Avant cela, les principales caractéristiques du carbonate de glycérol seront décrites.

1) Propriétés

1.1. Propriétés physico-chimiques

Le 4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolan-2-one, également appelé carbonate de glycérol, carbonate de glycéryl, ou encore carbonate de glycérine est un liquide incolore, de forte densité, soluble dans l'eau en toutes proportions et inversement. Il est plus visqueux que l'eau mais beaucoup moins que le glycérol. Sa stabilité à l'hydrolyse est moins bonne que celle des carbonates linéaires, toutefois il reste stable quelques semaines à pH 5 en solution aqueuse à 5 % [22].

Le carbonate de glycérol est une molécule chirale. Il a une structure fortement polaire avec une constante diélectrique plus importante que l'eau. Il peut donc être utilisé comme solvant polaire. Une comparaison avec quelques solvants usuels est présentée dans le Tableau 1.

1.2. Applications

Avec toutes ces propriétés, le carbonate de glycérol peut être utilisé comme solvant organique sans COV [53], dans des peintures ou dans des accumulateurs (batteries). Il peut également être employé comme agent solubilisant dans la composition de tablettes détergentes, il augmente la vitesse de dissolution des tablettes dans l'eau, permettant ainsi de solubiliser des tensioactifs ioniques. De même, il permet la solubilisation de gels surfactants détergents faiblement solubles dans l'eau [54]. De plus, il entre aussi dans des formulations cosmétiques comme hydratant pour la peau ou les cheveux [55]. Un autre champ d'application est le traitement anti-froissant dans l'industrie textile. En effet, des textiles à base de coton sont imprégnés de carbonate de glycérol et, après un traitement thermique, un coton infroissable est obtenu [56]. Enfin, le carbonate de glycérol est utilisé comme synthon en chimie fine pour la synthèse de polymères [57] ou d'époxydes [10].

2) Méthodes de synthèse du carbonate de glycérol à partir du glycérol

Les différentes voies de synthèses permettant d'obtenir du carbonate de glycérol à partir du glycérol sont rappelées et détaillées dans ce paragraphe.

2.1. Par carbonylation oxydative

La carbonylation oxydative du glycérol se fait avec des catalyseurs au cuivre (chlorure, bromure, trifluoroacétate...) à des températures proches de 110°C et des pressions de l'ordre de 6-8 bars avec la possibilité de travailler en solvant inerte (Figure 22) [58].

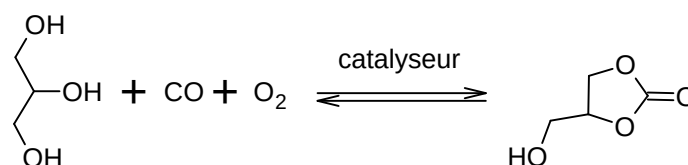


Figure 22. Synthèse du carbonate de glycérol par carbonylation oxydative du glycérol.

Les rendements sont compris entre 47 et 96%. L'inconvénient principal de cette méthode est l'utilisation du monoxyde de carbone.

2.2. Par réaction du dioxyde de carbone

2.2.1. Par réaction directe

A 180°C sous 50 bars de dioxyde de carbone, cette réaction n'a pas lieu sans catalyseur (Figure 23). En ajoutant un catalyseur à l'étain dans les mêmes conditions, les rendements ne dépassent pas 7% [59].

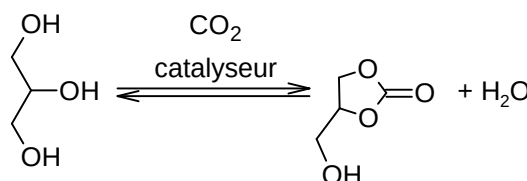


Figure 23. Synthèse du carbonate de glycérol par carbonatation du glycérol.

Cette méthode n'est pas efficace et présente des rendements trop faibles. Pour améliorer le rendement de cette réaction, l'équilibre devrait être déplacé en déshydratant le milieu.

2.2.2. En milieu supercritique

La réaction de la Figure 24-a ne se faisant pas, une résine hautement basique a été testée comme catalyseur mais sans succès. Il en va de même pour la réaction de la Figure 24-b qui a tout de même atteint des rendements de 32% en présence de résine basique [60].

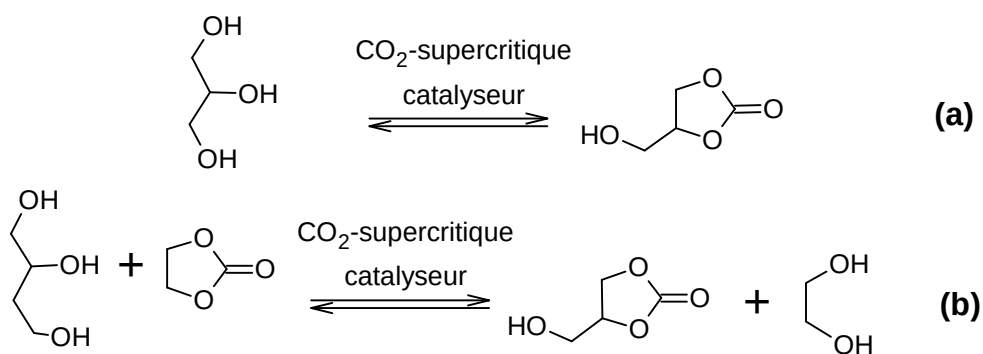


Figure 24. Synthèse du carbonate de glycérol par carbonatation du glycérol en milieu supercritique.

Le principal problème de cette réaction est l'insolubilité du glycérol dans le dioxyde de carbone supercritique.

2.3. Par transestérification

La réaction de la Figure 25-**a** se fait en présence de catalyseur à l'étain supporté ou homogène à 180°C sous 50 bars d'une atmosphère de dioxyde de carbone. Les rendements en catalyse homogène sont plus élevés et atteignent 65% (contre 40% pour un catalyseur supporté) [61]. Cette réaction a également été réalisée en présence de catalyseur sous forme de résine anionique macroporeuse fonctionnalisée sous la forme HCO_3^- avec des rendements allant de 60% à 90% et avec une zéolite, il est possible d'obtenir entre 74% et 81% de rendement [62].

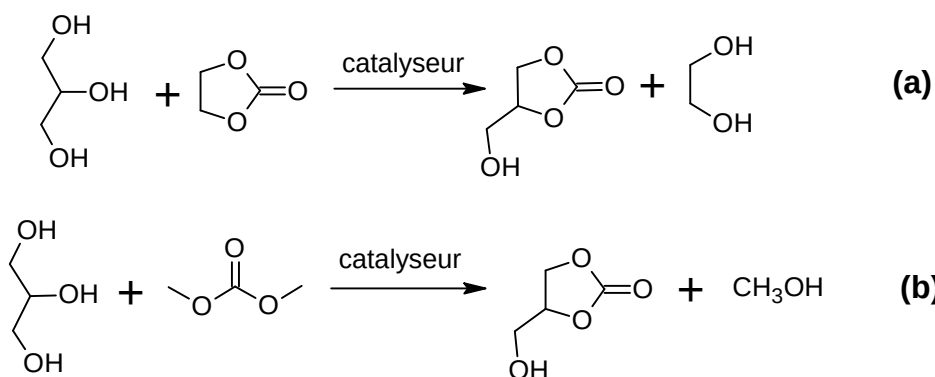


Figure 25. Synthèse du carbonate de glycérol par transestérification des carbamates organiques par le glycérol.

La réaction Figure 25-**b** se déroule avec du carbonate de potassium pour catalyseur à 74°C, le carbonate de diméthyle étant en excès, le rendement obtenu est de 97% [57].

2.4. Réaction de carbonylation par le carbonate de diimidazole

Pour la synthèse de molécules complexes polycycliques, il est parfois nécessaire de réaliser une carbonylation, soit pour protéger une fonction, soit pour former un motif carbonate. Pour obtenir un motif carbonate cyclique à partir d'un motif glycérol d'une molécule, du carbonate diimidazole (Figure 26) est ajouté à cette molécule puis porté à reflux dans un solvant plus ou moins polaire tel que le benzène, le toluène ou le DMF [63][64][65].

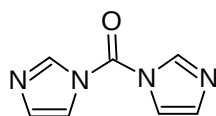


Figure 26. Carbonate de diimidazole.

La réaction de carbonylation par l'urée est présentée plus en détails car elle est le sujet de cette étude.

3) La synthèse du carbonate de glycérol par carbonylation du glycérol par l'urée

3.1. La réaction

La réaction de l'urée sur le glycérol se déroule en deux étapes (cf. Figure 27) avec la formation d'un carbamate intermédiaire. La première étape est exothermique et rapide, elle peut être catalysée en milieu basique. Quand à la seconde, elle est endothermique et cinétiquement limitante, la catalyse se fera en présence d'un acide, de type acide de Lewis.

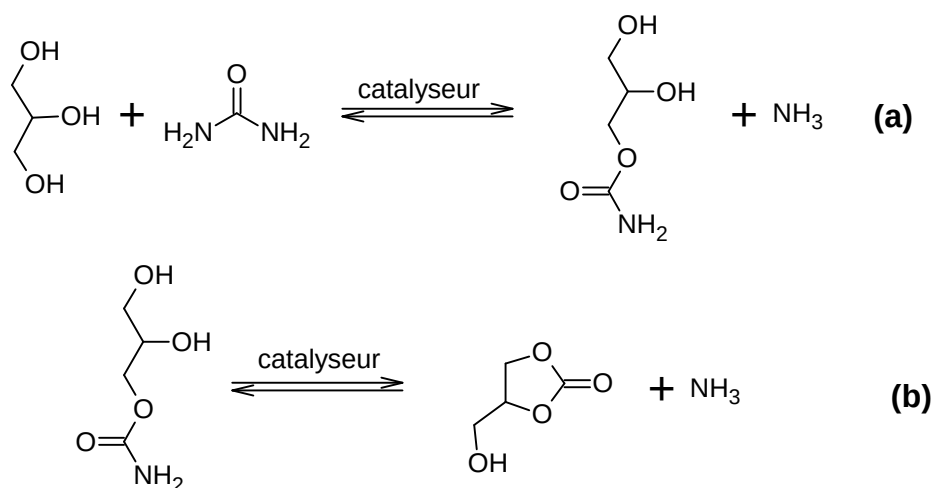


Figure 27. Synthèse du carbonate de glycérol par carbonylation du glycérol.

La réaction a été réalisée à des températures comprises entre 130 et 150°C en sous-pression à 40 mbar. Les quantités de réactifs utilisées sont en proportions stoechiométriques ou avec un léger excès d'urée (5%). Une large gamme de catalyseurs a été testée, elle comprend différents oxydes métalliques calcinés ou non et parfois supportés (sur des résines polymériques).

L'utilisation d'un catalyseur sous forme d'oxyde métallique impose de travailler en milieu anhydre afin de ne pas détériorer le catalyseur. Parmi les métaux testés (Mn, Mg, Zn, Co, Sr, Ba...), le zinc est celui qui présente la meilleure efficacité et permet d'atteindre des rendements de 80-85% (pour les autres catalyseurs, les rendements vont de 25 à 75%). La

catalyse homogène offre des rendements similaires à la catalyse hétérogène [19]. Aucun solvant n'est utilisé, le glycérol étant un liquide qui solubilise l'urée à chaud.

La réaction est un équilibre, l'élimination de l'ammoniac formé en cours de réaction permet donc de favoriser la formation du carbonate de glycérol. La solubilité du gaz dans le milieu réactionnel limite l'extraction du gaz. En effet, l'évacuation de l'ammoniac se fait actuellement par l'aspiration d'une pompe à vide. Cette technique ne permet pas d'enlever le gaz solubilisé dans le produit de synthèse.

3.2. L'urée

L'urée se présente sous la forme d'un cristal incolore légèrement hygroscopique et irritant. Sa masse molaire est de $60,06 \text{ g.mol}^{-1}$, sa température de fusion est de $132,7^\circ\text{C}$ et sa masse volumique apparente est de $1,335 \text{ kg.L}^{-1}$ (sous forme liquide sa densité est de $0,750 \text{ kg.L}^{-1}$). Elle est soluble dans l'eau (100 g pour 100 g d'eau à 17°C).

L'urée est synthétisée à partir de dioxyde de carbone et d'ammoniac. C'est une réaction qui se déroule en deux étapes (cf. Figure 28). L'étape **a** est hétérogène et fortement exothermique (+ 130 kJ) alors que l'étape **b** est endothermique (21 kJ) [66][67].

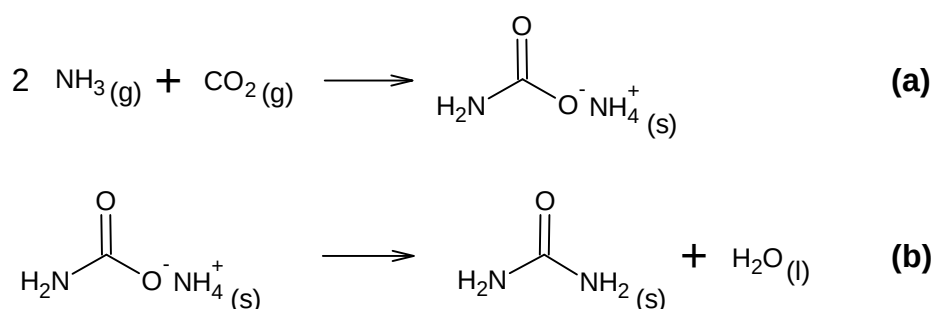


Figure 28. Synthèse de l'urée.

L'urée trouve des applications dans les cosmétiques (crème pour les pieds) et en chimie industrielle pour la synthèse de certains plastiques et principalement pour la fabrication d'engrais azotés et l'alimentation animale. L'urée est également de plus en plus

utilisée sur les véhicules thermiques en additif à l'échappement (bus, cars...) afin d'augmenter le pouvoir du catalyseur.

D. Méthodes d'analyse

Afin de réaliser le suivi cinétique de la réaction de carbonylation du glycérol par l'urée, il est nécessaire de doser les deux réactifs, glycérol et urée, ainsi que les deux produits, carbonate de glycérol et ammoniac. L'objectif est donc de mettre en place des méthodes qui permettent de doser quantitativement et rapidement ces quatre composés.

Pour cela un bilan des méthodes de dosage existantes a été dressé avec, en premier lieu, les méthodes de dosage spécifique à un seul constituant, puis les méthodes qualitatives d'analyse de différentes espèces avant de présenter les méthodes permettant le dosage simultané de plusieurs composés.

1) *Dosages spécifiques*

1.1. Dosage du glycérol

1.1.1. *Par spectrophotométrie*

Le glycérol peut être rapidement dosé par une méthode enzymatique. La solution contenant le triol est mise en présence successivement de 3 enzymes (cf. Figure 29) afin d'être transformé en NAD^+ dont l'oxydation en NADH sera mesurée par spectrophotométrie à 340 nm (la quantité de NAD^+ formée étant proportionnelle à la quantité de glycérol initiale) [68].

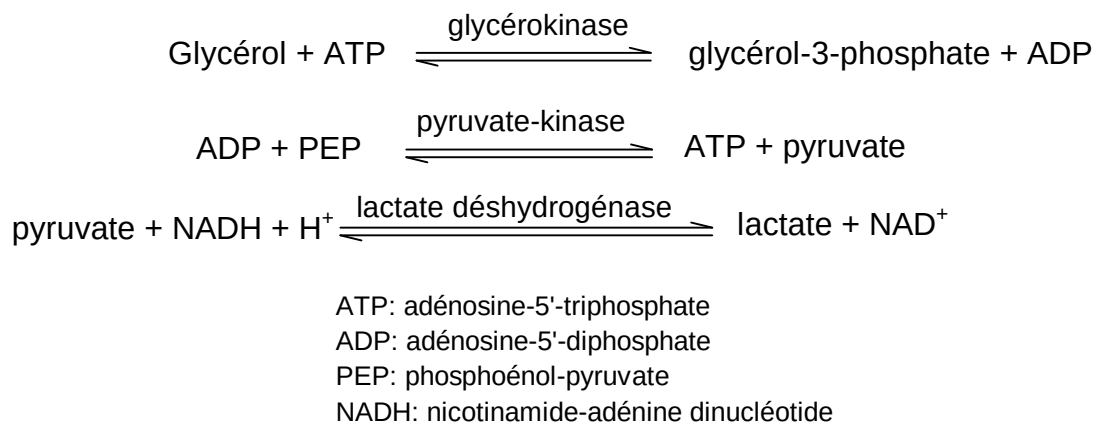


Figure 29. Réactions mises en jeu dans le dosage enzymatique du glycérol.

Cette méthode nécessite un temps d'analyse entre 20 et 30 min. environ. Elle est simple à mettre en œuvre.

1.1.2. *Par colorimétrie*

Une autre méthode consiste à oxyder le glycérol en méthanal par de l'acide périodique (cf. Figure 30). Le méthanal se combine ensuite avec la phloroglucine pour être dosé colorimétriquement à 480 nm [69].

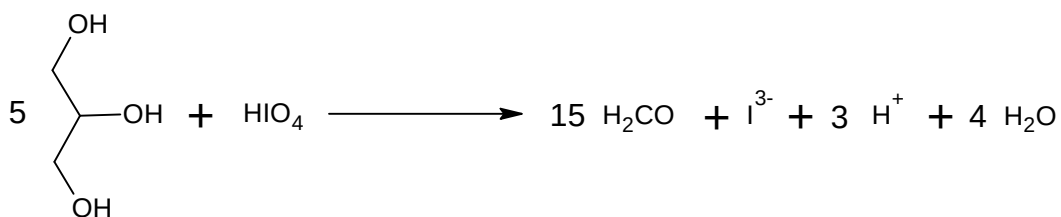


Figure 30. Réaction d'oxydation du glycérol par l'acide périodique.

Cette méthode est assez rapide (10-15 min.) et simple à mettre en œuvre.

1.2. Dosage de l'urée

1.2.1. Par réflectométrie

La société Merck a mis au point un dosage de l'urée par réflectométrie. Le principe consiste à placer l'urée en présence de l'enzyme uréase qui va la décomposer en dioxyde de carbone et en ammoniac qui réagit avec un agent de chloration pour donner de la monochloramine. Celle-ci forme, avec un composé de phénol, un dérivé bleu d'indophénol dont la concentration est dosée par réflectométrie [70]. Ce type d'analyse est assez rapide (15 min environ) et d'utilisation très simple.

1.2.2. Par colorimétrie

L'urée, par réaction avec la diacétylmonoxime, donne un complexe de couleur magenta qui peut être dosé par mesure de l'absorbance à 520 nm (cf. Figure 31) [71].

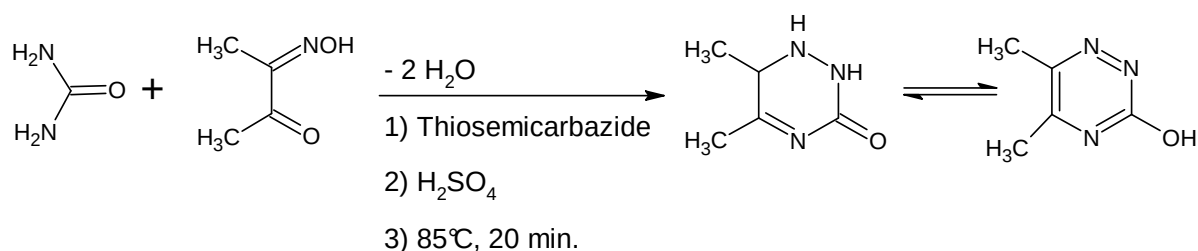


Figure 31: Complexation de l'urée par la diacétylmonoxime.

L'étape de complexation durant environ 30 min, cette méthode est plus longue que la précédente.

1.2.3. Par chromatographie liquide

- Dosage direct

L'urée peut être dosée par chromatographie liquide de manière directe avec une colonne Inertsil diol ($150 \times 4,6$ mm D.I., taille de particules $5 \mu\text{m}$) à 40°C . L'éluant est un mélange acétonitrile-eau (50/50, v/v) à un débit de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La détection se fait par réfractométrie [72]. Dans ces conditions, le temps de rétention de l'urée est d'environ 5 min.

- Dosage après dérivation

Une autre méthode par chromatographie liquide permet de quantifier l'urée après dérivation par le xanthidrol en dixanthylurée (Figure 32), ceci afin d'être détectée par fluorescence. La rétention se fait sur une colonne Eclipse XBD RP-18 ($150 \times 4,6$ mm D.I., taille de particules $5 \mu\text{m}$) à 35°C selon divers gradients d'élution entre une phase acétate de sodium à 20 mM et de l'ACN [73].

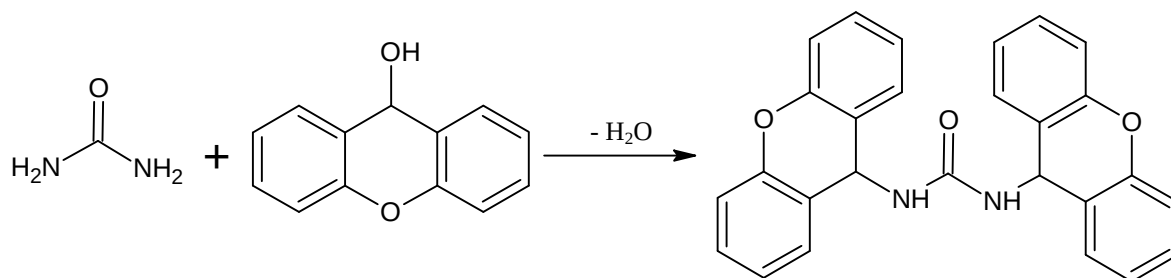


Figure 32. Dérivation de l'urée par le xanthidrol en dixanthylurée.

La méthode est assez rapide avec la dérivation de l'urée automatisée, le temps de rétention est de 15 min.

1.3. Dosage de l'ammoniac

L'ammoniac étant une base forte soluble dans l'eau, il peut être dosé selon une méthode pH-métrique par un acide fort, l'acide chlorhydrique par exemple (Figure 33).

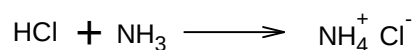


Figure 33. Réaction de l'acide chlorhydrique sur l'ammoniac.

Cette méthode est rapide et simple à mettre en œuvre.

2) Méthodes qualitatives

2.1. Par Infrarouge

L'analyse par spectrométrie infrarouge permet de révéler plusieurs bandes caractéristiques des trois composés à analyser. Ci-dessous sont présentés les spectres du glycérol (Figure 34), de l'urée (Figure 35) et du carbonate de glycérol (Figure 36).

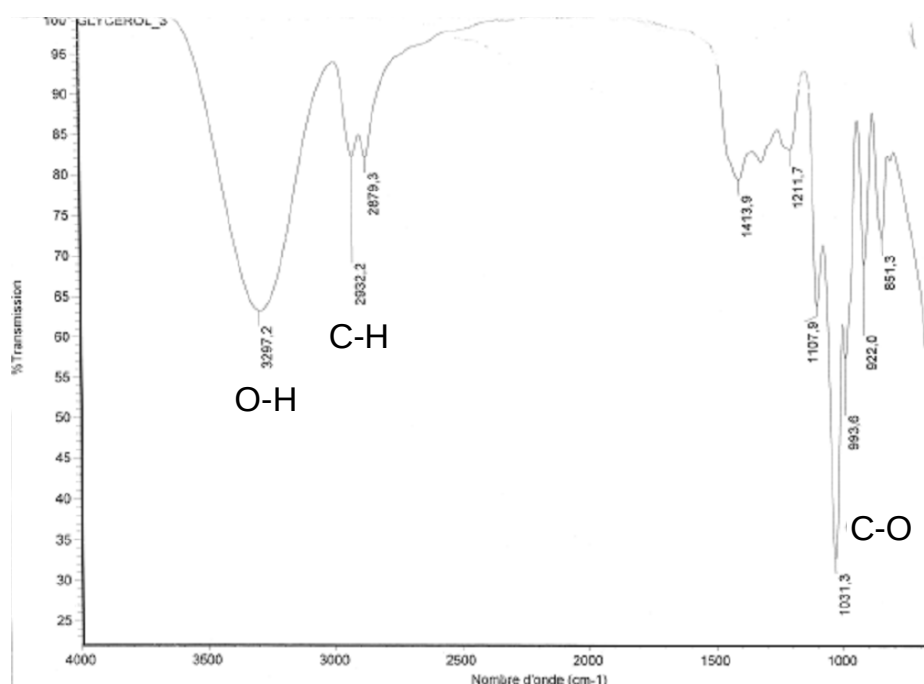


Figure 34: Spectre IR du glycérol.

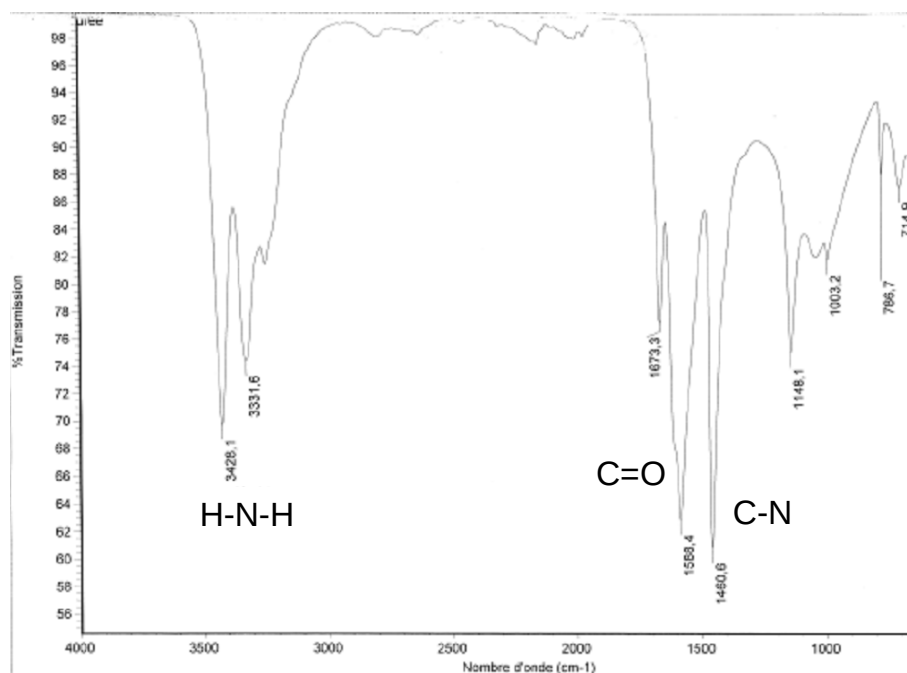


Figure 35: Spectre IR de l'urée.

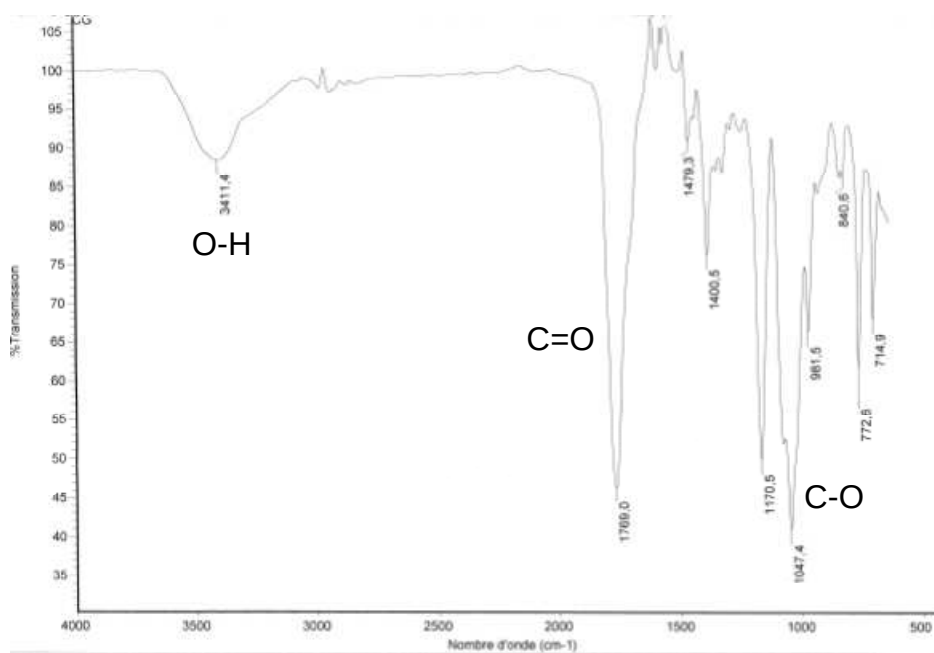


Figure 36: Spectre IR du carbonate de glycérol.

Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle est qualitative et non quantitative à cause, en partie, de la superposition des bandes d'absorption.

2.2. Par Résonance Magnétique Nucléaire

Par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ou du carbone, il est possible d'identifier des substances dans le milieu et de vérifier si elles sont accompagnées d'impuretés (Figure 37 et Figure 38). Mais, de même que pour la spectroscopie infrarouge, il n'est pas possible de faire de l'analyse quantitative par RMN du proton (trop de recouvrements de signaux) [57].

Dans certaines conditions, il est toutefois possible de faire de la RMN du carbone quantitativement pour cette réaction. Pour cela il est nécessaire que les échantillons soient calibrés et que les temps d'expérience (temps d'acquisition) soit raisonnables et identiques pour tous. Une méthode a été mise au point par la société Diverchim [74] qui réalise les analyses dans l'eau deutérée à une fréquence de 75,5 MHz avec 1200 scans. Le principal inconvénient de ce dosage est la durée de l'analyse : 1h40.

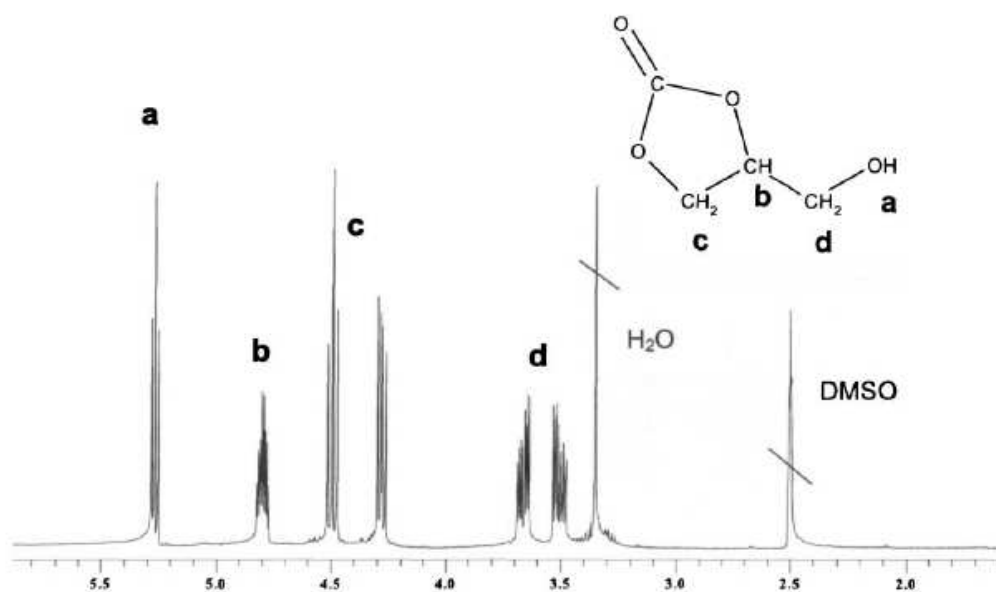


Figure 37. Spectre RMN ^1H du carbonate de glycérol (400 MHz, DMSO-d_6).

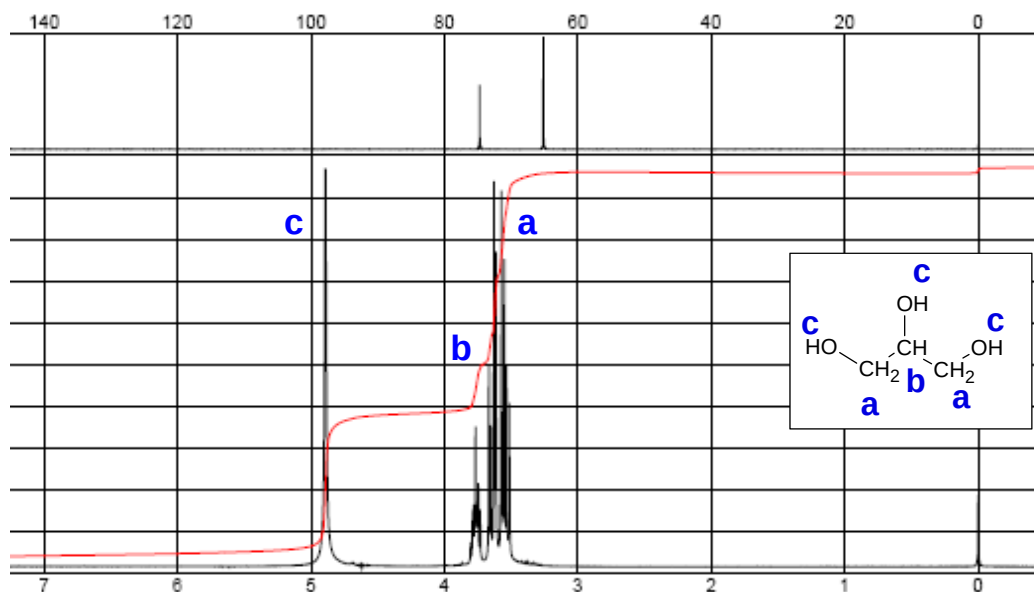


Figure 38. Spectres RMN ^1H et ^{13}C du glycérol (300 MHz, D_2O).

L'analyse du milieu réactionnel par RMN n'est pas quantitativement exploitable dans des temps raisonnables d'analyse.

3) Méthodes quantitatives

3.1. Par chromatographie gazeuse

L'analyse du carbonate de glycérol et du glycérol pour le suivi de la réaction peut se faire par chromatographie en phase gazeuse. S. Pelet *et al.* [61] ont travaillé avec un chromatographe Chrompack 9002 et une colonne Chrompack WCOT ($250 \times 0,32$ mm D.I.) avec une phase stationnaire FFAP CB (épaisseur $0,3 \mu\text{m}$). La température de l'injecteur est maintenue à 60°C pendant 6 s puis est augmentée de 2°C.s^{-1} jusqu'à atteindre 250°C . La température de la colonne est de 60°C pendant 1 min puis son élévation est de $30^\circ\text{C.min}^{-1}$ jusqu'à 230°C . Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium, la pression en tête de colonne est maintenue à 70 kPa. Le détecteur est un FID chauffé à 300°C .

Les échantillons sont préparés dans l'éthanol absolu en présence d'un standard interne : le tétraéthylène glycol (TEG). Pour la calibration, des solutions sont préparées pour

chaque composé avec un ratio $\frac{C_{\text{soluté}}}{C_{\text{TEG}}}$ de 0,2 à 1 pour une concentration en TEG fixée à 5000 ppm.

Les pics obtenus sont très bien résolus (cf. Figure 39), les temps de rétention des différents composés sont les suivants : 8,17 min pour le glycérol (G), 11,45 min pour le standard (TEG) et 13,49 min pour le carbonate de glycérol (GC).

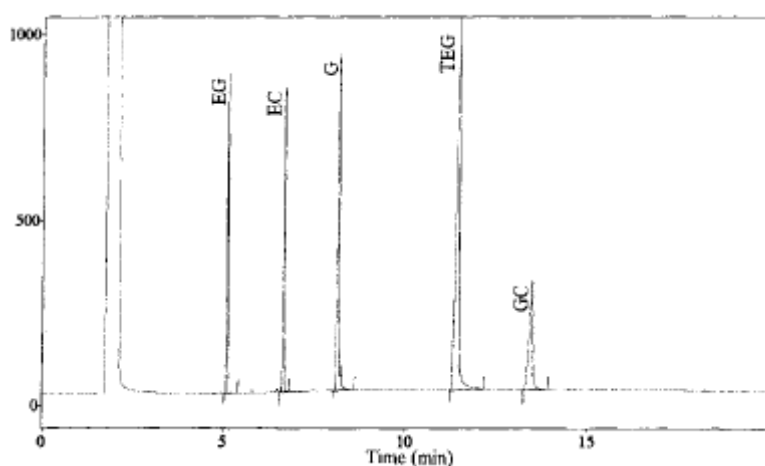


Figure 39. Chromatogramme en phase gazeuse de la synthèse du carbonate de glycérol (GC) à partir de carbonate d'éthylène (EC) et de glycérol (G) donnant l'éthylène glycol (EG) comme co-produit.

D'autres colonnes peuvent également être utilisées, comme la colonne capillaire ZB-Wax (300 × 0,25 mm D.I.) ou la colonne Carbowax 20M (longueur 12 m) ainsi que d'autres étalons internes comme l'éther de diphenyle [19][59].

Cette méthode permet un dosage rapide, précis et sensible du glycérol et du carbonate de glycérol. Mais les températures mises en œuvre sont trop élevées (250°C) pour l'appliquer à l'urée qui se dégrade à 133°C.

3.2. Par chromatographie liquide

Une autre méthode d'analyse pour le suivi réactionnel de la synthèse du carbonate de glycérol et la chromatographie en phase liquide. S. Pelet *et al.* [61] ont utilisé un injecteur

Rheodyne 7125 (boucle d'injection de 20 μL) avec une colonne CarH résine échangeuse de cation ($300 \times 7,8$ mm D.I.) placée dans un four. La température est fixée à 25°C , l'éluant est un mélange eau/acétonitrile (60/40, v/v) acidifié avec de l'acide sulfurique $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le débit de la phase mobile est réglé à $0,6 \text{ mL.min}^{-1}$. Le détecteur est un réfractomètre, Ri detector 8110.

Les échantillons sont dilués dans un mélange eau/acétonitrile (60/40 v/v). Les concentrations des échantillons doivent être comprises entre 250 à 2500 ppm pour le glycérol et 500 à 2500 ppm pour le carbonate de glycérol.

La résolution des pics est moins bonne que pour la chromatographie en phase gazeuse (cf. Figure 40) et les temps de rétention sont différents : 10,98 min pour le carbonate de glycérol (GC) et 14,85 min pour le glycérol (G). Globalement l'analyse est légèrement plus longue qu'en phase gazeuse.

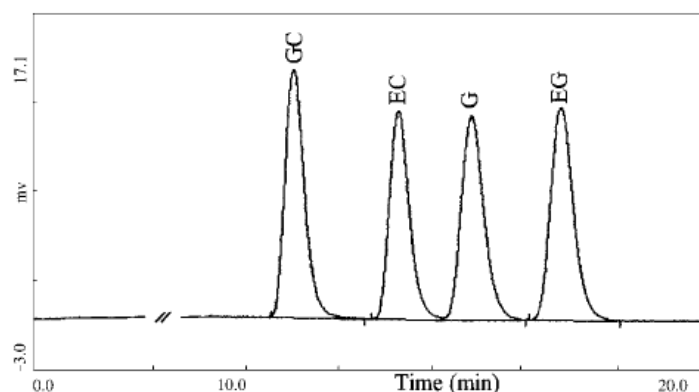


Figure 40. Chromatogramme en phase liquide de la synthèse du carbonate de glycérol (GC) à partir de carbonate d'éthylène (EC) et de glycérol (G) donnant l'éthylène glycol (EG) comme co-produit.

4) Conclusion

Il semble compliqué de développer une méthode pour doser les quatre composés simultanément. Un type d'analyse rapide et précis qui permettrait de quantifier en même temps le glycérol, l'urée et le carbonate de glycérol est cependant nécessaire pour notre étude. La chromatographie liquide permettrait d'analyser ces trois composés qui sont de petites molécules polaires et peu volatiles. La difficulté réside dans le choix du détecteur et de la

colonne permettant cette analyse. L'ammoniac pourra être quantifié par un dosage pH-métrique.

E. Le vide

Il a été vu précédemment que la synthèse du carbonate de glycérol par réaction de l'urée et du glycérol est réalisée sous pression réduite. Le vide permet d'extraire l'ammoniac du milieu réactionnel au cours de sa formation. Ceci permet de déplacer l'équilibre réactionnel dans le sens de formation du carbonate de glycérol. Par conséquent, le système de production du vide doit avoir un débit volumique important pour favoriser l'évacuation de l'ammoniac au fur et à mesure qu'il se forme.

1) Mesure du vide

1.1. Généralités

1.1.1. Unités

Les spécialistes de la technique du vide ont créé leur propre unité, le torr, en hommage à Torricelli. Par convention, le torr est égal à la sept cent soixantième partie de l'atmosphère normale, il est donc égal au millimètre de mercure puisque $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$ [75].

Depuis que les techniques du vide se sont développées, les européens trouvent plus pratique d'utiliser le mbar (ou hPa) et les américains préfèrent utiliser l'unité SI qui est le Pa.

Les correspondances entre ces trois unités sont les suivantes : $1 \text{ Torr} = 133 \text{ Pa}$

$$1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa} = 1 \text{ hPa}$$

$$1 \text{ mbar} = 0,75 \text{ Torr.}$$

1.1.2. Domaines du vide

Le vide est un espace dans lequel le nombre de molécules est fortement diminué. Le vide recouvre un vaste domaine de pressions et peut être fractionné en sous-domaines :

- le vide grossier de 10^5 à 10^2 Pa,
- le vide moyen de 10^2 à 10^{-1} Pa,
- le vide poussé de 10^{-1} à 10^{-5} Pa,
- l'ultra-vide de 10^{-5} à 10^{-8} Pa,
- le vide extrême de 10^{-8} à 10^{-12} Pa.

La réaction à l'urée se faisant vers 10^3 Pa soit 10 mbar, le domaine de travail est le vide grossier.

1.1.3. Facteurs influents

Lors de la mesure de vide, certains facteurs particuliers sont à prendre en compte : la nature de l'atmosphère dans l'enceinte sous vide, le manomètre utilisé et la façon dont il est raccordé à l'unité.

En effet, à l'exception des manomètres mécaniques, la sensibilité des manomètres varie selon la composition de l'atmosphère de l'enceinte sous vide. La loi de variation de la sensibilité en fonction de la nature du gaz n'est pas la même d'un type d'appareil à un autre. Cette sensibilité peut également varier dans le temps selon son état de propreté. Des traces d'hydrocarbures, en particulier, peuvent altérer la mesure.

De plus les manomètres sont généralement calibrés pour de l'air sec ou de l'azote, les mesures qu'ils indiquent sont donc souvent, par convention, exprimées en pression équivalente d'azote.

L'insertion d'un piège refroidi entre l'enceinte sous vide et le manomètre pour un mélange contenant des vapeurs interfère sur la mesure. Et enfin, pour des pressions inférieures à 10^{-3} Pa, le raccordement (nature et longueur) ainsi que le pompage éventuel du capteur ont une influence sur la mesure.

Tous ces facteurs rendent imprécises les mesures de pression inférieures à 1 Pa. En effet, des incertitudes de 50 à 100% sont assez fréquentes.

1.2. Les différents types de vacuomètres

Les vacuomètres sont des manomètres qui permettent de mesurer des basses pressions. Selon leur principe physique, il est possible de les classer selon quatre catégories : les vacuomètres mécaniques qui mesurent la force produite par la pression, les jauges à fil chaud, les vacuomètres électroniques à jauge à ionisation et les vacuomètres thermonucléaires qui mesurent la densité moléculaire. Celle-ci est liée à la pression par la loi des gaz parfaits :

$$(1) \quad p = \frac{n.R.T}{V}$$

où p est la pression (Pa), n la quantité de matière (mole), R la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température thermodynamique (K) et V le volume (m^3)

Le principe de fonctionnement de ces différents vacuomètres ainsi que leurs principales caractéristiques figurent en Annexe I.

2) Production du vide

2.1. Généralités

Une pompe à vide est, par définition, un dispositif permettant de faire, d'améliorer ou de maintenir le vide. C'est donc une machine capable d'extraire des molécules gazeuses d'un réservoir pour les évacuer soit dans l'air ambiant soit dans un autre réservoir [76].

La pompe à vide doit être capable d'aspirer un certain flux, de le comprimer et de le refouler à une pression supérieure à la pression d'aspiration (cf. Figure 41). Les pompes refoulant à la pression atmosphérique sont appelées pompes primaires. Les pompes secondaires ne peuvent refouler qu'à une pression souvent très inférieure à la pression atmosphérique. Pour les utiliser, il est donc nécessaire de les coupler à une pompe primaire

qui sera alors appelée pompe préliminaire ou pompe de prévidage. Il existe également des pompes à fixation pour lesquelles le gaz à extraire n'est plus aspiré mais fixé par sorption.

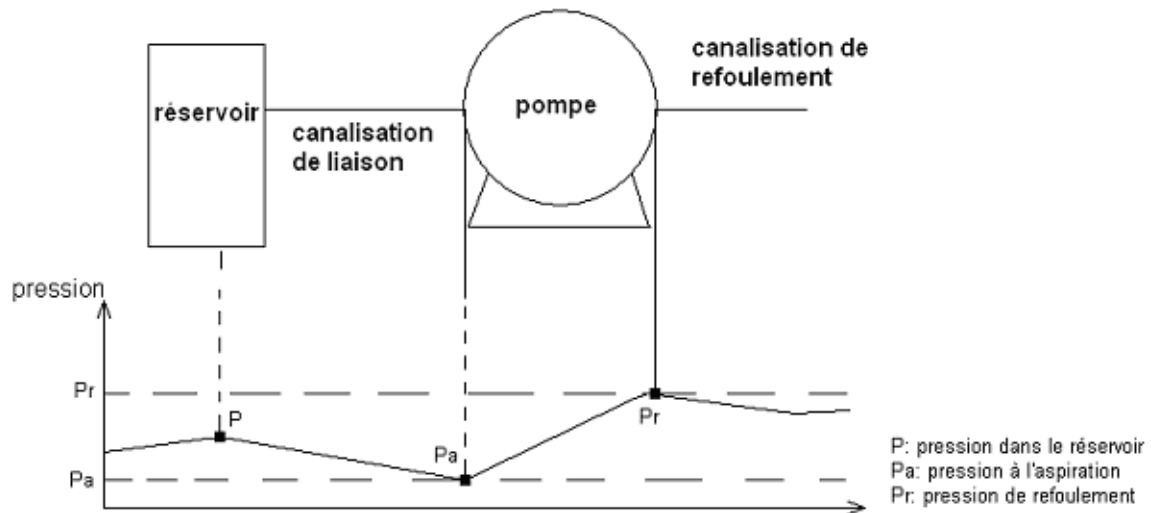


Figure 41: Schéma fondamental du pompage en technique du vide: évolution de la pression.

2.2. Caractéristiques d'une pompe à vide

Les principales caractéristiques mesurables d'une pompe à vide sont le débit-volume, la pression limite d'aspiration, le taux de compression maximal, la pression critique de refoulement maximale et la pression de refoulement maximale.

2.2.1. Le débit-volume

Egalement appelé vitesse de pompage, le débit-volume est le rapport entre un volume de gaz et le temps mis par ce volume pour traverser une surface donnée à une température et une pression définies.

2.2.2. La pression limite d'aspiration

La pression limite d'aspiration est la pression la plus basse que la pompe permet d'obtenir en pompant sur un volume faible et propre, c'est-à-dire pratiquement sur elle-même.

2.2.3. *Le taux de compression*

Le taux de compression est le rapport de la pression de refoulement à la pression d'aspiration pour un gaz déterminé.

2.2.4. *La pression critique de refoulement*

C'est la pression de refoulement au dessus de laquelle un éjecteur à vapeur ou une pompe à diffusion cesse de fonctionner correctement. C'est la valeur la plus élevée de la pression au refoulement pour laquelle une légère augmentation de celle-ci ne provoque pas encore d'augmentation sensible de la pression à l'aspiration. La pression critique de refoulement dépend principalement du flux gazeux.

2.2.5. *La pression de refoulement maximale*

Il s'agit de la pression à l'aspiration correspondant au débit maximal de gaz que peut supporter la pompe en marche continue sans être détériorée.

2.3. Les différents types de pompes à vide

Les pompes à vide peuvent être classées selon leur principe physique de fonctionnement. Tout d'abord, les pompes de transfert, ou pompe d'extraction, qui extraient les molécules de gaz ou de vapeur des réservoirs et les refoulent à une pression supérieure. Elles peuvent être différenciées en deux sous-groupes : les pompes volumétriques et les pompes cinétiques. Et ensuite les pompes à fixation qui fixent les molécules de gaz ou de vapeur sur une paroi par la condensation ou la sorption de celles-ci.

Dans les pompes volumétriques, un volume de gaz est aspiré du réservoir puis isolé de l'admission avant d'être refoulé, généralement après avoir été comprimé [77]. Dans les pompes cinétiques, le gaz est transféré de l'admission vers le refoulement grâce à une quantité de mouvement apportée par un fluide moteur ou un système mécanique.

Le mode de fonctionnement ainsi que les caractéristiques des différentes pompes à vide sont détaillés en Annexe II.

3) *Choix du matériel*

Afin de déterminer le matériel le plus adéquat pour la synthèse étudiée, il est nécessaire, dans un premier temps, de définir toutes les contraintes du système.

3.1. Contraintes

Les conditions opératoires de la synthèse sont une température de 140°C et un vide de 10 mbar (10^3 Pa). La température des gaz en tête de réacteur est comprise entre 30 et 40°C. La synthèse dure 6h30 pendant lesquelles se produit un dégagement gazeux intense pendant les 3 premières heures puis qui devient de plus en plus faible. Il est évacué par la pompe à vide. Un calcul rapide (détaillé en Annexe III) estime le débit volumique gazeux en début de synthèse à environ $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Sa composition est majoritairement constituée d'ammoniac qui est un gaz corrosif. Il contient également une quantité non déterminée mais importante de carbamate d'ammonium ainsi que des traces de glycérol et d'autres composés non identifiés.

3.2. Capteurs

Plusieurs capteurs sont nécessaires pour mesurer le débit de gaz extrait ainsi que la pression au sein du réacteur.

3.2.1. *Vacuomètre*

Afin de déterminer le type de vacuomètre le plus adéquat, les critères à prendre en compte sont la pression de travail, idéalement une plage de mesure de 10^3 à 10^4 Pa, et l'aspect corrosif du gaz dont la composition exacte n'est pas connue.

Les vacuomètres thermiques sont utilisés pour des pressions inférieures entre 10^2 et 10^{-1} Pa. La mesure des vacuomètres à ionisation est rendue aléatoire lorsque l'atmosphère n'est pas connue. Les vacuomètres moléculaires ne permettent que de mesurer des vides très poussés entre 1 et 10^{-6} Pa. Restent les vacuomètres mécaniques, notamment un vacuomètre capacitif à membrane en céramique qui permet de résister à la corrosion. Il mesure des vides de 10^2 à $1,1 \cdot 10^4$ Pa avec une précision à 20°C de $2 \cdot 10^2$ Pa.

3.2.2. Débitmètre

La valeur de débit du dégagement gazeux déterminée à $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ provient d'un calcul réalisé avec des hypothèses inexactes. La détermination précise du débit de gaz extrait au cours de la synthèse est une information importante qui permettrait une meilleure compréhension du système. Le débitmètre doit ainsi être capable de mesurer des débits très faibles (deuxième moitié de la synthèse) à $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (première moitié de la synthèse). La plupart des débitmètres (déprimogènes, à flotteur, à turbine, volumétriques...) ne sont pas précis sur une gamme aussi large de débit. Seuls les débitmètres massiques peuvent mesurer de façon suffisamment précise des débits aussi différents. L'inconvénient est que leur utilisation nécessite de connaître la composition du gaz. Or, en plus de l'ammoniac, la quantité de carbamate d'ammonium est trop importante pour être négligée et elle ne peut pas être quantifiée.

Les caractéristiques du système sont ainsi trop contraignantes pour trouver un appareillage capable de fournir l'intégralité de l'information requise.

3.3. La pompe

L'une des contraintes prépondérantes sur le choix de la pompe à vide est l'extraction d'un gaz corrosif. En effet, toutes les pompes nécessitant l'emploi d'huile sont proscrites car l'ammoniac réagit avec l'huile en créant des dommages pour la pompe si l'huile n'est pas changée très souvent. Le dégagement gazeux a été estimé à un débit maximal de $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, le débit-volume de la pompe doit alors être supérieur à cette valeur. La pompe à membrane semble alors la plus indiquée car c'est une pompe sèche, sa gamme de débit se situe entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des pressions limites de 10^4 Pa, et de 10^2 Pa avec deux

étages en série. Avec un intérieur recouvert de téflon, elle présente une bonne résistance à la corrosion des gaz. Enfin, les pompes à membranes sont relativement peu coûteuses par rapport à d'autres types de pompes utilisant des techniques plus pointues.

Pour ces raisons, nous avons sélectionné est une pompe à membrane constituée de deux étages en série avec un corps téfloné. Sa pression limite est de 200 Pa pour un débit-volume de $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. De plus, un système de régulation de pression est intégré à la pompe de façon à régler la puissance de la pompe en fonction de la pression souhaitée, ce qui permet d'adapter le débit à la quantité de gaz extrait en fonction du déroulement de la synthèse.

Lors du passage à l'échelle industrielle, les critères de choix seront modifiés car le débit de gaz formé sera proportionnel à la quantité de réactif mise en œuvre. Actuellement, au sein de l'entreprise Novance, productrice de carbonate de glycérol, une pompe à anneau liquide est utilisée. Elle présente l'avantage, en plus de son débit-volume important, d'avoir un anneau liquide d'acide qui permet de piéger l'ammoniac formé.

Chapitre II :

Mise au point des méthodes analytiques

La synthèse du carbonate de glycérol étudiée comporte deux réactifs, le glycérol et l'urée, et deux produits, l'ammoniac et le carbonate de glycérol. De plus, un intermédiaire est également supposé se former lors de cette synthèse, le carbamate de glycérol, et la présence de sous-produits a été envisagée. L'objectif du développement des outils analytiques est donc de permettre l'identification et le dosage de toutes ces molécules dans le milieu réactionnel de façon simple, rapide et fiable. En effet, ces outils sont nécessaires pour analyser la qualité d'une réaction chimique mais aussi pour étudier sa cinétique et déterminer le temps de réaction indispensable au dimensionnement de l'unité. Pour cela, plusieurs méthodes ont été utilisées et comparées : les chromatographies liquide et gazeuse, le dosage pH-métrique et le dosage du Carbone Organique Total et de l'Azote Total.

A. La chromatographie en phase gazeuse

La quantification du glycérol et du carbonate de glycérol est réalisée par chromatographie gazeuse. A partir de la méthode développée au sein de l'entreprise Novance [78] et dont les conditions d'analyse figurent en Annexe IV, le dosage par CPG a été adapté au matériel disponible : un chromatographe Varian 3400 avec passeur d'échantillons, une colonne capillaire de silice fondue méthyl-siliconée ($500 \times 0,32$ mm D.I., épaisseur de film $5 \mu\text{m}$), un détecteur à ionisation de flamme alimenté par un mélange d'air comprimé et d'hydrogène. Les conditions des paramètres étudiés sont les suivantes :

- la colonne est équivalente à celle décrite dans la méthode avec une longueur supérieure, elle est donc conservée pour l'application ;
- le gaz vecteur est de l'azote permettant de réduire le coût de l'analyse. Son débit est réglé de façon à présenter une pression optimale dans le système de 20 psi permettant d'avoir une HEPT la plus faible possible tout en respectant des temps corrects de rétention et une résolution supérieure à 1,2. En mode splitless, ce débit est alors de $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;
- les températures de l'injecteur et du détecteur sont réglées à 250°C , la programmation du four, pour la température de colonne, est une rampe de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de 150°C à 250°C avec un palier final de 5 minutes ;
- le solvant d'injection est l'eau qui permet de solubiliser les composés en toutes proportions, de plus, c'est un solvant qui n'est pas détecté en ionisation de flamme ;

- l'étalon interne est la triacétine qui est une molécule proche du glycérol et du carbonate de glycérol (cf. Figure 42) ;

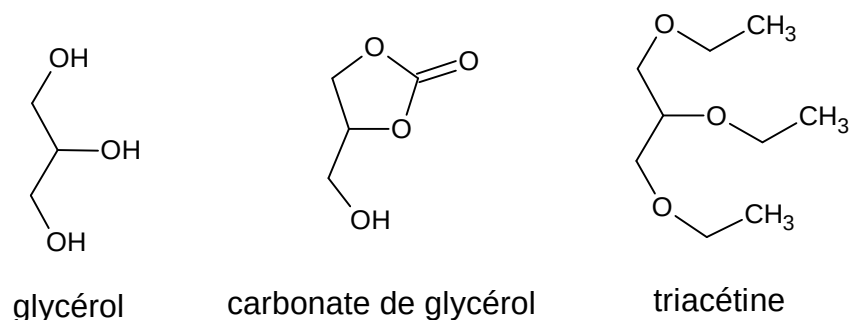


Figure 42: Molécules de glycérol, carbonate de glycérol et triacétine.

- la détermination des coefficients de proportionnalité a mis en évidence une variation au cours du temps, présentée dans le Tableau 5, il est alors nécessaire de la déterminer à nouveau pour chaque série d'analyses ;

Tableau 5: Variation des coefficients de proportionnalité du carbonate de glycérol (CG) et du glycérol par rapport à la triacétine.

Date	K_{CG}	$K_{glycérol}$
Jour J	$0,819 \pm 0,121$	$1,624 \pm 0,044$
J + 3	$0,838 \pm 0,150$	$1,890 \pm 0,175$
J + 8	$0,839 \pm 0,085$	$1,619 \pm 0,047$
J + 10	$0,920 \pm 0,097$	$1,527 \pm 0,102$
J + 15	$0,974 \pm 0,087$	$1,560 \pm 0,089$
J + 33	$1,067 \pm 0,189$	$1,956 \pm 0,216$
J + 38	$1,007 \pm 0,086$	$1,869 \pm 0,086$

- le cycle de rinçage de la seringue d'injection a également été étudié pour éviter la pollution des chromatogrammes. Un lavage à l'eau de 50 s suivi d'un soufflage d'air de la même durée ont ainsi été réglés.

La mise au point de cette méthode permet ainsi le dosage du glycérol et du carbonate de glycérol avec un temps d'analyse de 10 minutes comme le montre le chromatogramme en Figure 43.

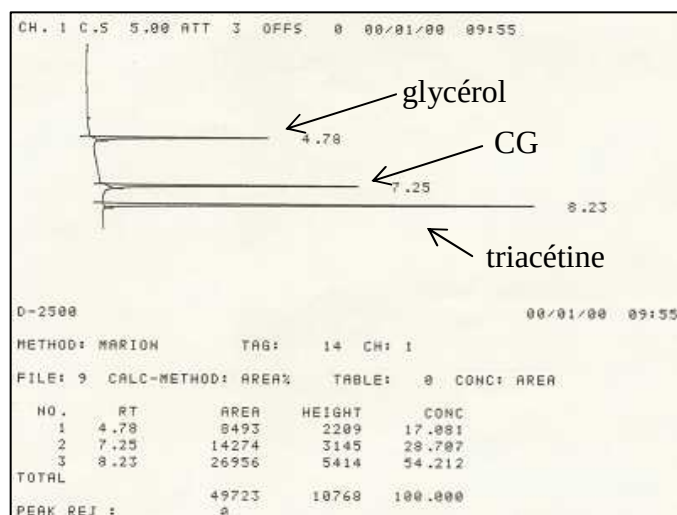


Figure 43: Chromatogramme du glycérol (tr = 4,79 min), du carbonate de glycérol (tr = 7,25 min) et de la triacétine (tr = 8,23 min).

B. Dosage pH-métrique

Les méthodes chromatographiques ne permettent pas de doser l'ammoniac. Une méthode de dosage a été développée pour quantifier l'ammoniac.

Afin de piéger l'ammoniac, la prise d'échantillon est dissoute dans une quantité connue d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0,1 M). L'ammoniac réagit avec l'acide pour former du chlorure d'ammonium. L'excès d'acide est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 M). L'équivalence était déterminée soit par la méthode du point équivalent avec le titrateur automatique Titroline 96 (Schott), soit par virage fixé à un pH de 4,5 correspondant au point équivalent.

Après calculs, le titre massique en ammoniac dans la prise d'échantillon est déterminé par une analyse de 5 minutes environ avec un coefficient de variation de 6 %.

C. Dosages du Carbone Organique Total et de l'Azote Total

Outre les deux réactifs et les deux produits, un autre composé est présent en quantité importante au cours de la synthèse : l'intermédiaire carbamate de glycérol. Cette molécule n'ayant pas pu être isolée et n'étant pas commercialement disponible, elle ne peut donc pas être quantifiée par des méthodes d'analyse avec un étalonnage par la substance à doser. Ainsi deux méthodes de dosage globales, le dosage du Carbone Organique Total (COT) et celui de l'Azote Total (NT), pourraient présenter une alternative à ce problème. En effet, en négligeant les réactions secondaires, le milieu réactionnel n'est constitué que des deux réactifs, des deux produits et l'intermédiaire. Les titres massiques des réactifs et des produits sont déterminés par d'autres méthodes, le dosage du COT et de NT auxquels la quantité des autres composés est soustraite pourrait permettre une estimation du titre massique en carbamate d'ammonium dans le milieu réactionnel.

Le principe du dosage est de faire circuler l'échantillon dans un four à 720°C qui contient un catalyseur permettant l'oxydation des atomes de carbone organique en dioxyde de carbone, CO_2 , et ceux d'azote en oxyde d'azote, NO. Le CO_2 formé est détecté par une cellule infrarouge avec un signal proportionnel à la quantité de carbone. Pour l'azote, un générateur d'ozone permet de transformer le NO en dioxyde d'azote, NO_2 , qui n'est pas stable. Il va donc se réduire en NO en émettant un rayonnement caractéristique qui est détecté. Le signal obtenu est proportionnel à la quantité d'azote.

Le matériel utilisé est un COT-mètre TOC- V_{CSH} (Shimadzu) avec le module TNM-1 qui permet le dosage de l'azote total. La durée de l'analyse est assez rapide avec un temps d'environ 5 minutes par injection.

Les quantités de Carbone Organique Total et d'Azote Total sont ainsi déterminées dans la prise d'échantillon.

D. Dosage de l'eau selon la méthode Karl Fischer

Au cours des essais réalisés sur l'étude de la synthèse, est apparue la nécessité de vérifier la présence d'eau au sein du milieu réactionnel. Le dosage de l'eau est alors effectué selon la méthode Karl Fischer. Le principe est d'introduire l'échantillon, éventuellement dissout, dans une solution méthanolique de dioxyde de soufre, SO₂, et d'iode, I₂, contenant une base, la pyridine, en présence d'eau, la réaction de la Figure 44 a lieu. Un suivi ampérométrique indique la fin de la réaction.

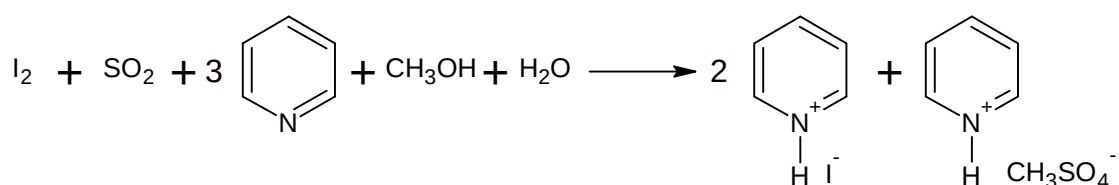


Figure 44: Réaction de dosage selon la méthode Karl Fischer.

Le matériel utilisé est un Karl Fischer Coulometer (Metler Toledo DL 32). Le résultat du dosage de l'eau est ainsi rapidement obtenu (environ 5 minutes).

E. La chromatographie liquide

Suite aux réflexions développées dans le chapitre I, une méthode d'analyse par chromatographie liquide du glycérol, de l'urée et du carbonate de glycérol a été développée. Des outils chimiométriques ont permis de mettre au point et d'optimiser cette analyse. Tout d'abord une méthode simplex a été utilisée pour optimiser la détection des composés. Ensuite un plan d'expérience, et plus précisément un plan de mélange avec contraintes et critère de D-optimalité, a permis de déterminer la colonne la plus efficace avec la phase éluante optimale pour la séparation des trois composés.

1) La détection

1.1. Choix du détecteur

Le détecteur le plus classiquement utilisé est le détecteur UV-visible car c'est un matériel robuste, sensible et simple à mettre en œuvre. Les spectres des trois composés ont donc été réalisés. Le glycérol n'absorbe qu'à haute concentration (~2000 ppm) et les trois composés présentent une seule bande d'absorbance à 190-200 nm (cf. Annexe V) qui est une bande d'absorbance de la majorité des solvants organiques utilisés dans la composition de phases mobiles. Ce type de détecteur ne conviendrait donc pas.

Les méthodes d'analyse du carbonate de glycérol et du glycérol en chromatographie liquide utilisent un réfractomètre [61]. Ce type de détecteur n'est pas très sensible et sa réponse est fortement dépendante de la température, tout le système chromatographique (colonne, tubulure...) doit être maintenu à température constante. De plus, ce type de détecteur ne fonctionne qu'en mode isocratique, ce qui limite son utilisation.

La méthode chromatographique de dosage direct de l'urée emploie un détecteur évaporatif à diffusion de lumière (DEDL) [72], c'est également le cas de dérivés proches du glycérol [79][80]. C'est un détecteur assez sensible et simple à mettre en œuvre qui nécessite seulement que l'analyte soit moins volatil que la phase éluante. La faible volatilité des composés valide ce choix. Le principe de fonctionnement de ce détecteur comprend trois étapes : la nébulisation, l'évaporation et la détection (cf. Figure 45). L'éluant est vaporisé en fines gouttelettes dans le nébuliseur, puis le solvant est évaporé dans le tube évaporatif de façon à obtenir un brouillard de particules solides de la substance à doser. Ce brouillard va être traversé par un faisceau lumineux, la lumière diffusée sous un angle déterminé va être détectée par un photomultiplicateur. La quantité de lumière détectée dépend de la concentration en soluté et de la taille des particules.

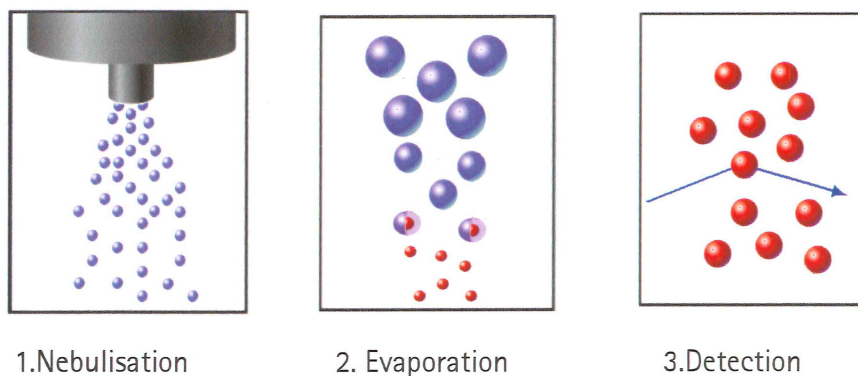


Figure 45: Principe de fonctionnement du détecteur évaporatif à diffusion de la lumière.

Le modèle retenu est le détecteur 385-LC Ice de la société Varian qui présente la particularité d'avoir une température au niveau de l'évaporateur qui peut être inférieure à la température ambiante (10°C), la gamme de travail est ainsi plus grande. De plus, classiquement sur ce type de détecteur, l'opérateur ne peut régler que la température d'évaporation, sur ce modèle, sont également accessibles la température de nébulisation et le débit du gaz vecteur qui est l'azote. Enfin, ce modèle est le plus sensible parmi ceux proposés.

1.2. Optimisation de la détection

Comme il vient d'être vu, trois paramètres influant sur la sensibilité peuvent être réglés : la température de nébulisation, la température d'évaporation et le débit de gaz vecteur. La nébulisation influe sur la taille des gouttelettes, qui sera déterminante pour une évaporation correcte du solvant. Le réglage des paramètres dépend de la composition de la phase mobile ainsi que des analytes étudiés. Afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible, une optimisation de réglage des paramètres est réalisée par la méthode simplex.

1.2.1. La méthode simplex

La méthode simplex est une méthode directe à variables multiples. Le principe est d'incrémenter les valeurs de variables selon un plan et de chercher à repérer le sens de l'évolution vers l'optimum sans mettre en péril le procédé lui-même [81].

Cette évolution est basée sur un simplexe initial composé de $k+1$ expériences, k étant le nombre de variables contrôlées. Dans notre cas, trois variables sont choisies, ce sont les paramètres réglables du détecteur : les températures de nébulisation et d'évaporation et le débit de gaz. Un simplexe en trois dimensions à 4 sommets est alors obtenu, représenté par un tétraèdre. Les expériences qui constituent ce premier simplexe sont volontairement choisies aux limites du domaine expérimental afin de progresser à l'intérieur de celui-ci. Le but étant d'optimiser la sensibilité du détecteur, le critère de réponse étant l'aire des pics des trois composés : glycérol, A_{gly} , urée, $A_{urée}$ et carbonate de glycérol, A_{CG} . Ces aires doivent être maximisées. Ainsi, après avoir réalisé les expériences correspondantes au simplexe initial, l'évolution suit une progression avec une nouvelle expérience réalisée en direction opposée au plus mauvais point, noté w . Le calcul des coordonnées réduites du nouveau point répond à l'équation (2).

$$(2) X_r = X_g + \alpha.(X_g - X_w)$$

où X_r représente les coordonnées réduites du nouveau point, X_g les coordonnées réduites du barycentre des points non rejetés, X_w celles du point rejeté et α le coefficient d'expansion ($\alpha > 0$) ou de contraction ($\alpha < 0$).

L'optimisation du procédé se termine lorsque l'objectif est atteint ou quand la différence entre les réponses de tous les points du simplexe est inférieure à une certaine valeur imposée par l'expérimentateur. L'objectif est considéré comme atteint lorsqu'une expérience est la meilleure, notée b , durant $k+1$ simplexe consécutifs. Cette expérience est alors répétée afin de confirmer ce résultat.

1.2.2. Application

Comme il a été vu précédemment, les trois paramètres du détecteur accessibles à l'utilisateur sont la température de nébulisation, T_{Neb} , la température d'évaporation, T_{Evap} , et le débit de gaz, D_{Gaz} . Leurs limites d'utilisation sont les suivantes :

$$\begin{aligned} 10^{\circ}\text{C} &\leq T_{Evap} \leq 80^{\circ}\text{C} \\ 30^{\circ}\text{C} &\leq T_{Neb} \leq 90^{\circ}\text{C} \\ 0,90 \text{ SLM} &\leq D_{Gaz} \leq 3,00 \text{ SLM} \end{aligned}$$

Avec trois variables, le premier simplex est constitué de quatre expériences (A, B, C et D). Les trois premières sont placées aux extrema des températures et au niveau le plus bas du débit de gaz. L'expérience D est choisie au barycentre des points A, B et C pour les températures (coordonnées réduites) avec le débit de gaz maximal.

Pour chaque expérience, une solution est constituée de 434 ppm de glycérol, 386 ppm d'urée et 499 ppm de carbonate de glycérol est injectée trois fois. Chaque réponse correspond à la moyenne des trois injections pour chaque molécule.

Les évolutions des simplex sont calculées à partir des coordonnées réduites reportées dans le Tableau 6 ainsi que les coordonnées réelles et les réponses obtenues.

Tableau 6: Optimisation de la sensibilité du DEDL par la méthode simplex.

Exp n°	Coordonnées réduites			Coordonnées réelles			Réponses			Simplex n°				
	T _{Evap}	T _{Neb}	D _{Gaz}	T _{Evap} (°C)	T _{Neb} (°C)	D _{Gaz} (SLM)	A _{CG}	A _{Gly}	A _{urée}	1	2	3	4	5
A	1,00	1,00	0,00	80	90	0,90	8 320	nd*	2 730	1 (b)	2	2	2	2
B	1,00	0,00	0,00	80	30	0,90	675	nd	2 583	2	3	3	4 (w)	
C	0,00	1,00	0,00	10	90	0,90	saturation du signal			4 (w)				
D	0,66	0,66	1,00	57	70	3,00	nd	nd	3 132	3	4 (w)			
E	0,44	0,78	0,17	41	77	1,25	455 166	294 678	1 362 853		1 (b)	1 (b)	1 (b)	1 (b)
F	0,74	0,63	0,53	62	68	2,01	1 152	nd	42 646			4 (w)		
G	0,78	0,61	0,29	64	67	1,51	6 192	nd	355 261				3	3
H	0,87	0,40	0,08	71	54	1,06	5 373	nd	32 048					4 (w)
E	0,44	0,78	0,17	41	77	1,25	442 730	274 993	1 228 974					

*nd = non détecté

Afin de rester dans le domaine expérimental, des contractions de coefficient $\alpha = -1/2$ sont réalisées. L'évolution des simplex est représentée Figure 46.

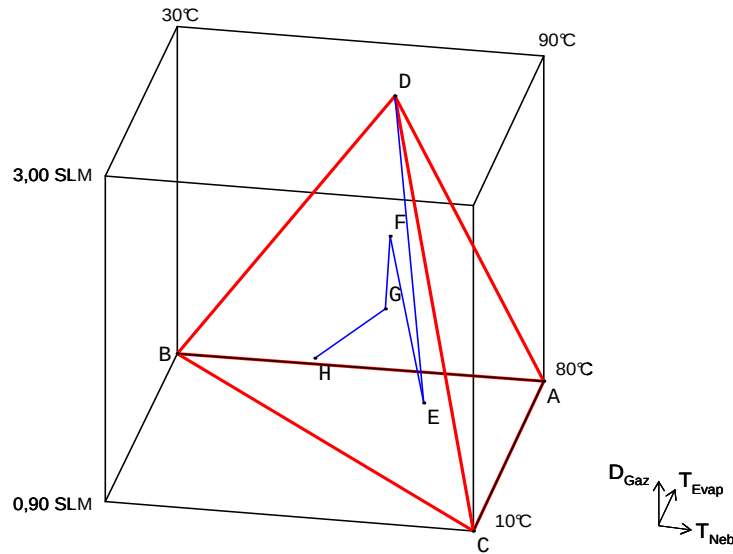


Figure 46: Evolution des simplex pour l'optimisation de la sensibilité du DEDL.

La méthode simplex étant une optimisation mono-réponse, l'aire qui sera déterminante pour l'évolution du simplex sera la moins élevée. Pour des solutions de concentrations proches en glycérol, en CG et en urée, l'aire du pic du glycérol est toujours la plus faible et celle de l'urée la plus importante. L'aire du glycérol est alors choisie comme critère de réponse. Pour chaque simplex, le meilleur point est noté 1(b) et le plus mauvais point 4(w). Durant 4 (k+1) simplex successifs (2, 3, 4 et 5) l'expérience E est le meilleur point, elle est donc répétée pour confirmation.

A l'issue de ce simplex, l'optimum déterminé est donc le point E de valeurs expérimentales $T_{\text{Evap}} = 41^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Neb}} = 77^{\circ}\text{C}$ et $D_{\text{Gaz}} = 1,25 \text{ SLM}$.

La méthode simplex permet de déterminer un optimum d'un domaine expérimental qui peut en contenir plusieurs. La Figure 46 met en évidence que plus d'une moitié du domaine expérimental n'a pas été explorée. Ainsi, afin de vérifier qu'il n'existe pas d'optimum avec une meilleure réponse, la méthode simplex est à nouveau appliquée avec une nouvelle stratégie. Un simplex initial de faible amplitude est défini autour du point E. Le but est de s'en éloigner pour étudier l'évolution de la réponse. Ainsi un sous-domaine est créé dans le domaine expérimental. Il est centré sur le point E. L'écart entre les valeurs extrêmes est diminué de moitié par rapport à l'écart des limites du domaine expérimental. Pour sortir de ce sous-domaine, une projection de $\alpha \geq 1$ est utilisée. Dans le cas où la projection du plus

mauvais point est en dehors des limites expérimentales possibles, c'est le second plus mauvais point qui est projeté, noté 3(n). Les valeurs expérimentales sont reportées dans le Tableau 7, les coordonnées réduites correspondent au sous-domaine créé. De plus, l'évolution du simplex est représentée Figure 47.

Tableau 7: Seconde optimisation de la sensibilité du DEDL par la méthode simplex.

Exp n°	Coordonnées réduites			Coordonnées réelles			Réponses			Simplex n°				
	T _{Evap}	T _{Neb}	D _{Gaz}	T _{Evap} (°C)	T _{Neb} (°C)	D _{Gaz} (SLM)	A _{CG}	A _{gly}	A _{urée}	1'	2'	3'	4'	5'
A'	1,00	1,00	1,00	59	90	1,78	24 624	1 741	221 628	3 (n)				
B'	1,00	0,00	1,00	59	62	1,78	21 368	1 078	194 007	4 (w)	4 (w)	4 (w)	4 (w)	
C'	0,00	1,00	1,00	23	90	1,78	710 061	689 643	878 169	1 (b)	2	2	2	2
D'	0,66	0,66	0,00	47	81	0,90	151 266	55 054	843 628	2	3 (n)			
E'	0,11	0,11	0,33	27	65	1,19	1 091 535	1 070 477	1 522 239		1 (b)	1 (b)	1 (b)	1 (b)
F'	0,07	0,07	1,55	26	64	2,27	29 199	25 301	44 475			3 (n)		
G'	0,53	0,20	0,98	42	68	1,76	228 401	129 855	625 320				3	4 (w)
H'	0,35	0,80	0,00	36	84	0,00	1 120 319	469 032	1 177 204					3
E'	0,11	0,11	0,33	27	65	1,19	1 050 460	936 192	1 403 943					

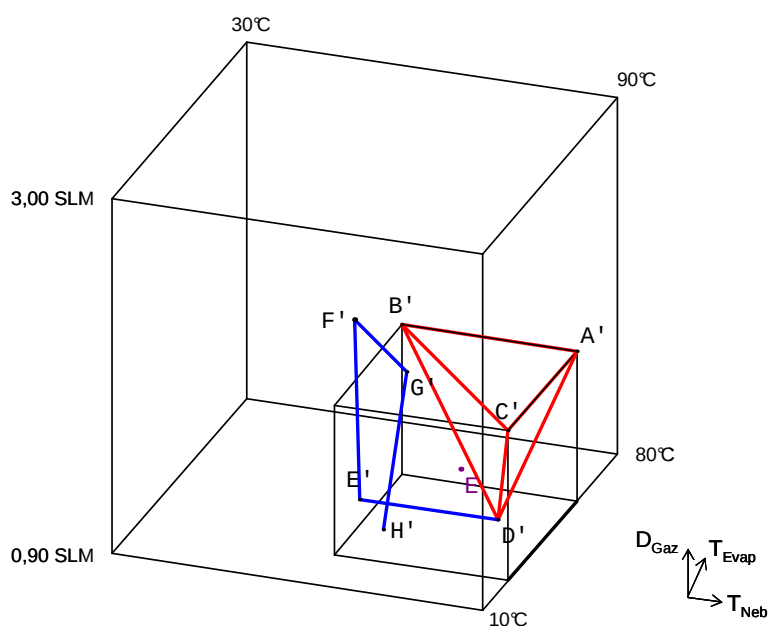


Figure 47: Evolution du simplex lors de la seconde optimisation de la sensibilité du DEDL.

Cette seconde application de la méthode simplex a permis de déterminer un nouvel optimum dans le domaine expérimental, l'expérience E', meilleur point de 4 (k+1) simplex successifs (2', 3', 4' et 5'), validée après répétition.

Dans ces conditions, $T_{\text{Evap}} = 27^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Neb}} = 65^{\circ}\text{C}$ et $D_{\text{Gaz}} = 1,19$ SLM, la sensibilité des composés est augmentée de manière significative par rapport au premier optimum E : 2,4 fois pour le CG, 3,5 fois pour le glycérol et 1,1 fois pour l'urée.

2) Rétection et résolution

2.1. Choix de la colonne

Le choix de la colonne en chromatographie liquide est orienté par la polarité des molécules. Cette polarité est mesurée par le logarithme du coefficient de partition n-octanol/eau, nommé $\log P$. Les valeurs sont déterminées par le logiciel *Marvinskech* avec -1,30 pour l'urée, -1,98 pour le glycérol et -0,11 pour le carbonate de glycérol. Ces valeurs sont négatives, les trois composés sont donc polaires. En chromatographie liquide, les petites molécules polaires sont souvent séparées en mode hilic [82][83][84][85]. Le mode hilic est dérivé du mode normal avec un mécanisme différent car l'analyte n'est pas directement adsorbé par la phase stationnaire [84]. En effet, la phase mobile forme une couche d'eau à la surface de la phase stationnaire très polaire en créant une partition liquide-liquide [86]. Les analytes sont en équilibre entre la couche d'eau stationnaire et la phase mobile constituée majoritairement de solvant organique. La phase mobile en mode hilic est constituée d'un mélange de solvants aqueux et organiques comme eau-méthanol ou eau-acétonitrile avec une majorité de solvant organique [83][87][88]. Les phases stationnaires généralement utilisées en hilic sont constituées d'une base de silice et peuvent être répertoriées en phase de silice brute, neutre polaire, sous forme diol, sous forme amide, chargée positivement sous forme amine ou échangeuse d'anion, chargée négativement échangeuse de cation et zwitterionique. En général, les phases stationnaires capables de créer une couche d'eau par solvation [85].

Dans notre cas, trois colonnes classiquement utilisées en hilic ont été sélectionnées afin d'obtenir une séparation optimale des trois composés :

- la colonne Monochrom diol (250 × 4,6 mm D.I., taille de particules 5 μm), une colonne de type diol [72][79] ;

- la colonne ZIC-Hilic (150 × 4,6 mm D.I., taille de particules 5 µm), une colonne de type zwitterionique [89][90] ;
- la colonne Atlantis Hilic Silica (150 × 2,1 mm D.I., taille de particules 3 µm), une colonne de silice brute [87][91].

Pour déterminer la colonne la plus efficace ainsi que la composition de la phase mobile optimale pour la séparation des trois composés, un plan d'expérience est appliqué aux trois colonnes et plus précisément un plan de mélange avec contraintes et critère de D-optimalité.

2.2. Détermination de la phase mobile

2.2.1. Plan de mélange avec contraintes et critère de D-optimalité

La composition de la phase éluante est déterminante pour la rétention des composés. Les trois solvants classiques du hilic précédemment présentés sont choisis : l'eau, l'acétonitrile et le méthanol. En mode hilic, la proportion de la phase organique dans la phase mobile est d'au moins 60 - 70 % (volumique). De plus, afin de favoriser les interactions hydrophiles, la proportion d'eau ne doit pas être inférieure à 5 %. Enfin, pour éviter que la phase mobile ne soit trop polaire, l'acétonitrile doit rester majoritaire dans la phase organique par rapport au méthanol. Ainsi le plan de mélange est constitué des contraintes suivantes (compositions volumiques) : $0,05 \leq \text{eau} \leq 0,30$; $0,42 \leq \text{ACN} \leq 0,95$ et $0,00 \leq \text{MeOH} \leq 0,38$.

Pour établir le modèle mathématique, 7 points au moins sont nécessaires pour déterminer le modèle le plus complexe, le modèle spécial-cubique. Il est représenté par l'équation suivante :

$$(3) \hat{y} = a_1 \times \text{eau} + a_2 \times \text{ACN} + a_3 \times \text{MeOH} + a_{12} \times \text{eau} \times \text{ACN} + a_{13} \times \text{eau} \times \text{MeOH} + a_{23} \times \text{ACN} \times \text{MeOH} + a_{123} \times \text{eau} \times \text{ACN} \times \text{MeOH}$$

où eau, ACN et MeOH représentent les proportions volumiques de chaque solvant dans l'expérience

Afin d'obtenir des degrés de liberté supplémentaires, 9 points candidats ont alors été sélectionnés. Ils ont été établis par rapport à un critère de D-optimalité par le logiciel

Statgraphics® Centurion XV, la matrice est présentée dans le Tableau 8. Ce critère de D-optimalité, par rapport à un plan de mélange lattice-simplex, présente l'avantage de nécessiter une expérience de moins. De plus, l'une des expériences, l'expérience 6, se situe à l'intérieur du domaine comme le montre la Figure 48. L'analyse étant assez rapide (< 10 min), chaque expérience est répétée 3 fois.

Tableau 8: Matrice expérimentale du plan de mélange (composition volumique).

Exp n°	Eau	ACN	MeOH
1	5	95	0
2	30	70	0
3	30	42	28
4	20	42	38
5	5	57	38
6	18	61	21
7	18	82	0
8	5	76	19
9	30	56	14

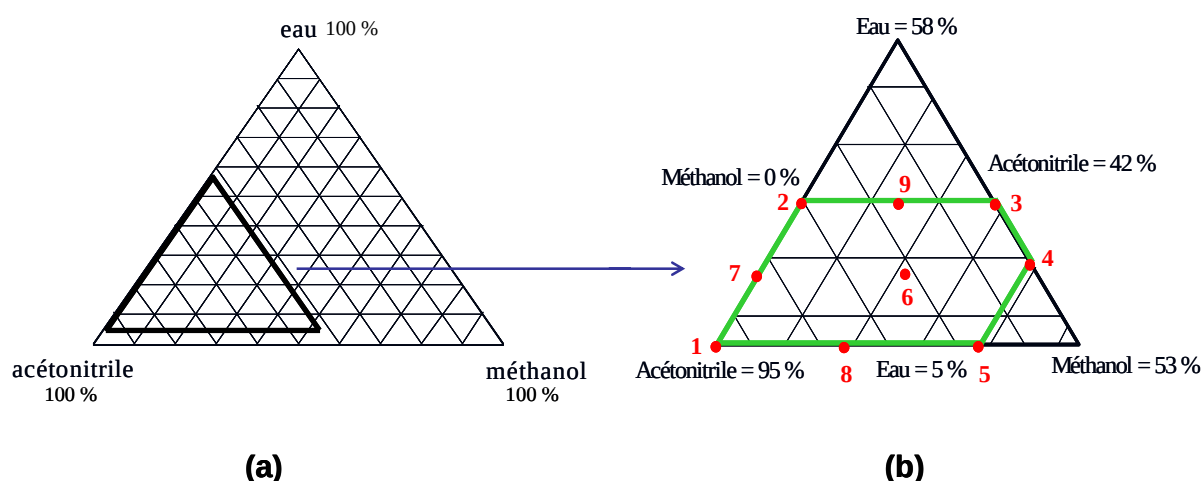


Figure 48: Matrice expérimentale du plan de mélange (a) diagramme ternaire eau-acétonitrile-méthanol (100 %-100 %-100 %) (b) diagramme ternaire réduit avec points expérimentaux.

Les fonctions réponse étudiées sont les facteurs de rétention des trois composés : glycérol, k_{gly} , urée, $k_{urée}$ et carbonate de glycérol, k_{CG} , ainsi que les facteurs de résolution entre le CG et le glycérol, $R_{S\ CG/gly}$, entre le CG et l'urée, $R_{S\ CG/urée}$, et entre le glycérol et l'urée, $R_{S\ gly/urée}$. Les facteurs de rétention sont utilisés préférentiellement aux temps de rétention car ils présentent l'avantage de prendre en compte le temps mort de la colonne qui est caractéristique des paramètres de la colonne, équation (4). Les différences de rétention sur des colonnes de différentes longueurs, comme dans notre cas, peuvent ainsi être comparées.

$$(4) k_i = \frac{t_{ri} - t_0}{t_0}$$

où k_i est le facteur de rétention du composé i , t_{ri} le temps de rétention du composé i (s) et t_0 le temps mort de la colonne (s).

Les R_s décrivent la séparation des pics, ils représentent donc le critère de validation de la méthode analytique selon l'équation (5).

$$(5) R_s = 2. \frac{t_{r2} - t_{r1}}{\omega_2 + \omega_1}$$

où ω_i est la largeur du pic à la base du composé i (s).

Ainsi, afin de combiner les réponses des trois R_s en une seule fonction qui pourra être maximisée, une approche avec fonction de désirabilité est nécessaire pour la détermination de la composition de la phase mobile qui permettra la séparation des trois composés. La méthode consiste à convertir chaque réponse prédite par le modèle en une fonction de désirabilité sans dimension d_i , définie par une fonction de désirabilité partielle [92]. Pour chaque facteur de résolution d_i est définie comme suit

$$(6) d_i = \begin{cases} 0 & \hat{y} < l \\ \left(\frac{\hat{y} - l}{h - l} \right)^s, & l \leq \hat{y} \leq h \\ 1 & \hat{y} > h \end{cases}$$

où $\hat{y}$ est la valeur prédite par le modèle, l la limite basse en dessous de laquelle la réponse est inacceptable, h la limite à partir de laquelle la réponse est correcte et s un coefficient dont dépend la forme de la fonction.

Pour les facteurs de résolution, l est choisi à 1,2, valeur à partir de laquelle une séparation des pics est observée et h à 1,5, valeur qui garantit la séparation complète des pics. La valeur de s est arrêtée à 0,2 pour obtenir une augmentation rapide de la désirabilité avant d'atteindre un palier (cf. Figure 49).

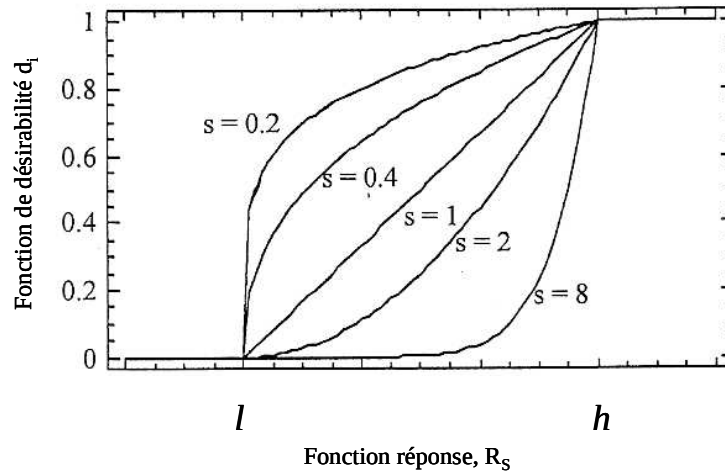


Figure 49: Evolution de la forme de la fonction de désirabilité selon la valeur de s.

Enfin, la fonction D qui représente la fonction de désirabilité globale est calculée comme moyenne géométrique des désirabilités individuelles répondant à l'équation (7).

$$(7) D = (d_1 \cdot d_2 \cdot d_3)^{1/3}$$

En conclusion, si au moins un des R_s est inférieur à 1,2, alors $D = 0$; si les trois R_s sont supérieurs ou égaux à 1,5, $D = 1$; dans tous les autres cas, D est incluse entre 0 et 1.

2.2.2. Traitements des données statistiques

Afin d'appliquer ce plan de mélange aux trois colonnes, une pompe Varian Prostar à 3 voies est utilisée ainsi qu'un four Croco-cil® réglé à 25°C. La détection se fait avec le DEDL 385-LC Ice dans les conditions précédemment optimisées ($T_{\text{Evap}} = 27^\circ\text{C}$, $T_{\text{Neb}} = 65^\circ\text{C}$ et $D_{\text{Gaz}} = 1,19 \text{ SLM}$). Les échantillons contiennent environ 400 ppm de chacun des trois composés dissous dans la phase mobile étudiée.

L'exploitation statistique des résultats sera présentée de façon détaillée pour la colonne Monochrom diol, les résultats des modèles des deux autres colonnes figurent en Annexe VI. Les résultats sont présentés dans le Tableau 9 avec, pour chaque paramètre, les valeurs observées et les valeurs calculées par le modèle. Chacun des 9 essais a été répété trois fois, 27 résultats sont donc pris en compte pour le traitement des données. Afin d'établir les modèles, les valeurs figurant dans le Tableau 9 sont présentées moyennées.

Tableau 9: Résultats du plan de mélange appliqué à la colonne Monochrom diol avec les valeurs observées moyennées et les valeurs ajustées du modèle pour chaque fonction réponse.

Exp n°	k _{CG}		k _{gly}		k _{urée}		R _{S CG/gly}		R _{S CG/urée}		R _{S gly/urée}	
	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.
1	1,78	1,79	3,93	3,92	5,67	5,62	15,90	15,73	23,50	23,11	9,35	9,10
2	1,61	1,62	2,40	2,38	2,40	2,25	5,67	5,23	5,67	4,58	0,00	-0,74
3	1,62	1,62	1,73	1,69	1,85	1,84	0,79	0,67	1,70	1,71	0,74	0,95
4	1,61	1,61	1,91	1,89	2,25	2,29	0,92	0,97	1,92	1,72	0,87	0,52
5	1,63	1,63	1,74	1,78	1,87	1,86	2,48	2,55	4,90	5,26	2,55	2,91
6	1,69	1,68	2,88	2,90	2,88	3,05	2,63	2,10	3,85	2,80	1,32	0,76
7	1,64	1,64	2,28	2,31	2,82	2,83	7,93	8,40	7,93	9,17	0,00	0,89
8	1,61	1,61	1,85	1,91	1,95	2,12	5,03	5,13	8,36	8,35	3,65	3,50
9	1,61	1,62	1,94	1,88	2,12	1,96	2,02	2,58	2,47	3,58	0,76	1,35

Le résultat de l'analyse de variance des différents modèles pour le facteur de rétention du carbonate de glycérol, k_{CG}, est représenté par le Tableau 10. Le modèle retenu est le plus complexe avec un niveau de confiance supérieur à 95,0 %. Ici, la probabilité du terme spécial-cubique est de 0,03 %, le modèle spécial-cubique est alors retenu.

Tableau 10: Effets estimés du modèle complet pour le temps de rétention du carbonate de glycérol, k_{CG}.

Source	Somme des carrés	DDL	Moyenne quadratique	Rapport F	Proba.
Moyenne	73,0133	1	73,0133		
Linéaire	0,0479	2	0,0240	17,96	0,0000
Quadratique	0,0303	3	0,0101	122,37	0,0000
Spécial-cubique	0,0009	1	0,0009	19,63	0,0003
Erreur	0,0009	20	0,0001		
Total	73,0932	27			

L'équation du modèle avec ses coefficients est la suivante

$$\begin{aligned}
 (8) \quad k_{CG} = & 1,612 \times \text{eau} + 1,785 \times \text{ACN} + 1,657 \times \text{MeOH} - 0,348 \times \text{eau} \times \text{ACN} - 0,070 \times \text{eau} \times \text{MeOH} \\
 & \pm 0,015 \quad \pm 0,002 \quad \pm 0,006 \quad \pm 0,028 \quad \pm 0,036 \\
 & - 0,425 \times \text{ACN} \times \text{MeOH} + 0,607 \times \text{eau} \times \text{ACN} \times \text{MeOH} \\
 & \pm 0,016 \quad \pm 0,068
 \end{aligned}$$

La qualité descriptive de ce modèle est donnée avec un R-carré de 99,0 %, un R-carré ajusté de 98,6 % et une erreur-type d'estimation de 0,007 impliquant une haute signification de modèle spécial-cubique.

Le facteur de rétention du CG varie peu dans le domaine étudié avec des valeurs comprises entre 1,61 et 1,79, soit une variation de 11,2 %.

En suivant le même raisonnement pour chacun des facteurs de rétention sur la colonne Monochrom diol, les critères de choix, les coefficients et les critères de validation des modèles sont présentés dans le Tableau 11.

Toutes les fonctions réponses suivent un modèle spécial-cubique avec des R-carrés ajustés supérieurs à 98,0 % qui indiquent une bonne signification des modèles. Il en est de même pour les facteurs de résolution sur la colonne Monochrom diol ainsi que les facteurs de rétention et de résolution des colonnes ZIC-Hilic et Atlantis Hilic Silica, sauf pour le facteur de rétention du CG sur la colonne ZIC-Hilic qui suit un modèle quadratique. Les résultats de ces modèles figurent en Annexe VI. Les modèles des facteurs de rétention pour la colonne Atlantis Hilic Silica présentent des R-carrés ajustés plus faibles (entre 87 et 92 %), les modèles ont donc une plus faible probabilité de correspondance avec les valeurs expérimentales.

Tableau 11: Résultats obtenus pour les facteurs de résolution avec la colonne Monochrom diol.

	Fonction réponse	k_{CG}	k_{gly}	$k_{urée}$
Choix du modèle	Modèle retenu	Spécial-cubique	Spécial-cubique	Spécial-cubique
	Probabilité du terme retenu	0,0003	0,0014	< 0,0001
Equation du modèle	eau	1,612 ± 0,030	5,140 ± 0,481	9,818 ± 0,933
	ACN	1,785 ± 0,003	6,393 ± 0,060	8,590 ± 0,116
	MeOH	1,657 ± 0,011	4,457 ± 0,180	5,834 ± 0,350
	eau×ACN	-0,348 ± 0,057	-5,696 ± 0,910	-19,938 ± 1,765
	eau×MeOH	-0,070 ± 0,071	-5,112 ± 1,131	-16,091 ± 2,196
	ACN×MeOH	-0,425 ± 0,033	-6,098 ± 0,520	-11,446 ± 1,009
	eau×ACN×MeOH	0,607 ± 0,137	8,090 ± 2,186	27,864 ± 4,246
Validation du modèle	R-carré	98,9 %	98,9 %	98,6 %
	R-carré ajusté	98,6 %	98,6 %	98,1 %
	Erreur-type	0,007	0,105	0,204
Etendue des valeurs observées	Valeur minimale	1,61	1,73	1,85
	Valeur maximale	1,79	3,94	5,70
	Ecart	11 %	127 %	208 %

De plus, l'aspect prédictif du modèle est testé par une expérience réalisée avec un mélange 14/52/34 (v/v/v : eau/ACN/MeOH). Les résultats, Tableau 12, valident les modèles car les valeurs observées et les valeurs prévues sont concordantes avec des intervalles d'erreurs faibles.

Tableau 12: Etude de l'aspect prédictif des modèles des facteurs de rétention sur la colonne Monochrom diol pour une phase éluante eau/ACN/MeOH (v/v/v : 14/52/34).

	k_{CG}	k_{gly}	$k_{urée}$
Valeur prévue	1,62 $\pm$ 0,01	1,79 $\pm$ 0,07	1,95 $\pm$ 0,13
Valeur observée	1,61 $\pm$ 0,01	1,83 $\pm$ 0,01	2,04 $\pm$ 0,01

2.2.3. Comparaison des colonnes

Dans un premier temps, la rétention des trois composés sur les trois colonnes va être étudiée. A partir des résultats obtenus, nous essaierons de comprendre les mécanismes de rétention qui entrent en jeu. Puis seront comparées les facultés de chaque colonne à séparer les composés selon une approche avec les résultats des fonctions de désirabilité. Enfin, la colonne la plus efficace et les conditions analytiques optimales seront extraites.

La rétention des composés

Les résultats des modèles obtenus pour chaque colonne peuvent également être représentés graphiquement sous forme de surface de réponse. Afin de comparer la rétention des composés sur les trois colonnes, les résultats obtenus pour les facteurs de rétention des trois molécules sur chacune des colonnes sont présentés en Figure 50.

Pour les trois colonnes, l'ordre d'élution est le carbonate de glycérol, le glycérol puis l'urée. Typiquement en mode hilic, le facteur de rétention est directement corrélé à la polarité des composés [82]. D'après la polarité des analytes rappelée dans le Tableau 13, le carbonate de glycérol ayant la polarité la plus faible est, comme prévu, le premier composé élué. Le glycérol, qui devrait être le composé le plus retenu par sa polarité la plus élevée, est élué avant l'urée. Cette inversion de rétention suggère que la rétention n'est pas uniquement régie par les phénomènes classiques de partition habituellement observés en mode hilic. D'autres mécanismes de rétention, parfois décrits en séparation hilic, surviennent probablement telles que l'adsorption ou les liaisons hydrogènes [93].

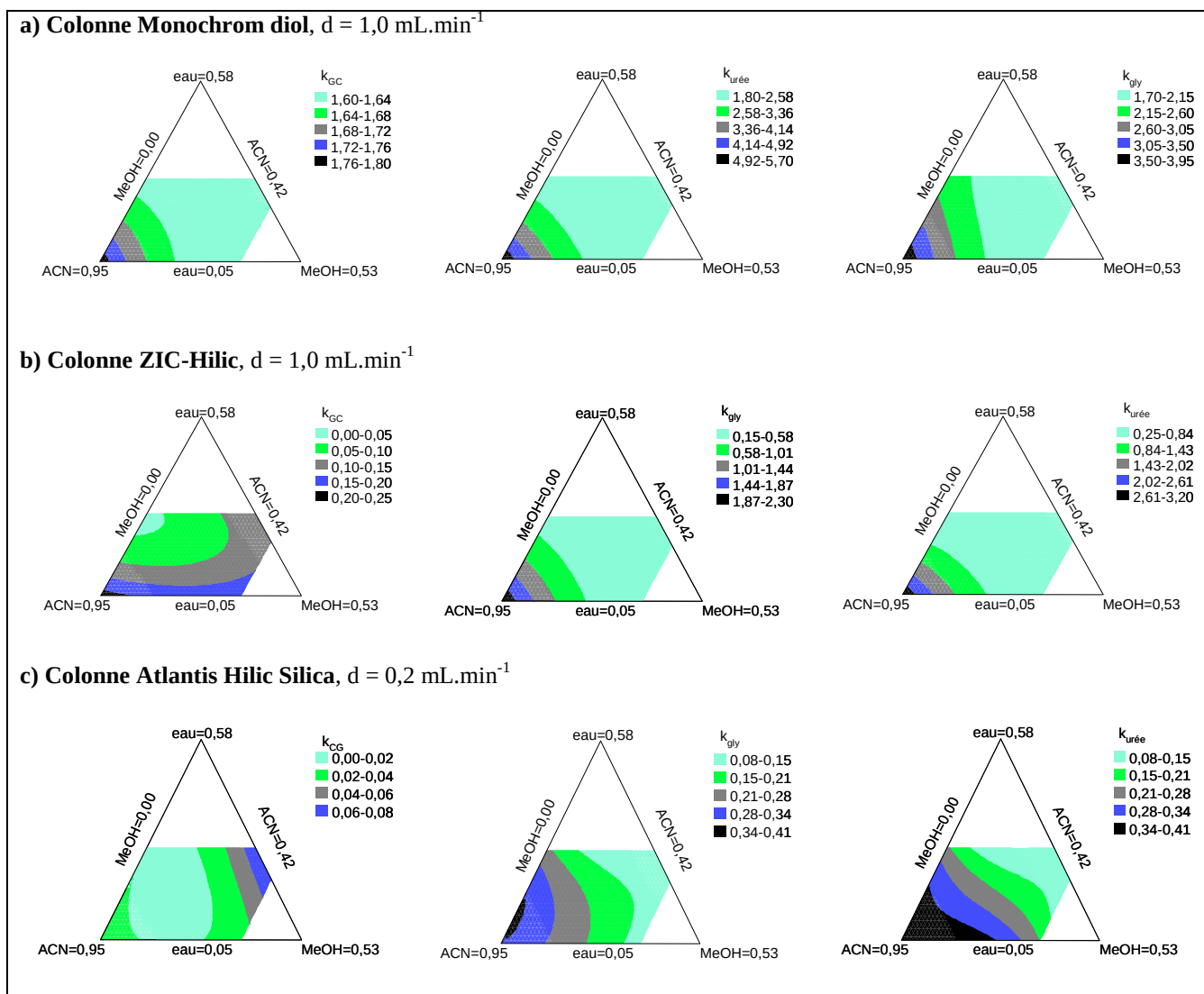
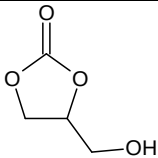
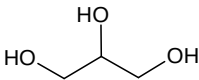
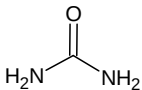


Figure 50: Evolution des facteurs de rétention du carbonate de glycérol (CG), du glycérol (gly) et de l'urée en fonction de la composition de la phase mobile sur les trois colonne, détection par DEDL ($T_{\text{Evap}} = 27^\circ\text{C}$, $T_{\text{Neb}} = 65^\circ\text{C}$ et $D_{\text{Gaz}} = 1,19 \text{ SLM}$).

En effet, les interactions en mode hilic dépendent de deux équilibres, premièrement entre la phase mobile et la couche d'eau en surface de colonne qui met en jeu des interactions hydrophiles. Ces interactions comprennent majoritairement les liaisons hydrogènes dépendantes de l'acidité ou de la basicité des analytes, les interactions électrostatiques et les interactions dipôle-dipôle reliées au moment dipolaire et à la polarisabilité des molécules [84]. Ensuite entre la couche d'eau et le support de la phase stationnaire qui fait intervenir des phénomènes d'adsorption. La couche d'eau est créée par solvation des groupements polaires greffés sur la phase stationnaire.

Tableau 13: Propriétés des analytes.

Analytes	Formule	Log P	Volume moléculaire ($\text{\AA}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Longueur maximale ($\text{\AA}$)
Carbonate de glycérol		-0,11	142,8	6,7
Glycérol		-1,98	117,9	5,3
Urée		-1,60	76,4	4,4

Le comportement des facteurs de rétention des trois composés sur la colonne Monochrom diol et du glycérol et de l'urée sur la colonne ZIC-Hilic, Figure 50, est typique du mode hilic. Le facteur de rétention est directement corrélé à la proportion d'acétonitrile dans la phase mobile. Ce type de comportement décrit un mécanisme de partition entre la couche d'eau et la phase mobile.

Contrairement aux facteurs de rétention du glycérol et de l'urée, celui du carbonate de glycérol présente un comportement qui évolue en fonction de la colonne. En effet, si le profil sur la colonne Monochrom diol reflète un mécanisme de partition, sur la colonne ZIC-Hilic, d'autres mécanismes de rétention interviennent également. Sur la colonne Atlantis Hilic Silica, ce phénomène est tel que la rétention du CG par rapport à l'acétonitrile décrit une courbe classique en « forme de U ». Avec une faible proportion d'acétonitrile dans la phase mobile, le CG est retenu, en partie sur la phase stationnaire par des phénomènes d'adsorption [83]. Le mécanisme de partition est favorisé par la couche d'eau alors que l'adsorption privilégie les interactions entre le soluté et la phase stationnaire. L'évolution du comportement du facteur de rétention du CG laisse donc supposer que la couche d'eau est la plus importante pour la colonne Monochrom diol et la plus faible sur l'Atlantis Hilic Silica. Or par comparaison de la longueur des greffons sur les différentes phases stationnaires, Figure 51, il ressort que la colonne Monochrom diol possède la plus longue chaîne (13,6 $\text{\AA}$), la ZIC-Hilic une longueur intermédiaire de 9,5 $\text{\AA}$ et l'Atlantis Hilic Silica la plus courte (2,4 $\text{\AA}$). Ces valeurs ont été déterminées par le logiciel *Marvinsketch*. Cette observation induit que l'épaisseur de la couche d'eau dépend de la longueur de la chaîne greffée. Les

caractéristiques de la molécule de CG, la plus grande taille et la plus faible polarité parmi les trois composés, favorisent les phénomènes d'adsorption par rapport au glycérol et à l'urée. D'autant plus que, sur la colonne Atlantis Hilic Silica, la couche d'eau est d'épaisseur inférieure à la taille de la molécule de CG.

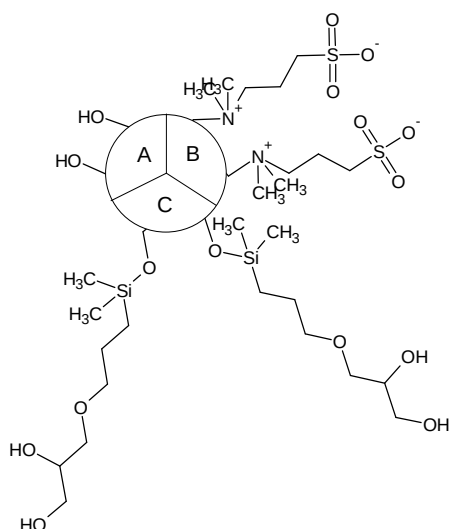


Figure 51: Surfaces des phases stationnaires des colonnes Atlantis Hilic Silica (A), ZIC-Hilic (B) et Monochrom diol (C).

La résolution des composés

Pour optimiser l'élution des composés, la rétention est indissociable de la séparation des composés. Les surfaces de réponse des facteurs de résolution des trois colonnes sont représentées en Annexe VII, l'étude de la séparation des composés se fera à partir des fonctions de désirabilité présentées dans la Figure 52.

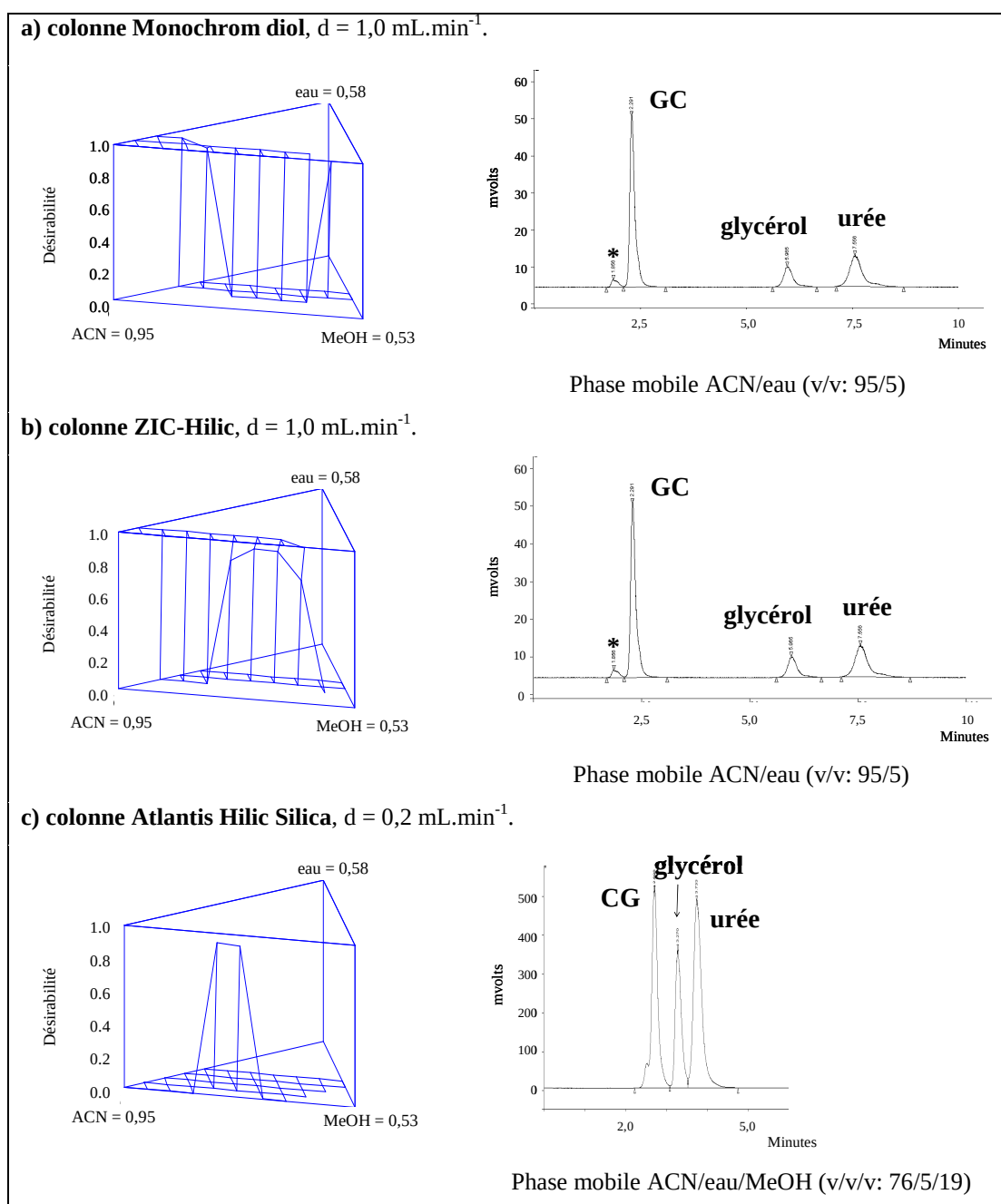


Figure 52: Fonctions de désirabilité des facteurs de rétention et chromatogrammes du carbonate de glycérol (CG), du glycérol, de l'urée et d'une impureté (*) en fonction de la composition de la phase mobile.

Dans le cas de la colonne Atlantis Hilic Silica, la désirabilité n'atteint pas la valeur de 1 (Figure 52-c), signifiant une incapacité à séparer les trois composés dans le domaine étudié de composition de phases mobiles. Pour la colonne ZIC-Hilic, la désirabilité est égale à 1 pour des phases mobiles contenant moins de 10 % d'eau quelle que soit la proportion de méthanol. Pour la colonne Monochrom diol, la désirabilité est de 1 pour les phases mobiles

contenant au moins 10 % d'eau et pour celles contenant entre 10 et 15 % d'eau et moins de 8 % de méthanol.

Ainsi avec une meilleure rétention et une meilleure séparation des composés, la colonne Monochrom diol est la plus efficace pour l'analyse des composés. De plus, la phase mobile optimale pour la séparation est constituée de 95 % volumiques d'acétonitrile et de 5 % d'eau.

3) Conclusion

Les outils chimiométriques ont ainsi permis de développer une méthode chromatographique pour le dosage des trois composés glycérol, urée et carbonate de glycérol. Les conditions opératoires ainsi optimisées sont, pour le détecteur 385-LC Ice, une température d'évaporation de 27°C, une température de nébulisation de 65°C et un débit de gaz de 1,19 SLM. De plus, la colonne sélectionnée est une colonne Monochrom diol garnie de particules de 5 μm et de dimensions 250 $\times$ 4,6 mm D.I.. Enfin, la phase éluante est constituée de 95 % volumiques d'acétonitrile et de 5 % d'eau. Dans ces conditions, un échantillon de la carbonylation du glycérol par l'urée est analysé, le chromatogramme est présenté en Figure 53. Le pic d'un intermédiaire de synthèse est détecté et correctement séparé des pics des autres composés, il pourrait s'agir de l'intermédiaire carbamate de glycérol, mais aucune analyse n'a pu le confirmer car il n'est pas disponible commercialement et la molécule n'a pu être isolée.

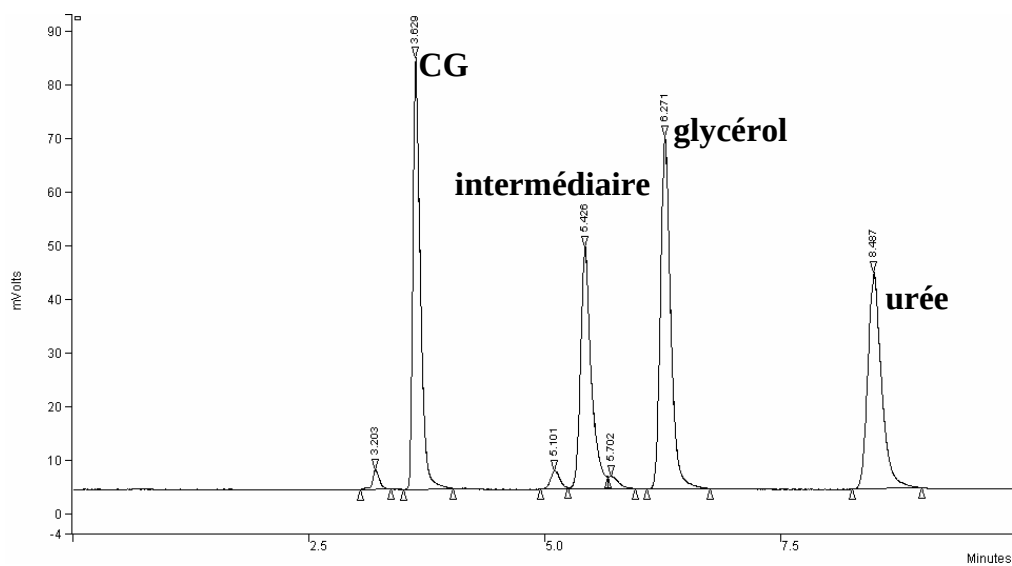


Figure 53: Chromatogramme d'un échantillon de la carbonylation du glycérol par l'urée.

Avec les droites d'étalonnage présentées en Annexe VIII, cette méthode est opérationnelle pour la quantification des trois espèces dans le milieu réactionnel avec un temps d'analyse de 10 minutes.

Chapitre III :

Etude du procédé discontinu

L'objectif de ce projet de recherche est de développer un procédé continu de la synthèse de carbonate de glycérol par carbonylation du glycérol par l'urée. Le procédé discontinu a été développé et optimisé. Une production industrielle est en place au sein de la société Novance sur des lots de 100 kg. Pour des raisons qui seront décrites dans ce chapitre, la production est limitée par la capacité des appareillages de production du vide existants. En effet, dans une réaction de carbonylation discontinue, le dégagement d'ammoniac n'est pas régulier. Il nécessite une capacité de pompe énorme par rapport à la masse à traiter pour obtenir un vide convenable tout au long de la réaction. Le réacteur continu a pour but de palier à ce problème avec un dégagement d'ammoniac régulier au cours du temps. Ainsi, avant de concevoir le procédé continu, le procédé discontinu doit être maîtrisé de façon à adapter les appareillages et déterminer les caractéristiques du réacteur continu (dimensionnement, choix des capteurs, actionneurs...).

Dans un premier temps, toutes les connaissances du procédé discontinu seront rassemblées : les observations faites durant la synthèse et les différentes optimisations réalisées pour chacune des étapes de la synthèse. Ceci permettra de détecter certains aspects de la synthèse qui demandent à être approfondis :

- le dégagement gazeux très important en début de synthèse est un point-clef car il perturbe les systèmes de production du vide qui limitent la production. Nous tenterons alors d'établir des modèles afin de mieux comprendre ce phénomène. Puis des alternatives seront proposées de façon à éviter l'utilisation du vide pour gérer au mieux ce dégagement ;
- le suivi cinétique des quatre espèces principales de la réaction (glycérol, urée, carbonate de glycérol et ammoniac) sera réalisé afin d'étudier le comportement de chacune de ces espèces au cours de la synthèse. Il permettra également de déterminer l'équation de la vitesse de réaction avec les ordres partiels du glycérol et de l'urée ;
- la qualité du catalyseur étant capitale, des compléments seront ajoutés à l'étude déjà réalisée. En catalyse homogène, nous verrons l'influence du contre-ion et en catalyse hétérogène une résine sera testée comme support catalytique.

A. Etat de la connaissance de la synthèse

Plusieurs études ont été menées en amont de ce projet. Elles ont permis d'optimiser le procédé discontinu et de faire diverses observations aidant la compréhension du système [19][74][94]. La Figure 54 présente le grafctet de la synthèse. Les études menées ainsi que les différentes informations pour chaque opération sont décrites ci-après.

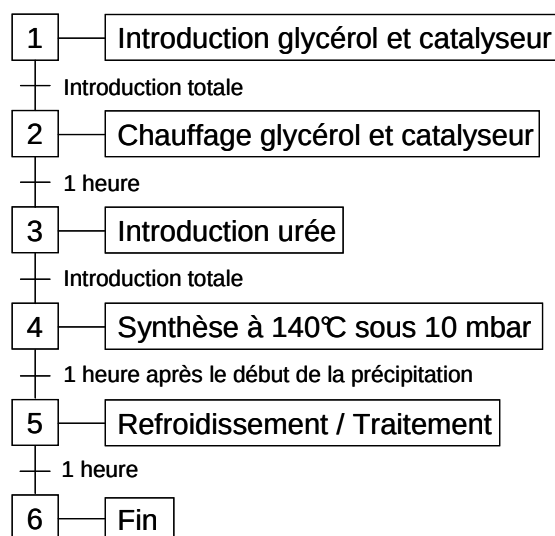


Figure 54: Grafctet du procédé discontinu de la synthèse du carbonate de glycérol à partir d'urée et de glycérol.

Etape 1- Introduction du glycérol et du catalyseur

Plusieurs types de catalyseurs ont été testés sur un mélange stoechiométrique de glycérol et d'urée : des catalyseurs portant des sites acides de Lewis avec des contre-ions anioniques hétéroatomiques, des sulfates métalliques ou organométalliques calcinés ou non, des mélanges de sulfates métalliques et des matrices polymériques sulfoniques avec divers contre-ions métalliques. De plus, des proportions de catalyseur ont été étudiées.

Ces résultats ont montré que le sulfate de zinc en proportion molaire de 1 % par rapport au glycérol permet d'obtenir le meilleur rendement. Ce catalyseur présente l'avantage d'être soluble dans le mélange de réactifs à chaud et insoluble dans le produit de synthèse à la température de réaction, ce qui facilite son élimination. L'inconvénient est sa désactivation après une utilisation, son recyclage n'est donc pas possible.

Etape 2- Chauffage du glycérol et du catalyseur

Le chauffage du glycérol et du catalyseur à 140°C sous 10 mbar sert à évaporer l'eau qu'ils contiennent car le glycérol est hygroscopique et le catalyseur employé est sous forme monohydraté.

Il est important d'éviter la présence d'eau dans le milieu réactionnel car elle peut réagir avec l'urée pour former du carbamate d'ammonium (cf. Figure 55). C'est une molécule assez volatile et qui se sublime facilement. Elle est extraite par la pompe à vide dans les conditions opératoires de la synthèse. L'urée ainsi transformée n'est donc plus disponible pour la synthèse.

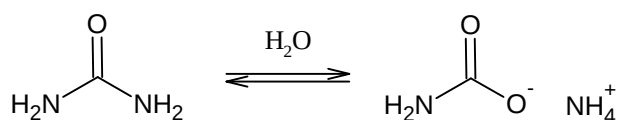


Figure 55: Hydrolyse de l'urée en carbamate d'ammonium.

Etape 3- Introduction de l'urée

Un large excès de l'un ou l'autre réactif ne permet pas d'améliorer le rendement ni de diminuer le temps de synthèse et implique des étapes de purification supplémentaires. Un léger excès de 5 % molaire d'urée est ajouté afin de compenser la perte de réactif dans des réactions secondaires.

A l'échelle industrielle, l'introduction de l'urée à température ambiante dans le mélange de glycérol et de catalyseur à 140°C induit une chute de la température. Afin de limiter cette baisse, l'urée est introduite en trois fois.

Etape 4- Synthèse à 140°C sous 10 mbar

Le choix des conditions opératoires, T = 140°C et p = 10 mbar, résulte d'études qui ont montré qu'en deçà de 120°C les rendements chutent et qu'à partir de 170°C, les produits commencent à se dégrader. La température optimale de travail a été déterminée à 140°C. De

plus, le vide favorise la réaction et, pour des raisons technologiques et économiques, une pression de 10 mbar s'avère suffisante pour obtenir des rendements industriellement acceptables. Toutefois, un important dégagement d'ammoniac, observé en début de synthèse, perturbe le système de production de vide. En effet, il est tel que la pompe à vide n'arrive pas à le compenser, il en résulte ainsi une augmentation de la pression dans le réacteur (Figure 56).

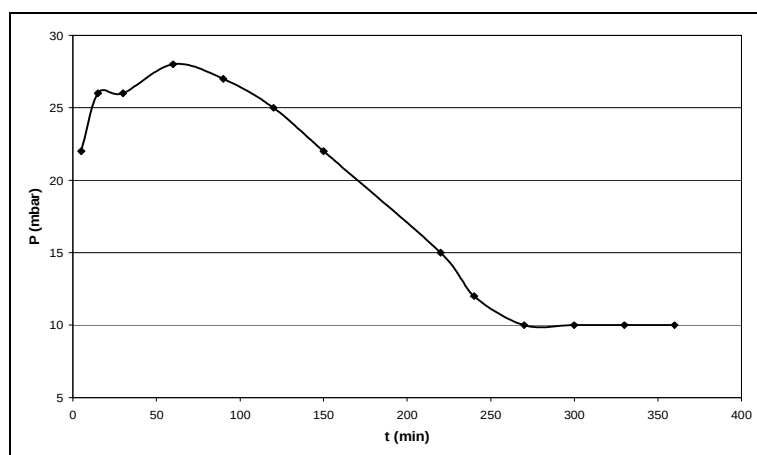


Figure 56: Suivi de la pression au cours de la synthèse du carbonate de glycérol à partir d'urée et de glycérol pour une consigne de pression de 10 mbar.

A l'échelle industrielle, ce dégagement gazeux est proportionnel à la quantité de réactifs mise en œuvre, la capacité des pompes à vide face à ce phénomène limite ainsi la production.

La pression retrouve la valeur de consigne après environ 3h-3h30 de synthèse. Ensuite, après environ 5h30 de réaction, un précipité apparaît dans le milieu réactionnel, l'agitation est alors maintenue une heure supplémentaire dans les mêmes conditions opératoires avant de passer au traitement du milieu réactionnel.

Le suivi cinétique de la réaction a été réalisé par RMN du carbone mais l'urée n'a pas été dosée. La méthode mise en place a permis de suivre l'évolution des proportions de glycérol, de carbonate de glycérol, de carbamate de glycérol et d'autres produits secondaires. En effet, la formation de l'intermédiaire carbamate de glycérol en quantité non négligeable a été mise en évidence.

Etape 5- Refroidissement et traitement

A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est à 140°C sous un vide de 10 mbar. Dans un premier temps, il est refroidi à 70°C en étant maintenu sous vide. Puis, de l'acide phosphorique à 85 % massique est ajouté. Cet acide est choisi car il est utilisé par la concurrence. Cette quantité représente environ 1,5 % de la masse à traiter. L'ensemble est alors agité à 70°C sous un vide de 10 mbar. Après une heure, le mélange est filtré sur verre fritté. La précipitation étant une cristallisation non-contrôlée, la formation de particules de tailles diverses conduit parfois à un colmatage ou à une traversée du système de filtration.

Ce traitement à l'acide phosphorique permet de précipiter le catalyseur encore en solution ainsi que des impuretés aminées. Pour éliminer le glycérol, principale impureté du produit de synthèse, seule une distillation moléculaire s'est avérée, à ce jour, efficace. Cette opération est délicate à utiliser dans cette synthèse.

Etape 6- Bilan de la synthèse

Le bilan-matière de la synthèse montre une perte massique d'environ 10 % inexpliquée. Une hypothèse serait la formation de carbamate d'ammonium, suffisamment volatil pour être extrait par la pompe à vide. La formation d'un solide blanc avec une forte odeur d'ammoniac en sortie de pompe à vide renforce cette hypothèse.

Après filtration, le gâteau est un solide blanc représentant environ 6 % de la masse introduite, il est composé du catalyseur et d'impuretés. Le filtrat est un liquide translucide, légèrement visqueux avec une teinte allant du jaune clair à l'orangé, il est composé d'environ 85 % de carbonate de glycérol, 10 % de glycérol et 5 % d'impuretés. Le rendement final est généralement compris entre 70 et 80 %. Une mauvaise répétabilité des résultats est toutefois constatée.

Etape 7- Conclusions

Le bilan de ces études a principalement servi à optimiser le procédé discontinu. Les conditions opératoires optimales permettent ainsi d'atteindre des rendements de 75 à 80 % en environ 8 heures avec une pureté comprise entre 85 et 90 %. Ces études ont également permis de mettre en avant les points importants de la réaction qui pourraient présenter des difficultés

pour le procédé continu. Tout d'abord, le chauffage préalable de l'un des réactifs avec le catalyseur pour éliminer toute trace d'eau potentielle impose une introduction des réactifs de façon semie-continue. D'autre part, le choix du catalyseur dont la précipitation détermine la durée de la synthèse n'est pas forcément le plus judicieux pour un système continu. Un catalyseur supporté pourrait être plus approprié. Ensuite, le dégagement d'ammoniac, très important en début de synthèse, représente la limitation de la production. Il est donc nécessaire de maîtriser au mieux ce dégagement. De plus, le suivi cinétique complet de toutes les espèces de la réaction n'a pas été réalisé, il pourrait apporter des informations complémentaires sur le mécanisme réactionnel. Et enfin, la nature aléatoire du précipité en fin de traitement et son comportement vis-à-vis du système de filtration risquent de poser des problèmes dans un procédé continu, notamment en cas de colmatage. Cet aspect de la synthèse justifie l'étude du catalyseur supporté.

Ainsi, dans un premier temps, une étude sera réalisée sur le dégagement d'ammoniac qui apparaît comme point clef pour le développement du procédé continu. Ensuite, la réalisation du suivi cinétique apportera des informations sur le déroulement de la synthèse. Enfin, un support de catalyseur sera testé. Son utilisation permettrait ainsi, avec un choix judicieux, de s'affranchir de la déshydratation en début de synthèse ainsi que des problèmes de filtration pour le traitement en fin de réaction.

B. Etude du dégagement d'ammoniac

L'étude de la synthèse vient de mettre en exergue l'importance du dégagement d'ammoniac. En effet, durant la première partie de la synthèse, ce dégagement est tellement important que les systèmes de production du vide n'arrivent plus à le compenser. En plus de ces implications sur le système de vide, la présence d'ammoniac dans le milieu réactionnel limite la réaction qui est équilibrée. Afin de déplacer cet équilibre dans le sens de formation du carbonate de glycérol, la cinétique de formation de l'ammoniac doit être plus lente que sa cinétique de diffusion et désorption du milieu (Figure 57).

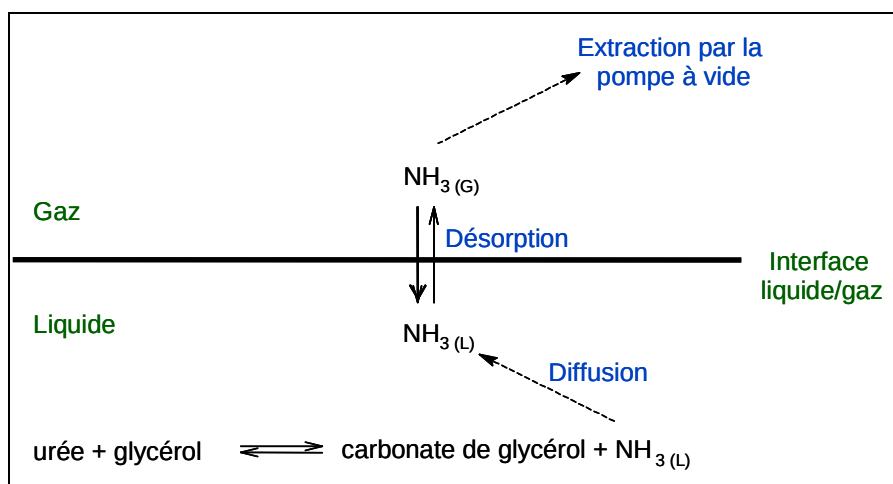


Figure 57: Les équilibres de l'ammoniac durant la synthèse.

Il est alors nécessaire d'étudier la diffusion ainsi que la désorption de l'ammoniac en milieu glycériné. Pour cela, plusieurs outils peuvent être utilisés. En effet, plusieurs lois et théories décrivent des mouvements de fluides, notamment la diffusion de gaz au sein d'un liquide. Par exemple, la loi de Newton peut être appliquée à notre situation et indique que le gradient de vitesse du gaz et donc sa cinétique de diffusion seront d'autant plus élevés que la viscosité du liquide est faible. Le raisonnement sera détaillé ci-après. Ainsi l'étude de la viscosité du mélange réactionnel permet une première approche de l'étude de diffusion de l'ammoniac. Il existe également des modèles qui décrivent le transfert de matière, spécifiquement pour les mélanges hétérogènes gaz-liquide, qui permettent d'étudier la diffusion d'un gaz à une interface liquide-gaz ce qui pourrait nous donner des informations sur la désorption de l'ammoniac.

Ainsi, après une étude rhéologique du milieu réactionnel, l'application de modèles de transfert de matière a été appliquée à notre cas. Puis, deux alternatives au procédé existant seront exposées afin de s'affranchir des limites posées par l'utilisation du vide.

1) Etude rhéologique

Il vient d'être dit que la loi de Newton (équation (9)) appliquée à la diffusion de l'ammoniac implique qu'une viscosité faible favorise la diffusion de l'ammoniac :

$$(9) \vec{\tau} = -\eta \text{ grad } v$$

où $\vec{\tau}$ est le vecteur de contrainte de cisaillement, η la viscosité dynamique et $\text{grad } v$ le gradient de vitesse.

En effet, cette loi énonce que la contrainte de cisaillement est proportionnelle au gradient de vitesse et la constante de proportionnalité est la viscosité dynamique. Dans un réacteur parfaitement agité, la contrainte de cisaillement est proportionnelle à la vitesse d'agitation qui reste constante tout au long de la synthèse. Ainsi, la vitesse de diffusion du gaz est inversement proportionnelle à la viscosité du milieu réactionnel.

Cette viscosité dépend de la température. Ainsi, l'étude rhéologique se propose d'étudier l'évolution de la viscosité en fonction de la température mais aussi de la composition du mélange.

1.1. Partie expérimentale

1.1.1. Instrumentation

L'étude de la viscosité dynamique a été réalisée avec un rhéomètre Rheomat RM 180 (Rheometric Scientific). C'est un rhéomètre de type Couette à cylindres coaxiaux. Il permet de déterminer la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse. Ce rhéomètre est un système composé de deux cylindres : l'un intérieur, à base conique, tournant à la vitesse ω et l'autre extérieur, plan, immobile (cf. Figure 58). Le couple C à exercer sur le cylindre intérieur pour que ω reste constante est mesuré.

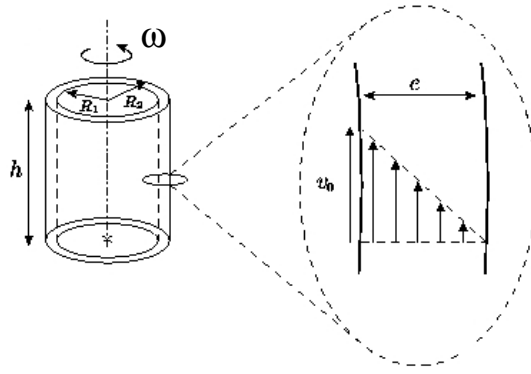


Figure 58: Principe du viscosimètre de Couette (où R_1 et R_2 sont les diamètres des cylindres intérieur et extérieur, h la hauteur des cylindres, ω la vitesse de rotation du cylindre intérieur et e la distance entre les deux cylindres).

Soit F la force de frottement exercée par le fluide en un point M . Elle répond aux équations (10) et (11). Or la contrainte de cisaillement τ s'exprime en fonction de F selon la relation (12), τ peut ainsi s'exprimer en fonction de la grandeur mesurée C (équation (13)). La loi de Newton, (14), permet de relier τ au gradient de vitesse $\frac{dv}{de}$, également appelé taux ou vitesse de cisaillement, et à la viscosité dynamique η . La mesure du couple C , permet ainsi, pour une vitesse de cisaillement donnée, de déterminer la viscosité dynamique d'un fluide.

$$(10) \quad F = \frac{C}{2.R}$$

$$(11) \quad F = -\eta.S.\frac{dv}{de}$$

$$(12) \quad \tau = \frac{dF}{dS}$$

$$(13) \quad \tau = \frac{\frac{C}{2.R}}{S} = \frac{C}{4.\pi.R^2.h} \quad \text{avec } S = 2.\pi.R.h$$

$$(14) \quad \tau = \eta.\frac{dv}{de}$$

où R est le rayon du cylindre intérieur (m), S la surface externe du cylindre intérieur (m^2), v la vitesse d'un point sur le bord du cylindre intérieur ($m.s^{-1}$), e la distance entre le cylindre intérieur et le cylindre extérieur (m) et h la hauteur du cylindre intérieur (m).

1.1.2. Essais réalisés

Le mode opératoire est le suivant : l'échantillon est introduit dans le cylindre externe qui est ensuite fixé au rhéomètre. Avec un bain d'huile, le système (cylindres + échantillon) est chauffé à la température de travail puis la mesure du couple est réalisée.

La viscosité étant, en général, fortement dépendante de la température, les essais ont été réalisés dans une gamme encadrant la température de la synthèse : 6 températures sont alors sélectionnées de 100 à 150°C. Les échantillons utilisés sont des mélanges de composition variable en carbonate de glycérol dans le glycérol afin de prendre en compte l'évolution de la composition du milieu réactionnel au cours de la synthèse. L'ajout d'urée entraînerait des réactions chimiques susceptibles de faire évoluer la viscosité de l'échantillon durant la mesure. La composition massique des échantillons est présentée dans le Tableau 14. Le carbonate de glycérol utilisé est produit par Novance. Sa composition massique est de 86 % en carbonate de glycérol, 11 % en glycérol et 3 % d'impuretés. Chaque essai est réalisé 3 fois et les résultats sont présentés moyennés.

Tableau 14: Composition massique des mélanges étudiés.

Mélange	Composition massique		
	Glycérol	Carbonate de glycérol	Impuretés
A	100 %	0 %	0 %
B	77 %	22 %	1 %
C	55 %	43 %	2 %
D	33 %	65 %	2 %
E	11 %	83 %	3 %

1.2. Résultats

Le type de rhéogramme obtenu, quels que soient le mélange et la température, est similaire à celui de la Figure 59. La viscosité η n'étant pas constante, le fluide n'est pas newtonien. De plus une décroissance de la viscosité dynamique est observée pour une augmentation du gradient de vitesse, le fluide est alors du type rhéofluidifiant. Ceci se traduit, à l'échelle microscopique, par une tendance des molécules, sous l'effet de la vitesse de cisaillement, à s'aligner progressivement le long des couches, ce qui favorise leur glissement

relatif. Une seconde interprétation consiste à envisager une modification de la structure du matériau sous l'effet du gradient de vitesse (déstructuration par rupture de liaisons de Van der Waals...).

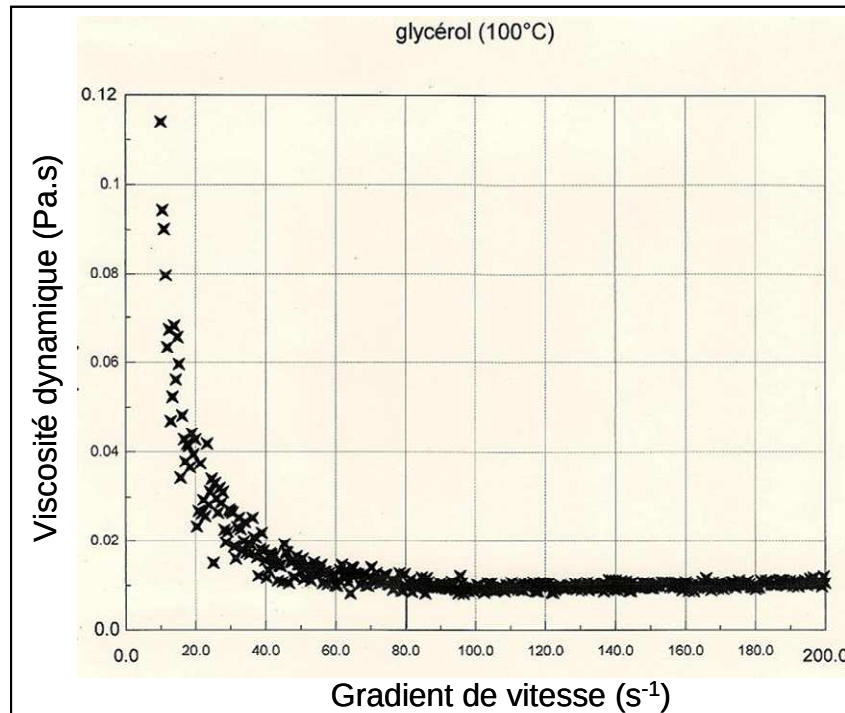


Figure 59: Rhéogramme du glycérol à 100°C: évolution de la viscosité dynamique, en Pa.s, en fonction du gradient de vitesse, en s⁻¹.

Il n'existe pas une équation typique de ce comportement. Mais plusieurs modèles peuvent le décrire en fonction du gradient de vitesse:

- l'équation d'Otswald ou loi de puissance $\tau = K \left(\frac{dv}{de} \right)^n$ où K est le coefficient de consistance (viscosité pour un gradient de vitesse de 1 s⁻¹) et n (< 1) l'indice du comportement qui traduit l'écart avec le fluide newtonien ;

- le modèle de Williamson $\tau = \frac{A \cdot \frac{dv}{de}}{\left(B + \frac{dv}{de} \right)} + \eta_{\infty} \cdot \frac{dv}{de}$ où A et B sont des constantes

réelles et η_{∞} la viscosité dynamique pour une vitesse de cisaillement très élevée. Il s'applique pour les fluides qui semblent présenter un comportement newtonien pour des valeurs élevées de vitesse de cisaillement ;

- le modèle de Cross $\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + \left(C \cdot \frac{dv}{de} \right)^n}$ où η_0 est la viscosité dynamique pour

une vitesse de cisaillement très faible et C une constante réelle.

Ces modèles ont été testés sur ce rhéogramme. Les coefficients de régression obtenus sont faibles ($R^2 < 0,5$). Le comportement rhéologique du glycérol ne peut donc pas être modélisé à partir de ces expressions.

Deux valeurs caractéristiques sont extraites des rhéogrammes : la viscosité la plus faible car elle favorise la diffusion de gaz et le gradient de vitesse le moins élevé permettant d'atteindre la viscosité minimale afin d'en déduire la vitesse d'agitation optimale à appliquer dans le réacteur.

1.2.1. Viscosité minimale

L'évolution de la viscosité minimale en fonction de la température est représentée sur la Figure 60 pour chaque mélange. En comparant des courbes de chaque composition, il ressort globalement que le glycérol pur a la viscosité dynamique la plus importante et le carbonate de glycérol la plus faible, quelle que soit la température.

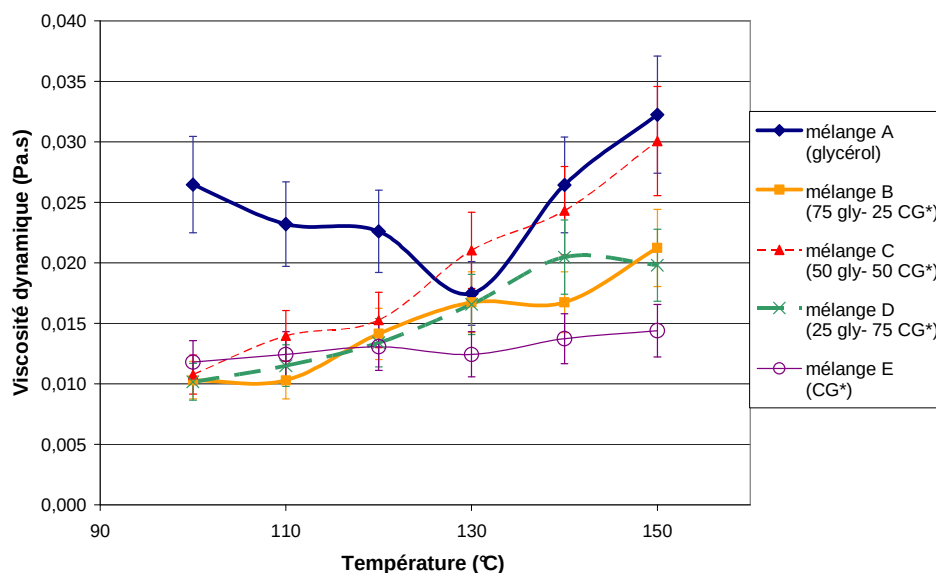


Figure 60: Evolution de la viscosité dynamique, en fonction de la température, de divers mélanges de carbonate de glycérol dans le glycérol.

La variation de la viscosité du carbonate de glycérol (mélange E) semble faible en fonction de la température, contrairement aux mélanges B, C et D qui suivent une évolution linéaire avec de bons coefficients de régression linéaire, présentés dans le Tableau 15. Pour le glycérol, la viscosité diminue avec la température jusqu'à 130°C puis une augmentation importante est observée. L'hypothèse envisagée serait une évaporation de l'humidité de l'échantillon à partir de cette température. L'eau est moins visqueuse que le glycérol, sa présence a un effet fluidifiant sur le composé.

Tableau 15: Influence de la température sur la viscosité dynamique minimale pour les mélanges B, C et D.
Equations du modèle.

Mélange	Équation	Coefficient de régression
B	$\eta = 0,0004 T - 0,0284$	0,9705
C	$\eta = 0,0002 T - 0,0126$	0,9407
D	$\eta = 0,0002 T - 0,0124$	0,9332

L'échelle de variation de la viscosité dynamique reste réduite dans le domaine étudié quelle que soit la composition du mélange. Les valeurs obtenues sont bien plus faibles à ces températures (< 0,03 Pa.s), qu'à 20°C avec une valeur de 0,21 Pa.s pour le carbonate de glycérol de Novance et 1,36 Pa.s pour le glycérol.

1.2.2. Gradient de vitesse optimal

Le gradient de vitesse optimal est le plus faible permettant d'atteindre la viscosité minimale. En effet, un faible gradient de vitesse implique, au niveau du réacteur, une faible vitesse d'agitation d'où une demande énergétique moins importante. Mais ce gradient doit être suffisamment élevé pour que la viscosité du milieu réactionnel soit la plus faible possible, de façon à faciliter la diffusion de l'ammoniac.

Pour chaque essai, le taux de cisaillement le plus faible permettant d'atteindre la viscosité la plus faible est déterminé et reporté dans le Tableau 16.

Tableau 16: Influence de la température sur le taux de cisaillement (en gras : la valeur la plus élevée pour chaque température).

T (°C)	Mélange A Glycérol	Mélange B	Mélange C	Mélange D	Mélange E CG de Novance
100	174 ± 13	167 ± 13	163 ± 13	159 ± 12	160 ± 12
110	170 ± 13	161 ± 12	166 ± 13	176 ± 14	166 ± 13
120	176 ± 14	178 ± 14	163 ± 13	167 ± 13	155 ± 12
130	171 ± 13	156 ± 12	164 ± 13	169 ± 13	149 ± 12
140	173 ± 13	166 ± 13	173 ± 13	160 ± 12	163 ± 13
150	168 ± 13	176 ± 14	174 ± 13	161 ± 12	160 ± 12

La relation entre le gradient de vitesse, $\frac{dv}{de}$, et la vitesse en bout de pales de l'agitateur, V_p , est donnée par l'équation (15). L'équation (16) permet d'obtenir la vitesse d'agitation dans le réacteur, N (en tr.s^{-1}), à partir de la vitesse en bout de pales, V_p , pour un agitateur de type ancre.

$$(15) \quad \frac{dv}{de} = \frac{V_p}{d_{a/r}}$$

$$(16) \quad V_p = \pi \cdot N \cdot d$$

où $d_{a/r}$ est la distance entre le bout des pales de l'agitateur et la paroi du réacteur (m) et d le diamètre de l'agitateur (m).

Les valeurs caractéristiques du système utilisé pour réaliser les synthèses sont les suivantes : un réacteur cylindrique de 0,100 m diamètre et un agitateur de type ancre de 0,088 m de diamètre, d'où $d_{a/r} = 0,006$ m.

Pour chaque température, la valeur maximale du gradient de vitesse est déterminée indépendamment de la composition du mélange, de façon à être constamment dans les conditions de viscosité minimale. En appliquant les valeurs dans les équations, les vitesses optimales d'agitation à appliquer dans le réacteur sont obtenues en fonction de la température (Tableau 17). Une agitation de 240 tr.min^{-1} est donc suffisante pour obtenir la viscosité minimale quelle que soit la composition du mélange. Lors de la synthèse, la présence d'urée pouvant influencer sur la viscosité, une vitesse d'agitation de 250 tr.min^{-1} est appliquée.

Tableau 17: Détermination de la vitesse minimale d'agitation en fonction de la température.

Température	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
$\frac{dv}{de} (s^{-1})$	174	176	178	171	173	176
$V_p (m.s^{-1})$	1,04	1,06	1,07	1,03	1,04	1,06
$N (tr.s^{-1})$	3,78	3,82	3,86	3,71	3,75	3,82
$(tr.min^{-1})$	227	229	232	223	225	229

Pour d'autres types de réacteur ou d'agitateur, des équations adéquates entre le taux de cisaillement et la vitesse d'agitation pourront être employées.

1.3. Conclusion

Cette étude rhéologique a tout d'abord permis de confirmer l'influence de la température sur la viscosité. L'augmentation de la température engendre une diminution de la viscosité et favorise ainsi la diffusion de l'ammoniac. Elle a également montré que l'ajout de carbonate de glycérol dans le glycérol diminuait la viscosité du mélange.

De plus, des relations ont conduit à une optimisation de la vitesse d'agitation au cours de la synthèse de façon à obtenir la viscosité la plus faible possible pour favoriser la diffusion de l'ammoniac tout en maintenant une vitesse minimale qui conduit à une réduction des coûts énergétiques. Les équations ont été appliquées au système utilisé, mais elles peuvent être adaptées à tout autre type de réacteur ou d'agitateur.

Après avoir étudié l'aspect diffusionnel au cœur du milieu réactionnel, les modèles de transfert de matière aborderont la diffusion proche de l'interface gaz-liquide et ainsi la désorption de l'ammoniac du milieu réactionnel.

2) Modèles de transfert de matière en système biphasique gaz-liquide

Plusieurs modèles décrivent le transfert de matière dans un écoulement turbulent biphasique gaz-liquide. Des modèles considérant un régime permanent à l'interface

gaz-liquide, comme les modèles des films, et des modèles envisageant que le temps de contact entre les fluides est trop court pour atteindre l'équilibre à l'interface. Ces deux cas seront étudiés en abordant, tout d'abord, les modèles des films, puis le modèle de la pénétration de Higbie.

2.1. Modèles des films

Le modèle le plus ancien est le modèle du film, conçu à l'origine pour étudier l'écoulement d'un fluide turbulent autour d'une surface solide. A la surface du solide, la vitesse devient nulle tandis qu'il se développe une couche (ou film) visqueuse à l'intérieur du film adjacent à la surface [95]. Dans cette couche, le transfert de quantité de mouvement se fait par diffusion. Par analogie, pour le transfert de matière gaz-liquide, tout se passe comme s'il existait, au niveau de l'interface, un film liquide (ou gazeux) d'épaisseur e à travers duquel le transport de l'espèce A se fait uniquement par diffusion moléculaire sous l'influence d'un gradient de concentration. En dehors du film, il n'y a pas de gradient de concentration de l'espèce A, comme l'indique la Figure 61.

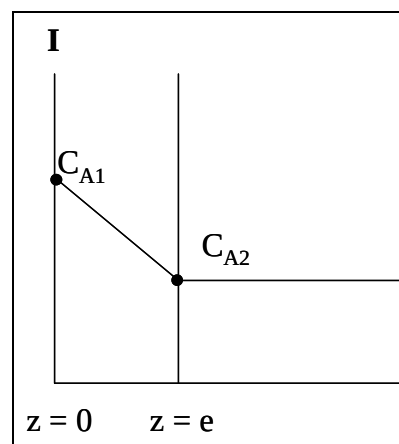


Figure 61: Représentation du modèle du film (où I est l'interface, C_{A1} la concentration en composé A à l'interface, C_{A2} la concentration dans la phase liquide et z la distance par rapport à l'interface).

Afin de prendre en compte le gradient de concentration dans la seconde phase, Lewis et Whitman en 1924 ont proposé le modèle du double film, applicable aux systèmes gaz-liquide [96]. Cette théorie propose l'absence de résistance à l'interface, ce qui implique que l'équilibre thermodynamique se situe à l'interface (cf. Figure 62).

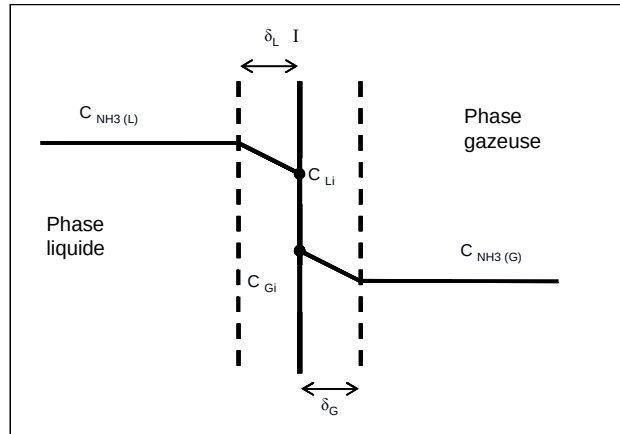


Figure 62: Théorie du double film (où I est l'interface, $C_{\text{NH}_3(\text{L})}$ la concentration d'ammoniac dissout dans la phase liquide, $C_{\text{NH}_3(\text{G})}$ la concentration en ammoniac dans la gazeuse, C_{Li} et C_{Gi} les concentrations en ammoniac à l'interface du côté de la phase liquide (L) et gazeuse (G) et δ_L et δ_G les épaisseurs des couches limites).

L'équilibre à l'interface implique l'équation (17). De plus, d'après le principe de la conservation de la matière, le flux sortant de la phase liquide est identique au flux entrant dans la phase gazeuse. Le flux molaire sera symbolisé par N . Les équations (18) et (19) sont obtenues.

$$(17) \quad C_{\text{Li}} = K \cdot C_{\text{Gi}}$$

$$(18) \quad N = k_L (C_L - C_{\text{Li}})$$

$$(19) \quad N = k_G (C_G - C_{\text{Gi}})$$

$$(20) \quad N = (C_L - K \cdot C_G) \cdot \frac{k_G \cdot k_L}{k_G + K \cdot k_L}$$

où C_{Li} et C_{Gi} sont les concentrations à l'interface et à l'équilibre ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) respectivement du côté liquide et gazeux, K la constante de l'équilibre $\text{NH}_3(\text{L}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{G})$ (adimensionnel), N le flux molaire de gaz ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), k_L et k_G les coefficients de transfert du gaz ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) respectivement dans les phases liquide et gazeuse et C_L et C_G les concentrations du gaz ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) respectivement dans les phases liquide et gazeuse.

Par combinaison des équations (17) à (19), l'équation (20) est obtenue et le flux molaire peut être exprimé sans les concentrations à l'interface, qui sont impossibles à mesurer. Pour déterminer le flux molaire, il faut déterminer les concentrations en ammoniac dans la phase liquide et dans la phase gazeuse. Pour le dosage en phase liquide, la méthode est décrite dans le Chapitre II. La concentration de la phase gazeuse est difficile à déterminer car

un prélèvement de gaz sous vide serait nécessaire ainsi qu'un système d'analyse de gaz pour la quantification de l'ammoniac. L'analyse peut être réalisée par dosage de l'azote total, dont la méthode est présentée dans le Chapitre II. Le problème du prélèvement sous vide d'un volume précis gazeux sans fuite de la seringue n'a pu être résolu. La concentration d'ammoniac en phase gazeuse ne peut donc pas être déterminée. Pour la constante thermodynamique K de l'équilibre entre l'ammoniac en phase gazeuse et en phase liquide, elle n'est pas connue en milieu glycériné dans les conditions opératoires de la synthèse ($T = 140^{\circ}\text{C}$ et $p = 10 \text{ mbar}$). Enfin, les coefficients de transfert en phase liquide et gazeuse, k_L et k_G , ne sont pas disponibles dans la littérature. Plusieurs corrélations ont été établies pour les déterminer, en fonction de la forme d'inclusions à l'interface gaz-liquide : bulles, gouttes, film à écoulement gravitaire ou jet. Dans notre système, des bulles de gaz sont en ascension dans le liquide et soumises à une agitation mécanique.

Dans les cuves agitées mécaniquement, le coefficient de transfert k_L est fonction de la turbulence créée au sein de la phase liquide par l'agitateur. Lamont et Scotte [97] puis Kawase et Moo-Young [98] ont proposés des corrélations telles que l'équation (21) permettant la détermination de k_L .

$$(21) \quad k_L \cdot Sc^{0,50} = C \cdot \left(P_M \cdot \frac{\eta}{\rho} \right)^{0,25}$$

où Sc est le nombre de Schmidt (adimensionnel), C une constante de valeur 0,4 pour Lamont et Scotte et 0,3 pour Kawase et Moo-Young, P_M la puissance dissipée par unité de masse de liquide ($\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$) et ρ la masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Le nombre de Schmidt est calculé à partir de l'équation (22) avec $\mathcal{D}_{\text{NH}_3/\text{liq}}$, le coefficient de diffusion de l'ammoniac en phase liquide en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

$$(22) \quad Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot \mathcal{D}_{\text{NH}_3/\text{liq}}}$$

Ces équations montrent que le coefficient de diffusion liquide dépend beaucoup des caractéristiques du liquide (viscosité, masse volumique) qui est en perpétuelle évolution au cours de la synthèse. Ces valeurs permettant d'accéder à ces grandeurs caractéristiques seront déterminées pour les mélanges utilisés lors de l'étude rhéologique, ainsi plusieurs caractéristiques seront accessibles. Pour la détermination du nombre de Schmidt, la viscosité dynamique a été mesurée à plusieurs températures lors de l'étude rhéologique, la masse volumique peut être mesurée simplement par utilisation d'un densimètre à flotteur dans un

mélange préalablement chauffé à la température voulue. Le coefficient de diffusion répond à la relation (23) de Stokes-Einstein [99] et peut ainsi être calculé.

$$(23) \quad \mathcal{D}_{\text{NH}_3/\text{liq}} = \frac{k.T}{3.\pi.\eta.\sigma_{\text{NH}_3}}$$

où σ_{NH_3} est le diamètre moléculaire de l'ammoniac ($0,234.10^{-9}$ m à 20°C)

Ainsi, après avoir déterminé le nombre de Schmidt, il reste à obtenir l'énergie dissipée par unité de masse de liquide à partir des équations (24) et (25). L'étude rhéologique a permis de déterminer la valeur de N optimale pour le système ainsi que la viscosité dynamique dont la viscosité cinématique est déduite avec la masse volumique par la relation (26), le diamètre de l'agitateur est connu, le nombre de Reynolds est alors obtenu. L'abaque de la Figure 63 permet d'accéder au nombre de puissance et ainsi à la puissance dissipée. En rapportant cette puissance à la quantité de produit mise en œuvre, la puissance dissipée par quantité de matière est ainsi obtenue.

$$(24) \quad \text{Re} = \frac{N.d^2}{\nu}$$

$$(25) \quad P = N_p.\rho.N^3.d^5$$

$$(26) \quad \nu = \frac{\eta}{\rho}$$

où Re est le nombre de Reynolds (adimensionnel), d, le diamètre de l'agitateur (m), N_p le nombre de puissance (adimensionnel) et P la puissance dissipée par l'agitateur (W).

Il est ainsi possible, pour un système donné et un mélange donné, de déterminer le coefficient de transfert k_L . Durant la synthèse, la composition du mélange réactionnel est en constante évolution, afin de voir l'influence de la composition du milieu sur le coefficient de transfert, les calculs sont appliqués aux 5 mélanges utilisés lors de l'étude rhéologique (cf. Tableau 14). L'agitateur est une ancre de 0,088 m de diamètre, la vitesse d'agitation optimale a été déterminée à 250 tr.min⁻¹ (soit 4,17 tr.s⁻¹), la quantité de matière initiale pour la synthèse est en moyenne de 800 g et la température est de 140°C (413 K). Les différents résultats obtenus figurent dans le Tableau 18.

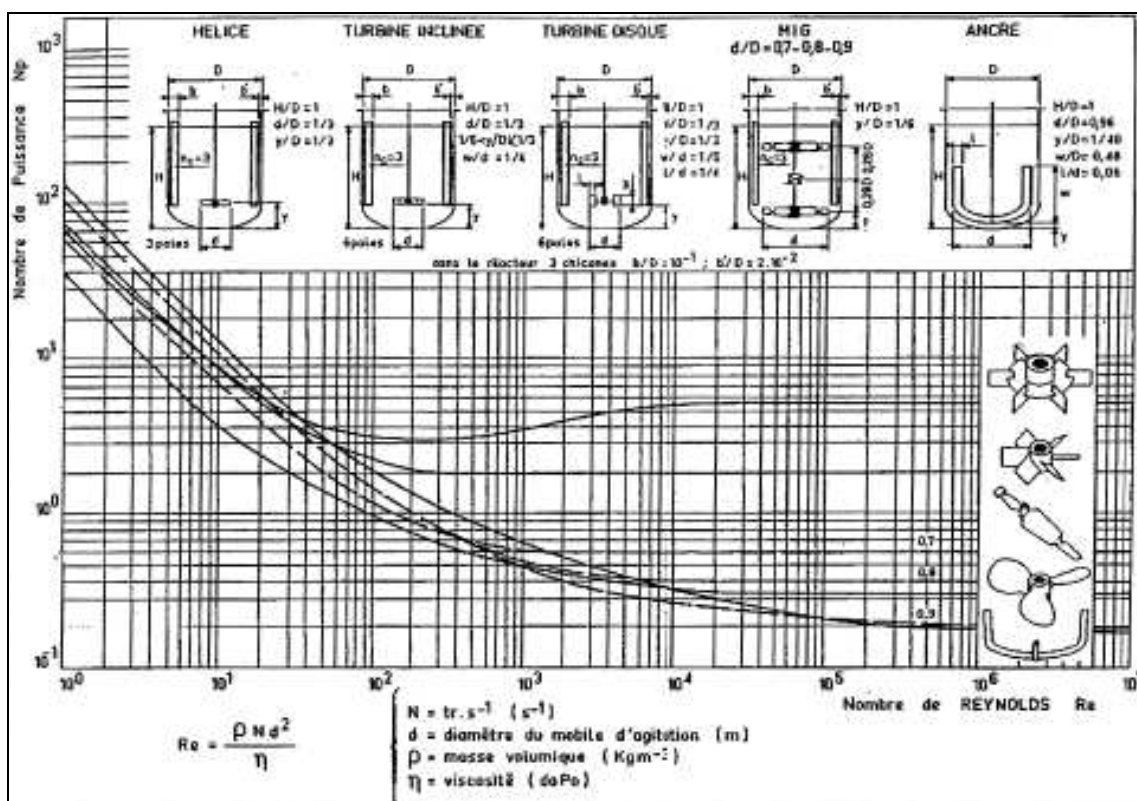


Figure 63: Nombre de puissance des mobiles d'agitation en fonction du nombre de Reynolds (d'après Roustan [99]).

Tableau 18: Détermination des coefficients de transfert en phase liquide, k_L , pour différents mélanges de carbonate de glycérol dans le glycérol à 140°C avec une vitesse d'agitation de 250 tr.min⁻¹.

	Mélange A glycérol pur	Mélange B 75(gly)-25(CG*)	Mélange C 50(gly)-50(CG*)	Mélange D 25(gly)-75(CG*)	Mélange E CG*
η (Pa.s)	0,0264	0,0167	0,0243	0,0205	0,0137
ρ (kg.m ⁻³)	1180	1190	1240	1265	1275
$\mathcal{D}_{\text{NH}_3/\text{liq}}$ (m ² .s ⁻¹)	$9,8.10^{-11}$	$1,5.10^{-10}$	$1,1.10^{-10}$	$1,3.10^{-10}$	$1,9.10^{-10}$
Sc	228551	90687	184267	128551	56962
Re	1443	2301	1648	1993	3005
N_p	0,48	0,45	0,47	0,46	0,41
P (W)	0,22	0,20	0,22	0,22	0,20
P_M (W.kg ⁻¹)	0,27	0,26	0,28	0,28	0,25
k_L (C = 0,3)	$6,8.10^{-5}$	$7,5.10^{-5}$	$7,0.10^{-5}$	$7,3.10^{-5}$	$7,9.10^{-5}$
k_L (C = 0,4)	$9,1.10^{-5}$	$1,0.10^{-4}$	$9,3.10^{-5}$	$9,7.10^{-5}$	$1,0.10^{-4}$

Le k_L moyen est de l'ordre de $7,3.10^{-5}$ m.s⁻¹ pour C = 0,3 et $9,6.10^{-5}$ m.s⁻¹ pour C = 0,4. Pour l'ammoniac dans l'eau à 20°C, le k_L moyen est de 3.10^{-4} m.s⁻¹. La viscosité du mélange réactionnel induit une diminution du coefficient de diffusion d'un facteur 4 environ.

Pour le coefficient de transfert en phase gazeuse k_G , il est recommandé d'utiliser la relation (27) déduite des travaux de Sharma et Mashelkar [100] :

$$(27) \quad Sh_G = \frac{k_G \cdot d_B}{\mathcal{D}_{NH_3/gaz}} = 6,58$$

où Sh_G est le nombre de Sherwood pour la phase gazeuse (adimensionnel) et d_B le diamètre de la bulle de gaz (m).

Le coefficient de diffusion de l'ammoniac dans l'air à 20°C sous 1013 mbar est de $2,65 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, il n'y a pas de corrélation pour le déterminer dans nos conditions opératoires ($T_{gaz} = 40^\circ\text{C}$ et $p = 10 \text{ mbar}$). De plus, nous n'avons pas de système pour déterminer le diamètre des bulles. Ainsi il n'est pas possible de déterminer k_G pour nos conditions opératoires.

Le modèle du double film comporte plusieurs inconnues, C_G , K et k_G , et ne peut ainsi être exploité dans ce cas de désorption de l'ammoniac. De plus, ce modèle implique un régime permanent pour le contact des fluides. Un autre modèle est alors étudié : le modèle de la pénétration.

2.2. Modèle de la pénétration de Higbie

Ce modèle a été développé par Higbie en 1935 qui considère que dans beaucoup de situations, le temps de contact d'un fluide vis-à-vis d'un autre est court [101]. Un schéma de principe de ce modèle est représenté sur la Figure 64. Un paquet de fluide, appelé tourbillon, arrive au sein du liquide à l'interface et reste exposé pendant un temps t_c à l'action de la phase gazeuse. Le modèle de Higbie considère que tous les paquets de fluide restent le même temps t_c d'exposition. Après ce temps, d'autres éléments provenant du fluide arrivent au niveau de l'interface et remplacent les anciens tourbillons qui retournent au cœur de la phase liquide.

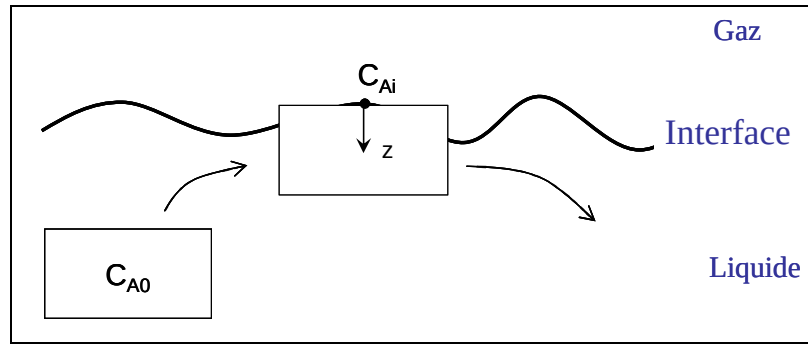


Figure 64: Représentation du modèle de Higbie.

En considérant, C_{A0} , la concentration en composé A dissout dans le tourbillon et C_{Ai} , la concentration à l'interface gaz-liquide, la loi qui régit la diffusion, dans le cas de solutions diluées, est la suivante :

$$(28) \quad \frac{\partial C_A}{\partial t} = \mathcal{D}_{A/liq} \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}$$

où z est la distance à partir de l'interface

Pour des temps d'exposition très courts, les molécules du composé A ne sont pas capables d'atteindre la profondeur e correspondant à l'épaisseur du tourbillon. Aussi, du point de vue du soluté A, le film est considéré comme ayant une profondeur infinie. Loin de l'interface des concentrations de A restent constantes et égales à C_{A0} . L'expression du flux moyen N pendant le temps d'exposition t_c est donnée par la relation (29). En la comparant avec l'équation classique du transfert de matière (18), la valeur du coefficient de transfert k_L dans la phase liquide s'exprime alors selon l'équation (30).

$$(29) \quad N = 2 \cdot (C_{Ai} - C_{A0}) \cdot \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{A/liq}}{\pi \cdot t_c}}$$

$$(30) \quad k_L = 2 \cdot \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{NH3/liq}}{\pi \cdot t_c}}$$

Cette dernière équation ne permet pas de déterminer k_L car le temps t_c n'est pas mesurable. Le modèle de Higbie propose ainsi une approche théorique qui n'est pas applicable en pratique.

Ainsi, les différentes approches théoriques ne permettent pas d'obtenir la vitesse de diffusion et désorption de l'ammoniac gazeux en milieu glycéринé. Une approche expérimentale est donc envisagée. Les vitesses de diffusion et de désorption de l'ammoniac correspondent à l'évolution de la quantité de matière dans l'une ou l'autre phase en fonction

du temps. Il a été vu que le dosage de l'ammoniac en phase gazeuse n'était pas facile à réaliser. Le suivi ne pourra donc être réalisé que dans la phase liquide.

2.3. Désorption de l'ammoniac en milieu glycéринé

La cinétique de désorption de l'ammoniac dépend de la pression et de la température. L'étude de la désorption a pour objectif d'établir des modèles sur la vitesse de désorption en fonction de ces deux paramètres. Le principe est donc de suivre l'évolution de la concentration en ammoniac dans une solution glycéринée à plusieurs pressions et plusieurs températures.

2.3.1. Partie expérimentale

Dans un premier temps, la solution glycéринée à la température de travail et à pression atmosphérique est saturée en ammoniac, puis, dans un second temps, le système est mis à la pression choisie et le suivi de la quantité d'ammoniac en solution est réalisé.

Le mode opératoire est alors le suivant : dans un réacteur de 1 L, environ 600 mL de carbonate de glycérol produit par Novance sont chauffés à la température de travail. Une crépine dans le fond du réacteur insuffle ensuite un flux d'ammoniac jusqu'à saturation du milieu, déterminée par dosage. Lorsque cette phase de saturation est terminée, l'ammoniac est ensuite désorbé par aspiration d'une pompe à vide à une consigne de pression donnée. Des prélèvements réguliers sont effectués et les titres massiques en ammoniac sont déterminés. La désorption est arrêtée lorsque le titre massique n'évolue plus.

Plusieurs essais ont été réalisés et deux températures de travail ont été sélectionnées de façon à encadrer la température de synthèse : 100 et 150°C. De plus, à chacune de ces températures, différentes pressions ont été testées de 10 mbar (la pression de synthèse) jusqu'à la pression atmosphérique afin de vérifier l'efficacité du vide sur la désorption de l'ammoniac. Enfin, plusieurs de ces essais ont été répétés.

2.3.2. Résultats

Pour les essais à 100°C, l'évolution des titres massiques en ammoniac dans la phase liquide est représentée en fonction du temps et de la pression en Figure 65. Les résultats obtenus ne permettent pas d'établir des modèles, toutefois, plusieurs tendances ressortent des profils cinétiques. La pression a peu d'influence sur les cinétiques de désorption qui atteignent toutes un palier final à un titre massique de $0,11 \pm 0,04$ % en un temps d'environ 100 min.

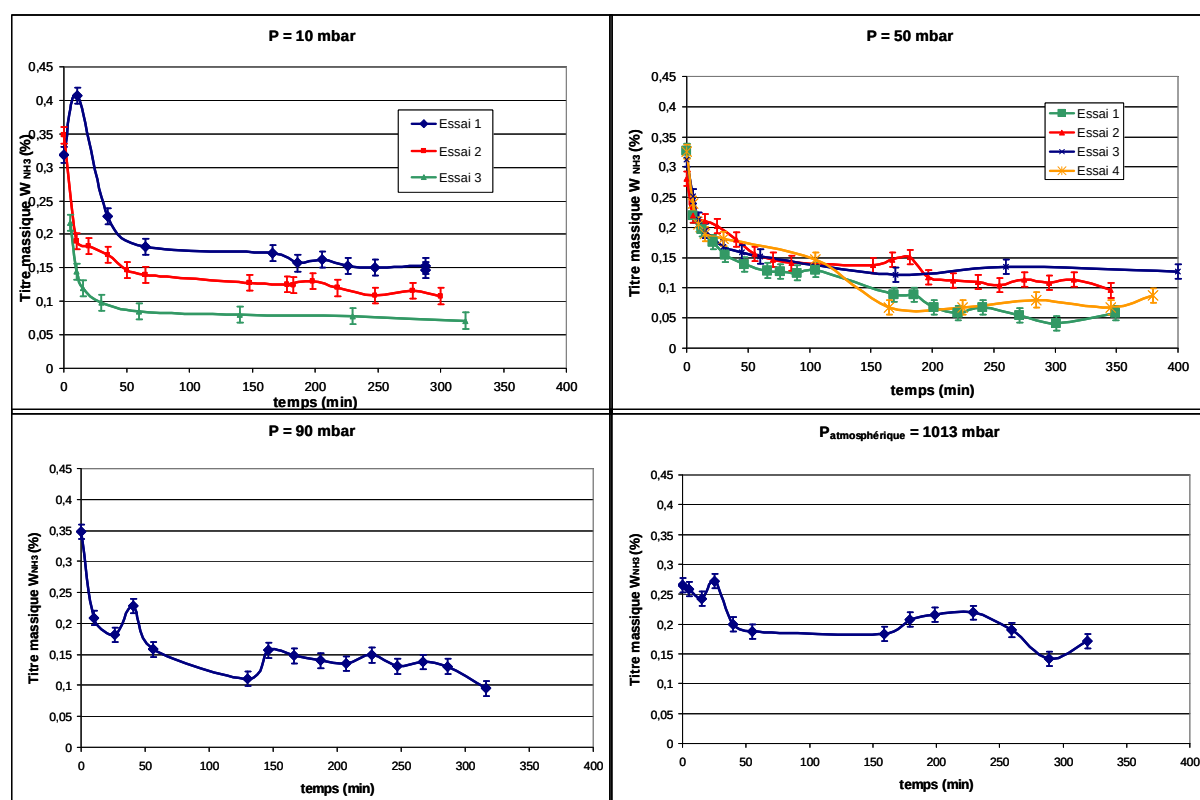


Figure 65: Cinétiques de désorption de l'ammoniac dans le carbonate de glycérol de Novance à 100°C.

Les résultats des essais à 150°C sont présentés en Figure 66. L'influence de la pression est plus marquée avec une désorption en 5 minutes sous 10 mbar, d'une durée variable entre 15 et 150 min sous 50 mbar et de 200 min à pression atmosphérique (1013 mbar). Le taux final d'ammoniac en solution est indépendant de la pression et atteint une valeur de $0,07 \pm 0,01$ %.

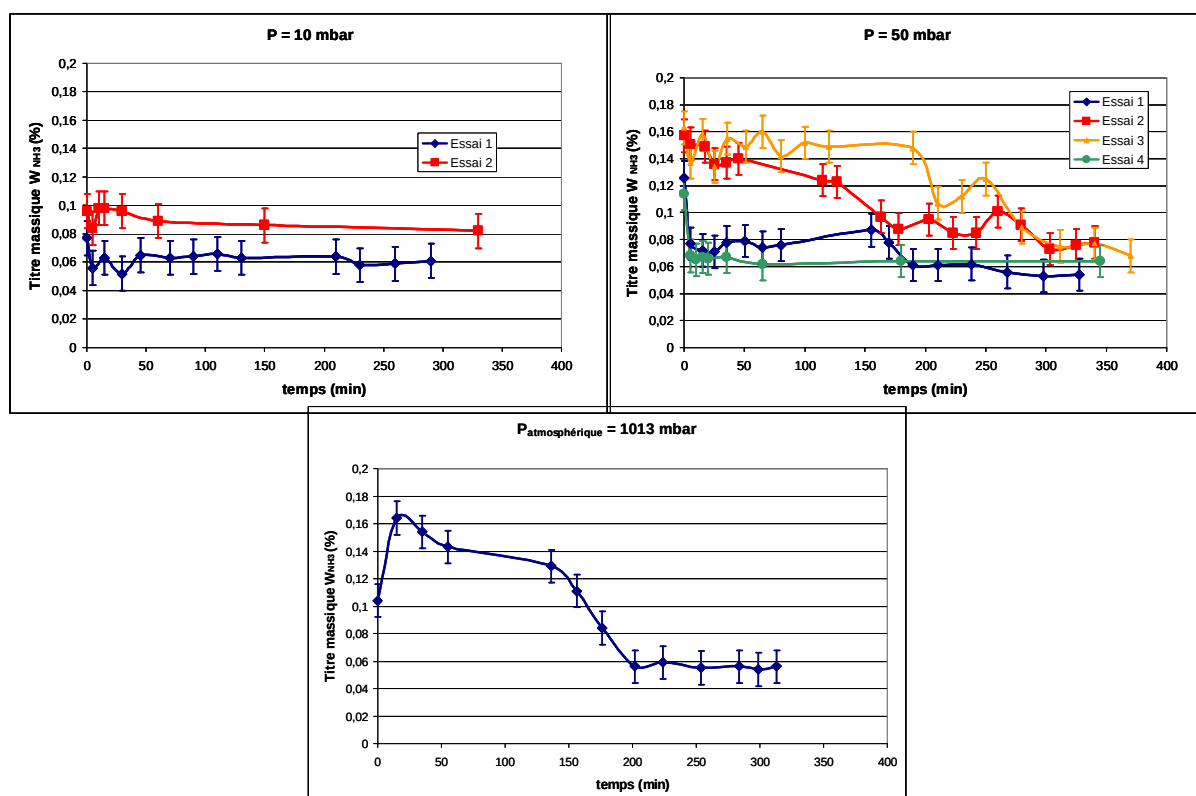


Figure 66: Cinétiques de désorption de l'ammoniac dans le carbonate de glycérol de Novance à 150°C.

En comparant les températures, l'ammoniac est plus soluble dans le CG* à 100°C qu'à 150°C avec des taux massiques de saturation, avant désorption, respectivement de $0,31 \pm 0,03$ % et $0,13 \pm 0,04$ %. De plus, en fin de désorption, il reste de l'ammoniac en solution avec un taux dépendant uniquement de la température. Des essais ont montré que l'ammoniac se désorbait totalement du glycérol pur à ces températures, il semblerait donc que l'ammoniac crée des liaisons avec le carbonate de glycérol. En effet, des liaisons hydrogènes peuvent exister entre le groupement carbonyle du carbonate de glycérol et les atomes d'hydrogène de la molécule d'ammoniac (cf. Figure 67).

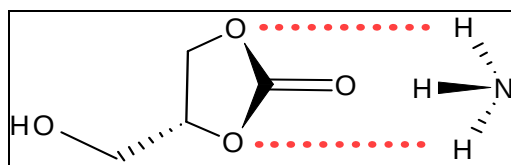


Figure 67: Liaisons hydrogènes possibles entre le carbonate de glycérol et l'ammoniac.

Globalement, la cinétique de désorption de l'ammoniac en milieu glycériné dépend principalement de la température et peu de la pression. Les taux limites d'ammoniac en

solution sont d'autant plus élevés que la température est basse. Ainsi, pour favoriser la désorption de l'ammoniac, les températures proches de 150°C seront à privilégier.

L'étude expérimentale de la désorption de l'ammoniac a confirmé la relativement faible influence de la pression sur la désorption de l'ammoniac. De plus, les études menées préalablement sur le procédé discontinu ont montré que le système de production du vide limite la production. Or le vide permet, entre autre, d'extraire l'ammoniac qui se forme du milieu réactionnel. Donc, si la pression a peu d'influence sur la désorption gazeuse, il est possible d'envisager un autre système pour extraire l'ammoniac du milieu réactionnel qui utilise une autre technique que le vide.

3) *Alternatives envisagées*

L'objectif est d'extraire un gaz d'une phase liquide au fur et à mesure de sa formation, trois possibilités se présentent : la désorption par dépression, l'entraînement par un gaz vecteur ou la sorption sur un support solide dans la phase gazeuse. Deux études ont été orientées pour éviter l'emploi du vide. La première met en œuvre un support solide au sein du réacteur qui adsorberait l'ammoniac qui se forme. La seconde consiste à insuffler un gaz vecteur dans le milieu réactionnel durant la synthèse.

3.1. Sorption sur support solide

La première alternative proposée consiste à adsorber l'ammoniac gazeux formé sur support solide. Ce support serait placé au cœur du milieu réactionnel au cours de la synthèse. Il doit répondre à deux critères, il doit adsorber l'ammoniac et résister aux conditions opératoires.

Plusieurs matrices peuvent adsorber l'ammoniac, des matrices minérales comme des zéolites [102], des supports silice-alumine [103] ou des charbons actifs [104] mais également des matrices polymériques comme des résines sulfoniques fortement acides [105][106]. Les résines polymériques sont plus simples à mettre en œuvre car leur préparation est assez simple, un lavage à l'acide est suffisant. Les matrices minérales présentent l'inconvénient

majeur de désorber le gaz sous vide. Dans notre réacteur en sous-pression, elles ne pourront pas être efficaces.

Deux résines sont alors retenues, la résine Amberlyte 70 (A 70) et la résine Amberlyte 35 WET (A 35 WET). Ce sont des résines fortement acides formées de copolymères styrène/divinylbenzène sulfonique sous forme protonée. La résine A 70 est un polymère macroporeux qui résiste à des températures allant jusqu'à 190°C. La résine A 35 WET est un polymère réticulé avec une température limite de 150°C.

3.1.1. Partie expérimentale

Un conditionnement préalable des résines consiste en un lavage à l'acide chlorhydrique suivi de rinçages à l'eau déminéralisée. Cette première étape permet de s'assurer que la résine est sous forme ionique hydrogénée car c'est avec les protons que les molécules d'ammoniac vont interagir.

Ensuite, environ 260 g de CG* sont saturés en ammoniac par un barbotage gazeux jusqu'à stabilisation du titre massique dans la solution. Puis environ 10 g de résine sont ajoutées, le tout est agité à température ambiante et pression atmosphérique. Des prélèvements réguliers sont effectués dans lesquels le titre massique en ammoniac est déterminé selon la méthode pH-métrique décrite dans le chapitre II. L'adsorption est arrêtée lorsque le titre massique n'évolue plus.

3.1.2. Résultats

L'évolution du titre massique en ammoniac en fonction du temps est représentée pour les deux résines en Figure 68. L'allure de la courbe est similaire pour les deux résines, une adsorption plutôt rapide d'une majorité de l'ammoniac est observée avant d'atteindre un état d'équilibre. Pour la résine A 35 WET, le titre massique en ammoniac se stabilise rapidement en 60 minutes, contrairement à la résine A 70, pour laquelle une dizaine d'heures environ sont nécessaires. La courbe n'est pas représentée dans son intégralité de façon à voir plus en détail le comportement de l'ammoniac en début d'expérience. L'objectif est d'adsorber rapidement

l'ammoniac qui se forme. La capacité des résines est alors déterminée à partir de la quantité de gaz adsorbée en 30 minutes.

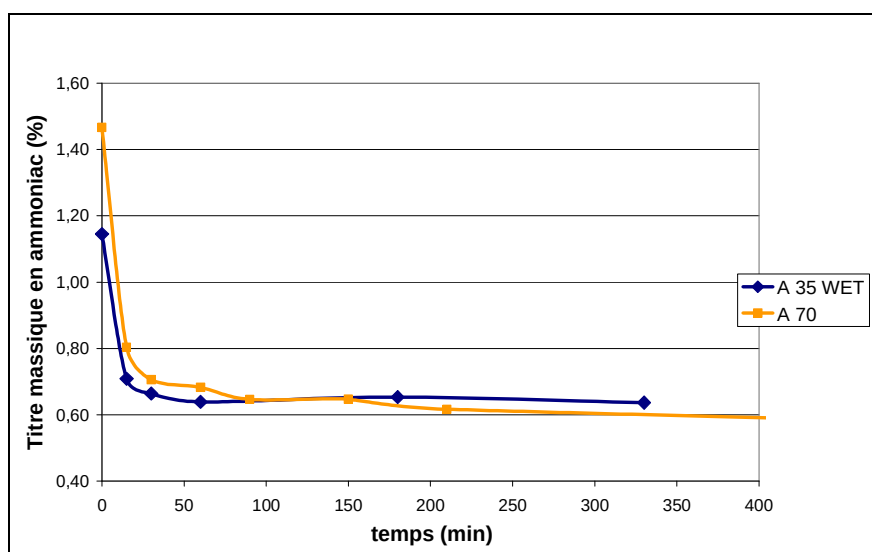


Figure 68: Cinétiques d'adsorption de l'ammoniac en milieu glycéринé sur les résines A 35 WET et A 70 à température ambiante et pression atmosphérique.

Le Tableau 19 rassemble les titres massiques initiaux ($t = 0$) et à $t = 30$ min, les capacités d'adsorption des résines et l'équivalent nécessaire de résine pour adsorber tout l'ammoniac formé durant une synthèse à partir de 1 kg de glycérol. Ces résultats mettent en évidence une capacité d'adsorption de la résine A 70 presque deux fois supérieure à celle de la résine A 35 WET. Toutefois ces capacités ont des valeurs plutôt faibles qui impliquent, pour une utilisation lors de synthèse, d'utiliser 2 à 3 fois plus de résine que de glycérol, ce qui n'est évidemment pas envisageable pour une exploitation industrielle du procédé.

Tableau 19: Capacités d'adsorption d'ammoniac en milieu glycéринé pour les résines A 70 et A 35 WET.

Résine	Titres massiques en ammoniac		Capacité (g de NH_3 / g de résine)	Quantité de résine (kg / kg de glycérol)
	à $t = 0$ (%)	à $t = 30$ min (%)		
A 70	$1,47 \pm 0,09$	$0,71 \pm 0,05$	0,20	1,8
A 35 WET	$1,15 \pm 0,07$	$0,66 \pm 0,04$	0,12	3,1

3.1.3. Conclusion

Les résines A 70 et A 35 WET testées ne sont pas suffisamment efficaces pour l'adsorption d'une grande quantité d'ammoniac. La quantité d'adsorbant doit être minime par rapport aux réactifs de la synthèse. Pour leur capacité d'adsorption, ces résines nécessitent une quantité deux à trois fois supérieure à celle du glycérol. Ceci pose plusieurs problèmes. Tout d'abord, au niveau économique, la mise en œuvre de quantités importantes de résine représente un coût important, notamment pour la résine A 70 (23,68 € / kg contre 3,90 € / kg pour la A 35 WET). De plus, le recyclage de l'adsorbant est compliqué. Le catalyseur précipite en fin de synthèse, après filtration du milieu réactionnel, le gâteau sera constitué de catalyseur, d'adsorbant et d'impuretés insolubles. La séparation des différents constituants de ce gâteau ne pourra se faire que si la granulométrie de l'adsorbant est suffisamment différente de celle du catalyseur et des impuretés. Le dernier inconvénient majeur de la mise en œuvre de quantité importante d'adsorbant est d'ordre pratique. En effet, en raisonnant en terme de volume, les équivalences sont, pour 1 L de glycérol, de 4,9 L de résine A 35 WET et de 2,9 L de résine A 70. Le volume des réacteurs devrait être 3 à 5 fois plus importants pour une quantité de produit synthétisé inchangée, industriellement l'emploi de ces résines n'est pas exploitable.

Toutefois, ces essais ouvrent une perspective de développement du système. Il pourrait être intéressant de tester des matrices minérales tels que des tamis moléculaires qui peuvent se présenter sous forme de billes de tailles suffisamment importante pour être facilement séparés du catalyseur en fin de synthèse. En fonction de leur efficacité, le volume nécessaire à l'adsorption est à déterminer. Si la quantité à mettre en œuvre est trop importante, il serait possible d'envisager l'utilisation d'une quantité insuffisante pour adsorber tout l'ammoniac qui se forme mais qui viendrait en complément du vide, notamment en début de synthèse, lorsque le dégagement gazeux est le plus important.

La sorption de gaz sur support solide présente des contraintes de mises en œuvre à l'échelle industrielle. La seconde option envisagée pour extraire le gaz de la phase liquide est l'entraînement de l'ammoniac par un gaz vecteur.

3.2. Entraînement par un gaz vecteur

Le but de cette étude est de trouver une alternative au système de vide pour l'entraînement de l'ammoniac hors de la phase liquide. L'ammoniac se forme en continu dans le milieu réactionnel avec une répartition supposée homogène. Dans le procédé discontinu, la phase liquide ne circule pas dans le réacteur alors que l'ammoniac qui se forme se désorbe dans la phase gazeuse au dessus de la phase liquide. Afin d'entraîner l'ammoniac de la phase liquide vers la phase gazeuse, le flux de gaz vecteur devra partir du fond du réacteur pour venir s'échapper en tête de réacteur. De plus, le flux doit être le plus homogène possible au sein du milieu réactionnel, afin de disperser le gaz dans la phase liquide. Le gaz est alors insufflé dans le réacteur par une crépine, l'agitation mécanique permet la dispersion de ces bulles dans le milieu réactionnel.

Après avoir déterminé le système utilisé, il faut choisir le gaz vecteur. D'un point de vue économique, l'air comprimé est le premier gaz testé, mais une oxydation du produit de synthèse a rapidement conduit à l'utilisation d'un gaz inerte : l'azote.

3.2.1. Mode opératoire

Le mode opératoire est identique pour chaque essai, dans un réacteur de 1 L, environ 500 g de glycérol et 10 g sulfate de zinc (1 % molaire par rapport au glycérol) sont chauffés à la température de travail. Puis 340 g d'urée sont ajoutés (excès molaire de 5 % par rapport au glycérol), le tout est agité à la température de travail sous un courant gazeux insufflé par une crépine en fond de réacteur. Pour éviter l'introduction d'eau dans le milieu réactionnel, le gaz est préalablement séché sur tamis moléculaire puis sur potasse. Après 7h30, la température du réacteur est abaissée à 70°C puis le contenu est vidangé et analysé. Des prélèvements réguliers sont effectués et analysés en chromatographie gazeuse afin de suivre l'évolution des quantités de glycérol et de carbonate de glycérol en fonction du temps.

Les essais sont réalisés à la température de réaction de 140°C à l'exception d'un essai à 120°C pour voir l'influence de la température. De plus deux débits de gaz vecteur ont été testés pour l'azote : 155 et 80 mL.min⁻¹ (Tableau 20).

3.2.2. Détermination des cinétiques

Le suivi cinétique est réalisé à partir des taux de conversion et de sélectivité par rapport au glycérol qui est le réactif en défaut. Pour rappel, le taux de conversion, noté τ , correspond à la quantité de glycérol transformé (équation (31)) et le taux de sélectivité, encore appelé taux de produit utile et noté s , correspond à la quantité de carbonate de glycérol formé par rapport à la quantité de glycérol initiale (équation (32)).

$$(31) \quad \tau = \frac{n_{\text{glycérol initial}} - n_{\text{glycérol}}}{n_{\text{glycérol initial}}}$$

$$(32) \quad s = \frac{n_{\text{CG}}}{\nu_{\text{CG/glycérol}} \times n_{\text{glycérol initial}}}$$

où τ est le taux de conversion du glycérol, $n_{\text{glycérol initial}}$ la quantité de glycérol à $t = 0$, $n_{\text{glycérol}}$ la quantité de glycérol à l'instant t , s le taux de sélectivité en carbonate de glycérol par rapport au glycérol, n_{CG} la quantité de carbonate de glycérol à l'instant t et $\nu_{\text{CG/glycérol}}$ le rapport des coefficients stoechiométriques de la réaction.

Le dosage en chromatographie gazeuse permet d'accéder aux titres massiques en glycérol et carbonate de glycérol. Pour obtenir les quantités de matière correspondantes, la masse ou le volume de mélange réactionnel doit être connu. Or avec le dégagement d'ammoniac, ni l'un ni l'autre ne reste constant au cours du temps. Une estimation de la masse est alors calculée en posant deux hypothèses. La première est qu'il n'y a pas de réactions secondaires, la seconde est que tout l'ammoniac formé est instantanément désorbé du milieu réactionnel. Ces hypothèses ne sont pas exactes car la formation de carbamate d'ammonium est observée lors des synthèses, de plus, des pics d'aires faibles et non identifiés apparaissent sur les chromatogrammes. Quand à l'ammoniac, les études de désorption ont prouvé que le vide n'était pas suffisant pour le désorber totalement en présence de CG. Toutefois ce calcul permet une première approche du système avec l'équation (33) dont les calculs sont détaillés en Annexe IX.

$$(33) \quad m_T = \frac{m_{\text{urée initiale}} - \left(\frac{M_{\text{urée}} - M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}} \right) \cdot m_{\text{glycérol initial}} + m_{\text{catalyseur}}}{1 - \left(\frac{M_{\text{urée}} + M_{\text{glycérol}} - M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}} \right) \cdot w_{\text{glycérol}} - \left(\frac{M_{\text{CG}} - M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{CG}}} \right) \cdot w_{\text{CG}}} - m_{\text{prélèvements}}$$

Globalement, avec ce calcul, la masse est surestimée. En l'appliquant au produit final, une différence apparaît et peut atteindre un écart de 20 %. Cette estimation de la masse totale permet une approximation des taux de conversion et de sélectivité au cours de la synthèse. Les valeurs obtenues ne sont pas exactes, mais il est possible de s'appuyer sur leur évolution pour comparer les résultats.

3.2.3. Résultats

Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 20, ainsi que les résultats de la synthèse sous vide comme comparatif.

Tableau 20: Matrice expérimentale et résultats des essais de synthèse sous courant gazeux.

Essai	Gaz vecteur	Débit de gaz (mL.min ⁻¹)	Température (°C)	Taux de conversion	Taux de sélectivité	Rendement
1	Air comprimé	125	140	43 %	62 %	27 %
2	Azote	155	140	72 %	39 %	28 %
2 bis	Azote	155	140	72 %	44 %	32 %
3	Azote	155	120	56 %	40 %	23 %
4	Azote	80	140	59 %	38 %	22 %
Comparatif sous vide						
	Vide	P = 10 mbar	140	95 %	78 %	75 %

Globalement, les rendements des synthèses sous courant gazeux sont nettement inférieurs à celui de la synthèse sous vide, avec de faibles taux de sélectivité pour les synthèses sous azote et un faible taux de conversion pour la synthèse sous air comprimé. De plus, afin de vérifier la répétabilité de ces résultats, l'essai **2** a été répété, les taux de conversion sont identiques et les taux de sélectivité ainsi que les rendements sont relativement proches. Ainsi, les autres essais n'ont pas été répétés.

Pour comparer l'influence des différents facteurs étudiés (nature du gaz vecteur, température et débit de gaz), les différentes cinétiques ont été réalisées et sont présentées dans la Figure 69. Certaines de ces courbes présentent des valeurs négatives qui rappellent que la masse totale n'est qu'une estimation basée sur des hypothèses légèrement inexacts. Afin de faciliter la comparaison des différents résultats obtenus, ces courbes sont toutes représentées sur un écart de valeur de 100 % et avec la même échelle de temps. De plus, les tendances d'évolution ont été tracées.

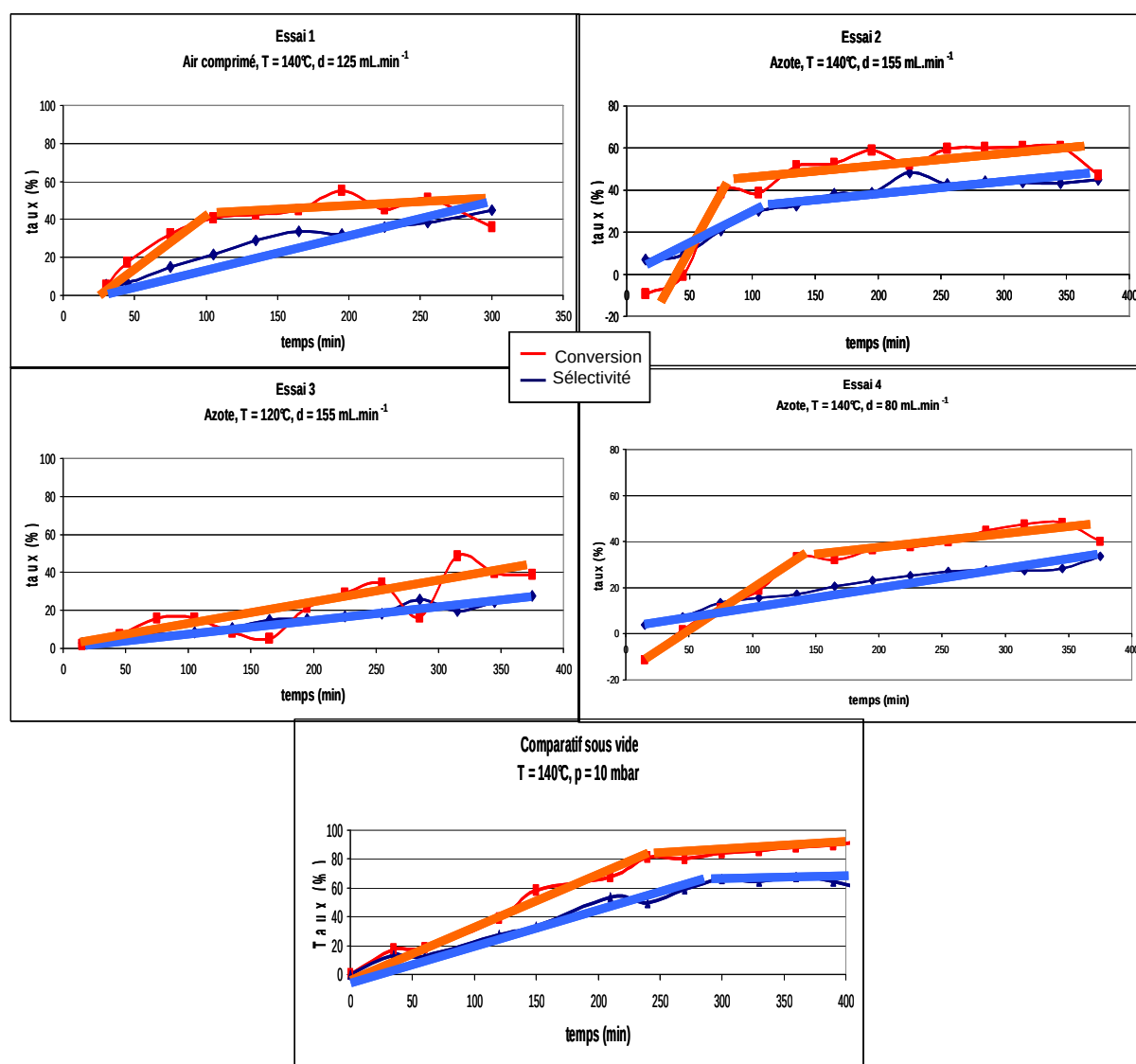


Figure 69: Evolution des taux de conversion et de sélectivité du glycérol en fonction du temps pour les synthèses sous courant gazeux et le comparatif sous vide.

Pour les essais **1** et **4**, le taux de conversion augmente très rapidement dans un premier temps avant d'atteindre une évolution beaucoup plus lente. Le taux de sélectivité augmente de façon linéaire. La pente de la droite du taux de conversion plus importante que celle du taux de sélectivité indique que le glycérol est consommé plus rapidement que le carbonate de glycérol n'est formé. Ce qui confirme que la seconde étape, cyclisation du carbamate de glycérol en carbonate, est cinétiquement limitante. Lors de l'essai **2**, la variation du taux de conversion est similaire avec une pente plus importante en début de synthèse. A contrario, la variation du taux de sélectivité est différente, l'augmentation est rapide en début de synthèse et une rupture de pente apparaît peu après celle du taux de conversion, la formation du carbonate de glycérol est alors plus rapide, la cinétique globale est alors moins limitée par la

seconde étape. L'évolution des taux de conversion et de sélectivité du comparatif sous vide est similaire à celle de l'essai 2 avec une pente plus faible en début de synthèse et une rupture de pente plus tardive (vers 250-300 min). Pour l'essai 3, les évolutions des taux de conversion et de sélectivité augmentent de façon linéaire, avec également une pente légèrement plus importante pour le taux de conversion.

Les essais 1 et 2 permettent de comparer l'influence du gaz vecteur utilisé. L'évolution des taux présente une pente plus importante pour la synthèse sous courant d'azote, la réaction est alors plus rapide que sous courant d'air comprimé. Il est possible que des réactions secondaires, lors de la synthèse sous air comprimé, aient perturbé la réaction étudiée. En effet, à l'issue de cette synthèse, le mélange réactionnel était sombre et visqueux : des réactions secondaires d'oxydation ont dû se produire. Le comparatif sous vide ayant des évolutions similaires à celles de l'essai 2, les conclusions sont identiques.

L'influence de la température est déduite des essais 2 et 3. A 120°C, l'évolution du taux de conversion, avec une pente plus faible qu'à 140°C, indique que la vitesse de consommation du glycérol est plus lente. Par contre, l'évolution du taux de sélectivité est assez similaire à partir de 120 minutes, la seconde étape de la réaction semble alors moins sensible à la variation de la température. Ceci laisserait supposer que la première étape est favorisée par une augmentation de température. Cette hypothèse aurait pu être confirmée par le suivi de la quantité d'intermédiaire, mais il a été vu dans le chapitre II que ce dosage n'avait pas pu être mis en place.

Par comparaison des essais 2 et 4, l'influence du débit de gaz vecteur est observée. Globalement l'évolution des taux de conversion et de sélectivité est similaire. L'augmentation des taux de conversion et de sélectivité en début de synthèse est plus importante à plus fort débit. Il en résulte que la vitesse de la réaction globale est favorisée à un débit de gaz plus important (155 mL.min⁻¹).

3.2.4. Conclusion

Les essais de synthèse réalisés sous courant gazeux pour extraire l'ammoniac du milieu réactionnel ont montré que le gaz utilisé doit être inerte, de façon à limiter les réactions

secondaires. De plus, la température et le débit de gaz vecteur favorisent la réaction. Cependant, les rendements obtenus sont trop faibles pour que ce système puisse être exploité industriellement.

Toutefois, le réacteur parfaitement agité n'est pas le type de réacteur le plus adapté pour favoriser la diffusion de gaz dans une phase liquide, des essais pourront être réalisés dans un réacteur tubulaire de conception plus adaptée.

4) Conclusion

Différents modèles ont été exposés pour essayer de décrire le dégagement d'ammoniac lors de la réaction, mais ni les modèles de films, ni celui de la pénétration de Higbie n'ont permis d'aboutir à la détermination du flux d'ammoniac de la phase liquide à la phase gazeuse.

Pour ces raisons, des approches expérimentales ont permis d'étudier l'influence de la pression et de la température sur la désorption de l'ammoniac. Les études de rhéologie, confortées par celles de désorption, ont démontré que la température favorise la diffusion du gaz. De plus, la pression a peu d'influence sur la désorption pour des températures proches de celle de la synthèse.

Ensuite des solutions ont été proposées pour tenter de s'affranchir du système de vide. Une première piste, la sorption de l'ammoniac sur résines, a abouti sur une quantité de résine à mettre en œuvre beaucoup trop importante, 3 à 5 fois le volume de glycérol. L'adsorption de l'ammoniac sur d'autres supports serait une perspective d'étude. La seconde proposition, entraînement de l'ammoniac par un gaz vecteur, a conduit à des rendements trop faibles pour une exploitation industrielle (maximum à 32 %) mais a permis de démontrer que la température et le débit de gaz vecteur favorisent la réaction.

Les différentes études ont ainsi fait évoluer les connaissances sur le dégagement d'ammoniac sans toutefois permettre de mieux le gérer. Le choix du réacteur continu devra ainsi prendre en compte cet élément important de la synthèse du carbonate de glycérol.

C. Suivi cinétique de la synthèse en réacteur parfaitement agité discontinu sous vide

Après avoir étudié le premier point important de la synthèse, le dégagement d'ammoniac, la connaissance du système peut être améliorée par le suivi cinétique de toutes les espèces de la réaction qui permet d'apporter des informations sur les mécanismes réactionnels et sur le temps de réaction indispensable au dimensionnement de réacteur. Les objectifs de ce suivi cinétique sont d'observer l'évolution des quantités des deux réactifs (glycérol et urée) ainsi que des deux produits (ammoniac et carbonate de glycérol) afin d'obtenir des informations plus complètes sur le déroulement de la réaction. Nous essaierons également de suivre l'évolution de l'intermédiaire carbamate de glycérol selon deux méthodes analytiques. Le second objectif est de déterminer l'ordre de la vitesse de réaction.

1) *Partie expérimentale*

1.1. Mode opératoire

Dans un réacteur de 1 L, environ 350 g de glycérol et 7 g de sulfate de zinc monohydraté (1 % molaire par rapport au glycérol) sont chauffés à 140°C sous un vide de 10 mbar pendant 1 heure. Puis 240 g d'urée sont ajoutés (excès molaire 5 % par rapport au glycérol). Le tout est agité sous vide pendant 7h30.

Des prélèvements réguliers sont effectués sur lesquels trois analyses sont effectuées : un dosage pH-métrique pour déterminer le titre massique en ammoniac, une analyse en chromatographie liquide pour les titres en glycérol, urée en carbonate de glycérol et une analyse au COT-mètre pour une analyse globale de la proportion de carbone et d'azote dans le milieu réactionnel.

1.2. Estimation de la masse totale

L'estimation de la masse totale présentée lors des synthèses sous courant gazeux était assez imprécise avec des écarts par rapport à la réalité atteignant 20 %. Avec un supplément d'informations par le dosage de l'urée et de l'ammoniac, un nouveau calcul a été établi (équation (34)). Cette nouvelle formule intègre, en plus des titres massiques en glycérol et CG, les titres massiques en ammoniac et en urée. La variation de la masse totale finale est alors de l'ordre de 3 %, le détail des calculs est présenté en Annexe X.

$$(34) \quad m_T = \frac{\left(\frac{M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}} \right) \cdot m_{\text{glycérol initial}} + m_{\text{catalyseur}}}{1 - w_{\text{urée}} - w_{\text{ammoniac}} + \left(\frac{M_{\text{intermédiaire}} - M_{\text{glycérol}}}{M_{\text{glycérol}}} \right) \cdot w_{\text{glycérol}} + \left(\frac{M_{\text{intermédiaire}} - M_{\text{CG}}}{M_{\text{CG}}} \right) \cdot w_{\text{CG}}} - m_{\text{prélèvements}}$$

2) Résultats

2.1. Etude cinétique

L'évolution des quantités de matière des quatre espèces principales de la synthèse, l'urée, le glycérol, l'ammoniac et le carbonate de glycérol (cf. Figure 70).

L'urée, introduite en léger excès en début de synthèse (5 % molaire), se retrouve en défaut après une heure de synthèse, ce qui implique qu'elle intervient dans des réactions secondaires telles que l'hydrolyse en carbamate d'ammonium par exemple. La formation de carbamate d'ammonium nécessite la présence d'eau dans le milieu réactionnel. Or il a été vu que les réactifs et le catalyseur sont séchés sous vide à 140°C avant le début de la synthèse. La présence d'eau pourrait provenir d'une réaction de déshydratation du glycérol en acétol ou en 3-hydroxypropanal (cf. Figure 71) [107][108].

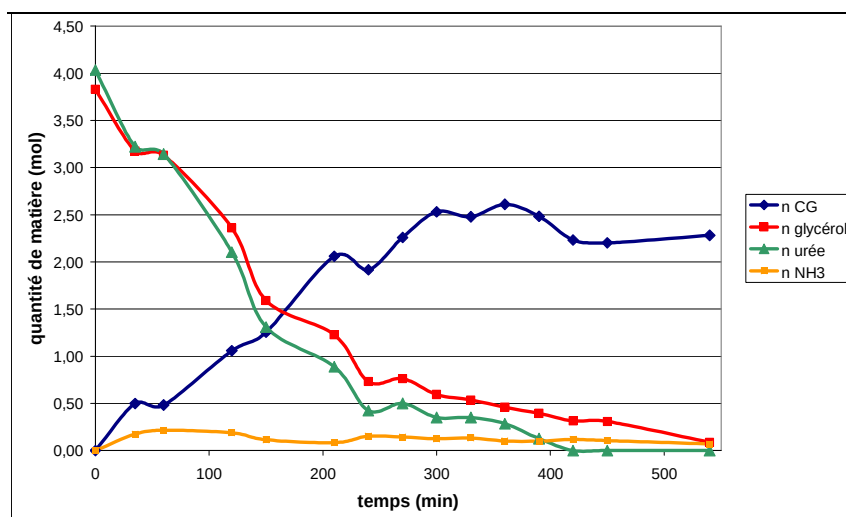


Figure 70: Evolution des quantités de matière d'urée, de glycérol, d'ammoniac et de carbonate de glycérol (CG) au cours de la synthèse.

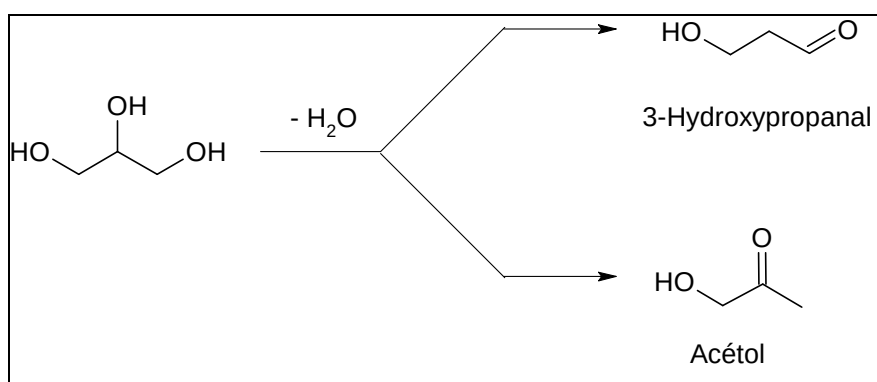


Figure 71: Réactions d'hydrogénolyse du glycérol.

L'évolution du produit principal, le carbonate de glycérol, semble se stabiliser après environ 5 h (300 min) de synthèse alors que les quantités de glycérol et d'urée continuent de décroître. Cette constatation indique que les réactions secondaires se poursuivent préférentiellement à la synthèse du carbonate de glycérol. Quant à l'évolution du co-produit, la quantité d'ammoniac reste constante tout au long de la synthèse à un taux proche du taux de saturation déterminé lors des essais de désorption. L'ammoniac est alors désorbé aussi rapidement qu'il est formé, ce qui induit que les cinétiques de diffusion et de désorption de l'ammoniac sont plus rapides que sa cinétique de formation. Les conditions opératoires optimisées favorisent ainsi la désorption de l'ammoniac.

Après avoir étudié l'évolution des réactifs et des produits, nous allons essayer de suivre l'évolution de l'intermédiaire carbamate de glycérol.

2.2. Evolution de l'intermédiaire carbamate de glycérol

Pour réaliser le suivi de cet intermédiaire, deux techniques analytiques sont utilisées : la chromatographie liquide et les dosages du carbone et de l'azote totaux. En chromatographie liquide, il n'est pas possible de quantifier l'intermédiaire carbamate de glycérol sans étalonnage. Un des pics du chromatogramme est supposé être celui de cet intermédiaire, mais cela n'a pas pu être confirmé. L'allure de l'évolution peut toutefois être obtenue en rapportant l'aire du pic obtenu par rapport à la masse de la prise d'échantillon. Pour déterminer la valeur du titre massique de l'intermédiaire dans l'échantillon, une méthode globale de dosage est envisagée : la détermination du carbone et de l'azote totaux. Le principe est de soustraire à la quantité de carbone total, l'équivalent carbone des espèces dosées par chromatographie liquide et pH-métrie. Le principe est le même pour l'azote total. En négligeant les réactions secondaires, le carbone et l'azote restant correspondent au carbamate de glycérol. Le titre massique en carbamate de glycérol répond aux équations (35) et (36) (dont le détail figure en Annexe XI) :

$$(35) \quad w_{\text{intermédiaire}} = 2,813 \cdot w(C)_T - 0,563 \cdot w_{\text{urée}} - 1,099 \cdot w_{\text{glycérol}} - 1,144 \cdot w_{CG}$$

$$(36) \quad w_{\text{intermédiaire}} = 9,643 \cdot w(N)_T - 4,500 \cdot w_{\text{urée}} - 7,941 \cdot w_{\text{ammoniac}}$$

où w_i sont les titres massiques en composé i et $w(C)_T$ et $w(N)_T$ les titres massiques respectivement en carbone total et en azote total.

Les résultats obtenus en chromatographie liquide ainsi qu'une moyenne réalisée sur les résultats de dosage du carbone et de l'azote totaux sont superposés dans la Figure 72. L'évolution déterminée à partir des résultats du COT-mètre semble anarchique. Cela peut être expliqué principalement par la présence de produits des réactions secondaires et également par l'accumulation d'incertitudes des résultats des dosages pris en compte. L'allure de l'évolution des résultats de chromatographie liquide concorde avec celle obtenue lors de la réalisation du suivi cinétique réalisé par RMN du carbone lors d'une étude préalable. Ce qui conforte l'hypothèse que le pic est celui de l'intermédiaire carbamate de glycérol.

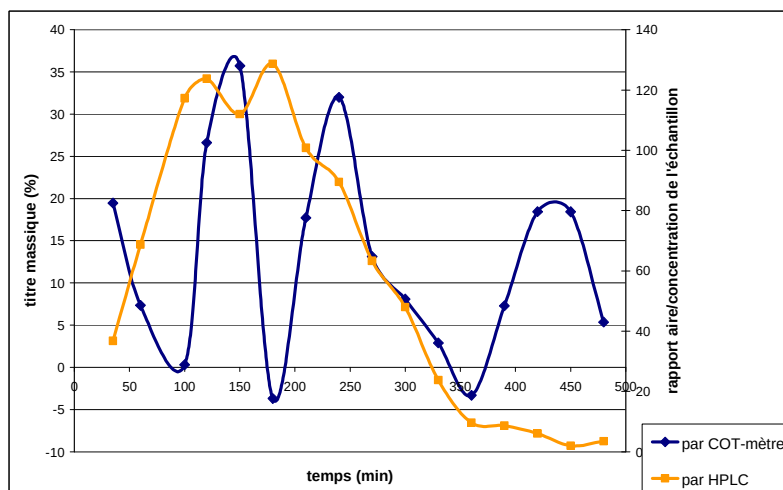


Figure 72: Evolution de la quantité de carbamate de glycérol déterminée par chromatographie liquide et par dosage du carbone et de l'azote totaux.

Le comportement anarchique du résultat de dosage du COT-mètre semble se stabiliser vers 360 minutes. A partir de ce temps, apparaît une élévation de la quantité de carbone et d'azote alors que les résultats de chromatographie montre une décroissance de la quantité de carbamate de glycérol. Ce qui suggère que d'autres espèces carbonées et azotées apparaissent dans le milieu réactionnel. Ceci corrobore l'une des observations précédentes faisant état de réactions secondaires impliquant l'urée et le glycérol au-delà de 300 minutes. De plus, il a été vu que la quantité de carbonate de glycérol n'augmentait plus à partir de 300 minutes, or la quantité d'intermédiaire semble encore importante et décroît de façon non négligeable de 300 à 360 minutes, ce qui signifierait que l'intermédiaire est également impliqué dans des réactions secondaires.

Ces analyses permettent de confirmer à nouveau la présence de réactions secondaires au sein du milieu réactionnel.

2.3. Vitesse de réaction

Le suivi cinétique peut également permettre de déterminer la vitesse de réaction et ainsi le temps de réaction qui est une donnée essentielle au dimensionnement du réacteur continu. La vitesse de réaction est déterminée à partir de l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits dans le cas de réaction réversible. Pour la synthèse du carbonate de

glycérol décrite en Figure 73, la vitesse globale de la réaction répond à l'équation (37). Or l'ammoniac est extrait en continu du milieu réactionnel, l'équilibre est fortement déplacé dans le sens de formation du carbonate de glycérol, l'équation peut ainsi être simplifiée (cf. équation (38)).

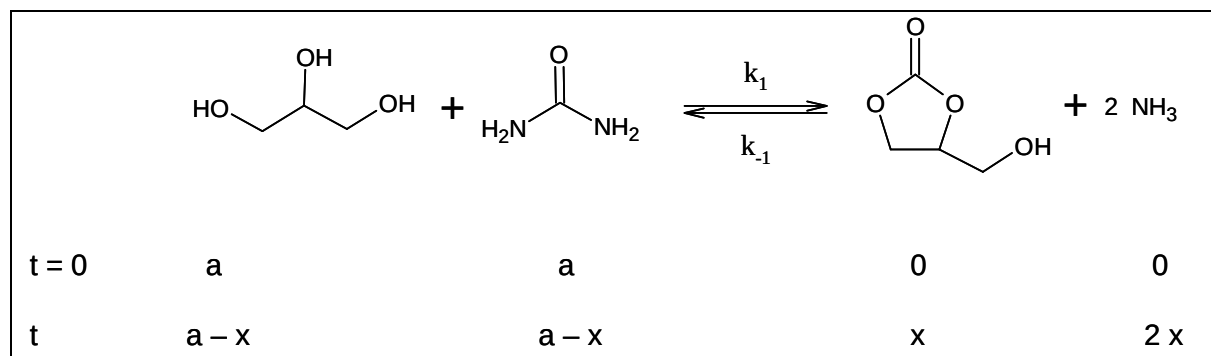


Figure 73: Schéma cinétique de la réaction (où k_1 est la constante de vitesse de la synthèse du carbonate de glycérol, k_{-1} la constante de vitesse de la réaction inverse, a la quantité de réactifs à $t = 0$, l'excès d'urée étant négligé et x le taux d'avancement de la réaction).

$$(37) \quad v = k_1 \cdot [\text{gly}]^m \cdot [\text{urée}]^n - k_{-1} \cdot [\text{CG}]^p \cdot [\text{NH}_3]^q$$

$$(38) \quad v = k_1 \cdot [\text{gly}]^m \cdot [\text{urée}]^n$$

Si les ordres partiels m et n sont nuls, la vitesse de réaction ne dépend pas de la concentration des réactifs, ce qui impliquerait l'équation (39). Afin de simplifier les calculs, la variation de volume du milieu réactionnel sera considérée comme négligeable au cours du temps, ce qui permet d'obtenir l'équation (40). Par intégration avec application des conditions initiales, à $t = 0$, $n_{\text{gly}} = a$, la relation (41) de la quantité de glycérol en fonction du temps est déduite. En appliquant le même raisonnement à l'urée et au carbonate de glycérol et en négligeant l'excès d'urée introduit, les équations (42) et (43) sont déterminées.

$$(39) \quad v = \frac{-d[\text{gly}]}{dt} = \frac{-d[\text{urée}]}{dt} = \frac{d[\text{CG}]}{dt} = k_1 \quad \text{soit } d[\text{gly}] = -k_1 \cdot dt$$

$$(40) \quad \frac{dn_{\text{gly}}}{V} = -k_1 \cdot dt \quad \text{soit } dn_{\text{gly}} = -k_1 \cdot V \cdot dt = -k'_1 \cdot dt \quad \text{avec } k'_1 = k_1 \cdot V$$

$$(41) \quad n_{\text{gly}} = a - k'_1 \cdot t$$

$$(42) \quad n_{\text{urée}} = a - k'_1 \cdot t$$

$$(43) \quad n_{CG} = k'_1 \cdot t$$

Le résultat des équations (41) à (43) impliquent que si l'évolution des quantités de matière de l'urée, du glycérol et du carbonate de glycérol en fonction du temps est linéaire, alors les ordres partiels du glycérol et de l'urée sont nuls. En appliquant la même méthode, nous allons établir les vitesses d'ordre 1 puis d'ordre 2. Puis les équations correspondantes à chaque ordre seront appliquées aux résultats de la synthèse afin de déterminer l'ordre de chacun des réactifs. Pour simplifier les calculs, l'excès d'urée, les réactions secondaires et la variation du volume réactionnel au cours de la synthèse seront négligés.

Dans un premier temps, nous allons déterminer une vitesse de réaction d'ordre 1 par rapport à l'un des réactifs et d'ordre 0 par rapport à l'autre. En considérant que le glycérol est d'ordre 1, l'équation (44) est obtenue. Négliger la variation du volume réactionnel au cours de la synthèse permet d'obtenir l'équation (45).

$$(44) \quad v = k_1 \cdot [\text{gly}] = \frac{-d[\text{gly}]}{dt} = \frac{-d[\text{urée}]}{dt} = \frac{d[\text{CG}]}{dt}$$

$$(45) \quad \frac{d(n_{\text{gly}})}{V} = -k_1 \cdot \frac{n_{\text{gly}}}{V} \cdot dt \quad \text{soit} \quad \frac{d n_{\text{gly}}}{n_{\text{gly}}} = -k_1 \cdot dt$$

Par intégration de cette équation avec application des conditions initiales, à $t = 0$ $n_{\text{gly}} = a$, la relation (46) de la quantité de glycérol en fonction du temps est déduite.

$$(46) \quad \ln(n_{\text{gly}}) = -k_1 \cdot t + \ln(a)$$

En reprenant les notations du Chapitre III, pour un temps t , $n_{\text{gly}} = n_{\text{urée}} = a - x$ et $n_{\text{CG}} = x$, où x est la quantité de matière de CG obtenue au cours du temps, l'équation (46) devient :

$$(47) \quad \ln(a - x) = -k_1 \cdot t + \ln(a)$$

Cette équation est alors applicable avec l'évolution de la quantité de matière de glycérol et d'urée, mais également du carbonate de glycérol. De plus, si l'urée avait été choisie comme réactif d'ordre 1 à la place du glycérol, la même équation aurait été obtenue. Ainsi, si les linéarisations de $\ln(n_{\text{gly}})$, $\ln(n_{\text{urée}})$ et $\ln(a - n_{\text{CG}})$ en fonction du temps présentent de bons coefficients de régression, la vitesse globale de réaction sera d'ordre 1.

Après avoir vu comment déterminer des vitesses globales d'ordres 0 ou 1, la relation entre les quantités de matière et le temps sera établie pour une vitesse globale d'ordre 2. Dans ce cas, l'équation de vitesse devient :

$$(48) \quad v = k_1 \cdot [\text{gly}]^2 = \frac{-d[\text{gly}]}{dt} = \frac{-d[\text{urée}]}{dt} = \frac{d[\text{CG}]}{dt}$$

De même que précédemment, la variation de volume négligée permet de simplifier l'équation :

$$(49) \quad \frac{d(n_{\text{gly}})}{V} = -k_1 \cdot \frac{n_{\text{gly}}^2}{V^2} \cdot dt \quad \text{soit} \quad \frac{-d n_{\text{gly}}}{n_{\text{gly}}^2} = \frac{k_1}{V} \cdot dt = k'_1 \cdot dt \quad \text{avec} \quad k'_1 = \frac{k_1}{V}$$

Après intégration avec application des conditions initiales, cela donne :

$$(50) \quad \frac{1}{n_{\text{gly}}} = k'_1 \cdot t + \frac{1}{a}$$

En généralisant :

$$(51) \quad \frac{1}{(a - x)} = k'_1 \cdot t + \frac{1}{a}$$

Ainsi, la linéarisation de $\frac{1}{n_{\text{gly}}}$, $\frac{1}{n_{\text{urée}}}$ et $\frac{1}{a - n_{\text{CG}}}$ avec de bons coefficients de régression

indiquerait que la vitesse globale de réaction est d'ordre 2.

À partir des équations caractéristiques de chaque ordre, la linéarisation est effectuée pour les trois composés de $t = 0$ min jusqu'au temps où la quantité de l'une des trois espèce n'évolue plus. Ce temps est de 300 min représentant le temps le plus court et attribué au carbonate de glycérol. Les différents résultats sont présentés dans le Tableau 21.

**Tableau 21: Résultats des linéarisations pour les différentes équations de vitesses de réaction de t = 0 min
à t = 300 min.**

Ordre global	0	1	2
Équation de vitesse	$(a - x) = -k'_1.t + a^*$	$\ln(a - x) = -k_1.t + \ln(a)^*$	$\frac{1}{(a - x)} = k'_1.t + \frac{1}{a}^*$
CG	$n_{CG} = 0,0086.t$ $R^2 = 0,9791$	$\ln(a - n_{CG}) = -0,0035.t + 1,3833$ $R^2 = 0,9664$	$\frac{1}{(a - n_{CG})} = 0,0016.t + 0,2158$ $R^2 = 0,9154$
Glycérol	$n_{gly} = -0,0112.t + 3,6514$ $R^2 = 0,9683$	$\ln(n_{gly}) = -0,0065.t + 1,4507$ $R^2 = 0,9713$	$\frac{1}{n_{gly}} = 0,0047.t + 0,0696$ $R^2 = 0,8954$
Urée	$n_{urée} = -0,0127.t + 3,7225$ $R^2 = 0,9536$	$\ln(n_{urée}) = -0,0086.t + 1,546$ $R^2 = 0,9665$	$\frac{1}{n_{urée}} = 0,0085.t - 0,1439$ $R^2 = 0,8508$
* a = 3,83 , $\ln(a) = 1,34$ et $\frac{1}{a} = 0,26$			

Les coefficients de régression linéaires pour les équations de vitesses d'ordre 0 et 1 sont supérieurs à 0,95 avec des valeurs concordantes aux conditions initiales. Or les vitesses de réaction d'ordre 0 représentent des cas rares qui traduisent des problèmes de transfert de matière en catalyse hétérogène. Le catalyseur utilisé pour la réaction étant solubilisé dans le milieu réactionnel, la vitesse de réaction est, dans ce cas, plus probablement d'ordre 1.

La pente des modèles représente l'opposé de la constante k_1 , la vitesse moyenne obtenue à partir des trois modèles est alors $v = 0,0062.n$ où n représente la quantité de matière de l'un des réactifs.

3) Conclusion

Tout d'abord, cette étude cinétique permet de déterminer le temps de réaction nécessaire au dimensionnement du réacteur continu. Ce temps est déterminé à partir du moment où la quantité de carbonate de glycérol n'évolue quasiment plus, soit $t = 300$ min. C'est un temps de synthèse relativement long qui pourrait poser des problèmes dans le dimensionnement du réacteur continu en fonction du type de réacteur sélectionné. Cette problématique sera abordée dans le chapitre IV.

L'implication des réactifs et de l'intermédiaire dans des réactions secondaires a également été démontrée, notamment pour l'urée qui est consommée plus rapidement que le glycérol. L'une de ces réactions secondaires a été identifiée : la formation de carbamate d'ammonium. Ces réactions secondaires peuvent limiter la synthèse car l'urée réagit plus rapidement dans les réactions secondaires que pour la synthèse du carbonate de glycérol.

Le suivi de l'évolution de l'ammoniac a montré que sa cinétique de formation est plus lente que sa cinétique de diffusion et désorption, ce qui est préférable pour le système. De plus, la stabilisation de la quantité de carbonate de glycérol à partir de 300 min induit que la formation d'ammoniac doit se stabiliser dans le même temps. Ce qui explique que le dégagement d'ammoniac est très important durant la première moitié de la synthèse avant d'être fortement atténué.

D. Etude du catalyseur

Des études, antérieures à nos travaux, ont été réalisées en catalyse homogène, des catalyseurs portant des sites acides de Lewis avec des contre-ions de différentes nature ont été testés ainsi que des sulfates avec divers métaux de transition. Le sulfate de zinc s'est révélé être le plus efficace. En catalyse hétérogène, quelques essais de métaux supportés sur des matrices polymériques sulfoniques ont présentés des résultats intéressants, notamment une résine supportant des ions zinciques a permis d'obtenir des rendements de 80 %. Deux études ont été réalisées afin de compléter les résultats précédemment obtenus. La première, en catalyse homogène, le chlorure de zinc a été testé afin d'étudier l'influence du contre-ion du catalyseur sur la synthèse. La seconde étude s'oriente vers un catalyseur supporté dans l'optique d'un réacteur continu avec lit catalytique.

1) *Rappels*

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction chimique sans être elle-même transformée de façon définitive [109]. Globalement, il permet

d'abaisser l'énergie de la réaction sans modifier l'énergie libre de Gibbs totale. Pour cela, il réalise un cycle d'étapes élémentaires de combinaison(s) catalyseur-réactif(s), de transformation des espèces produites et de régénération du catalyseur. Il existe deux grandes classes de catalyseurs : ceux qui sont solubles dans le milieu réactionnel (catalyseur homogène) et ceux qui n'y sont pas (catalyseur hétérogène) [110].

2) *Catalyse homogène*

Parmi les catalyseurs homogènes testés, le sulfate de zinc s'est avéré être le plus efficace pour la synthèse du carbonate de glycérol. Il présente la particularité d'être soluble dans le mélange de réactifs et d'être insoluble dans le produit de réaction. L'ion zincique est en effet apparu comme conduisant aux meilleurs rendements en catalyse homogène comme hétérogène. Le sulfate de zinc est le seul catalyseur homogène testé contenant des ions zinciques. Ainsi afin de déterminer l'influence du contre-ion, des essais ont été réalisés avec le chlorure de zinc comme catalyseur (Tableau 22).

Le mode opératoire est le suivant : dans un réacteur de 1 L, environ 350 g de glycérol et un équivalent 1 % molaire de chlorure de zinc sont chauffés (5 g) à 140°C sous un vide de 10 mbar pendant 1 heure. Puis 240 g d'urée sont ajoutés (excès molaire 5 % par rapport au glycérol). Le tout est agité sous vide pendant 7h30. Cette synthèse est réalisée trois fois.

Tableau 22: Résultats des synthèses catalysées au chlorure de zinc.

	Conversion	Sélectivité	Rendement	Pureté
Essai 1	94 %	67 %	63 %	70 %
Essai 2	88 %	92 %	81 %	82 %
Essai 3	83 %	97 %	81 %	83 %
<u>Moyenne</u> des essais au ZnCl ₂	88 %	85 %	75 %	78 %
Essai au ZnSO ₄	97 %	78 %	75 %	83 %

Globalement, le contre-ion a peu d'influence. En effet, le rendement est sensiblement le même, les ions chlorures semblent légèrement privilégier la sélectivité alors que les ions sulfates conduisent à une meilleure conversion. Les puretés sont équivalentes et des problèmes de répétabilité ont été observés pour la synthèse au sulfate de zinc.

Le chlorure de zinc, contrairement au sulfate, n'est pas soluble dans le produit de synthèse, ce qui entraîne des étapes de purification supplémentaires. De plus, les ions sulfates sont privilégiés en milieu industriel car les ions chlorures entraînent de la corrosion.

3) Catalyse hétérogène

Après l'étude du catalyseur homogène, la catalyse hétérogène est envisagée. En effet, pour l'élaboration d'un procédé continu, un catalyseur supporté semble plus approprié car les étapes de séparation du catalyseur avec le milieu réactionnel sont grandement simplifiées. Il est alors nécessaire de trouver une matrice solide qui permette de supporter le zinc et qui résiste aux conditions opératoires de la synthèse, température de 140°C et vide de 10 mbar.

En fonction de la matrice, deux types de catalyseurs solides peuvent être décrits : les catalyseurs massiques sur des supports minéraux tels que les alumines, les silices ou les zéolites et les catalyseurs imprégnés sur support préformés. Le support sert alors principalement à disperser la phase active.

Les matrices minérales sont généralement moins sensibles aux températures élevées que les supports polymériques. C'est pourquoi le zinc pourrait être fixé sur une argile [111][112], sur de l'alumine [113] ou sur une zéolite [114]. Mais les résines polymériques sont plus simples à mettre en œuvre et des améliorations ont été apportées pour augmenter leur résistance à la température. De plus, une résine sulfonique a déjà fait preuve de son efficacité [19].

Le support catalytique sélectionné est une résine qui permet de travailler en lit fixe, le milieu réactionnel liquide s'écoule entre les billes de catalyseur pour réagir à leur surface, ou en lit fluidisé, le liquide circule de bas en haut dans le réacteur et le catalyseur solide présente un comportement de fluide.

3.1. Partie expérimentale

3.1.1. Choix du support

Le support sera alors une résine polymérique sulfonique adaptée à l'échanges d'ions et résistante à 140°C. La résine A 35 WET, utilisée pour l'adsorption d'ammoniac en milieu glycéринé, présente la capacité d'échanger des cations. Elle résiste à des températures jusque 150°C et contient une concentration de sites actifs donnée $\geq 5,2 \text{ eq.kg}^{-1}$.

3.1.2. Préparation du catalyseur

La préparation de la résine comme support catalytique s'inspire, en partie, du brevet [19] décrivant l'utilisation d'une résine catalytique comme support d'ions métalliques pour la synthèse du carbonate de glycérol décrite en Figure 74. Le mode opératoire suivi lors de cette étude est présenté en parallèle dans la même figure, la résine est préparée par lot de 150 g environ. Parmi les deux étapes facultatives de conditionnement, le lavage à l'hydroxyde de sodium a été testé sur un seul lot de résine et le lavage à l'acide chlorhydrique est réalisé lors des recyclages de la résine.

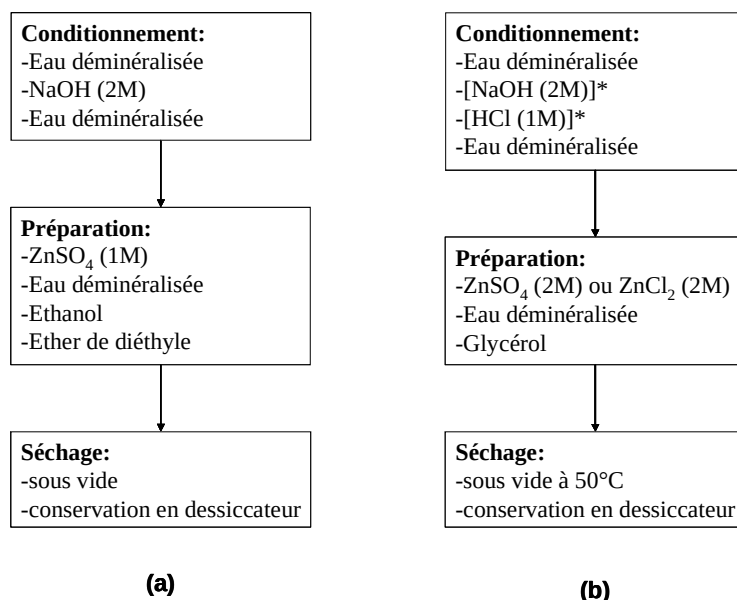


Figure 74: Mode de préparation de la résine comme support catalytique (a) décrit dans le brevet [19] (b) suivi lors de cette étude (où * indique les étapes facultatives).

A la suite de cette préparation, la quantité d'ions zinciques greffés sur la résine est déterminée par différence entre la quantité d'ions zinciques dans la solution initiale et celle de la solution finale plus les eaux de rinçage. Les ions zinciques sont dosés par l'EDTA en présence de Noir Eriochrome T (NET) et de tampon ammoniacal (pH = 10). Les différents résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 23.

Tableau 23: Quantité d'ions zinciques fixés sur la résine A 35 WET en fonction de la solution initiale.

Type d'ions zinciques	Quantité d'ions dans la solution initiale	Quantité d'ions dans la solution après passage sur la résine	Masse finale de résine	Quantité d'ions zinciques / masse de résine
ZnCl ₂	2,03 moles	1,90 moles	164,51 g	0,79 éq./kg résine
ZnCl ₂ (après passage sur NaCl)	1,00 moles	0,90 moles	164,88 g	0,61 éq./kg résine
ZnCl ₂ (1 ^{er} recyclage)	1,99 moles	1,89 moles	136,27 g	0,73 éq./kg résine
ZnSO ₄	2,00 moles	1,84 moles	173,71 g	0,92 éq./kg résine

D'après les caractéristiques techniques de la résine, la quantité de sites actifs est supérieure à 5,2 éq./kg de résine. Le zinc ne se fixe donc pas de manière efficace sur cette résine avec un taux maximal inférieur à 1 éq./kg de résine. La solution d'ions zinciques influe sur le taux de fixation sur la résine. En effet, la solution de sulfate de zinc, ZnSO₄, permet une augmentation de la quantité d'ions fixés de 20 % par rapport à la solution de chlorure de zinc, ZnCl₂. Le prétraitement de la résine avec le chlorure de sodium, NaCl, n'améliore pas la fixation des ions zinciques. Au contraire la liaison avec les ions sulfoniques de la résine semble plus forte que celle des protons, les ions zinciques se fixent alors plus difficilement sur la résine.

3.1.3. *Mode opératoire des synthèses avec catalyseur supporté*

Après avoir préparé la résine, les essais de synthèse avec catalyseur supporté sont tous réalisés selon le même mode opératoire : dans un réacteur 1 L, environ 250 g de glycérol sont introduits avec 48 g de résine catalytique (rapport massique glycérol / résine de 5,2). Ils sont chauffés à 140°C sous un vide de 10 mbar jusqu'à évaporation totale de l'eau résiduelle du catalyseur. Puis 170 g d'urée sont ajoutés (excès molaire de 5 % par rapport au glycérol). Le tout est agité à 140°C sous un vide de 10 mbar pendant 7h30. Puis, après refroidissement à 70°C, le contenu du réacteur est filtré. Le produit de synthèse et le filtrat sont analysés par chromatographie.

3.2. Résultats

Chaque essai est réalisé trois fois, les moyennes des résultats ainsi obtenus figurent dans le Tableau 24. A partir de ces résultats, nous allons pouvoir déterminer l'efficacité de la résine A 35 WET comme support catalytique. Nous pourrions également comparer l'influence du mode de préparation de la résine sur le rendement de synthèse et voir le taux de recyclage de cette résine.

Tableau 24: Résultats des synthèses réalisées avec une résine catalytique.

Essai	Solution mère d'ions zinciques	Taux de conversion	Taux de sélectivité	Rendement avant filtration	Rendement après filtration
1	ZnCl ₂	77 %	82 %	67 %	63 %
2	ZnSO ₄	83 %	67 %	61 %	55 %
3	ZnCl ₂ 1 ^{er} recyclage	92 %	61 %	66 %	57 %
4	ZnCl ₂ 2 ^{ème} recyclage	69 %	35 %	38 %	27 %
5	NaCl / ZnCl ₂	96 %	55 %	63 %	53 %

La première observation découlant de ces résultats est la différence de rendement avant et après filtration, en moyenne, une perte de 8 % est observée. Ceci indique que le carbonate de glycérol s'adsorbe sur la résine. Une partie de la résine étant hydrogénée, des liaisons hydrogènes peuvent se créer entre les atomes d'oxygène du carbonate de glycérol et les protons de la résine.

Les deux premiers essais sont comparés pour étudier l'influence du contre-ion. Avec une quantité d'ions zinciques plus importante, la résine préparée au sulfate de zinc présente un rendement légèrement inférieur. De plus, comme en catalyse homogène, les ions chlorures privilégient la sélectivité alors que les ions sulfates favorisent la conversion.

Les rendements obtenus étant meilleurs avec la résine préparée au chlorure de zinc, c'est le recyclage de cette dernière qui va être étudié. Le premier recyclage permet une augmentation de la conversion et une diminution de la sélectivité dont résulte une légère baisse de rendement. Après un second recyclage, une chute importante de la sélectivité conduit à une diminution de rendement de moitié. En catalyse homogène, le recyclage du catalyseur impliquait également une perte de rendement importante.

Le dernier essai a été suggéré pour augmenter la sélectivité et ainsi le rendement de synthèse. En effet, la littérature réfère une hydrogénolyse du glycérol en acétol en présence de résine Amberlyte sulfonique hydrogénée [107] (cf. Figure 71). Le principe est de remplacer les protons de la résine par des ions sodiques. L'inconvénient est que la quantité d'ions zinciques fixés sur la résine s'est révélée plus faible, ce qui a conduit à un rendement plus faible. De plus, contrairement à ce qui était attendu, la présence des ions sodiques a permis d'améliorer la conversion mais a fortement diminué la sélectivité.

4) Conclusion

Dans la catalyse homogène, le contre-ion influe peu, toutefois pour une application industrielle, le sulfate de zinc présente l'avantage de précipiter en fin de réaction, ce qui facilite son élimination du produit de synthèse. De plus, le chlorure de zinc a comme inconvénient majeur d'induire des phénomènes de corrosion. Le sulfate de zinc reste donc le catalyseur homogène le plus efficace et le plus simple d'utilisation.

Pour la catalyse hétérogène, avec des résultats plus faibles que ceux de la catalyse homogène d'environ 15 % et un taux de recyclage peu élevé, l'utilisation de la résine A 35 WET comme support catalytique des ions zinciques ne semble pas le plus adéquat. En effet, malgré plusieurs modes de préparation de la résine, avec différentes solutions d'ions zinciques ou un prétraitement au chlorure de sodium, les rendements de synthèse n'ont pas dépassé les 65 %. De plus, après le second recyclage, les rendements chutent de plus de moitié. D'un point de vue économique, ce taux de recyclage est beaucoup trop faible pour présenter un intérêt industriel.

Il a été évoqué précédemment que l'un des inconvénients majeurs du sulfate de zinc comme catalyseur est sa molécule d'eau. En effet, ce catalyseur est disponible sous forme monohydratée, or l'eau donne des produits secondaires. Ainsi, lors des prochains essais, il sera calciné au four à 300°C, sa température de déshydratation étant de 238°C. Ce traitement permettra une utilisation directe, sans préchauffage sous vide pendant une heure dans le glycérol.

E. Conclusions

Les différentes études préliminaires ont permis une meilleure compréhension du système dans l'optique du développement du procédé continu. Dans un premier temps, le regroupement des différentes études réalisées en amont de cette thèse a permis de détecter les principaux points faibles de cette synthèse. Tout d'abord, le chauffage préalable du glycérol et du catalyseur nécessaire pour enlever les traces d'eau implique une préparation discontinue du mélange réactionnel. La solution proposée est alors de calciner au préalable le sulfate de zinc à 300°C, température supérieure à sa température de déshydratation (238°C), pour éviter toute présence d'eau.

Dans un second temps, le dégagement d'ammoniac très important a été repéré comme facteur limitant pour la production. En effet, durant la première moitié de la synthèse, il est tellement important que les systèmes de production du vide n'arrivent pas à le compenser. Les différentes études de ce phénomène ont permis d'établir que la cinétique de diffusion et désorption de l'ammoniac dans le milieu réactionnel est plus rapide que sa vitesse de formation à 140°C sous 10 mbar, ce qui est favorable à la réaction. De plus, deux alternatives ont été proposées pour gérer le dégagement gazeux en s'affranchissant du vide. La sorption sur support solide nécessitait une quantité trop importante d'adsorbant. Et l'entraînement par un gaz vecteur a conduit à des rendements trop faibles.

Le suivi cinétique de la réaction a également apporté des informations complémentaires, notamment que le glycérol, l'urée et l'intermédiaire carbamate de glycérol interviennent dans des réactions secondaires. Seule l'hydrolyse de l'urée en carbamate d'ammonium a été prouvée. La formation d'eau au sein du milieu réactionnel, nécessaire à cette réaction, est supposée provenir de l'hydrogénolyse du glycérol, mais cela n'a pas pu être vérifié. En plus de ces réactions parasites, l'étude cinétique a permis de déterminer la vitesse de réaction qui est d'ordre 1, elle est donc dépendante de la concentration de l'un des réactifs. De plus, le temps de réaction est situé à 300 min (5 heures) pour les calculs de dimensionnement de réacteur.

Enfin des essais complémentaires sur le catalyseur ont confirmé que le sulfate de zinc est le catalyseur le plus efficace en catalyse homogène avec une influence négligeable du

contre-ion. De plus, les résultats des essais de catalyse hétérogène n'ont pas été suffisamment probants pour une utilisation de la résine A 35 WET comme support catalytique.

À partir de toutes les connaissances du procédé discontinu, plusieurs points sont déterminants pour le développement du procédé continu. Ils sont présentés dans le Tableau 25.

Tableau 25: Critères de la synthèse importants pour le développement du réacteur continu.

Observation du système	Conséquence pour le réacteur continu
Le glycérol est liquide. L'urée et le catalyseur sont solides	Nécessité de mettre en place un réacteur de prémélange
Procédé sous vide	Fonctionnement en semi-continu
Evolution négligeable de la quantité de carbonate de glycérol à partir de 300 min	Temps de séjour de 300 min
Précipitation non contrôlée du catalyseur en fin de synthèse	Adaptation nécessaire du système de filtration ou du traitement du précipité

Chapitre IV :

Unité de désorption réactive

A. Introduction

L'objectif de la thèse est de développer un procédé continu de synthèse du carbonate de glycérol extrapolable en milieu industriel. Dans le chapitre précédent, le procédé discontinu existant a été analysé de façon à vérifier certaines hypothèses de travail et à déterminer toutes les caractéristiques du système à prendre en compte pour le développement du procédé continu. Ces caractéristiques sont un milieu hétérogène gaz-liquide. Le gaz est formé en continu durant la synthèse. Il doit être extrait du réacteur au fur et à mesure de sa formation par une dépression créée par une pompe à vide. De plus, un réacteur de prémélange devra être mis en place pour dissoudre l'urée et le catalyseur qui sont solides dans le glycérol liquide préalablement chauffé. Et enfin, pour le dimensionnement du réacteur, le temps de séjour est de 300 min, soit la durée de la synthèse.

Dans un premier temps, afin de déterminer le réacteur le mieux adapté aux contraintes, les différents types de réacteurs continus vont être présentés. Le choix du réacteur tubulaire ainsi que son adaptation en unité de désorption réactive seront explicités. Puis le dispositif envisagé sera détaillé. L'étude de dimensionnement justifiera que l'unité de désorption réactive ne pourra pas être utilisée en continu. Tous les essais réalisés seront donc discontinus à ce stade du développement.

Dans un second temps, une série d'essais permettra le développement du procédé avec l'amélioration du dispositif expérimental et l'optimisation des principales étapes de la synthèse. Ces étapes sont le lavage du réacteur, la dissolution des solides dans le glycérol au sein du réacteur de prémélange, le chargement de l'unité de désorption réactive, la synthèse et la vidange du réacteur. Puis, un plan d'expériences, et plus particulièrement un plan de Doehlert, sera utilisé pour optimiser les conditions opératoires durant la synthèse dans l'unité de désorption réactive : la température, la pression et le taux de catalyseur. L'influence de chacun de ces paramètres sur le rendement de synthèse sera établie.

Enfin, le suivi cinétique de toutes les espèces de la réaction sera réalisé afin de déterminer l'influence de l'unité de désorption réactive sur le déroulement de la synthèse par rapport au RPA.

B. Le choix du réacteur continu

Les différents types de réacteurs continus seront comparés en fonction des critères de notre procédé. Puis le choix du réacteur tubulaire nécessitera une adaptation aux conditions de la réaction avant de conduire à une étude de dimensionnement. Le procédé mis en place sera alors détaillé.

1) *Les différents types de réacteurs continus*

Les réacteurs continus sont divisés en trois grandes classes : les réacteurs tubulaires, les réacteurs parfaitement agités et les réacteurs étagés [115]. La différenciation au niveau de l'évolution des concentrations dans ces divers types de réacteurs est schématisée sur la Figure 75. Dans le cas du réacteur tubulaire, l'espèce chimique progresse en même temps que son environnement tout au long du tube en se transformant progressivement. Dans le cas d'une cuve parfaitement agitée, au contraire, le réactif entrant dans le réacteur se trouve brusquement plongé dans un environnement qui a une composition identique à celle du flux sortant du réacteur. Il y a donc une discontinuité des concentrations dans le flux entrant au niveau de l'entrée du réacteur alors que dans l'ensemble du milieu réactionnel les concentrations sont uniformes. Le réacteur étagé est un cas intermédiaire entre ces deux modèles idéaux. Il est constitué par une série de zones parfaitement agitées qui permet d'avoir une série de discontinuités des concentrations moindres à l'entrée de chacune des zones parfaitement agitées.

Les divers types de réacteurs peuvent également être comparés sous plusieurs aspects. Le Tableau 26 regroupe ces différents critères.

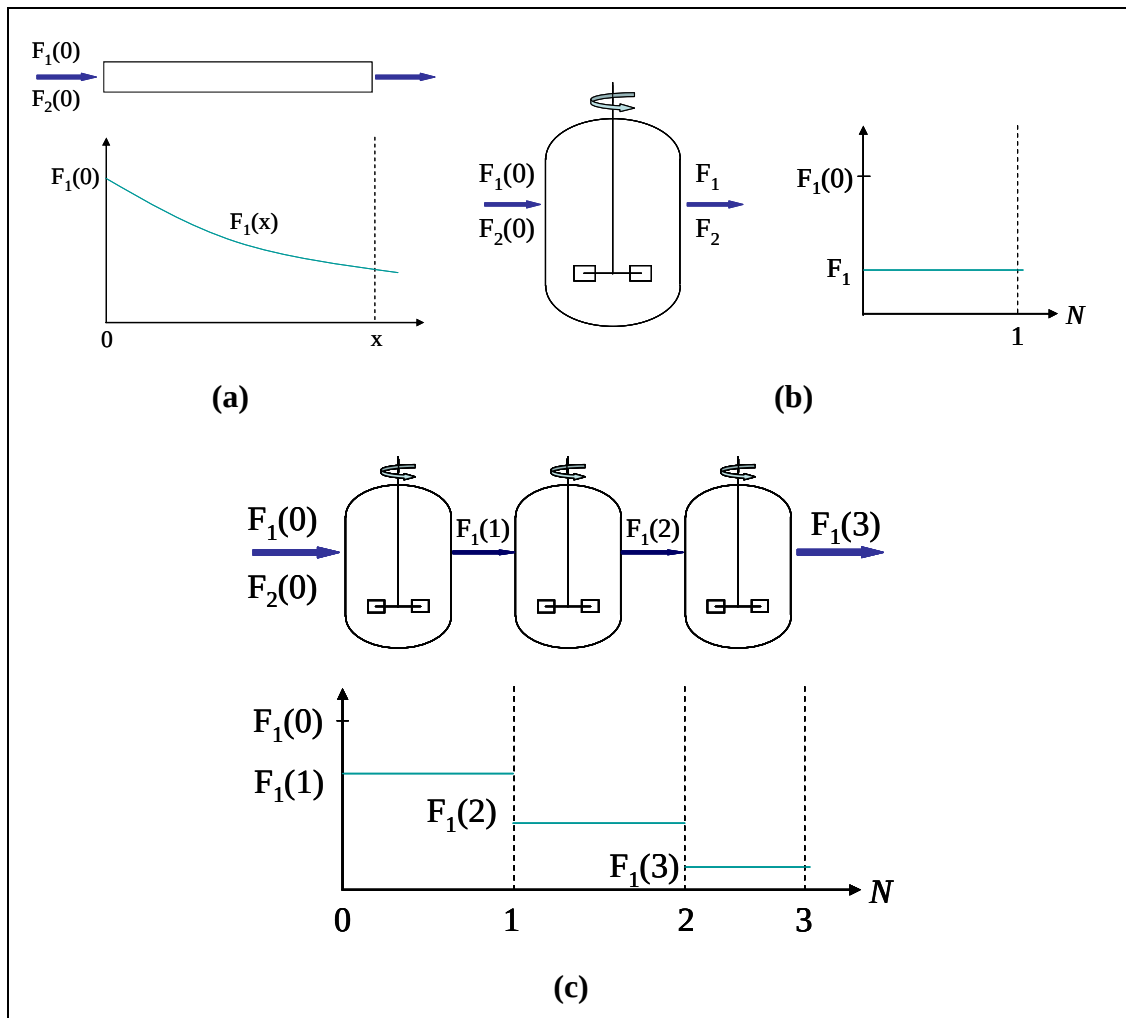


Figure 75: Schéma des différents types de réacteurs continus (a) le réacteur tubulaire (b) le réacteur parfaitement agité et (c) le réacteur étagé avec l'évolution des concentrations des réactifs correspondantes (où F_i est le débit molaire de l'espèce i suivant la distance ou le nombre d'étages, x la distance et N le nombre d'étages).

Tableau 26: Comparaison des trois types de réacteurs continus.

	RPA	Réacteur étagé	Réacteur tubulaire
Nature du milieu : hétérogène gaz-liquide	- -	-	+ + +
Temps de séjour : 300 min (5h)	+ +	+ + +	- -
Surface d'échange thermique	-	+	+ + +

- critère négatif

+ critère positif

Les réacteurs parfaitement agités et étagés ont l'avantage de pouvoir travailler avec un temps de séjour élevé. En effet, le dimensionnement conduira à des tailles de réacteurs plus raisonnables que pour le tubulaire. Toutefois, le réacteur tubulaire présente le plus de critères

positifs dans notre cas et c'est la raison pour laquelle il a été choisi. Cependant, les réacteurs tubulaires fonctionnent à co-courant. Or notre système est constitué d'une phase liquide de laquelle se désorbe un gaz. Ainsi, le procédé envisagé est constitué d'un réacteur de géométrie tubulaire dont le fonctionnement est adapté pour permettre une extraction du gaz à contre-courant de la circulation du mélange liquide réactionnel. Le réacteur retenu pourra être assimilé à une unité de désorption réactive.

2) *Mise en place du procédé*

Pour la mise en place de l'unité de désorption réactive, il est nécessaire, dans un premier temps, de concevoir le procédé dans son ensemble. Puis une étude de dimensionnement sera réalisée afin de déterminer le matériel à mettre en œuvre. Enfin, le procédé final sera détaillé.

2.1. Schéma du procédé envisagé

Le schéma du procédé envisagé est présenté en Figure 76. L'unité de désorption réactive R_2 doit être précédée d'un réacteur de prémélange R_1 . Ce réacteur permet de dissoudre l'urée et le catalyseur solides dans le glycérol liquide préalablement chauffé. De plus un réacteur supplémentaire est prévu pour le traitement du produit de synthèse, R_3 .

Les conditions opératoires du réacteur de prémélange R_1 doivent permettre une dissolution rapide de l'urée dans le glycérol chaud et limiter le début de la réaction. Les basses pressions et les températures élevées favorisent la réaction, le travail à pression atmosphérique et à température relativement peu élevée limite le début de la réaction. Toutefois, la température doit être suffisamment importante pour obtenir une dissolution rapide de l'urée. Dans le réacteur R_2 , la température et la pression sont initialement choisies identiques à celles de la synthèse en mode discontinu, 140°C sous 10 mbar. Et le réacteur R_3 est placé dans les conditions opératoires du traitement en mode discontinu, soit 70°C sous 10 mbar.

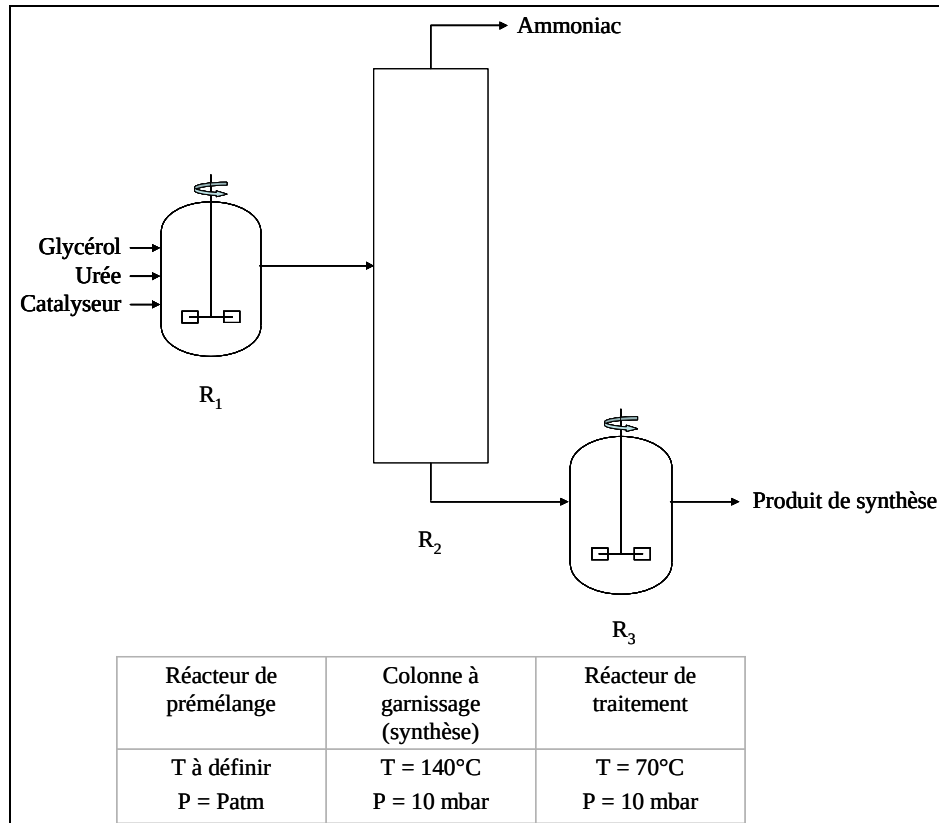


Figure 76: Schéma du dispositif envisagé avec les conditions opératoires de chaque réacteur.

2.2. Etude de dimensionnement

Pour calculer le diamètre intérieur et la longueur de l'unité de désorption réactive, l'hypothèse d'un écoulement piston doit être traduite en termes de contraintes. Les équations (52) et (53) sont alors obtenues [115].

$$(52) \quad Re = \frac{D \cdot \rho \cdot \bar{u}}{\eta} \geq 10^4$$

$$(53) \quad \frac{L}{D} \geq 100$$

où D est le diamètre intérieur du réacteur (m), ρ la masse volumique du milieu réactionnel (kg.m^{-3}), $\bar{u}$ sa vitesse linéaire moyenne (m.s^{-1}), η la viscosité dynamique (Pa.s) et L la longueur totale du réacteur (m).

En prenant ces contraintes comme des égalités, la vitesse linéaire moyenne $\bar{u}$ peut s'écrire selon la relation (54) :

$$(54) \quad \bar{u} = \frac{L}{\theta} = \frac{100.D}{\theta}$$

où θ est le temps de séjour (s).

Par combinaison des équations (52) et (54), le diamètre du réacteur est obtenu:

$$(55) \quad D^2 = 100. \frac{\eta}{\rho} . \theta$$

Avec les valeurs de viscosité et de masses volumiques obtenues dans le Chapitre III pour des mélanges de différentes compositions en carbonate de glycérol dans le glycérol et avec un temps de séjour de 300 min, le diamètre intérieur moyen ainsi que la longueur totale du réacteur calculés figurent dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Calculs de dimensionnement de l'unité de désorption réactive.

	η (Pa.s)	ρ (kg.m ⁻³)	D (m)	L (m)
Mélange A glycérol pur	0,0264	1180	6,3	635
Mélange B 75 (gly)-25(CG*)	0,0167	1190	5,0	503
Mélange C 50(gly)-50(CG*)	0,0243	1240	5,9	594
Mélange D 25(gly)-75(CG*)	0,0205	1265	5,4	540
Mélange E CG*	0,0137	1275	4,4	440
		moyenne	5,4	542

Les dimensions du réacteur sont considérables, c'est la raison pour laquelle les réactions avec des temps de séjour importants ne sont pas réalisées en réacteur tubulaire en continu. Pour les essais en laboratoire, un réacteur de dimensions plus adaptées est alors envisagé. Le procédé comportera un système de circulation du milieu réactionnel au sein du réacteur qui fonctionnera en mode discontinu.

Ce type de réacteur s'appelle réacteur « loop ». Un réacteur « loop » est un tube continu dont la sortie de la pompe de circulation est connectée à l'entrée [116]. Les réactifs sont alimentés dans la boucle où a lieu la réaction. Les produits en sont généralement extraits en continu ou en semi-continu. Les réacteurs « loop » sont utilisés préférentiellement au RPA en discontinu dans des applications telles que des chlorations, des hydrogénations ou encore

des polymérisations. Un réacteur « loop » est généralement plus petit que le RPA produisant la même quantité de matière. Il est avantageusement utilisé dans les réactions gaz-liquide. En effet, dans ce type de réaction, le transfert de matière est souvent l'étape limitante du procédé. La conception du réacteur « loop » permet d'augmenter ce transfert de matière avec une taille de réacteur réduite et une augmentation des rendements.

Le principe du réacteur « loop » va alors être utilisé avec un fonctionnement à contre-courant. Les dimensions de l'unité de désorption réactive sont alors déterminées en fonction de contraintes pratiques. Le diamètre intérieur du réacteur est choisi parmi les diamètres classiques de tubulures en verre, soit 6 cm. La hauteur de colonne est astreinte à la taille de la sorbonne accueillant le procédé soit 1 m.

La phase gazeuse est extraite en tête de réacteur. La phase liquide circule de façon descendante dans le réacteur. Afin de favoriser ce système à contre-courant, l'écoulement de la phase liquide se fera préférentiellement en film mince. Pour avantager ce type d'écoulement, le réacteur tubulaire doit être rempli de garnissage. Le choix de ce garnissage a été essentiellement basé sur une approche économique. Les anneaux de Raschig représentent un garnissage simple. Leur dimension est choisie au dixième du diamètre intérieur du réacteur tubulaire, soit 6 mm.

3) Conclusion

La comparaison des différents types de réacteurs continus a montré que le réacteur tubulaire, malgré l'inconvénient du temps de séjour élevé, présente le plus de critères positifs. Le réacteur « loop », dérivé du réacteur tubulaire, permet de palier au problème des temps de séjours élevés. Une adaptation est toutefois nécessaire pour induire un contre-courant entre le gaz qui se forme et le milieu réactionnel liquide. Ce système de contre-courant favorise l'extraction du gaz. Une unité de désorption réactive est alors développée.

Le procédé ainsi mis en place, Figure 77, est constitué d'un réacteur de prémélange et d'un réacteur de géométrie tubulaire. Le premier réacteur est un réacteur parfaitement agité de 1 L utilisé pour la dissolution de l'urée et du catalyseur dans le glycérol. Le second réacteur possède un diamètre intérieur de 6 cm pour une longueur de 100 cm. Il possède une double-

enveloppe dans laquelle circule une huile silicone chauffée par un thermocryostat. Il est garni de 2 L d'anneaux de Raschig de 6 mm et il est relié à la pompe à vide utilisée lors des essais en mode discontinu. La circulation du milieu réactionnel est assurée par une pompe péristaltique.

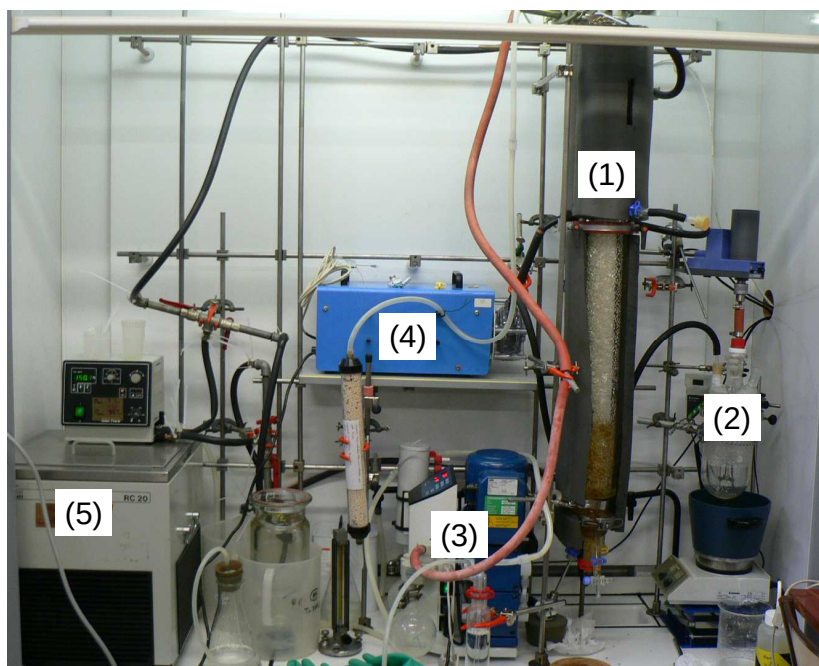


Figure 77: Photographie du montage initial du dispositif utilisé composé de (1) un réacteur de géométrie tubulaire double-enveloppe de 1 m × 6 cm D.I., (2) un réacteur de prémélange, (3) une pompe à vide à membranes, (4) une pompe péristaltique et (5) un thermocryostat.

Comme il a été vu lors du dimensionnement du réacteur, les dimensions ne permettent pas de travailler en continu à cause du temps de séjour trop long. Tous les essais réalisés dans ce réacteur seront donc discontinus.

C. Essais préliminaires

Avant de réaliser la première synthèse dans le montage précédemment décrit, les conditions opératoires du réacteur de prémélange doivent être déterminées. Après cela, une série de synthèses est réalisée avec différentes conditions opératoires. Ceci a permis de faire évoluer le montage et d'adapter le mode opératoire de la synthèse. L'optimisation de chacune

des étapes sera alors décrite. De plus, pour réaliser l'acquisition et le contrôle-commande de certaines données de la synthèse (température, pression...), un outil informatique a été développé. Ce développement sera également présenté avant de conclure sur les conditions optimales du montage et du mode opératoire de la synthèse.

1) *Optimisation des conditions opératoires du réacteur de prémélange*

Comme il a été mentionné auparavant, le réacteur de prémélange doit être à une pression et une température qui permettent une solubilisation rapide de l'urée dans le glycérol tout en limitant le début de la réaction. La pression est fixée à la pression atmosphérique. Afin de déterminer la température optimale, une étude de la solubilisation de l'urée dans le glycérol est réalisée. Le principe consiste à chauffer du glycérol à une température fixée. Puis à ajouter de l'urée dans les proportions de la synthèse. Et, enfin, à réaliser le suivi de la turbidité du mélange au cours du temps. L'urée est considérée comme totalement solubilisée lorsque la valeur de turbidité ne varie plus.

Le mode opératoire est le suivant : environ 160 g de glycérol sont chauffés à une température fixée. Puis 110 g d'urée sont ajoutés (excès molaire de 5 % par rapport au glycérol) sous agitation. La turbidité est suivie par le turbidimètre Mettler FSC 402 et le signal est enregistré toutes les 1,5 s par le logiciel *LabworldSoft*. La solubilisation de l'urée est totale lorsque la valeur de turbidité n'évolue plus et qu'elle présente un seuil bas.

Le signal ainsi obtenu est traité de façon à obtenir le temps de dissolution de l'urée dans le glycérol en fonction de la température. Dans un premier temps, le signal est lissé. La fréquence de la mesure par rapport à son incertitude induit un signal un peu fluctuant. Chaque point de la Figure 78 est une moyenne lissée sur 40 points. A partir des valeurs obtenues, la turbidité finale est calculée comme la moyenne des 200 dernières mesures. Le temps de solubilisation est alors déterminé lorsque la turbidité atteint pour la première fois cette moyenne multipliée par 1,05 (droite en pointillés sur la figure).

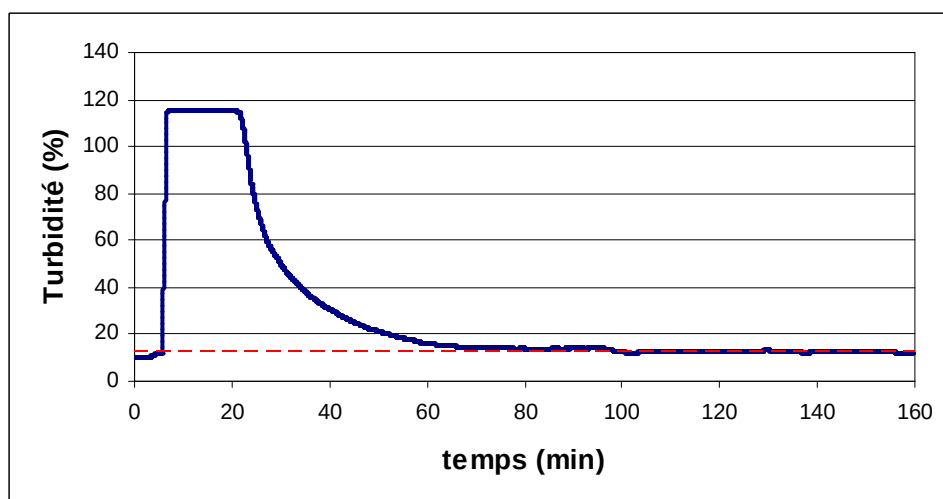


Figure 78: Evolution de la turbidité lors de la dissolution de l'urée dans le glycérol à 75°C (en pointillés, la droite à la valeur finale de turbidité $\times 1,05$).

Le temps de dissolution est mesuré pour quatre températures de 75°C à 90°C. Chaque essai est répété trois fois. Les résultats figurent dans le Tableau 28.

Tableau 28: Temps de dissolution de l'urée dans le glycérol en fonction de la température.

Température	Temps de dissolution
75°C	98 min
80°C	53 min
85°C	36 min
90°C	30 min

Lors des essais à 90°C, un dégagement d'ammoniac a été observé en fin d'expérience. Afin d'avoir un bon compromis entre temps de dissolution et limitation du début de la réaction, la température du réacteur de prémélange a été fixée à 85°C. Pour des températures plus faibles, le temps de dissolution est beaucoup trop élevé. Et à 90°C, le dégagement d'ammoniac peut compliquer la gestion de ce réacteur.

2) Optimisation du dispositif expérimental et du mode opératoire de la synthèse

Après optimisation des conditions opératoires dans le réacteur de prémélange, des synthèses ont été réalisées en utilisant le dispositif précédemment décrit. Les résultats des 8 premiers essais, ainsi que les principales conditions opératoires, figurent dans le Tableau 29.

Tableau 29: Résultats des 8 premiers essais de synthèse dans le réacteur tubulaire.

	Essais	1	2	3	4	5	6	7	8
Bilan matière	m glycérol introduit (g)	229	240	320	263	345	338	462	345
	excès molaire d'urée	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,15	0,16	0,15
	pertes massiques (%)	-19	16	1	33	2	25	23	6
Conditions opératoires	nettoyage du réacteur	eau + éthanol + glycérol	eau + éthanol + glycérol	eau + éthanol + glycérol	eau + éthanol	eau + éthanol + glycérol	eau + éthanol	eau + éthanol	eau + éthanol + glycérol
	température (°C)	150*	150*	115	50 à 110	150*	115-120	100-120	110-130
	pression (mbar)	200	200	80	80	100	80	30-10	10
	durée	6h	8h	4h20	7h	7h	6h30	10h15	7h
	autre			(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(3)
Résultats	rendement (%)	8	19	51	30	49	32	35	51
	sélectivité (/ gly) (%)	18	32	81	33	65	35	35	57
	conversion (/ gly) (%)	44	60	63	91	75	91	100	90
	w _{CG} (%)	10	23	50	49	51	43	50	55
	pureté w _{gly} (%)	57	37	28	11	21	9	0	8
	(LQ) w _{urée} (%)	6	8	3	4	2	4	0	0
	intermédiaire**	786	1462	1296	707	1171	1178	0	0

* température de consigne du thermocryostat

** ratio $A_{\text{intermédiaire}}/C_{\text{échantillon}}$

(1) flux d'azote en pied de réacteur

(2) évent d'air 1 min/h en tête de réacteur

(3) évent d'azote 1 min/30 min en tête de réacteur + isolant thermique

Les deux premiers essais ont permis de prendre en main le système et de constater que pour une pression inférieure à 200 mbar, des phénomènes de cavitation au pied de l'unité de désorption réactive ont induit une faible circulation du milieu réactionnel. De plus, la position initiale de la sonde de température ne permettait pas d'avoir une mesure correcte du milieu réactionnel.

Avec le grafctet de la synthèse, Figure 79, les résultats des essais 3 à 8 ont été exploités pour permettre l'optimisation de chaque étape de la synthèse ainsi que l'amélioration du dispositif expérimental.

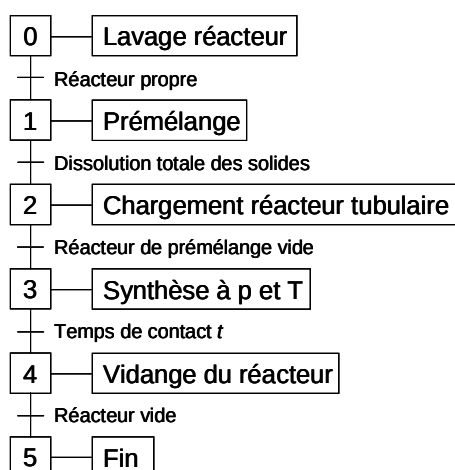


Figure 79: Grafcet de la synthèse du carbonate de glycérol dans le réacteur tubulaire.

Etape 0- Lavage du réacteur

Durant les premiers essais, deux méthodes de lavage ont été utilisées. Tout d'abord, pour les essais 4, 6 et 7, un rinçage préliminaire à l'eau de ville à 70°C suivi d'un lavage à l'eau déminéralisée à 70°C pour dissoudre les résidus de mélange réactionnel. Puis l'eau est éliminée à l'éthanol suivi d'un séchage à 130°C sous un vide de 50 mbar. Pour les essais 3, 5 et 8, le lavage à l'éthanol a été suivi d'un lavage au glycérol avant l'étape de séchage.

Lors des synthèses suivant le lavage au glycérol, le bilan global indiquait une perte massique d'environ 5 %, légèrement plus faible que dans le RPA. Par contre, lorsque l'eau a été uniquement éliminée avec de l'éthanol, des pertes massiques de 25 à 30 % ont été observées. Cela peut s'expliquer par une efficacité insuffisante de l'éthanol à éliminer les traces d'eau. En effet, la présence d'eau résiduelle dans le réacteur provoque une hydrolyse de l'urée lors de l'introduction du milieu réactionnel. Le solide blanc recueilli en sortie de pompe à vide a été identifié par IR comme étant du carbamate d'ammonium (cf. Annexe XII). Etant extrait du réacteur par la pompe à vide, il n'est pas pris en compte dans le bilan matière final.

Un autre solvant, classiquement utilisé pour ce type d'application, a alors été envisagé pour enlever l'eau : l'acétone. La perte massique globale est alors réduite à 18 % (Essai 9, Tableau 30). L'emploi d'acétone est alors préférable pour le lavage du réacteur.

Après avoir déterminé les conditions les plus favorables du lavage du réacteur, une réflexion est menée sur la nécessité de ce lavage. En effet, c'est une étape qui demande du

temps, environ 7 h, ainsi que des quantités non négligeables en solvants de lavage, environ 1 L d'eau de ville, 750 mL d'eau déminéralisée et 500 mL d'acétone. Ainsi, pour vérifier l'impact de l'absence de lavage sur le rendement de synthèse, trois essais sont réalisés dans des conditions opératoires identiques sans lavage intermédiaire du réacteur.

Les essais sont réalisés à partir de 630 g de glycérol, 480 g d'urée (excès molaire de 0,18) et 14 g de catalyseur (ratio molaire 0,01). Les conditions opératoires dans le réacteur tubulaire sont une température de $125 \pm 10^\circ\text{C}$ pour une pression de 30 à 10 mbar. De plus un cycle d'évent à l'azote de 1 min toutes les heures a été mis en place. La durée de la synthèse a été fixée à 7 h. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 30.

Tableau 30: Résultats des essais de synthèse sans lavage intermédiaire du réacteur tubulaire.

Essais		9	10	11
Bilan matière	m _{glycérol} introduit (g)	628	628	625
	excès molaire d'urée	0,18	0,18	0,19
	pertes massiques (%)	18	11	12
Conditions opératoires	nettoyage du réacteur			
		eau + acétone	pas de lavage (après 1 synthèse)	pas de lavage (après 2 synthèses)
Résultats	rendement (%)	61	67	61
	sélectivité (/ gly) (%)	76	73	69
	conversion (/ gly) (%)	81	91	87
	pureté, w _{CG} (%)	72	70	64

Les rendements obtenus sont successivement de 61, 67 et 61 %. Ces rendements étant proches, il est possible de considérer que le lavage du réacteur entre deux synthèses n'est pas indispensable durant 3 essais consécutifs.

Par ailleurs, à la suite de certains essais, le lavage à l'eau n'était pas suffisant pour éliminer toutes les espèces résiduelles dans le réacteur. En effet, après séchage, un dépôt blanc était parfois visible sur le garnissage en verre du réacteur. Afin de la dissoudre, un lavage supplémentaire à l'acide sulfurique 5 % massique s'est avéré nécessaire pour un nettoyage complet du réacteur. Ce lavage à l'acide sulfurique est suivi de plusieurs rinçages à l'eau jusqu'à neutralité du pH des eaux de lavage.

Suite à ces résultats obtenus, le grafctet du protocole de lavage du réacteur a été déterminé, cf. Figure 80. Il sera appliqué tous les 3 essais.

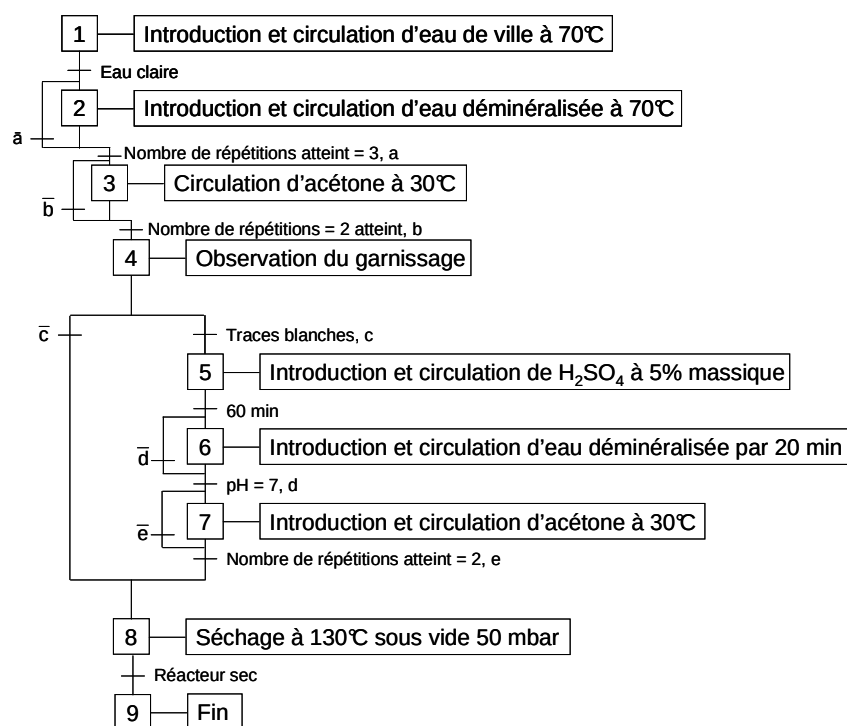


Figure 80: Grafcet du protocole de lavage de l'unité de désorption réactive.

Etape 1- Prémélange

Pour l'opération de prémélange, les conditions opératoires ont été déterminées précédemment avec une température de 85°C à la pression atmosphérique. Certains paramètres sont également à déterminer comme les quantités des réactifs et le catalyseur utilisé.

Le premier composé à être introduit dans le réacteur de prémélange est le glycérol. C'est donc sa quantité initiale qui va déterminer le volume total de mélange réactionnel. Lors des huit premiers essais, la quantité de glycérol a été en moyenne de 300 g. Cette quantité a eu une conséquence directe sur la température du milieu réactionnel au cours de la synthèse qui sera explicitée lors de l'étape de synthèse. Afin de réduire ce phénomène, la quantité initiale de glycérol a été augmentée à 650 g.

Après avoir fixé la quantité de glycérol, la proportion d'urée est à déterminer. Lors des 5 premiers essais, le ratio molaire utilisé était quasiment celui du RPA, soit 0,07. En fin de synthèse, la quantité de glycérol dans le produit final était comprise entre 11 et 57 % alors que

celle d'urée était toujours proche de la limite de quantification. De plus, une formation très importante de carbamate d'ammonium a été observée en sortie de pompe à vide. Il semblerait que ce type de réacteur favorise la réaction d'hydrolyse de l'urée en carbamate d'ammonium. La dégradation de l'urée peut en partie expliquer les rendements obtenus. L'excès d'urée est alors augmenté pour essayer d'obtenir un meilleur taux de conversion du glycérol. Les essais 6 à 8, Tableau 29, conduisent à une augmentation probante du taux de conversion du glycérol de 17 % en moyenne par rapport aux essais 3 à 5. L'urée est alors introduite en rapport molaire de 1,15 par rapport au glycérol.

Un essai supplémentaire, essai 12, a également été réalisé pour voir l'influence de l'introduction d'urée en plusieurs fois et en large excès. L'urée a été dissoute puis introduite dans l'unité de désorption réactive selon les trois ajouts décrits dans le Tableau 31. La température est de $120 \pm 15^\circ\text{C}$ et la pression de 20 ± 10 mbar. Un rendement de 61 % est obtenu après 7 h de réaction. Le produit de synthèse est constitué de 67 % massiques de CG, 6 % de glycérol et la quantité d'urée est inférieure à la limite de détection. L'introduction fractionnée d'urée ainsi qu'un large excès ne semble pas modifier le résultat de la synthèse.

Tableau 31: Résultats de l'essai 12 de synthèse dans l'unité de désorption réactive.

	1 ^{ère} introduction t = 0 min	2 ^{ème} introduction t = 120 min (2 h)	3 ^{ème} introduction t = 300 min (5 h)	Total
m _{urée}	337 g	145 g	235 g	717 g
ratio molaire / glycérol	0,80	0,34	0,54	1,64
m _{glycérol}	639 g	0 g	0 g	679 g
m _{CG*}	0 g	350 g	99 g	

Enfin, le dernier composé ajouté dans le réacteur de prémélange est le catalyseur. Les essais préliminaires avaient conduit l'utilisation du sulfate de zinc. Pour éviter que la réaction ne soit trop amorcée dans le réacteur de prémélange, il est introduit après dissolution totale de l'urée. Afin d'éviter l'apport de molécules d'eau du catalyseur monohydraté, il est préalablement déshydraté dans un four à 300°C pendant 5 h. Puis il est stocké dans un dessiccateur sous vide à 60°C . Les essais préliminaires se font avec une proportion molaire de 1 % par rapport au glycérol. Une optimisation de ce paramètre sera réalisée ultérieurement.

Etape 2- Chargement du réacteur tubulaire

Le chargement de l'unité de désorption réactive est opéré après dissolution totale du catalyseur dans le réacteur de prémélange. L'introduction dans le réacteur tubulaire a été réalisée, au cours des premiers essais, par la pompe péristaltique qui assure la circulation du milieu réactionnel au cours de la synthèse. Afin d'éviter toute perturbation du système de circulation, le système d'introduction a été dissocié. Le réacteur de prémélange a été surélevé et l'introduction se fait par gravité avec l'assistance de la différence de pression, l'unité de désorption réactive étant sous vide. Cette modification est apportée entre les essais 8 et 9.

Etape 3- Synthèse à pression et température

Après introduction du contenu du réacteur de prémélange dans l'unité de désorption réactive, trois critères sont importants pour le déroulement de la synthèse : le volume de milieu réactionnel, la température, la pression et l'homogénéisation du milieu réactionnel. Concernant le volume, il a été vu lors de l'étape de prémélange que la quantité de glycérol initiale avait un impact sur la température du milieu réactionnel au cours de la synthèse. Avec 350 g de glycérol, le volume de milieu réactionnel a été assez faible, environ 500 mL. Or la Figure 81 montre que le pied du réacteur tubulaire ne possède pas de double-enveloppe.



Figure 81: Agrandissement du pied de l'unité de désorption réactive avec indication de la limite de la double-enveloppe.

Le volume mort non chauffé du milieu réactionnel est alors important par rapport au volume total, environ $\frac{1}{3}$. Des chutes de température du milieu réactionnel ont été observées. Afin de réduire ce phénomène, plusieurs solutions ont été envisagées. Soit le pied de réacteur devait être chauffé, soit le volume mort devait être réduit. La forme et la localisation du pied de réacteur rendaient difficile l'ajout d'un système de chauffage par résistance électrique par exemple. Le volume mort a alors été réduit par l'ajout de garnissage dans le pied de réacteur. De plus, la quantité initiale de glycérol a été augmentée à 650 g de façon à réduire la proportion de milieu réactionnel qui n'est pas en contact avec le cœur du réacteur chauffé, soit environ $\frac{1}{5}$. Les échanges thermiques sont alors plus importants et la température globale du milieu réactionnel est augmentée.

Quant à l'homogénéisation, elle doit résulter de la circulation du mélange réactionnel au sein du réacteur. Or le vide induit une cavitation au pied du réacteur et limite cette circulation. Une pression en deçà de 200 mbar limite considérablement la circulation qui est réduite à un mince filet à 80 mbar et devient inexistante à 30 mbar. La pompe de circulation, surélevée lors des essais 1 à 8, est alors placée au pied du réacteur pour éviter les problèmes de cavitation au sein des tubulures. Un très faible écoulement est obtenu à 10 mbar.

Pour travailler à un vide inférieur à 50 mbar, la circulation est trop faible pour obtenir une homogénéité correcte du milieu réactionnel. Dans un premier temps, un flux d'azote est insufflé en pied de réacteur, essais 3 à 6. Aspirées par le système de vide, les bulles de gaz ont alors créé une bonne agitation au sein du milieu réactionnel, mais les rendements n'ont pas augmenté. Un système d'évent est alors mis en place en tête de réacteur. Le réacteur est mis de façon régulière à pression atmosphérique pendant un temps assez court. Ceci crée une circulation brutale du mélange réactionnel dans le réacteur qui induit une agitation importante. Dans un premier temps, essai 7, la mise à pression atmosphérique a été effectuée par introduction d'air ambiant. La formation importante de carbamate de glycérol en sortie de pompe à vide indique que de l'humidité pénètre dans le réacteur. A partir de l'essai 8, la mise à pression atmosphérique s'est faite par un flux d'azote sec. Ce système d'évent a été initialement d'une minute et demi toutes les demi-heures, essais 7 et 8. Puis il a été réduit à une minute toutes les heures lors des essais suivants. Le suivi de la pression obtenu avec ce système est représenté en Figure 82 pour l'essai 8.

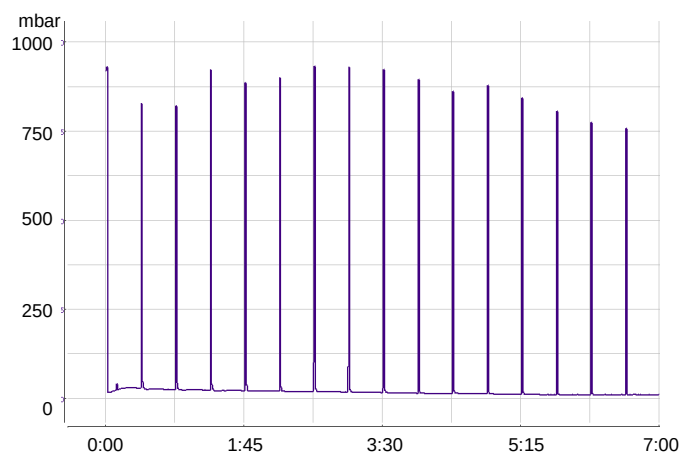


Figure 82 : Suivi de la pression lors de l'essai 8.

Le suivi de la température du milieu réactionnel a permis de mettre en avant des problèmes de pertes thermiques. La surface externe de la double-enveloppe est plus importante que pour le RPA, de 0,30 m² contre 0,06 m². Les pertes calorifiques sont alors cinq fois plus importantes. Un isolant thermique est ajouté sur la colonne, à partir de l'essai 8, pour permettre d'atteindre une température de 135°C dans le réacteur pour une température de consigne de 158°C (limite du thermocryostat). Les problèmes de chutes de température évoquées précédemment s'accroissent avec la diminution du volume de milieu réactionnel en cours de synthèse. Le relevé de la température durant l'essai 8, Figure 83, montre l'importance de ce phénomène.

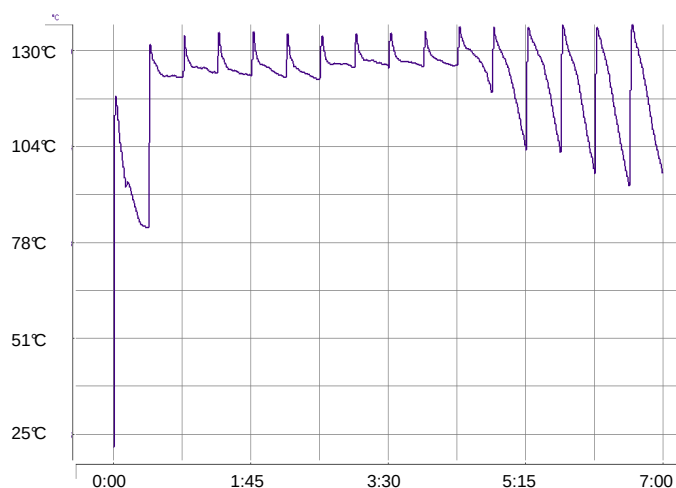


Figure 83: Relevé de la température lors de l'essai 8.

Après avoir trouvé une solution aux problèmes d'homogénéisation et de pertes thermiques, une optimisation plus poussée de la pression et de la température a été réalisée par la suite. Le dernier paramètre important de la synthèse est le temps de réaction. Les essais ont été réalisés sur plusieurs durées comprises entre 260 min (4 h 20), essai 3, et 615 min (10 h 15), essai 7. Le temps de synthèse à partir duquel la quantité de l'un des réactifs, l'urée, devient presque nulle est de 420 min (7 h). De plus, à cette durée, le pic de l'intermédiaire carbamate de glycérol présente une aire assez faible. Ainsi, sans urée ni carbamate de glycérol, il n'est plus possible de former du carbonate de glycérol, le temps de synthèse est alors fixé à 420 min (7 h). Une étude cinétique réalisée ultérieurement permettra, avec le suivi des différentes espèces de la réaction, de définir de façon plus précise ce temps de synthèse.

Etape 4- Vidange du réacteur

Dans un premier temps, comme dans le RPA, le milieu réactionnel a été refroidi à 70°C avant d'être récupéré pour pouvoir être traité. Or à cette température, la viscosité du milieu réactionnel est plutôt importante et augmente le temps de vidange du réacteur. Une température de 95°C s'est avérée suffisante pour une vidange relativement rapide du réacteur.

Ainsi après avoir modifié le montage ainsi que le protocole expérimental, un outil informatique a été développé. Il permet l'acquisition des données de la synthèse telle que la température et la régulation de la pression dans le réacteur.

3) Développement du suivi informatique des conditions opératoires

Afin d'assurer l'acquisition des conditions opératoires et d'effectuer des opérations de contrôle-commande, le logiciel *LabWorldSoft* est utilisé. A la suite de l'optimisation du mode opératoire de la synthèse, il a été vu qu'un cycle d'évent à l'azote sec permettait une homogénéisation régulière du milieu réactionnel. De façon à créer un cycle régulier automatisé, une application est conçue pour piloter une électrovanne reliée à une arrivée d'azote. De plus, il permet également de gérer la puissance de la pompe à vide pour assurer la

régulation de la pression au sein du réacteur durant les synthèses et à chaque cycle d'évent. Enfin il réalise l'acquisition de la mesure de température au cours de la synthèse. La Figure 84 est une représentation schématique du dispositif expérimental.

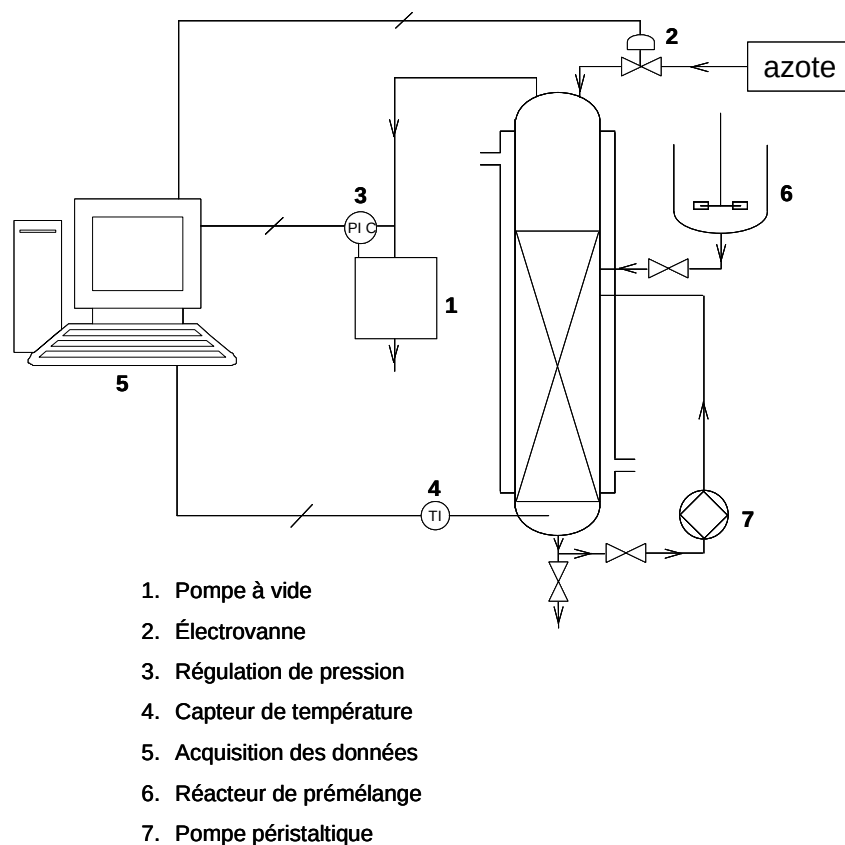


Figure 84: Représentation schématique du dispositif expérimental.

L'application est programmée pour relever en continu la température et la pression. L'électrovanne est programmée pour s'ouvrir selon un cycle défini qui peut être modifié à chaque expérience. Les deux grandeurs accessibles sont le temps et la fréquence d'ouverture de la vanne. Sur ces paramètres sont calés les variations de consigne de pression de façon à ne pas faire fonctionner la pompe à vide lors de l'ouverture de la vanne. Le suivi des différents paramètres peut être visualisé sur un écran de contrôle (cf. Figure 85).

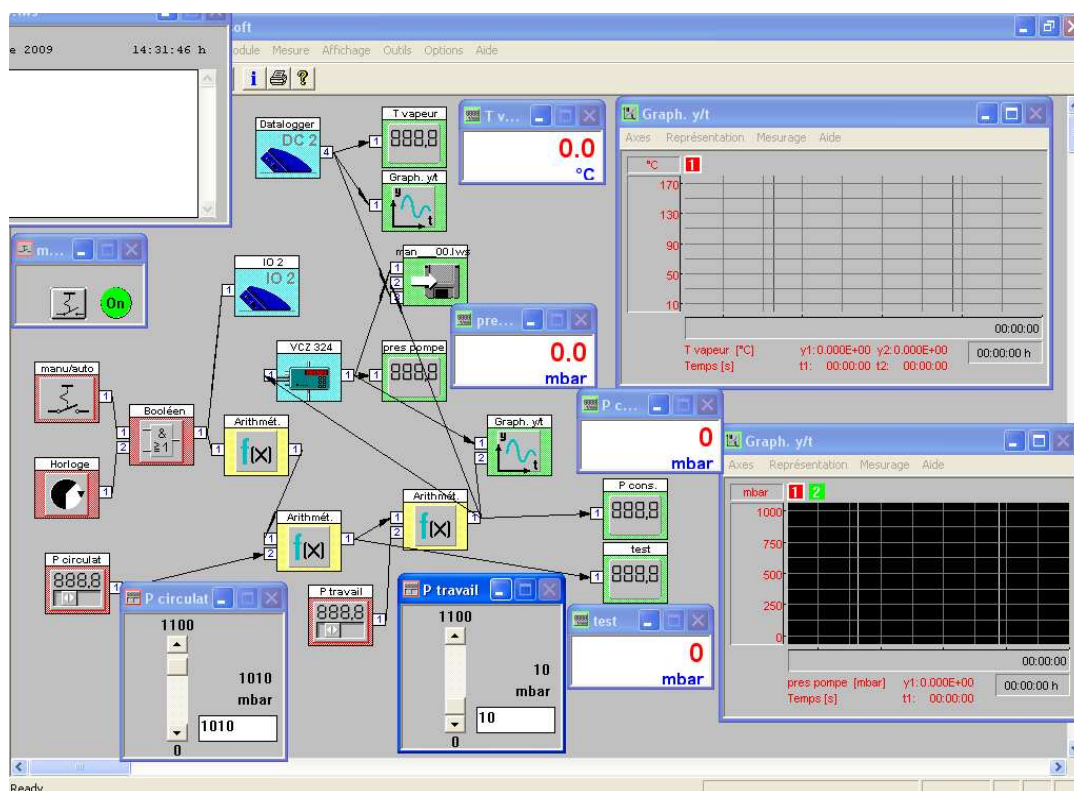


Figure 85: Photographie de l'écran de contrôle permettant de suivre l'évolution des expériences.

4) Conclusion

Les essais préliminaires ont permis d'optimiser le système et d'obtenir le montage présenté en Figure 86. Chaque opération a ainsi été optimisée pour conduire au meilleur rendement.

Le protocole opératoire est alors le suivant. Le lavage du réacteur, réalisé après trois synthèses successives, est réalisé à l'eau puis à l'acétone avant séchage. Si un résidu blanc est observé dans le réacteur, un lavage supplémentaire à l'acide sulfurique pourra s'avérer nécessaire. Puis le réacteur de prémélange est rempli de 650 g de glycérol, soit environ 500 mL, qui sont chauffés à 85°C. Quand cette température est atteinte, 487 g d'urée sont ajoutés, soit un excès molaire de 15 % par rapport au glycérol. Après dissolution totale, le catalyseur (sulfate de zinc monohydraté préalablement calciné 5 h à 300°C) est introduit. La quantité de catalyseur sera optimisée ultérieurement. A la disparition du dernier grain en solution, le milieu réactionnel est chargé dans l'unité de désorption réactive.

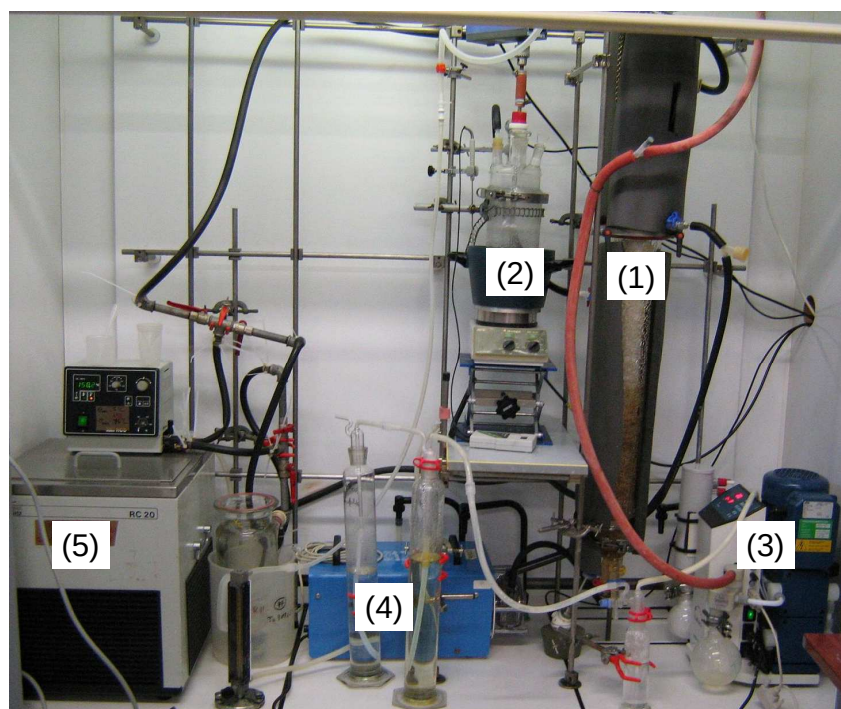


Figure 86: Photographie du montage optimisé du dispositif expérimental composé de (1) un réacteur de géométrie tubulaire double-enveloppe de 1 m × 6 cm D.I., (2) un réacteur de prémélange, (3) une pompe à vide à membranes, (4) une pompe péristaltique et (5) un thermocryostat.

Durant 7 h, le mélange réactionnel circule à une température et une pression qui seront optimisées par la suite. Toutes les heures, un cycle d'évent à l'azote d'une minute permet une circulation intense et une bonne homogénéisation du milieu réactionnel. Ce cycle d'évent ainsi que la régulation de pression et le relevé de température sont gérés par une application développée avec le logiciel *LabWorldSoft*. Puis, après refroidissement du réacteur à 95°C, le réacteur est vidangé et le produit de synthèse est analysé.

En suivant ce mode opératoire, le rendement atteint 67 % avec une température de 130°C, une pression de consigne de 10 mbar et avec un taux de catalyseur de 0,01 molaire par rapport au glycérol. Toutefois, les conditions opératoires principales, à savoir la température, la pression et le taux de catalyseur, n'ont pas été optimisées. Afin de déterminer les meilleures conditions opératoires, un plan d'expériences, et plus précisément un plan de Doehlert, a été mis en place.

D. Plan de Doehlert

Le choix du plan d'expériences pour l'optimisation des conditions opératoires prend en compte plusieurs critères. Tout d'abord, les paramètres à optimiser sont trois variables continues et supposées dépendantes les uns des autres : la température, la pression et le taux de catalyseur. L'objectif est d'optimiser ces trois facteurs et de modéliser leur influence sur le rendement de synthèse en réalisant un minimum d'expériences. Les plans pour surface de réponse privilégient la qualité globale du modèle et non l'influence individuelle des facteurs. Pour cela, des modèles du second degré sont établis [117]. Les trois principaux plans de surface de réponse sont le plan composite ou plan en étoile, le plan de Doehlert [118] et le plan de Box-Behnken [119].

Le premier critère de choix du plan est le nombre d'expériences nécessaires. Le plan de Doehlert, comme celui de Box-Behnken, nécessite moins d'essais que le plan composite avec $N_{(\text{Doehlert, Box-Behnken})} = k^2 + k + 1$ et $N_{\text{composite}} = 2^k + 2k + 1$ où k est le nombre de facteurs. Soit pour $k = 3$ facteurs, $N_{(\text{Doehlert, Box-Behnken})} = 13$ et $N_{\text{composite}} = 15$ expériences [120].

La Figure 87 montre que, pour un même nombre d'expériences que le plan de Doehlert, le plan de Box-Behnken présente une structure qui ne permet pas de couvrir l'intégralité du domaine expérimental.

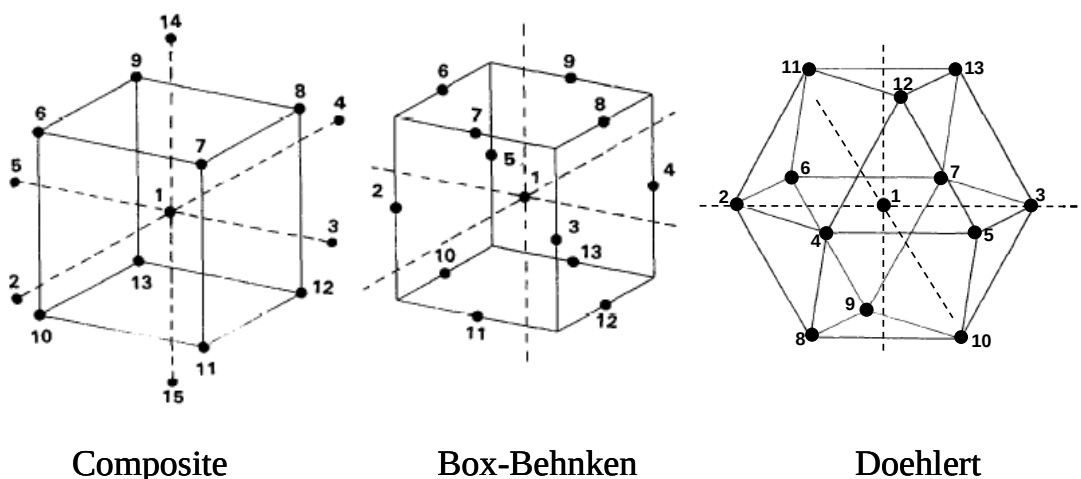


Figure 87: Représentation graphique des plans composite, de Box-Behnken et de Doehlert pour une optimisation à trois facteurs.

De plus, le plan de Doehlert, une fois réalisé, est plus évolutif que les autres plans. En effet, à partir des résultats obtenus, l'ajout de quelques points expérimentaux permet rapidement d'obtenir une nouvelle matrice de Doehlert recentrée sur une zone plus intéressante.

Le plan de Doehlert, comme celui de Box-Behnken, présente toutefois l'inconvénient de devoir être réalisé en bloc alors qu'un plan composite permet une expérimentation progressive : quatre points d'abord puis cinq points supplémentaires ensuite, si nécessaire.

Parmi les plans d'expériences proposés, le plan de Doehlert est retenu pour son nombre plus faible d'expériences, pour la répartition uniforme des essais dans le domaine expérimental et pour sa capacité d'évolution après l'obtention des résultats.

La matrice expérimentale du plan de Doehlert pour les trois facteurs étudiés, la température, la pression et le taux de catalyseur, sera construite. Puis après avoir décrit le mode opératoire appliqué aux 13 expériences, les résultats seront présentés de façon détaillés puis commentés.

1) Le plan de Doehlert

La principale caractéristique du plan de Doehlert est d'avoir une répartition uniforme des points expérimentaux [117]. Pour un plan à trois facteurs, la matrice expérimentale est constituée de 13 expériences avec un facteur à 5 niveaux, un à 7 niveaux et un à 3 niveaux. Elle forme ainsi un cubo-octaèdre (cf. Figure 88). Afin de déterminer la matrice expérimentale, il est nécessaire de définir les bornes du domaine d'études ainsi que le nombre de niveaux de chaque paramètre.

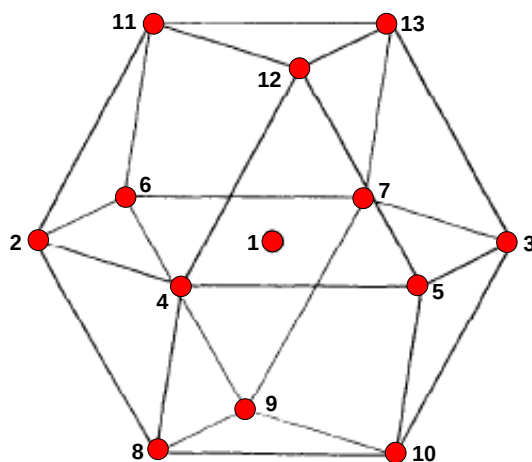


Figure 88: Représentation géométrique du plan de Doehlert.

La pression est le facteur le plus important car, dans l'idéal, le réacteur continu devrait permettre de travailler à un vide moins poussé. Elle sera donc le facteur à 7 niveaux. Les capacités de la pompe à vide fixent la limite basse de pression à 10 mbar. Pour la pression haute, il a été vu lors des essais préliminaires qu'à 200 mbar, les rendements n'excèdent pas les 20 % pour une température de 130°C et un taux de catalyseur de 1 %, la limite haute est alors fixée à 210 mbar pour avoir une plage de variation de pression de 200 mbar.

La température est le paramètre le moins précis à régler, elle sera donc le facteur à 3 niveaux. La régulation se fait sur la température du thermocryostat. La valeur de ce facteur sera donc la température de consigne du thermocryostat. La limite haute est déterminée par la limite de l'appareillage, soit 158°C. La limite basse est fixée de façon à ne pas trop augmenter la viscosité du milieu réactionnel qui limiterait la circulation dans le réacteur, soit 118°C.

Le taux de catalyseur est alors le paramètre à 5 niveaux. Le minimum est choisi inférieur à celui du réacteur discontinu (1 %), il est déterminé à 0,5 %. Le maximum est fixé pour conserver une quantité catalytique, soit 5,5 %.

La détermination des bornes expérimentales et la répartition des paramètres par nombre de niveaux conduit à la matrice expérience de 13 essais présentée dans le Tableau 32 avec les coordonnées réduites et réelles. De plus l'essai 1 a été répété deux fois de façon à tenir compte des problèmes de répétabilité de synthèse rencontrés lors de l'étude de la réaction dans le Chapitre III.

Tableau 32: Matrice expérimentale du plan de Doehlert.

Essai	Taux de catalyseur		Pression		Température	
	X ₁ Coord. réduites	C Coord. réelles	X ₂ Coord. réduites	p Coord. réelles	X ₃ Coord. réduites	T Coord. réelles
1	0	3,00 %	0	110 mbar	0	138°C
2	-1	0,50 %	0	110 mbar	0	138°C
3	+1	5,50 %	0	110 mbar	0	138°C
4	-1/2	1,75 %	$-\sqrt{3}/2$	23 mbar	0	138°C
5	+1/2	4,25 %	$-\sqrt{3}/2$	23 mbar	0	138°C
6	-1/2	1,75 %	$+\sqrt{3}/2$	197 mbar	0	138°C
7	+1/2	4,25 %	$+\sqrt{3}/2$	197 mbar	0	138°C
8	-1/2	1,75 %	$-1/2\sqrt{3}$	81 mbar	$-\sqrt{2}/3$	122°C
9	0	3,00 %	$+1/2\sqrt{3}$	168 mbar	$-\sqrt{2}/3$	122°C
10	+1/2	4,25 %	$-1/2\sqrt{3}$	81 mbar	$-\sqrt{2}/3$	122°C
11	-1/2	1,75 %	$+1/2\sqrt{3}$	139 mbar	$+\sqrt{2}/3$	154°C
12	0	3,00 %	$-1/2\sqrt{3}$	52 mbar	$+\sqrt{2}/3$	154°C
13	+1/2	4,25 %	$+1/2\sqrt{3}$	139 mbar	$+\sqrt{2}/3$	154°C
1 bis	0	3,00 %	0	110 mbar	0	138°C
1 ter	0	3,00 %	0	110 mbar	0	138°C

$$\text{où } C = 3,00 + 2,50 \times X_1$$

$$p = 110 + 100 \times X_2$$

$$T = 138 + 20 \times X_3$$

A partir des résultats issus de ces 15 expériences, le modèle le plus complexe serait de la forme suivante :

$$(56) \quad \hat{y} = a_0 + a_1 \times C + a_2 \times p + a_3 \times T + a_{12} \times C \times p + a_{13} \times C \times T + a_{23} \times p \times T + a_{11} \times C^2 + a_{22} \times p^2 + a_{33} \times T^2 + e$$

où C, p et T sont les trois facteurs, taux de catalyseur, pression et température, représentés en coordonnées réduites ; a_i les coefficients du modèle, $\hat{y}$ la valeur de la réponse calculée pour le modèle et e le vecteur des résidus.

2) *Partie expérimentale*

A partir de la matrice expérimentale définie, les essais sont tous réalisés suivant le même mode opératoire. Dans un réacteur parfaitement agité de 1 L, 650 g de glycérol sont chauffés à 85°C. Puis 487 g d'urée sont ajoutés (excès molaire de 15 % par rapport au

glycérol). Lorsque l'urée est totalement dissoute, le catalyseur (sulfate de zinc déshydraté) est ajouté dans les proportions de l'essai. Après dissolution totale, le contenu du réacteur est chargé dans le réacteur tubulaire. Le milieu réactionnel circule dans le réacteur tubulaire chauffé à une température de consigne et une pression données. Toutes les heures, un cycle d'évent à l'azote amène le réacteur à pression atmosphérique durant une minute. Après 7 h dans le réacteur tubulaire, la température de consigne est diminuée à 95°C puis le réacteur est vidangé. Le produit de synthèse est ensuite analysé en chromatographie liquide.

3) Résultats

Les rendements obtenus pour chaque essai sont représentés dans la Figure 89. Le logiciel *Statgraphics® centurion XV (version 15.2.06)* nous permet d'obtenir les modèles d'évolution des paramètres à partir de ces résultats.

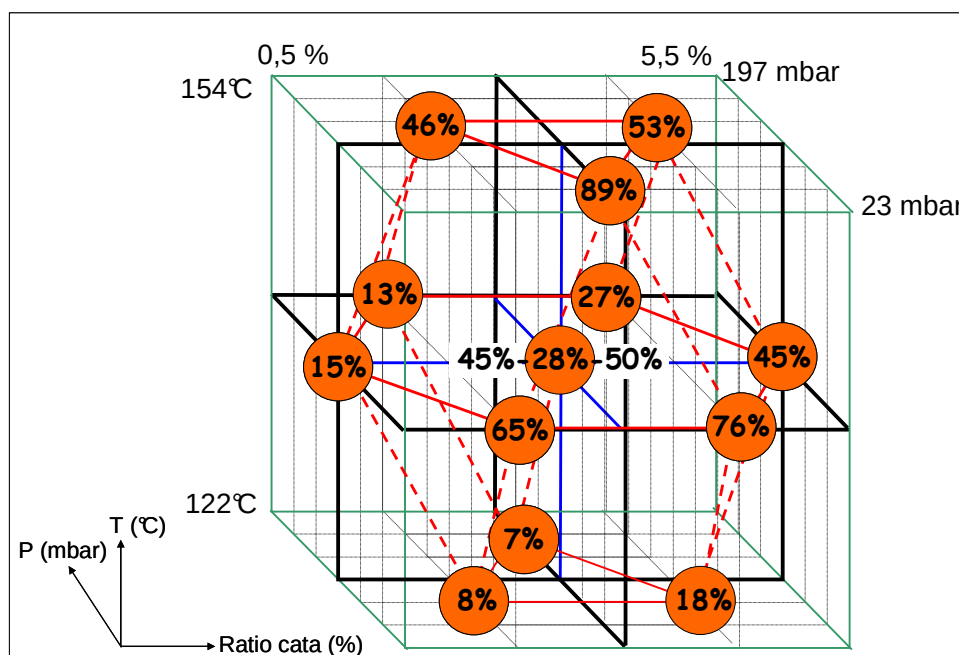


Figure 89: Rendements de synthèse obtenus par application du plan de Doehlert.

Le résultat de l'analyse de variance du modèle du rendement est représenté dans le Tableau 33.

Tableau 33: Effets estimés du modèle complet pour le rendement de synthèse.

Source	Somme des carrés	DDL	Moy. quadra.	Ratio F	Proba.
C	650,3	1	650,3	10,82	0,0217
P	3234,1	1	3234,1	53,81	0,0007
T	4007,1	1	4007,1	66,67	0,0004
C ²	145,2	1	145,2	2,42	0,1808
C×p	2,3	1	2,3	0,04	0,8542
C×T	3,6	1	3,6	0,06	0,8163
p ²	104,5	1	104,5	1,74	0,2444
p×T	163,5	1	163,5	2,72	0,1600
T ²	45,3	1	45,3	0,75	0,4252
Erreur totale	300,5	5	60,1		
Total (corr.)	8926,0	14			

Pour 3 effets seulement, C, p et T, la probabilité est inférieure à 5 % ce qui indique qu'ils sont significativement différents de zéro au niveau de confiance 95 %. Ces trois termes seront retenus pour le modèle.

Pour les autres termes, l'influence sur le R-carré ajusté du modèle et sur l'erreur-type d'estimation a été étudiée selon l'ordre décroissant des probabilités. Une augmentation significative du R-carré ajusté et une diminution de l'erreur-type d'estimation indiquent que le terme a un effet bénéfique pour le modèle dans ce cas, il est conservé pour le modèle. A l'inverse, le terme sera exclu du modèle. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 34. Pour le terme T², les variations du R-carré ajusté et de l'erreur-type d'estimation ne sont pas suffisamment significatives pour conserver dans le modèle un terme avec une probabilité supérieure à 40 %.

Tableau 34: Etude de l'influence des termes sur le modèle.

Terme	Probabilité	R-carré ajusté		Erreur-type d'estimation		Impact sur le modèle
		Avant exclusion	Après exclusion	Avant exclusion	Après exclusion	
C×p	0,8542	90,5736	92,0859	7,7524	7,1034	Exclusion
C×T	0,8163	92,0859	93,1660	7,1034	6,6009	Exclusion
T ²	0,4252	93,1660	93,1328	6,6009	6,6169	Exclusion
p ²	0,2444	93,1328	90,9423	6,6169	7,5993	Conservation
C ²	0,1808	93,1328	91,9896	6,6169	7,1465	Conservation
p×T	0,1600	93,1328	91,0437	6,6169	7,5566	Conservation

Le modèle ajusté est alors déterminé avec les termes linéaires C, p et T, les termes quadratique C² et p² et le terme d'interactions p×T. L'équation de ce modèle ajusté est :

$$(57) \quad \text{Rdt} = 38,410 + 25,500 \times C - 49,250 \times p + 51,686 \times T - 18,114 \times C^2 + 16,912 \times p^2 - 23,354 \times p \times T$$

$$\pm 1,424 \quad \pm 3,308 \quad \pm 2,865 \quad \pm 2,701 \quad \pm 5,730 \quad \pm 4,298 \quad \pm 6,040$$

La qualité descriptive de ce modèle est donnée avec un R-carré de 96,1 % et un R-carré ajusté de 93,1 % impliquant une bonne signification du modèle.

A partir de ce modèle, les rendements prévus et observés sont comparés dans la Figure 90. Le rendement prévu vers 40 % correspond aux trois répétitions de l'essai 1. L'écart entre le rendement prévu et observé est le plus important pour ces essais. Leur dispersion témoigne des problèmes de répétabilité de la synthèse.

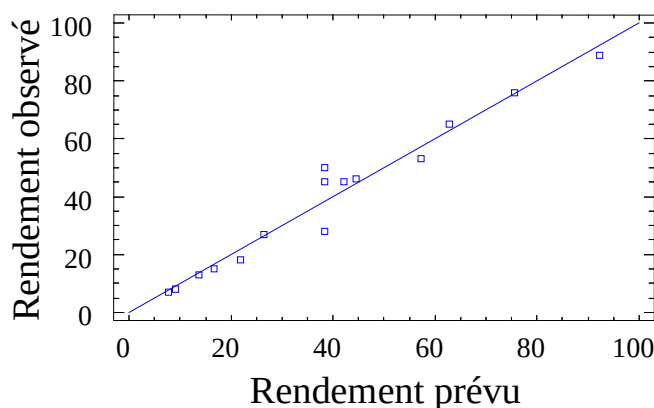


Figure 90: Graphique comparatif des rendements obtenus et des rendements prévus par le modèle.

L'effet de chacun des facteurs, obtenu à partir du modèle, est représenté sur le graphique des effets directs en Figure 91. L'évolution du taux de catalyseur présente une forme parabolique. L'optimum est déterminé par le logiciel. Il est de 0,321 en coordonnées réduites soit une valeur réelle de 3,80 %. La pression et la température ont des évolutions globalement linéaire : une augmentation de la pression induit une diminution du rendement et, à l'inverse, un accroissement de la température favorise le rendement. Les valeurs optimales de ces deux facteurs sont, pour le logiciel, les valeurs extrêmes appliquées dans le plan d'expériences, soit p = 23 mbar et T = 154°C.

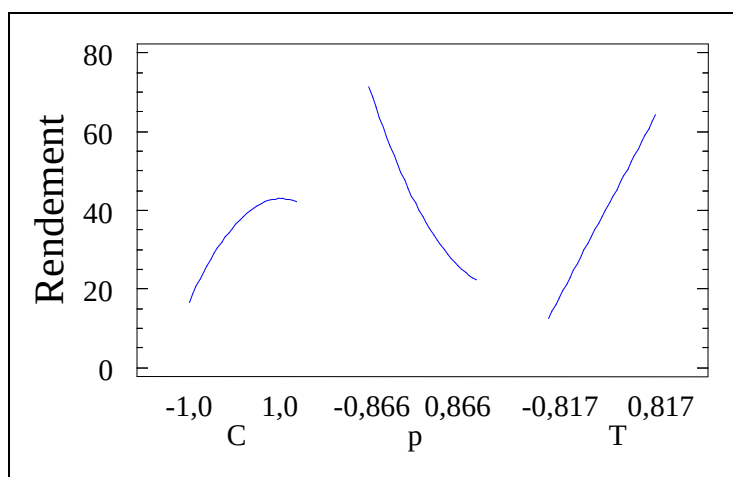


Figure 91: Graphique des effets directs pour le rendement.

4) Conclusion

La mise en place de ce plan d'expériences a mis en avant, avec 13 expériences, l'influence de trois facteurs : le taux de catalyseur, la température et la pression.

Dans un premier temps, la répétition de l'essai n°1 a permis de souligner les problèmes de répétabilité de la synthèse dans l'unité de désorption réactive qui avaient déjà été observés dans le RPA.

Dans un second temps, la détermination du modèle a permis d'établir les variations du rendement en fonction des trois paramètres : forme hyperbolique pour le taux de catalyseur et évolution linéaire pour la pression et la température.

Les conditions opératoires optimales prédites par le modèle sont ainsi un taux de 3,80 % molaire de catalyseur par rapport au glycérol, contre 1 % pour le RPA, une pression dans le réacteur de 23 mbar et une température de consigne du thermocryostat de 154°C, soit une température effective dans le réacteur d'environ 130°C.

Parmi les essais réalisés pour la détermination du modèle, le meilleur rendement obtenu est de 89 % avec une pureté du produit non traité de 86 %. Ce résultat a été obtenu avec un taux de catalyseur de 3,00 %, une pression de 23 mbar et une température de 154°C.

Ce rendement obtenu est plus élevé d'environ 10 % que le meilleur rendement obtenu dans le RPA. L'unité de désorption réactive est donc vraiment favorable à la synthèse.

Cette expérience est réitérée afin de vérifier le rendement obtenu. En effet, la répétition de l'essai n°1 a, de nouveau, confirmé les problèmes de répétabilité de la synthèse avec un coefficient de variation de ± 28 %. De plus, dans le but d'obtenir des informations sur le déroulement de la synthèse dans l'unité de désorption réactive, le suivi cinétique des quatre espèces principales de la réaction a été réalisé.

E. Suivi cinétique

L'étude du suivi cinétique de la synthèse dans l'unité de désorption réactive a permis de voir l'influence du type de réacteur sur le déroulement de la synthèse. De plus, cette expérience a servi de répétition au meilleur essai de la matrice de Doehlert précédemment réalisée.

1) *Partie expérimentale*

Dans un réacteur parfaitement agité de 1 L, 635 g de glycérol sont chauffés à 85°C. Puis 476 g d'urée sont ajoutés (excès molaire de 15 % par rapport au glycérol). Lorsque l'urée est totalement dissoute, 37 g de catalyseur sont ajoutés (proportion molaire de 3,00 % par rapport au glycérol). Après dissolution totale, le mélange est chargé dans l'unité de désorption réactive. Le milieu réactionnel circule dans l'unité de désorption réactive chauffée avec une température de consigne du thermocryostat de 154°C (soit environ 130°C pour le milieu réactionnel) et une pression de 23 mbar. Toutes les heures, un cycle d'évent à l'azote amène le réacteur à pression atmosphérique durant une minute. Après 7 h dans l'unité de désorption réactive, la température de consigne est diminuée à 95°C. Puis le réacteur est vidangé.

Toutes les heures un prélèvement est effectué, sur lequel différentes analyses sont réalisées : un dosage pH-métrique pour déterminer le titre massique en ammoniac, une analyse en chromatographie liquide pour les titres en glycérol, urée et carbonate de glycérol,

une analyse au COT-mètre pour une analyse globale de la proportion de carbone et d'azote dans le milieu réactionnel et une analyse selon la méthode Karl-Fischer pour doser la quantité d'eau dans la prise d'échantillon.

2) Résultats

Le rendement de la synthèse est de 59 %. Il était de 89 % pour l'essai réalisé dans les mêmes conditions opératoires, confirmant les problèmes de répétabilité.

Globalement le rendement de synthèse est proche de celui du RPA avec une moyenne de 74 % pour l'unité de désorption réactive dans les conditions très proches des conditions optimales et une valeur de 75 % pour la synthèse du suivi cinétique dans le RPA.

2.1. Etude cinétique

L'évolution des quantités de matières des différentes espèces de la synthèse en fonction du temps est représentée en Figure 92.

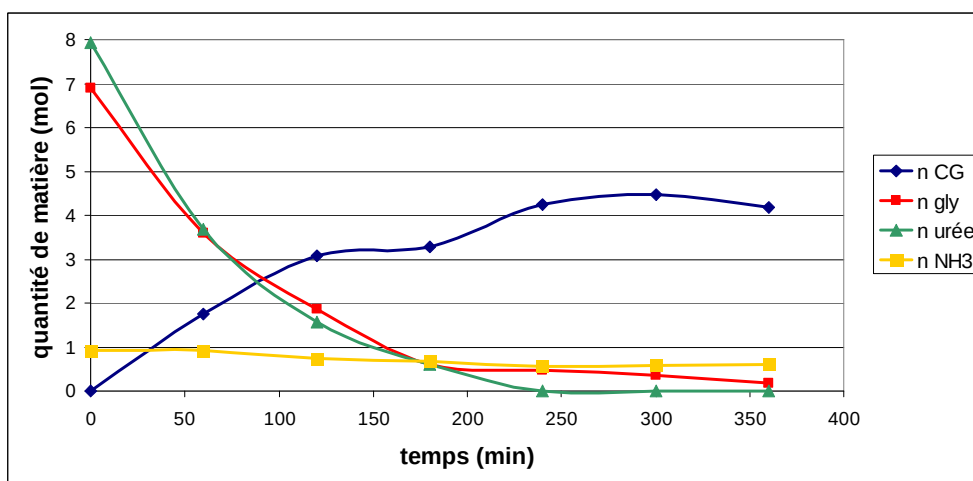


Figure 92: Evolution des quantités de matière de glycérol, d'urée, de carbonate de glycérol et d'ammoniac au cours de la synthèse.

Dans un premier temps, l'évolution des quantités de réactifs est étudiée. En comparant les résultats avec ceux obtenus dans le RPA, les allures sont globalement les mêmes avec des

temps d'évolution différents. En effet, les quantités de glycérol et d'urée décroissent plus rapidement avec une disparition de plus de la moitié des quantités initiales en moins d'une heure, alors qu'un peu plus de deux heures étaient nécessaires dans le RPA. Et après 4 h, la quantité d'urée dans le milieu réactionnel est nulle et la quantité de glycérol continue à décroître. De plus, l'urée, en excès plus important, devient le réactif en défaut après 1 h de synthèse. Toutes ces observations confirment que dans l'unité de désorption réactive, comme dans le RPA, les réactifs interviennent dans des réactions secondaires.

Concernant les produits de la synthèse, la quantité de carbonate de glycérol augmente plus rapidement en début de synthèse et se stabilise après environ 4 h, soit une heure de moins que pour le RPA. Quant au co-produit, la quantité d'ammoniac n'est pas nulle à $t = 0$ car la réaction s'est amorcée dans le réacteur de prémélange pendant le temps de dissolution de l'urée puis du catalyseur dans le glycérol. La quantité d'ammoniac reste sensiblement la même durant toute la synthèse. Elle est légèrement supérieure au taux de saturation. La cinétique de désorption de l'ammoniac est donc légèrement limitante dans ce réacteur. Ceci peut provenir des problèmes de circulation du milieu réactionnel dus aux phénomènes de cavitation dans les tubulures.

L'évolution de la quantité d'eau n'est pas présentée car la proportion d'eau dans toutes les prises d'échantillon s'est révélée nulle. La formation de carbamate d'ammonium a été confirmée par l'analyse IR. Il y a donc apparition d'eau au sein du mélange réactionnel. Comme elle n'est pas détectée, la vitesse de réaction du carbamate d'ammonium est plus rapide que la vitesse de formation de l'eau qui est alors instantanément consommée.

Après avoir étudié l'évolution des quatre espèces principales de la réaction, le suivi de l'évolution de l'intermédiaire carbamate de glycérol va être réalisé de la même manière que pour le suivi cinétique du RPA. Les résultats obtenus en chromatographie liquide et la moyenne des résultats de dosage du carbone et de l'azote totaux sont superposés dans la Figure 93.

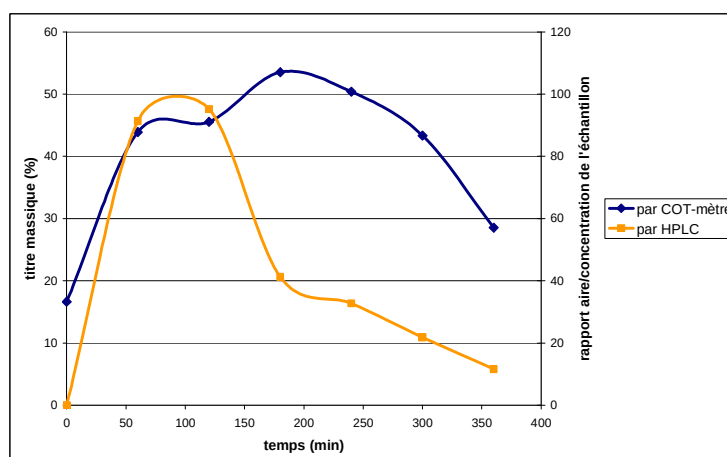


Figure 93: Evolution de la proportion d'intermédiaire carbamate de glycérol dans le milieu réactionnel.

L'évolution déterminée par la méthode chromatographique, qui avait été déterminée comme la plus fiable lors de la cinétique dans le RPA, montre que la quantité d'intermédiaire est négligeable lors du chargement de l'unité de désorption réactive alors que de l'ammoniac a été déjà formé. De plus, après 240 min, temps où la quantité de carbonate de glycérol s'est arrêtée d'évoluer, la quantité d'intermédiaire ne semble pas négligeable et continue de décroître. Il semble alors que l'intermédiaire carbamate de glycérol est impliqué dans des réactions secondaires. Ceci pourrait expliquer le rendement moins élevé pour cette synthèse que pour celle du suivi cinétique dans le RPA. Les résultats du COT-mètre corroborent le fait que des réactions secondaires ont lieu au-delà de 120 min avec un titre massique en intermédiaire qui augmenterait alors qu'en réalité il diminue. Toutefois, cette analyse ne précise pas quelles espèces sont impliquées dans ces réactions secondaires.

Ainsi après avoir suivi l'évolution de différentes espèces au cours de la synthèse, la vitesse de réaction va être établie.

2.2. Vitesse de réaction

Nous allons maintenant déterminer la vitesse de réaction dans l'unité de désorption réactive afin de la comparer à celle du RPA. Lors de l'étude de la vitesse de réaction dans le RPA, il a été vu que la vitesse de réaction répond à l'équation (38) rappelée ci-dessous :

$$(36) \quad v = k_1 \cdot [\text{gly}]^m \cdot [\text{urée}]^n$$

Il a également été explicité comment déterminer les ordres 0, 1 et 2 d'une vitesse de réaction.

À partir des équations caractéristiques de chaque ordre, la linéarisation est effectuée pour les trois composés de $t = 0$ min jusqu'au temps où la quantité de l'une des trois espèces n'évolue plus. Ce temps est de 180 min représentant le temps le plus court et attribué au glycérol. Les différents résultats sont présentés dans le Tableau 35.

Pour le glycérol et l'urée, les linéarisations des équations de l'ordre 1 présentent les meilleurs coefficients de régression avec des valeurs cohérentes pour $\ln(a)$. Pour le CG, l'équation d'ordre 2 présente un meilleur R-carré. L'équation d'ordre 1 pour le CG est également accompagnée d'un R-carré correct. La vitesse globale de la réaction est alors d'ordre 1.

Tableau 35: Résultats de linéarisation pour les différentes équations de vitesse de réaction de $t = 0$ min à $t = 180$ min.

Ordre global	0	1	2
Équation de vitesse	$(a - x) = -k'_1 \cdot t + a^*$	$\ln(a - x) = -k_1 \cdot t + \ln(a)^*$	$\frac{1}{(a - x)} = k'_1 \cdot t + \frac{1}{a}^*$
CG	$n_{CG} = 0,0212 \cdot t$ $R^2 = 0,884$	$\ln(a - n_{CG}) = -0,0037 \cdot t + 1,8859$ $R^2 = 0,9369$	$\frac{1}{(a - n_{CG})} = 0,0008 \cdot t + 0,1498$ $R^2 = 0,9530$
Glycérol	$n_{gly} = -0,0344 \cdot t + 6,3419$ $R^2 = 0,9503$	$\ln(n_{gly}) = -0,0132 \cdot t + 2,0272$ $R^2 = 0,9797$	$\frac{1}{n_{gly}} = 0,0079 \cdot t - 0,0626$ $R^2 = 0,8108$
Urée	$n_{urée} = -0,0402 \cdot t + 7,0725$ $R^2 = 0,9146$	$\ln(n_{urée}) = -0,0143 \cdot t + 2,1211$ $R^2 = 0,9971$	$\frac{1}{n_{urée}} = 0,0083 \cdot t - 0,0744$ $R^2 = 0,8559$
* $a = 6,91$, $\ln(a) = 1,93$ et $\frac{1}{a} = 0,145$			

Cette étude cinétique a alors permis de déduire la vitesse de la réaction dans l'unité de désorption réactive en négligeant l'excès initial d'urée, les réactions secondaires et la variation de volume au cours de la synthèse. La vitesse moyenne est $v_{U,D,R} = 0,0104 \cdot n$ où n représente la quantité de matière de l'un des réactifs. Dans le RPA, la vitesse de réaction était

de $v_{R.P.A.} = 0,0062.n$. La constante de vitesse est plus faible dans le RPA, ce qui explique que le temps de synthèse soit plus long.

F. Conclusion

Le choix du réacteur tubulaire pour la synthèse en continu a été principalement régi par le dégagement d'ammoniac. C'est également le critère qui a nécessité l'adaptation en unité de désorption réactive pour permettre une circulation à contre-courant entre le dégagement gazeux et le mélange réactionnel. Toutefois, un temps de séjour de 5 h conduit, pour ce type de réacteur, à un dimensionnement trop important. Le pilote développé est alors de taille largement inférieure à celle déterminée lors du dimensionnement. Le procédé est alors utilisé selon le principe du réacteur loop. Il fonctionne en mode discontinu avec une circulation du milieu réactionnel dans un réacteur de géométrie tubulaire. Le procédé est constitué d'un réacteur de prémélange et d'une unité de désorption réactive, siège de la synthèse.

Une série d'essais préliminaires a permis une évolution du système initialement mis en place pour répondre aux contraintes de la réaction. De plus, les différentes étapes de la synthèse ont pu être optimisées. Tout d'abord, le lavage du réacteur est apparu comme critère influent sur le bilan-matière. Il est réalisé après trois synthèses consécutives. Il comprend plusieurs rinçages du réacteur à l'eau puis à l'acétone avant séchage. Éventuellement, en cas de dépôt blanc sur le garnissage, un lavage supplémentaire à l'acide sulfurique peut être réalisé. Ensuite un travail sur le réacteur de prémélange a permis de déterminer les conditions opératoires de la dissolution de l'urée et du catalyseur. Environ 500 mL de glycérol sont chauffés à 85°C. L'urée est introduite avec un excès molaire de 15 %. Et le catalyseur, sulfate de zinc préalablement déshydraté, est ajouté. Dès que le mélange réactionnel devient limpide, il est chargé dans l'unité de désorption réactive. Pour obtenir une bonne homogénéisation du milieu réactionnel, un événement régulier est mis en place pour amener le réacteur à pression atmosphérique pendant un court laps de temps. Ceci permet une circulation intensifiée du contenu du réacteur et ainsi un brassage des différentes espèces présentes. Enfin, après 7 h de réaction, la température est diminuée à 95°C et le réacteur est vidangé.

Après ces études nécessaires à la mise en place et l'optimisation du procédé, un plan d'expériences a été appliqué dans le but de modéliser l'influence des conditions opératoires et de les optimiser. Ces paramètres opératoires étudiés ont été le taux de catalyseur, la pression et la température. Un plan de Doehlert a été choisi car il nécessite le moins d'expériences. Ces expériences sont réparties de façon uniforme par rapport au centre du domaine expérimental. Et il est possible de le faire évoluer à partir des résultats obtenus. Les résultats de 13 expériences plus 2 répétitions ont permis de montrer que, comme dans le RPA, l'augmentation de la température et la diminution de la pression favorisent le rendement. Le taux de catalyseur présente une influence de forme parabolique avec un maximum déterminé à 3,80 % molaire. Les conditions opératoires optimales pour la synthèse dans l'unité de désorption réactive sont alors de 154°C pour la consigne de température du thermocryostat, 23 mbar pour la pression et un taux de catalyseur de 3,80 % molaires par rapport au glycérol (contre 1 % dans le RPA).

L'expérience effectuée qui a conduit au meilleur rendement a été choisie dans des conditions proches des conditions optimales, soit une température de 154°C, une pression de 23 mbar et un taux de catalyseur de 3 %. Le rendement alors obtenu est de 89 %, soit un gain de 10 % par rapport au RPA.

Cet essai est alors répété et le suivi cinétique de la synthèse est réalisé. Le rendement obtenu est de 59 %, ce qui confirme les problèmes de répétabilité de la synthèse. De plus, le suivi cinétique a souligné, avec un très bon taux de conversion et un taux de sélectivité moyen, que les réactifs ainsi que l'intermédiaire carbamate de glycérol sont engagés dans des réactions secondaires qui limitent la synthèse.

Il a également été montré que le temps de réaction est diminué de 5 à 4 h. Ceci est justifié par l'évolution de la constante de vitesse de réaction qui passe de 0,0062 à 0,0104 dans l'U.D.R.

Globalement les essais avec l'unité de désorption réactive n'ont pas permis d'améliorer les conditions opératoires d'un point de vue énergétique car la température et la pression sont identiques à celles mises en œuvre dans le RPA. Toutefois, la synthèse est plus rapide et le rendement peut être amélioré.

Conclusion générale

Avec le développement des biocarburants, la croissance de la production de glycérol nécessite de trouver des voies de valorisation de cette molécule. C'est dans cette optique que la synthèse du carbonate de glycérol par carbonylation du glycérol par l'urée a été étudiée dans le but de produire cette molécule à grande échelle.

L'étude bibliographique a tout d'abord fait ressortir la nécessité de valoriser le glycérol, malgré un marché assez fluctuant. Par ailleurs, l'intérêt des carbonates organiques a orienté cette valorisation vers la synthèse du carbonate de glycérol. Les principales utilités de cette molécule ont renforcé cette idée, notamment l'utilisation comme synthon pour la chimie fine ou comme adjuvant (industrie cosmétique, lubrifiants...). Par ailleurs, l'étude des outils analytiques existants a mis en avant la nécessité de développer un ensemble de méthodes analytiques complémentaires pour permettre le dosage rapide et simultané des quatre espèces principales de la synthèse.

Un dosage pH-métrique étant suffisant pour la quantification de l'ammoniac, une méthode chromatographique a été développée pour les trois autres composés. Pour cela, divers outils chimimétriques ont été utilisés tels que la méthode simplex, un plan de mélange et une étude multi-réponses avec fonction de désirabilité. Le dosage simultané du glycérol, de l'urée et du carbonate de glycérol est donc réalisé par chromatographie liquide avec un détecteur à diffusion de la lumière. La détection et la séparation des composés ont été optimisées et permettent maintenant la quantification simultanée de ces molécules sans ambiguïté.

Après avoir développé les outils pour suivre l'évolution des différentes espèces de la réaction, un état des lieux a été dressé pour rassembler les connaissances précédemment acquises sur la synthèse et son exploitation en discontinu. Cette étude a permis d'étudier le dégagement d'ammoniac. Ce qui a conduit à tenter une modélisation de ce phénomène qui n'a pas aboutie. En effet, les différents modèles essayés ont été le modèle du double-film et celui de la pénétration de Higbie. Certaines données telle que la concentration de l'ammoniac en phase gazeuse ont fait défaut pour l'exploitation des modèles. Une approche expérimentale a toutefois permis d'observer l'influence de la température et de la pression sur la désorption de l'ammoniac. Tout d'abord, le vide n'est pas suffisant pour une désorption totale de l'ammoniac en présence de carbonate de glycérol. Ensuite, la pression n'a que peu d'influence sur la désorption. C'est principalement la température qui va déterminer la quantité

d'ammoniac résiduelle dans le milieu réactionnel. Plus elle est élevée, plus la proportion d'ammoniac sera faible. Deux alternatives au système d'extraction de l'ammoniac du milieu réactionnel par le vide ont ensuite été envisagées. Tout d'abord, un système de sorption du gaz sur un support solide a conduit à une quantité de support trop élevée pour une application industrielle viable. Ensuite, un système d'entraînement de l'ammoniac par un gaz vecteur a été envisagé. Les rendements obtenus à l'issue des essais sont trop faibles pour une exploitation industrielle rentable. Les études préalables ont également établi que le suivi cinétique de toutes les espèces de la réaction n'avait pas été réalisé. Le développement des outils analytiques a permis de suivre l'évolution de l'urée, du glycérol, du carbonate de glycérol et de l'ammoniac dans le milieu réactionnel tout au long de la synthèse. Les principales conclusions de cette étude ont été la confirmation que la seconde étape de la réaction est cinétiquement limitante. Et la participation des réactifs dans des réactions secondaires. Enfin la vitesse de réaction est dépendante de la concentration de l'un des réactifs. Après l'étude du dégagement gazeux et du suivi cinétique, nous nous sommes intéressés au catalyseur. En effet, pour le développement d'un réacteur continu, un catalyseur hétérogène, supporté sur une matrice solide paraissait plus adéquat. Mais les essais ont montré que le support choisi ne permettait pas d'atteindre des rendements aussi élevés qu'en catalyse homogène. Le sulfate de zinc a donc été conservé comme catalyseur dans la suite du projet.

Toutes les données nécessaires au développement du procédé continu ont ainsi été obtenues. Parmi les différents types de réacteurs continus, le réacteur tubulaire a été sélectionné, en accord avec les sociétés Novance et Sofiprotéol. Une adaptation a été réalisée pour un fonctionnement à contre-courant, le réacteur est alors appelé unité de désorption réactive. Le temps de séjour important n'a pas permis de réaliser un réacteur répondant à l'étude de dimensionnement. L'unité de désorption réactive est alors utilisée en discontinu sur le mode de fonctionnement du réacteur « loop ». Un procédé à l'échelle du laboratoire a été développé. Une série d'essais préliminaires a permis de rendre le système opérationnel pour réaliser la synthèse avec des rendements acceptables. Une optimisation des conditions opératoires avec un plan de Doehlert a conduit à un rendement de synthèse de 89 %. De plus, l'influence de la pression, de la température et du taux de catalyseur a été déterminée. La diminution de la pression et l'augmentation de la température favorisent le rendement. Le taux de catalyseur, quant à lui, présente une évolution avec un maximum. Après optimisation des paramètres, le suivi cinétique de la synthèse a montré l'influence du type de réacteur sur la constante de vitesse de réaction. Dans les deux types de réacteur, la vitesse est d'ordre 1 par

rapport à l'un des réactifs. Toutefois, la constante de vitesse est plus importante dans l'unité de désorption réactive. Mais il n'est pas possible d'augmenter la vitesse de réaction actuelle car la synthèse se déroule sans solvant, la concentration en l'un ou l'autre réactif ne peut alors pas être plus élevée.

Plusieurs problèmes technologiques associés aux contraintes industrielles ont nécessité du temps pour être résolues. Des études qui avaient été commencées n'ont alors pas pu être totalement exploitées et pourront faire l'objet de développements ultérieurs. Dans un premier temps, quelques essais ont été réalisés pour le traitement du produit de synthèse. Le traitement actuel est, pour rappel, une agitation sous vide à 70°C avec de l'acide phosphorique pour précipiter les impuretés aminées. Plusieurs pistes sont envisagées pour modifier ce traitement et, éventuellement, le rendre plus adapté au procédé continu. Un autre acide a été testé, l'acide sulfurique, le seul test réalisé n'a pas montré de précipitation. De plus, les résines utilisées pour l'adsorption de l'ammoniac ont également été essayées à pression atmosphérique et température ambiante. L'une des résines semblait montrer une meilleure purification que l'acide phosphorique. Quand à l'autre, elle adsorbait le carbonate de glycérol préférentiellement aux impuretés, ce qui évidemment défavorable. Des essais complémentaires pourraient permettre de conclure sur l'efficacité des différents traitements proposés.

La principale impureté du produit de synthèse reste le glycérol. Afin de l'extraire du produit de synthèse, la seule méthode actuelle est la distillation moléculaire. Un autre champ d'investigation a été ouvert : l'extraction par l'alcool amylique. En effet, le glycérol est soluble à chaud dans ce solvant et pas à froid. Un premier essai de dissolution partielle du carbonate de glycérol à température ambiante dans ce solvant ouvre les prémices d'une nouvelle voie de purification et cette étude mérite d'être approfondie.

Le dernier point d'amélioration envisagé pour le traitement du produit de synthèse est la filtration du catalyseur. En effet, il a été vu que la précipitation du catalyseur est aléatoire et peut parfois colmater le système de filtration ou même le traverser. Le catalyseur n'étant pas recyclable, l'ajout d'un adjuvant de filtration a été testé. C'est une cellulose qui forme un ensemble avec le précipité de façon à éviter le colmatage. Le seul essai qui a été effectué ne s'est pas avéré concluant. D'autres adjuvants pourraient se révéler plus efficaces. Une étude précise de la cristallisation du catalyseur en fin de synthèse pourrait permettre une meilleure compréhension de ce phénomène pour tenter de la maîtriser.

L'unité de désorption réactive est utilisée en mode discontinu avec le même problème de dégagement d'ammoniac irrégulier que le RPA. Un procédé avec un réacteur étagé a été également envisagé (cf. Figure 94). Ce procédé est constitué de quatre réacteurs en série. Le premier réacteur R_1 correspond au réacteur de prémélange du procédé tubulaire. Les réacteurs R_2 et R_3 sont prévus pour le déroulement de la réaction. Le réacteur R_4 sert au traitement du produit de synthèse.

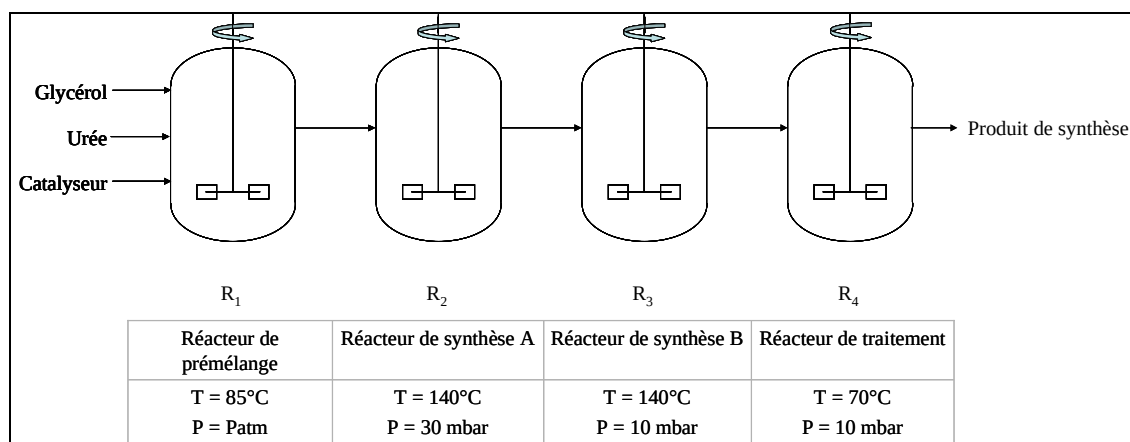


Figure 94: Schéma du réacteur étagé avec conditions opératoires pour chaque étage.

Les réacteurs R_2 et R_3 , sièges de la réaction, sont initialement à la température de la synthèse soit 140°C. A partir du profil du suivi de pression dans le RPA et dans le but de faciliter les transferts de matière, le réacteur R_2 est en légère surpression par rapport au réacteur R_3 . Ils sont alors respectivement à des pressions de 30 et 10 mbar. Le réacteur R_4 reprend les conditions opératoires du traitement soit 70°C sous 10 mbar.

Un montage a été amorcé avec quatre tricoli de 250 mL chauffés par bains d'huile et sous agitation magnétique. Quelques essais ont été réalisés. Le principal inconvénient apparue concerne le transfert de matière entre les réacteurs R_1 et R_2 . En effet, la différence de pression est très importante et nécessite une étude complémentaire sur la régulation de débit permettant d'alimenter le réacteur R_2 avec des débits compatibles avec le temps de réaction.

Ces essais n'étaient que les prémices d'une étude qui nécessiterait un développement complet de procédé.

En conclusion, la poursuite du développement de l'unité de désorption réactive devrait porter sur l'optimisation de la circulation du fluide afin d'obtenir un mode semi-continu. Des essais complémentaires pourraient également affiner l'étude de la vitesse de réaction avec la

détermination des ordres partiels en urée et en glycérol. Et finalement, il faudrait définir les facteurs qui engendrent une non répétabilité telles que des conditions extérieures au système : hygrométrie ou pression atmosphérique journalière par exemple ou d'autres paramètres, inhérents au système comme le temps de dissolution de l'urée dans le glycérol.

Bibliographie

- [1] **C. Cordella** ; Le glycérol un alcool pas comme les autres... ; *Biofutur* 241 (2004) 15-17
- [2] **N. Quelenis** ; Le glycérol ; *Fiche Technique Agro-Industrie* 25 (2007) 1-7
- [3] **S. Claude** ; Lipochemistry Valorization of glycerol : some future prospects ; *Oléagineux, Corps Gras, Lipides* 4 (1997) 250-252
- [4] **P. Prabhasaukar, J. Rajiv, D. Indrani, G. Venkateshwara Rao** ; Emulsifier composition for cakes and a method of making improved quality cakes thereof ; *US Patent* 7,172,784 (2007)
- [5] **Q. T. Pham, T. Y. Lam, N. K. Richardson, P. Chandar, A. Lips** ; Non-sticky cosmetic moisturizer for skin and hair ; *US Patent* 6,991,799 (2006)
- [6] **H. Ibrahim, M. Bayssas, H. Pourrat, C. Deuschel** ; Pharmaceutically stable oxaliplatin preparation for parental administration ; *US Patent* 7,070,796 (2006)
- [7] **W. S. V. Kwan, D. A. Godbout** ; Water-based, resin-free and solvent-free eradicable ball-pen inks ; *US Patent* 7,163,575 (2007)
- [8] **G. Y. Yoo** ; Tobacco substitute composition ; *US Patent* 6,761,176 (2004)
- [9] **J. Heming** ; Marché global de la glycerine 2007-2009 ; *Séminaire « La valorisation du glycérol : réactions sélectives et catalytiques au départ de glycérol » Poitiers* (2008)
- [10] **J.-W. Yoo, Z. Mouloungui, A. Gaset** ; Method for producing an epoxide, in particular of glycidol, and installation for implementation ; *EP Patent* 19980913851 (1998)
- [11] **J. L. Dubois, C. Duquenne, W. Holderich** ; Process for dehydrating glycerol to acrolein ; *US Patent* 7,396,962 (2008)
- [12] **G. J. Suppes, A. D. Dasari, P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin** ; Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol ; *Appl. Catal. A* 281 (2005) 225-231
- [13] **Y. Rivaux** ; Thèse de doctorat, Université Rennes 1 (1996) citée par **V. Molinier** ; *Les monoéthers de glycérol à chaîne courte* ; *Séminaire « La valorisation du glycérol : réactions sélectives et catalytiques au départ de glycérol » Poitiers* (2008)
- [14] **Y. Gu, A. Azzouzi, Y. Pouilloux, F. Jérôme, J. Barrault** ; Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals ; *Green Chem.* 10 (2008) 164-167
- [15] **S. Carrentin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, G. J. Hutchings** ; Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide ; *Chem. Commun.* (2002) 696-697
- [16] **P. Gallezot** ; Selective oxidation with air on metal catalysts ; *Catal. Today* 37 (1997) 405-418

- [17] **F. Porta, L. Prati** ; Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity ; *J. Catal.* 224 (2004) 397–403
- [18] **W. C. Ketchie, Y.-L. Fang, M. S. Wong, M. Murayama, R. J. Davis** ; Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol ; *J. Catal.* 250 (2007) 94–101
- [19] **S. Claude, Z. Mouloungui, J.-W. Yoo, A. Gaset** ; Method for preparing glycerol carbonate ; *US Patent* 6,025,504 (2000)
- [20] **A.-A. G. Shaikh, S. Sivaram** ; Organic carbonates ; *Chem. Rev.* 96 (1996) 951-976
- [21] **J. A. Kenar** ; Current perspectives on oleochemical carbonates ; *Oleochemical* 15, 9 (2004) 580-582
- [22] **M. Dierker** ; Oleochemical carbonates - an overview ; *Lipid Technol.* 16, 6 (2004) 130-134
- [23] **E. T. Marquis, M. J. Plishka** ; Use of carbonates in metal ion extraction ; *US Patent* 5,348,712 (1994)
- [24] **D. J. Brunelle, T. G. Shannon** ; Preparation and polymerization of bisphenol A cyclic oligomeric carbonates ; *Macromolecules* 24 (1991) 3035-3044
- [25] **R. Stibrany, C. P. Mehner, M. G. Matturro** ; Use of a ionic halide free copper catalyst for the production of dialkyl carbonates ; *US Patent* 7,049,457 (2006)
- [26] **U. Romano, F. Rivetti, N. DiMuzio** ; Processo per la produzione di dimetilcarbonato ; *It Patent* 1127270 (1979)
- [27] **O. Li, W. Zhang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun** ; Synthesis of cyclic carbonates from urea and diols over metal oxides ; *Catal. Today* 115 (2006) 111-116
- [28] **W.-Y. Su, G. P. Speranza** ; Process for preparing alkylene carbonates ; *US Patent* 5,003,084 (1991)
- [29] **M. Doya, T. Ohkawa, Y. Kanbara, A. Okamoto, K. Kimizuka** ; Process for producing alkylene carbonates ; *Jp Patent* 5,161,857 (1993)
- [30] **M. Wang, H. Wang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun** ; Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over solid base catalysts ; *Catal. Commun.* 7 (2006) 6-10
- [31] **J. Sun, B. Yang, X. Wang, D. Wang, H. Liu** ; Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol using polyphosphoric acid as catalyst ; *J. Mol. Catal. A* 239 (2005) 82-86
- [32] **B. Yang, D. Wang, H. Liu, J. Sun, X. Wang** ; Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol catalysed by the metallic compounds at atmospheric pressure ; *Catal. Commun.* 7 (2006) 472-477

- [33] **R. Y. Saleh, R. C. Michaelson, E. N. Suciu, B. Kuhlmann** ; Process for manufacturing dialkyl carbonate from urea and alcohol ; *US Patent 5,565,603* (1996)
- [34] **R. Srivasta, D. Srinivas, P. Ratnasamy** ; CO₂ activation and synthesis of cyclic carbonates and alkyl/aryl carbamates over adenine-modified Ti-SBA-15 solid catalyst ; *J. Catal.* 233 (2005) 1-15
- [35] **L.-F. Xiao, F.-W. Li, C.-G. Xia** ; An easily recoverable and efficient natural biopolymer-supported zinc chloride catalyst system for the chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonate ; *Appl. Catal. A* 279 (2005) 125-129
- [36] **R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy** ; Zeolite-based organic-inorganic hybrid catalysts for phosgene-free and solvent-free synthesis of cyclic carbonates and carbamates at mild conditions utilizing CO₂ ; *Appl. Catal. A* 289 (2005) 128-134
- [37] **D. W. Park, J. Y. Moon, H. J. Jang, M. R. Kim, J. K. Lee, C. S. Ha** ; Catalytic utilization of carbondioxide to polymer blends via cyclic carbonate ; *React. Kinet. Catal. Lett.* 65, 2 (1998) 219-226
- [38] **B. C. Ream** ; Process for the production of alkylene carbonate ; *US Patent 4,877,886* (1989)
- [39] **C. H. McMulkn, J. R. Nelson, B. C. Ream, J. A. Sims Jr.** ; Alkylene carbonate process ; *US Patent 4,314,945* (1982)
- [40] **J. Sun, S.-I. Fujita, M. Arai** ; Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids ; *J. Organomet. Chem., Review* (2005) 1-8
- [41] **H. Kawanami, A. Sasaki, K. Matsui, Y. Ikushima** ; A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO₂-ionic liquid system ; *Chem. Commun.* (2003) 896-897
- [42] **X.-B. Lu, J.-H. Xiu, R. He, K. Jim, L.-M. Luo, X.-J. Feng** ; Chemical fixation of CO₂ to ethylene carbonate under supercritical conditions : continuous and selective ; *Appl. Catal. A* 275 (2004) 73-78
- [43] **D. Ballivet-Tkatchenko, T. Jerphagnon, R. Ligabue, L. Plasserand, D. Poinso** ; The role of distannoxanes in the synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide ; *Appl. Catal. A* 255 (2003) 93-99
- [44] **D. Chaturvedi, A. Kumar, S. Ray** ; A high yielding one-pot, novel synthesis of carbamate esters from alcohols using Mitsunobu's reagent ; *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 7637-7639
- [45] **Oi, Y. Kuroda, S. Matsuno, Y. Inoue** ; Direct Synthesis of Unsymmetrical Carbonic Esters from Carbon Dioxide, Alcohols, and Alkyl Halides ; *Nippon Kagaku Kaishi* (1993) 985-987

- [46] **K. Tomishige, H. Yasuda, Y. Yoshida, M. Nurunnai, B. Li, K. Kunimori** ; Catalytic performance and properties of ceria based catalysts for cyclic carbonate synthesis from glycol and carbon dioxide ; *Green Chem.* 6 (2004) 206-214
- [47] **J. A. Kenar, I. D. Tevis** ; Convenient preparation of fatty ester cyclic carbonates ; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107 (2005) 135-137
- [48] **H.-S. Kim, J.-W. Kim, S.-C. Kwon, S. C. Shim, T.-J. Kim** ; Catalytic formation of carbamates and cyclic carbonates by copper complex of 2, 5, 19, 22-tetraaza[6, 6](1, 1')ferrocenophane-1, 5-diene X-Ray crystal structure of [Cu(I)]PF₆; *J. Organomet. Chem.* 545-546 (1997) 337-344
- [49] **M. Aresta, A. Dibenedetto** ; Carbon dioxide as building block for the synthesis of organic carbonates: behaviour of homogeneous and heterogeneous catalysts in the oxidative carboxylation of olefins ; *J. Mol. Catal. A* 182-183 (2002) 399-409
- [50] **J. A. Kenar, G. Knothe, A. L. Copes** ; Synthesis and characterization of dialkyl carbonates prepared from mid-, long-chain, and Guerbet alcohols ; *JAOCs* 81, 3 (2004) 285-291
- [51] **B. Veldurthy, F. Figueras** ; An efficient synthesis of organic carbonates: atom economic protocol with a new catalytic system ; *Chem. Commun.* (2004) 734-735
- [52] **J. M. Renga, R. A. Periana-Pillai** ; Preparation of cyclic carbonates ; *US Patent* 4,332,729 (1982)
- [53] **K. Darragas** ; Lösemittel nicht auf der Flucht: Alkylecarbonate : Neue Bausteine für umweltverträgliche Systeme ; *Farbe* 109, 1 (2003) 38-41
- [54] **T. Löhl, A. Behler** ; Verwendung von 1, 3-dioxolan-2-onen in Wasch- und Reinigungsmitteln ; *De Patent* 19826327 (1999)
- [55] **T. Gassenmeier, T. Löhl, A. Ansmann, J. Kahre, D. Fischer** ; Verwendung von cyclischen Carbonaten als Feuchthaltemittel ; *De Patent* 19842069 (2000)
- [56] **T. L. Ward, R. R. Benerito** ; Grafting of cyclic carbonates onto cotton and modified cottons ; *J. Appl. Polymer Science* 21, 7 (2003) 1933-1944
- [57] **G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parzuchowski, M. Sobiecki** ; Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate ; *Green Chem.* 7 (2005) 529-539
- [58] **J. H. Teles, N. Rieber, W. Harder** ; Preparation of glycerin carbonate ; *De Patent* 4225870 (1992)

- [59] **M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito, C. Pastore** ; A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide : the role of the catalyst, solvent and reaction conditions ; *J. Mol. Catal. A* 257 (2006) 149-153
- [60] **C. Vieville, J.-W. Yoo, Z. Mouloungui** ; Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonation of glycerol in supercritical CO₂ in presence of zeolites and ion exchange resins ; *Catal. Lett.* 56 (1998) 245-247
- [61] **S. Pelet, J.-W. Yoo, Z. Mouloungui** ; Analysis of cyclic organic carbonates with chromatographic techniques ; *J. High Resol. Chromatogr.* 22, 5 (1999) 276-278
- [62] **Z. Mouloungui, J.-W. Yoo, C.-A. Gachen, A. Gaset, G. Vermeersch** ; Process for the preparation of glycerol carbonate from glycerol and a cyclic organic carbonate, especially ethylene or propylene carbonate ; *Fr Patent 9504961* (1995)
- [63] **V. Popsavin, G. Benedeković, M. Popsavin, V. Divjaković, T. Armbruster** ; A total synthesis of (+)-oxybiotin from D-arabinose ; *Tetrahedron* 60 (2004) 5225-5235
- [64] **K. Tanino, K. Onuki, K. Asano, M. Miyashita, T. Nakamura, Y. Takahashi, I. Kiswajima** ; Total synthesis of Ingenol ; *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1498-1500
- [65] **B. Musicki, A.-M. Periers, P. Laurin, D. Ferroud, Y. Benedetti, S. Lachaud, F. Chatreaux, J.-L. Haesslein, A. Iltis, C. Pierre, J. Khider, N. Tessot, M. Airault, J. Demasse, C. Dupuis-Hamelin, P. Lassaigue, A. Bonnefoy, P. Vicat, M. Klich** ; Improved antibacterial activities of coumarin antibiotics bearing 5', 5'-dialkylnoviose : biological activity of RU79115 ; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 10 (2000) 1695-1699
- [66] **R. M. Stephenson** ; Introduction to the chemical process industries ; *Reinhold Publishing Corp.* (1966) 149-153
- [67] **J.-P. Mazaud** ; Urée ; *Les Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés J-6 660* (2001) 1-6
- [68] Glycérol ; *Recueil international des méthodes d'analyses des vins et des moûts* (2005)
- [69] Glycérol et Butane-2,3-diol ; *Recueil international des méthodes d'analyses – OIV* (2004)
- [70] Test urée dans le lait ; *site internet de MERCK (www.merck.fr)*
- [71] **H. Abidi, J. L. Gass, M. F. Grenier-Loustalot** ; Rétention de l'urée présente à l'état de traces dans l'eau par capture chimique sur résine ; *poster CNRS.*
- [72] **H. Tanaka, X. Zhou, O. Masayoshi** ; Characterization of a novel diol column for high-performance liquid chromatography ; *J. Chromatogr. A* 987 (2003) 119-125
- [73] **S. Clark, P. S. Francis, X. A. Conlan, N. W. Barnett** ; Determination of urea using high-performance liquid chromatography with fluorescence detection after automated derivatisation with xanthidol ; *J. Chromatogr. A* 1161 (2007) 207-213

- [74] **Société Diverchim S.A.** ; Appui analytique au développement du procédé de synthèse du carbonate de glycérol ; *Compte rendu de mission n°330* (2004)
- [75] **D. Perrillat-Amédé** ; Mesure du vide ; *Les Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle R-2 050* (1996) 1-14
- [76] **J. Leclerc** ; Production du vide ; *Les Techniques de l'Ingénieur, traité Génie Mécanique BM-4 270* (1999) 1-22
- [77] **L. Maurice** ; Gaz à très basse pression. Technique du vide, pompes à vide ; *Les Techniques de l'Ingénieur, archives de Génie Mécanique* (1983) 1-12
- [78] **S. Minaux** ; Détermination de la teneur en carbonate de glycérol par chromatographie en phase gazeuse (étalonnage interne) ; *Méthode d'analyses E 36, Novance* (2004) 1-5
- [79] **Schaefer, T. Küchler, T. J. Simat, H. Steinhart** ; Migration of lubricants from food packagings. Screening for lipid classes and quantitative estimation using normal-phase liquid chromatographic separation with evaporative light scattering detection ; *J. Chromatogr. A* 1017 (2003) 107- 116
- [80] **S. Héron, M. Dreux, A. Tchapla** ; Post-column addition as a method of controlling triacylglycerol response coefficient of an evaporative light scattering detector in liquid chromatography–evaporative light-scattering detection ; *J. Chromatogr. A* 1035 (2004) 221-225
- [81] **C. Porte** ; Méthodes d'optimisation en chimie analytique ; *Techniques de l'Ingénieur, P228* (2002) 1-22
- [82] **A. J. Alpert** ; Hydrophilic-interaction chromatography for the separation of peptides, nucleic acids and other polar compounds ; *J. Chromatogr. A* 499 (1990) 177-196
- [83] **Z. Hao, B. Xiao, N. Weng** ; Impact of column temperature and mobile phase components on selectivity of hydrophilic interaction chromatography (HILIC) ; *J. Sep. Sci.* 31 (2008) 1449-1464
- [84] **H. P. Nguyen, K. A. Schug** ; The advantages of ESI-MS detection in conjunction with HILIC mode separations: Fundamentals and applications ; *J. Sep. Sci.* 31 (2008) 1465-1480
- [85] **B. Dejaegher, D. Mangelings, Y. Vander Heyden** ; Method development for HILIC assays ; *J. Sep. Sci.* 31 (2008) 1438-1448
- [86] **Y. Hsieh** ; Potential of HILIC-MS in quantitative bioanalysis of drugs and drug metabolites ; *J. Sep. Sci.* 31 (2008) 1481-1491
- [87] **O. Gonzalez, G. Iriarte, N. Ferreira, M. I. Maguregui, R. M. Alonso, R. M. Jimenez** ; Optimization and validation of a SPE-HPLC-PDA-fluorescence method for the simultaneous determination of drugs used in combined cardiovascular therapy in human plasma ; *J. Pharm. Biomed. Anal.* 50 (2009) 630-639

- [88] **B. Beilmann, P. Langgtuh, H. Häusler, P. Grass** ; High-performance liquid chromatography of lactose with evaporative light scattering detection, applied to determine fine particle dose of carrier in dry powder inhalation product ; *J. Chromatogr. A* 1107 (2006) 204-207
- [89] **S. Vikingsson, R. Kronstrand, M. Josefsson** ; Retention of opioids and their glucuronides on a combined zwitterion and hydrophilic interaction stationary phase ; *J. Chromatogr. A* 1187 (2008) 46-52
- [90] **D. Nezirevic, K. Arstrand, B. Kagedal** ; Hydrophilic interaction liquid chromatographic analysis of aminohydroxyphenylalanines from melanin pigments ; *J. Chromatogr. A* 1163 (2007) 70-79
- [91] **J. Oszmianski, A. Wojdylo, J. Kolniak** ; Effect of l-ascorbic acid, sugar, pectin and freeze-thaw treatment on polyphenol content of frozen strawberries ; *LWT Food Science and Technology* 42 (2009) 581-586
- [92] **G. A. Lewis, D. Mathieur, R. Phan-Tan-Lu** ; Pharmaceutical Experimental Design ; *Marcel-Dekker, New-York* (1999)
- [93] **P. Hemstöm, K. Irgum** ; Hydrophilic interaction chromatography ; *J. Sep. Sci.* 29 (2006) 1784-1821
- [94] **J.-W. Yoo** ; Développement d'un procédé compétitif de fabrication du carbonate de glycérol ; *Convention ADEME n°9901044* (2000)
- [95] **M. Roustan** ; Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux ; *Lavoisier, Paris* (2003)
- [96] **W. K. Lewis, W. G. Whitman** ; Principles of gas absorption ; *Industrial and Engineering Chemistry* 16 (1924) 1215-1220
- [97] **J. C. Lamont, D. S. Scotte** ; An eddy cell model of mass transfer into the surface of a turbulent liquide ; *AIChE* 16 (1970) 513-519
- [98] **Y. Kawase, B. Moo-Young** ; Mathematical models for design of bioreactors ; *Chem. Eng. J.* 43 (1990) 18-41
- [99] **M. Roustan** ; Agitation et mélange: caractéristiques des mobiles d'agitation ; *Les Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés, J-3802* (1997) 1-10
- [100] **M. M. Sharma, R. A. Mashelkar** ; Absorption with chemical reaction in bubble columns ; *I. Chem. Eng. Symp. Ser.* 28 (1968) 10-21
- [101] **R. Higbie** ; The rate of absorption of pure gas into a still liquid during short periods of exposure ; *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 35 (1935) 365-389
- [102] **E. G. Derouane, C. D. Chang** ; Confinement effects in the adsorption of simple bases by zeolites ; *Microporous and Mesoporous Materials* 35-36 (2000) 425-433

- [103] **P. Y. Hsieh** ; Heats of adsorption of ammonia on silica-alumina catalysts and their surface energy distributions ; *J. Catal.* 3 (1963) 211-222
- [104] **T. J. Bandosz, C. Petit** ; On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with organic compounds ; *J. Colloid Interface Sci.* 338 (2009) 329-345
- [105] **P. F. Siril, D. R. Brown** ; Acid site accessibility in sulfonated polystyrene acid catalysts: Calorimetric study of NH₃ adsorption from flowing gas stream ; *J. Mol. Catal. A* 252 (2006) 125-131
- [106] **C. N. Rhodes, D. R. Brown, S. Plant, J. A. Dale** ; Sulphonated polystyrene resins: acidities and catalytic activities ; *React. Polym.* 40 (1999) 187-193
- [107] **M. Balaraju, V. Rekha, P. S. Sai Prasad, B. L. A. Prabhavathi Devi, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah** ; Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts ; *Appl. Catal. A* 354 (2009) 82-87
- [108] **T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige** ; Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C ; *Appl. Catal. A* 329 (2007) 30-35
- [109] **G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa** ; Cinétique et catalyse ; *Lavoisier Tec. & Doc.* (1996)
- [110] **M. Guisnet, C. Naccache** ; Catalyse hétérogène, mode d'action des catalyseurs ; *Les Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés J-1* 250 (2004) 1-13
- [111] **T. Cseri, S. Békássy, F. Figueras, S. Rizner** ; Benzylolation of aromatics on ion-exchanged clays ; *J. Mol. Catal. A* 98 (1995) 101-107
- [112] **B. M. Choudary, V. Bhaskar, M. Lakshmi Kantam, K. Koteswara Rao, K. V. Raghavan** ; Acylation of alcohols with carboxylic acids via the evolution of compatible acidic sites in montmorillonites ; *Green Chem.* (2000) 67-70
- [113] **C. Wu, X. Zhao, Y. Wang** ; Effect of reduction treatment on catalytic performance of Zn-based catalyst for the alcoholysis of urea to dimethyl carbonate ; *Catal. Commun.* 6 (2005) 694-698
- [114] **El-M. El-Malki, R. A. van Santen, W. M. H. Sachtler** ; Introduction of Zn, Ga and Fe into HZSM-5 cavities by sublimation: identification of acid sites ; *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4611-4622
- [115] **P. Trambouze** ; Réacteurs chimiques, Technologie ; *Les Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés J 4 020* (1993) 1-31

- [116] **A. Kayode Coker** ; Modeling of chemical kinetics and reactor design ; MA : Gulf Professionnel Pub. 2nd edition, Boston (2001)
- [117] **J. Goupy** ; Modélisation par les plans d'expériences ; *Les Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle R 275* (2000) 1-23
- [118] **D. H. Doehlert** ; Uniform shell designs ; *Appl. Stat.* 19 (1970) 231-239
- [119] **G. E. P. Box, D. W. Behnken** ; Some new three level designs for the study of quantitative variables ; *Technometrics* 2 (1960) 455-475
- [120] **A. M. García Campaña, L. Cuadros Rodríguez, A. Lupiañez González, F. Alés Barrero, M. Román Ceba** ; Sequential response surface methodology for multioptimization in analytical chemistry with three-variable Doehlert designs ; *Anal. Chem. Acta* 348 (1997) 237-246

Annexes

Annexe I : Les différents types de vacuomètres

- Vacuomètres mécaniques

Parmi les vacuomètres mécaniques, il existe deux méthodes principales pour mesurer la force que produit la pression : la déformation mécanique (manomètre à membrane, Figure 95) ou la loi fondamentale de l'hydrostatique (tube en U). Ce ne sont pas des manomètres spécifiques pour la mesure du vide.

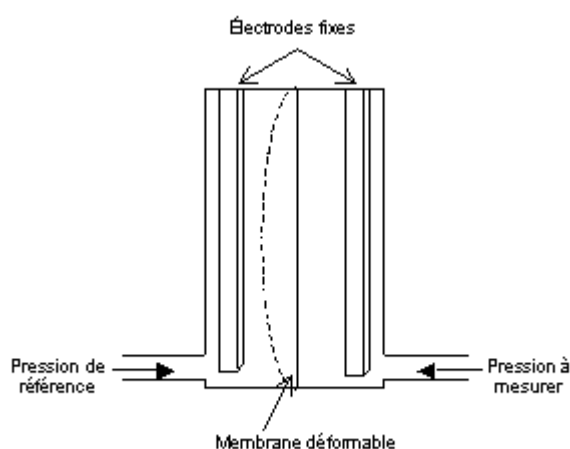


Figure 95. Vacuomètre capacitif.

Contrairement au manomètre de MacLeod (Figure 96) qui est fait pour mesurer des pressions absolues de 10^2 à 10^{-2} Pa. Son principe utilise la loi de Boyle-Mariotte, équation (58), par des variations de volume du gaz créées par un piston liquide et des variations de pression ainsi obtenues. En effet, cette loi relie la pression et le volume d'un gaz à température constante : le produit du volume par la pression reste constant. C'est un manomètre absolu qui n'est pas utilisable pour des vapeurs suivant la loi de Clapeyron.

(58) $P_1.V_1 = P_2.V_2$ à T constante

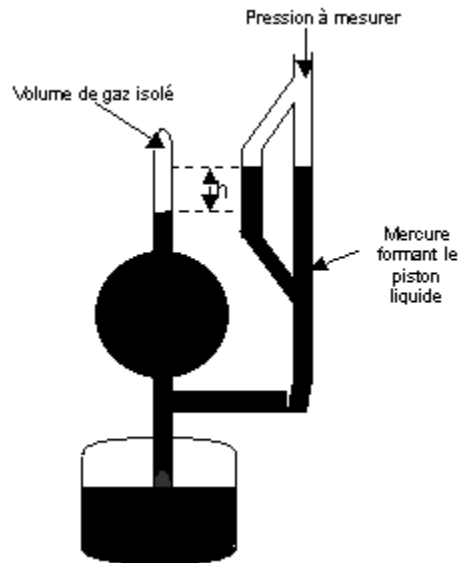


Figure 96. Manomètre de MacLeod.

- Vacuomètres thermiques

Les vacuomètres thermiques (Figure 97) sont très utilisés industriellement pour des pressions comprises entre 10^2 et 10^{-1} Pa. Le principe est le suivant : pour un fil placé dans une ambiance donnée et chauffé par effet Joule, sa température est déterminée pour les échanges de chaleur qu'il aura avec le milieu dans lequel il est immergé. Dans un gaz raréfié, les échanges thermiques se font par rayonnement (uniquement fonction de la température) et par convection. La quantité de chaleur échangée par convection dépend de la pression et de la conductivité thermique du gaz. Cette conductivité peut être considérée comme constante de la pression atmosphérique jusqu'à $5 \cdot 10^{-1}$ Pa, puis elle varie comme la pression aux valeurs inférieures.

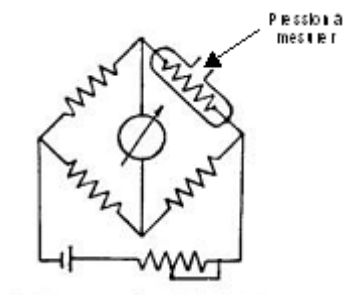


Figure 97. Vacuomètre thermique.

Ce phénomène est utilisé pour mesurer des basses pressions. Soit en chauffant le filament à courant constant et en mesurant la température du fil, ce sont les manomètres à thermocouple. Soit en maintenant constant la température du fil et en mesurant le courant de chauffage, ce sont les manomètres de Pirani.

Ils sont généralement étalonnés avec de l'air sec, or les pertes par convection dépendent de la conductivité du gaz, donc de sa nature. Des coefficients de correction sont connus pour certains gaz.

- Vacuomètres à ionisation

Les vacuomètres à ionisation (Figure 98) permettent de mesurer des pressions jusqu'à 10^{-11} Pa. Le principe est de provoquer l'ionisation du gaz (plasma) par des moyens divers (bombardement d'électrons sur les molécules gazeuses ou champ électrique continu provoqué par une tension élevée). Le courant d'ions est ensuite collecté par une électrode. Si la pression dans la jauge est assez basse pour que l'écoulement des ions soit en régime moléculaire (la distance moyenne que peut parcourir un ion sans choc, soit le libre parcours moyen des ions, doit être plus grande que la distance entre les électrodes), le courant ionique est proportionnel à la densité gazeuse, donc à la pression.

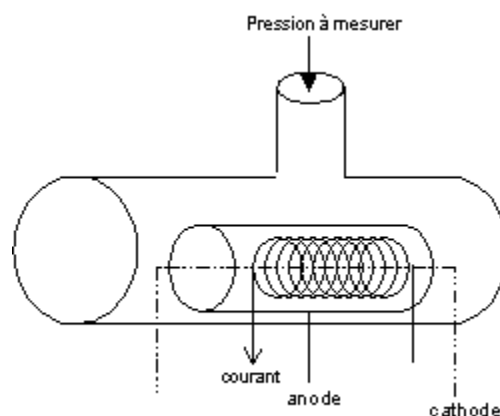


Figure 98. Vacuomètre à ionisation.

Ils sont sensibles à la nature du gaz, ce qui rend la mesure aléatoire lorsque l'atmosphère n'est pas connue. Des facteurs de sensibilité sont utilisés pour corriger la pression lue selon le gaz contenu dans l'enceinte sous vide.

- Vacuomètres thermomoléculaires et moléculaires

Les vacuomètres thermomoléculaires et moléculaires sont utilisés pour des pressions entre 1 et 10^{-6} Pa. Le mode de fonctionnement de ces vacuomètres est une application de la théorie cinétique des gaz qui permet d'accéder directement à la pression par l'étude de la viscosité des gaz et des forces thermomoléculaires.

Annexe II : Les différents types de pompes à vide

- Pompes volumétriques

Dans une pompe volumétrique, les molécules de gaz sont aspirées dans une enceinte incluse dans le corps de pompe. L'enceinte est ensuite isolée du réservoir. Par un système de variation de volume, le gaz est comprimé avant d'être refoulé à l'extérieur de la pompe [77].

Parmi ce type de pompe, il y a la pompe rotative à deux palettes (Figure 99) qui présente l'inconvénient d'avoir beaucoup de fuites internes entre le réservoir et l'extérieur. Pour pallier à ce problème, la chambre de compression est alors isolée par un volume d'huile :

- dans **la pompe à palettes à joint d'huile**, l'enceinte est immergée dans l'huile. Son domaine d'utilisation se situe à des pressions entre 10^5 et $5 \cdot 10^{-1}$ Pa pour des débit-volumes de $0,5 \cdot 10^{-3}$ à $70 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- pour **les pompes à piston oscillant**, le réservoir d'huile est placé au dessus du corps de pompe. Le domaine d'utilisation est de 10^5 à $5 \cdot 10^{-1}$ Pa avec un débit-volume de $15 \cdot 10^{-3}$ à $0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- dans **les pompes multipalettes** de l'huile est injectée pour lubrifier. Les pressions d'utilisation peuvent aller de 10^5 à 200 Pa pour des débit-volumes de $2,5 \cdot 10^{-3}$ à $0,17 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

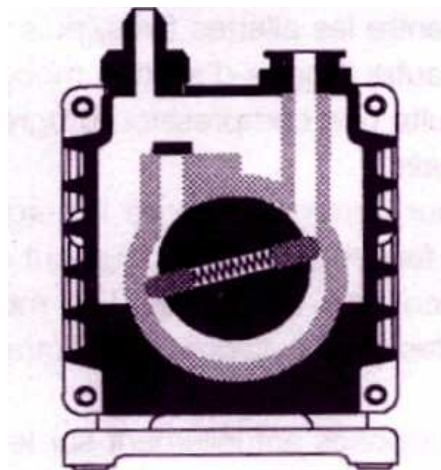


Figure 99. Pompe à palettes (source EURL Peronnet).

Les pompes à anneau liquide (Figure 100) sont constituées d'une roue équipée d'aubes radiales droites dans un corps cylindrique contenant un certain volume de liquide. La roue est excentrée par rapport au corps qui est équipé de deux orifices en forme de croissant. Une zone de dépression est ainsi créée par la croissance du volume des alvéoles puis dans une seconde partie, une zone de compression due à la diminution du volume des alvéoles. Leur domaine d'utilisation se trouve entre 10^5 à $2,5 \cdot 10^3$ Pa avec un débit-volume allant de $3 \cdot 10^{-3}$ à $3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

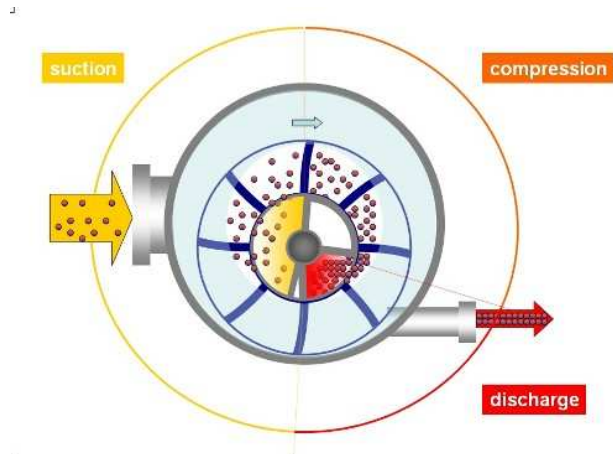


Figure 100. Pompe à anneaux liquides (source CUTES Europe).

Les pompes roots (Figure 101) sont composées de deux rotors identiques et conjugués qui tournent en sens inverse l'un de l'autre dans un carter. Les rotors ne se touchent pas entre eux et ne touchent pas non plus le carter. Elles fonctionnent en pompe primaire de 10^5 à $5 \cdot 10^4$ Pa et en pompe secondaire de 10^4 à 10^{-2} Pa pour des débit-volumes de 0,1 à $30 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Elles peuvent également être utilisées pour l'extraction ou la circulation de gaz.

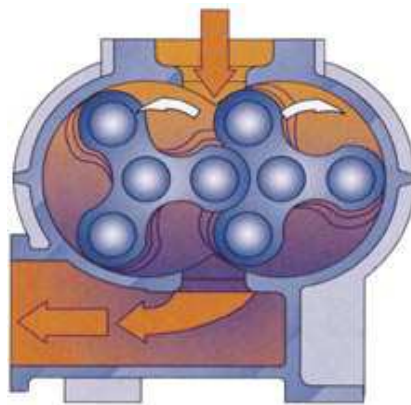


Figure 101. Pompe roots (source Busch).

Parfois il est nécessaire d'éviter toute trace d'hydrocarbure dans l'enceinte sous vide. Or dans les pompes précédemment décrites, de la vapeur d'huile de lubrification finit souvent par atteindre l'atmosphère de travail. C'est pourquoi il existe des pompes primaires dites sèches, totalement exemptes d'huile. Industriellement deux types de pompes sèches sont utilisés :

- **les pompes à membrane** (Figure 102) sont dérivées des petits compresseurs à membrane. Leurs performances sont limitées par des pressions limites atteignant 10^4 Pa, voir 10^2 Pa avec deux étages en série pour des débit-volumes de 3.10^{-4} à 5.10^{-3} $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$.
- **les pompes Normetex** contiennent deux couloirs spiralés imbriqués l'un dans l'autre, l'un d'eux se déplaçant d'un mouvement de translation circulaire. Elles permettent d'atteindre des pressions limites de la gamme du pascal en refoulant à pression atmosphérique.



Figure 102. Pompe à membrane (source KNF Neuberger).

- Pompes à entraînement

Industriellement, trois types de pompes à entraînement, ou pompes cinétiques, sont utilisés. Les pompes turbomoléculaires et les pompes à jet de vapeur qui sont essentiellement des pompes secondaires et qui travaillent sur des fluides dont l'écoulement est de type moléculaire. Les éjecteurs qui peuvent être des pompes primaires ou secondaires pour travailler sur des fluides dont l'écoulement est visqueux.

Les pompes turbomoléculaires (Figure 103) sont constituées d'un axe central sur lequel une série de roues à aubes mobiles s'insère dans une série de roues à aubes fixes. Elles peuvent quasiment être considérées comme des pompes sèches car la rétrodiffusion de vapeur d'huile est presque nulle. Elles ont des domaines d'utilisation à des pressions comprises entre 10^{-1} et 10^{-10} Pa avec des débit-volumes de 0,1 à $3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

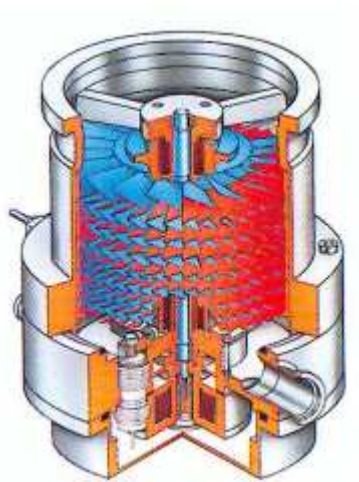


Figure 103. Pompe turbomoléculaire (source Pfeiffer vacuum).

Dans **les pompes à jet de vapeur**, de l'huile en circuit fermé est vaporisée puis condensée. Le jet d'huile de vapeur qui circule à grande vitesse entraîne le gaz à pomper puis se condense au niveau du refoulement où le gaz à pomper est aspiré par une pompe primaire. Cette pompe primaire doit généralement descendre au-dessous de quelques dizaines de Pa. Les pompes à jet de vapeur fonctionnent à des pressions de 10^{-1} à 10^{-10} Pa pour des débit-volumes de 0,1 à $10 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Un éjecteur (Figure 104) est une pompe dans laquelle le gaz est entraîné, par frottements visqueux, par un jet de fluide animé d'une grande vitesse. Ce fluide peut être de l'eau, de l'air, de la vapeur d'eau ou de la vapeur d'huile. Le fluide et le gaz sont mélangés, selon le fluide utilisé, diverses techniques permettent de récupérer le gaz pompé. Les pressions de travail de ces pompes couvrent une gamme de 10^5 à 1 Pa pour des débit-volumes de 0,1 à $250 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

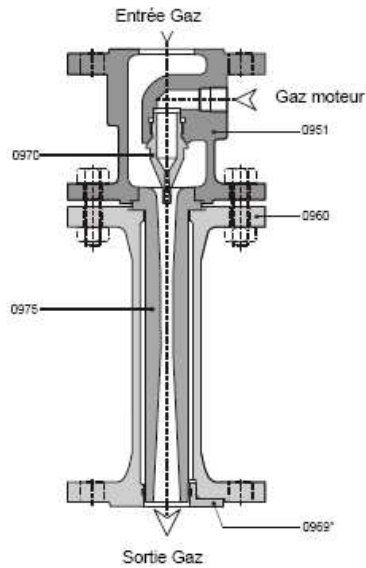


Figure 104. Ejecteur (source Sterlingsihi).

- Pompes à fixation

Les pompes à fixation piègent les gaz en les fixant dans des conditions telles que la réémission de la surface piégeante soit extrêmement faible. Elles ont quelques caractéristiques communes à prendre en compte lors du choix de la pompe. Elles ne sont pas contaminantes puisqu'elles ne sont pas source d'émission de vapeur d'huile. Elles ne communiquent pas avec l'atmosphère, ce qui évite l'entrée d'air dans l'enceinte en cas de panne du système. Leur capacité d'adsorption est limitée à une certaine quantité de gaz, ce qui implique de travailler à des pressions basses, puisque pour une vitesse de pompage donnée, le flux est proportionnel à la pression. Ces pompes, une fois saturées, doivent être régénérées. Leur débit-volume est très sélectif en fonction du gaz pompé. Et enfin, ces pompes sont toutes des machines statiques, qui n'engendrent donc pas de vibrations.

Les pompes à sorption sont des pompes primaires. Elles sont constituées d'un réservoir contenant un matériau solide de faible surface apparente, mais de grande surface spécifique (charbon actif, zéolithe...). Lorsque ces matériaux sont refroidis à la température de l'azote liquide, ils adsorbent physiquement des quantités importantes de gaz en rapport avec leur grande surface spécifique. Le débit-volume des pompes à sorption est faible : $2 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Leur capacité d'adsorption limite leur emploi à des petites enceintes, $3 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ maximum. Pour ces volumes, il faut utiliser successivement trois pompes pour aller

de la pression atmosphérique à 10^4 Pa, puis de 10^4 à 10^2 Pa et enfin une troisième pour atteindre 10^{-1} Pa.

Les pompes à sublimation de titane sont des pompes secondaires dont le travail est contre-indiqué au-dessous de 10^{-1} Pa. Elles procèdent fondamentalement par chimisorption. Un film de titane est déposé sur une surface, généralement un cylindre creux. Les molécules du gaz à pomper qui tombent sur ce film réagissent avec lui pour donner un composé chimique stable (nitrure, hydruure...). Ce mécanisme n'intéresse donc que les gaz chimiquement actifs. Le plus souvent elles sont utilisées pour des pressions au-dessous de 10^{-4} Pa. Le débit-volume varie selon le gaz adsorbé, la température de la surface et la surface de titane. Par exemple, à 20°C pour le dihydrogène le débit-volume surfacique sera de $30 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ et à -195°C il sera de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, pour le monoxyde de carbone, à 20°C il sera de $90 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ et à -195°C de $110 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

Les pompes ioniques (Figure 105) sont des pompes secondaires combinant trois phénomènes : l'ionisation des molécules gazeuses, la pulvérisation cathodique et une réaction chimique avec le titane. Une pompe ionique est constituée de deux plaques planes en titane, le tout dans une enceinte étanche placée dans un champ magnétique parallèle à la direction de l'axe des cylindres. Le mécanisme de pompage est le suivant : une décharge spontanée d'électrons se produit entre la cathode et l'anode. La trajectoire des électrons est amplifiée par le mouvement spiralé que leur donne le champ magnétique et la difficulté d'atteindre l'anode creuse. Au cours de cette trajectoire allongée, de nombreuses collisions ont lieu avec des molécules du gaz à pomper qui s'ionisent. Les ions positifs attirés par la cathode la bombardent. Sous l'effet de ce bombardement, des atomes de titane sont arrachés à la cathode et viennent se disposer sur l'anode créant un film de titane qui pompe comme dans une pompe à sublimation. Les plages de travail se situent entre 10^{-5} et 10^{-6} Pa pour des débit-volumes surfaciques allant de $0,4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ pour le néon à $27 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ pour le dihydrogène.

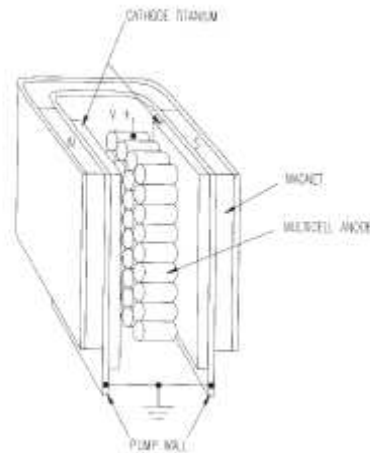


Figure 105. Pompe ionique (source Varian).

Le pompage cryogénique est une application directe du principe physique de la paroi froide : si dans une enceinte une vapeur saturante est enfermée, la pression dans l'enceinte correspond à la pression de vapeur saturante à la température de la paroi la plus froide. Il suffit donc de porter la paroi d'une enceinte à la température de 4,2 K (température d'ébullition de l'hélium à pression atmosphérique) pour que tous les autres gaz aient une pression inférieure à 10^{-11} Pa, à l'exception du dihydrogène dont la pression de vapeur n'est plus que de quelques 10^{-5} Pa. Le débit-volume d'une pompe dépend donc du gaz à pomper et du diamètre de leur bride d'aspiration. Par exemple, pour une pompe de 200 mm de diamètre, les débit-volumes seront : pour le dihydrogène de $0,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et jusqu'à $4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la vapeur d'eau.

Annexe III : Estimation du débit volumique du dégagement gazeux d'ammoniac au cours de la synthèse

Afin de réaliser une estimation du débit volumique du dégagement gazeux au cours de la synthèse, plusieurs hypothèses seront posées :

- le gaz est exclusivement composé d'ammoniac ;
- le dégagement gazeux se fait sur les 3 premières heures de la synthèse ;
- durant ces trois heures, le débit est constant ;
- la quantité d'ammoniac qui se dégage correspond à la quantité théorique obtenue si chaque molécule de glycérol initialement introduite conduit à la libération de deux molécules d'ammoniac ;
- l'ammoniac sera considéré comme un gaz parfait.

A partir de ces hypothèses, le gaz formé suit la loi des gaz parfaits : $p.V = n.R.T$ où p est la pression en Pa, V le volume en m^3 , n le nombre de moles, R la constante des gaz parfaits $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T la température en K.

Sachant que la synthèse se fait en moyenne à partir de 400 g de glycérol, soit 4,5 moles, la quantité d'ammoniac formé est de 9 moles. De plus, la synthèse se déroule sous 10 mbar (10^3 Pa) et la température des gaz est de 40°C (313 K). Le volume du gaz est alors

$$\text{de : } V = \frac{n.R.T}{p} = \frac{9 \times 8,314 \times 313}{10^3} = 23,4 m^3$$

Il a été supposé que ce volume est extrait à débit constant sur 3 heures de synthèse. Le débit-volume représenté par le dégagement gazeux est donc de :

$$q_v = \frac{V}{t} = \frac{23,4}{3 \times 3600} = 2,2.10^{-3} m^3.s^{-1}$$

Annexe IV : Extrait de la méthode d'analyse de Novance :
Détermination de la teneur en carbonate de glycérol par
chromatographie en phase gazeuse (étalonnage interne)

IV/ MATERIEL

Chromatographe Agilent HP 6890 avec passeur d'échantillon, équipé d'un injecteur split : splitless et d'un détecteur F.I.D.

Colonne BP1 30 m, diamètre intérieur 0,32 mm, épaisseur de film 3 μ .

Utilisation d'un rétention gap 1 m

Température du four : 150°C pendant 10 min puis programmation à 250°C à la vitesse de 10°C.min⁻¹, durée de l'analyse 20 min.

Température de l'injecteur : 250°C

Température du détecteur : 255°C

Gaz vecteur : Hélium débit à 2,6 mL.min⁻¹

Volume d'injection : 2,5 μ L

Annexe V : Spectres UV-visible du glycérol, de l'urée et du carbonate de glycérol

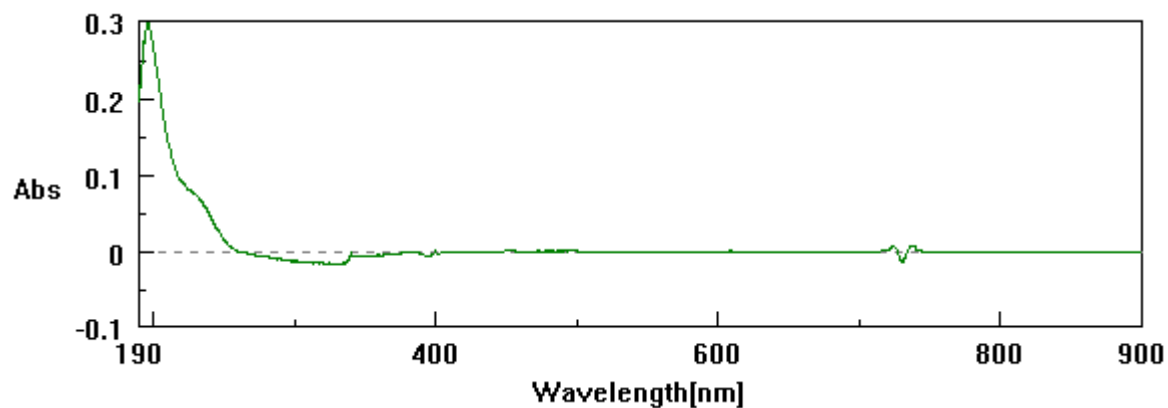


Figure 106: Spectre IR d'une solution de carbonate de glycérol à 207 ppm.

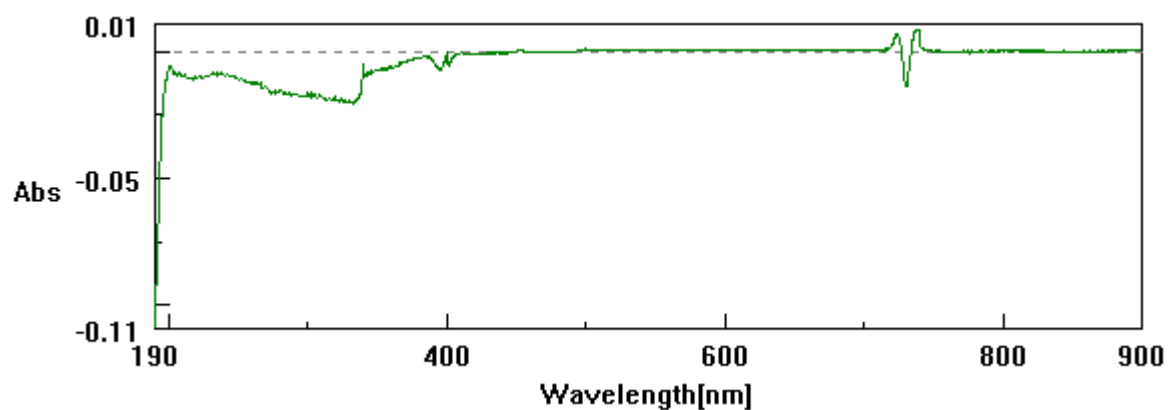


Figure 107: Spectre IR d'une solution de glycérol à 210 ppm.

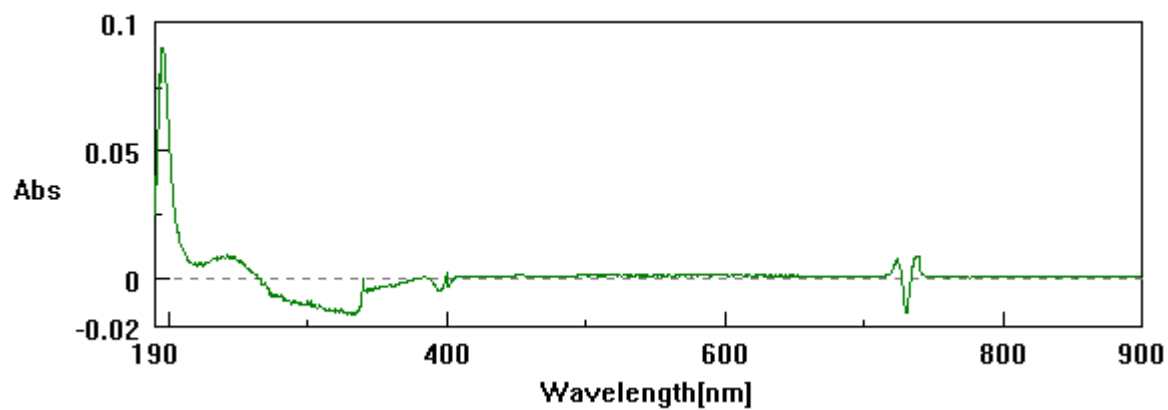


Figure 108: Spectre IR d'une solution de glycérol à 2100 ppm.

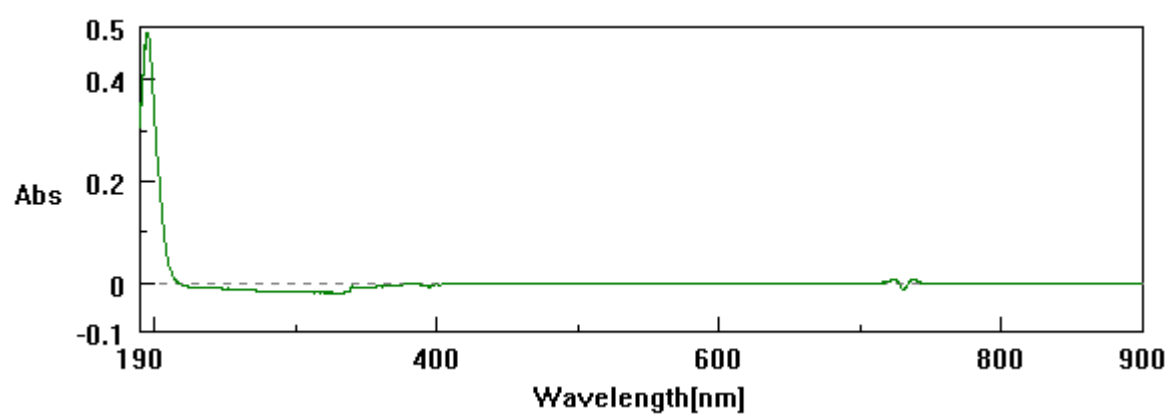


Figure 109: Spectre IR d'une solution d'urée à 496 ppm.

Annexe VI : Résultats statistiques des colonnes Monochrom diol, ZIC-Hilic et Atlantis Hilic Silica

Tableau 36: Résultats des modèles des facteurs de résolution pour la colonne Monochrom diol.

	Fonction réponse	R _S CG/gly	R _S CG/urée	R _S gly/urée
Choix du modèle	Modèle retenu	Spécial-cubique	Spécial-cubique	Spécial-cubique
	Probabilité du terme retenu	0,0017	0,0001	< 0,0001
Equation du modèle	eau	12,321 ± 3,242	26,647 ± 4,790	18,674 ± 2,664
	ACN	15,754 ± 0,404	23,164 ± 0,596	9,133 ± 0,332
	MeOH	6,054 ± 1,214	10,889 ± 1,794	5,909 ± 0,998
	eau×ACN	-35,542 ± 6,101	-80,861 ± 9,015	-57,533 ± 5,014
	eau×MeOH	-33,573 ± 7,617	-66,837 ± 11,255	-44,161 ± 6,260
	ACN×MeOH	-30,980 ± 3,496	-45,122 ± 5,166	-19,408 ± 2,873
	eau×ACN×MeOH	53,190 ± 14,669	106,639 ± 21,677	77,766 ± 12,056
Validation du modèle	R-carré	98,2 %	98,0 %	96,8 %
	R-carré ajusté	97,7 %	97,4 %	95,8 %
	Erreur-type	0,708	1,046	0,582
Etendue des valeurs observées	Valeur minimale	0,77	1,68	0,00
	Valeur maximale	16,39	24,21	9,66
Aspect prédictif	Valeur prévue	1,50 ± 0,64	2,74 ± 0,95	1,28 ± 0,53
	Valeur observée	1,72 ± 0,03	3,18 ± 0,03	1,48 ± 0,04

Tableau 37: Résultats des modèles des facteurs de rétention pour la colonne ZIC-Hilic.

	Fonction réponse	k _{CG}	k _{gly}	k _{urée}
Choix du modèle	Modèle retenu	Quadratique	Spécial-cubique	Spécial-cubique
	Probabilité du terme retenu	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Equation du modèle	eau	0,346 ± 0,062	1,690 ± 0,183	3,289 ± 0,417
	ACN	0,228 ± 0,008	2,284 ± 0,023	3,117 ± 0,052
	MeOH	0,237 ± 0,019	0,886 ± 0,068	1,391 ± 0,156
	eau×ACN	-0,968 ± 0,112	-6,482 ± 0,344	-11,553 ± 0,784
	eau×MeOH	-0,556 ± 0,128	-4,501 ± 0,429	-8,098 ± 0,980
	ACN×MeOH	-0,216 ± 0,051	-4,500 ± 0,197	-6,231 ± 0,449
	eau×ACN×MeOH		9,497 ± 0,826	16,520 ± 1,886
Validation du modèle	R-carré	95,5 %	99,7 %	99,2 %
	R-carré ajusté	94,5 %	99,6 %	98,9 %
	Erreur-type	0,014	0,040	0,091
Etendue des valeurs observées	Valeur minimale	0,05	0,15	0,25
	Valeur maximale	0,23	2,30	3,16
	Ecart	360 %	1433 %	1164 %
Aspect prédictif	Valeur prévue	0,14 ± 0,01	0,24 ± 0,04	0,37 ± 0,08
	Valeur observée	0,13 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,43 ± 0,01

Tableau 38: Résultats des modèles des facteurs de résolution pour la colonne ZIC-Hilic.

	Fonction réponse	R _S CG/gly	R _S CG/urée	R _S gly/urée
Choix du modèle	Modèle retenu	Spécial-cubique	Spécial-cubique	Spécial-cubique
	Probabilité du terme retenu	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Equation du modèle	eau	9,378 ± 1,856	15,085 ± 2,567	6,936 ± 1,249
	ACN	14,245 ± 0,231	17,137 ± 0,320	3,655 ± 0,156
	MeOH	3,588 ± 0,695	6,336 ± 0,961	2,548 ± 0,468
	eau×ACN	-37,594 ± 3,494	-55,390 ± 4,832	-22,069 ± 2,351
	eau×MeOH	-24,842 ± 4,362	-38,382 ± 6,032	-15,550 ± 2,936
	ACN×MeOH	-22,697 ± 2,002	-26,091 ± 2,768	-4,145 ± 1,347
	eau×ACN×MeOH	62,791 ± 8,400	90,152 ± 11,617	32,065 ± 5,654
Validation du modèle	R-carré	99,3 %	99,0 %	95,8 %
	R-carré ajusté	99,1 %	98,7 %	94,6 %
	Erreur-type	0,405	0,561	0,273
Etendue des valeurs observées	Valeur minimale	0,00	0,45	0,00
	Valeur maximale	15,33	18,00	3,93
Aspect prédictif	Valeur prévue	1,21 ± 0,37	2,60 ± 0,51	1,26 ± 0,25
	Valeur observée	1,35 ± 0,09	2,81 ± 0,12	1,43 ± 0,14

Tableau 39: Résultats des modèles des facteurs de rétention pour la colonne Atlantis Hilic Silica.

	Fonction réponse	k _{CG}	k _{gly}	k _{urée}
Choix du modèle	Modèle retenu	Spécial-cubique	Spécial-cubique	Spécial-cubique
	Probabilité du terme retenu	0,0145	0,0399	< 0,0001
Equation du modèle	eau	-0,077 ± 0,050	-0,491 ± 0,145	-0,432 ± 0,158
	ACN	0,034 ± 0,006	0,344 ± 0,018	0,347 ± 0,020
	MeOH	0,054 ± 0,019	0,010 ± 0,054	-0,056 ± 0,059
	eau×ACN	0,125 ± 0,094	1,095 ± 0,273	0,993 ± 0,297
	eau×MeOH	0,370 ± 0,117	1,195 ± 0,340	1,276 ± 0,371
	ACN×MeOH	-0,142 ± 0,054	0,065 ± 0,156	0,853 ± 0,170
	eau×ACN×MeOH	-0,605 ± 0,226	-1,440 ± 0,655	-3,878 ± 0,715
Validation du modèle	R-carré	90,6 %	92,6 %	93,5 %
	R-carré ajusté	87,8 %	90,4 %	91,5 %
	Erreur-type	0,011	0,032	0,035
Etendue des valeurs observées	Valeur minimale	0,00	0,08	0,08
	Valeur maximale	0,10	0,41	0,41
Aspect prédictif	Valeur prévue	0,04 ± 0,01	0,13 ± 0,10	0,15 ± 0,03
	Valeur observée	0,01 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,14 ± 0,01

Tableau 40: Résultats des modèles des facteurs de résolution pour la colonne Atlantis Hilic Silica.

	Fonction réponse	$R_{S\ CG/gly}$	$R_{S\ CG/urée}$	$R_{S\ gly/urée}$
Choix du modèle	Modèle retenu	Spécial-cubique	Spécial-cubique	Spécial-cubique
	Probabilité du terme retenu	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Equation du modèle	eau	$-4,510 \pm 0,940$	$-3,640 \pm 1,161$	$0,651 \pm 0,487$
	ACN	$2,278 \pm 0,117$	$2,304 \pm 0,145$	$0,027 \pm 0,061$
	MeOH	$-0,959 \pm 0,352$	$-1,128 \pm 0,435$	$-0,464 \pm 0,182$
	eau×ACN	$11,491 \pm 1,769$	$9,999 \pm 2,185$	$-1,115 \pm 0,917$
	eau×MeOH	$10,270 \pm 2,208$	$9,288 \pm 2,728$	$0,188 \pm 1,145$
	ACN×MeOH	$5,216 \pm 1,013$	$10,815 \pm 1,252$	$6,702 \pm 0,525$
	eau×ACN×MeOH	$-23,415 \pm 4,253$	$-40,921 \pm 5,254$	$-20,793 \pm 2,205$
Validation du modèle	R-carré	96,8 %	96,6 %	97,0 %
	R-carré ajusté	95,8 %	95,6 %	96,0 %
	Erreur-type	0,205	0,254	0,106
Etendue des valeurs observées	Valeur minimale	0,00	0,00	0,00
	Valeur maximale	3,05	3,67	1,51
Aspect prédictif	Valeur prévue	$0,69 \pm 0,19$	$0,89 \pm 0,23$	$0,19 \pm 0,10$
	Valeur observée	$0,85 \pm 0,02$	$0,85 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,01$

Annexe VII : Surfaces de réponse des facteurs de résolution en fonction de la composition de la phase mobile pour les colonnes Monochrom diol, ZIC-Hilic et Atlantis Hilic Silica

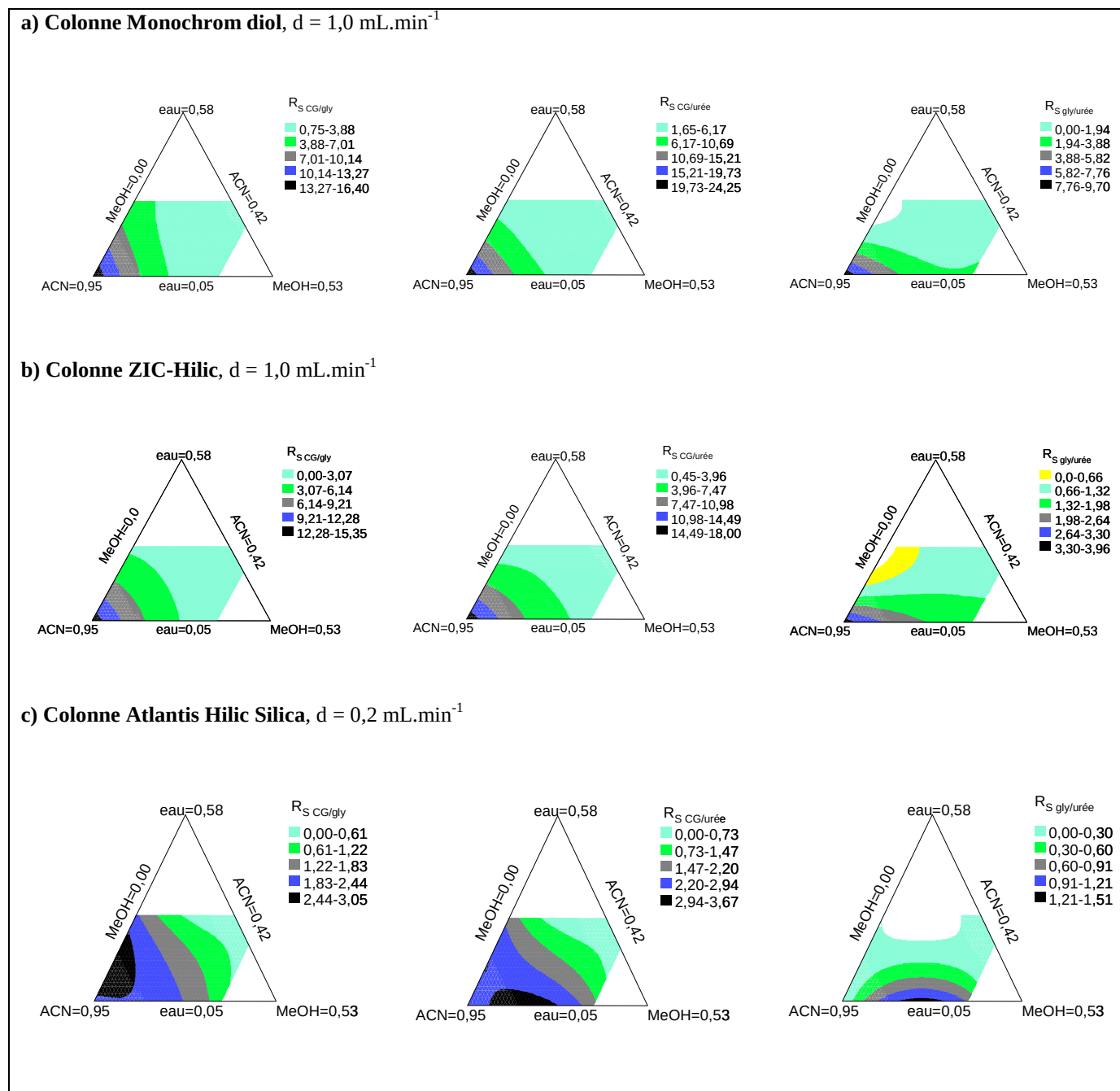


Figure 110: Evolution des facteurs de résolution en fonction de la composition de la phase mobile sur les trois colonne, détection par DEDL ($T_{\text{Evap}} = 27^\circ\text{C}$, $T_{\text{Neb}} = 65^\circ\text{C}$ et $D_{\text{Gaz}} = 1,19 \text{ SLM}$).

Annexe VIII : Droites d'étalonnage de la quantification du carbonate de glycérol, de l'urée et du glycérol

A partir de la méthode analytique décrite dans le Chapitre II, les courbes d'étalonnages suivantes sont obtenues. Pour rappel, les caractéristiques de la méthode sont pour le détecteur 385-LC Ice, une température d'évaporation de 27°C, une température de nébulisation de 65°C et un débit de gaz de 1,19 SLM. De plus, la colonne utilisée est une colonne Monochrom diol garnie de particules de 5 µm et de dimensions 250 × 4,6 mm D.I.. Enfin, la phase éluante est constituée de 95 % volumiques d'acétonitrile et de 5 % d'eau.

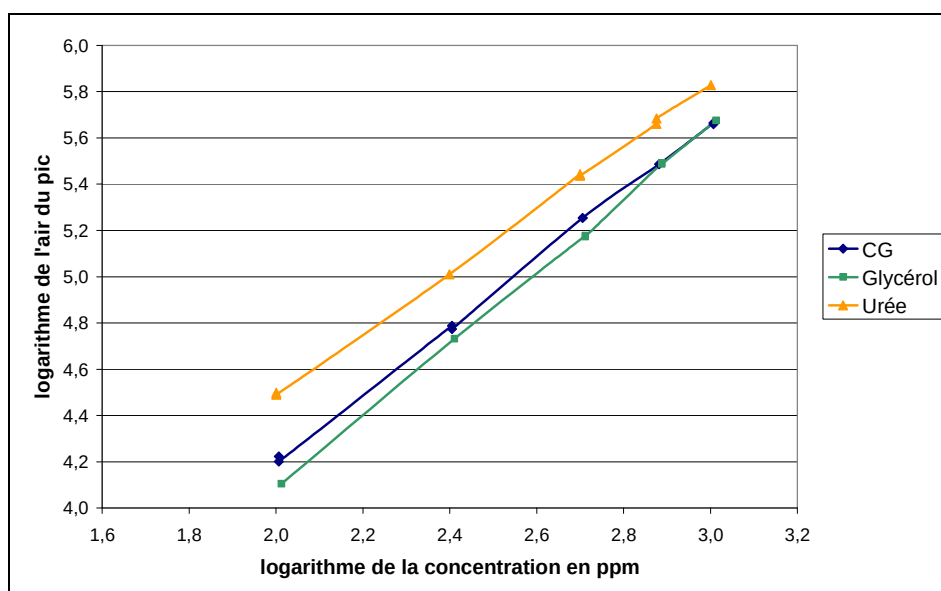


Figure 111: Droites d'étalonnage du CG, du glycérol et de l'urée.

Les équations des courbes d'étalonnage sont pour :

- le CG : $\log(A_{CG}) = 1,457 \times \log(C_{CG}) + 1,286$, $R^2 = 0,9995$;
- le glycerol : $\log(A_{gly}) = 1,572 \times \log(C_{gly}) + 0,945$, $R^2 = 0,9991$;
- l'urée : $\log(A_{urée}) = 1,345 \times \log(C_{urée}) + 1,800$, $R^2 = 0,9996$.

où A_i est l'aire du pic du composé i et C_i sa concentration (ppm).

Annexe IX : Estimation de la masse totale en cours de réaction à partir des résultats de chromatographie gazeuse

Au cours de la synthèse, la masse totale répond à l'équation suivante :

$$m_T = m_{urée} + m_{glycérol} + m_{catalyseur} + m_{CG} + m_{ammoniac} + m_{intermédiaire} + m_{produits\ secondaires}$$

Avec :

- $m_{glycérol} = w_{glycérol} \cdot m_T$
- $m_{CG} = w_{CG} \cdot m_T$
- $m_{urée} = m_{urée\ initiale} - m_{urée\ réagi} = m_{urée\ initiale} - n_{urée\ réagi} \cdot M_{urée}$
- $m_{intermédiaire} = n_{intermédiaire} \cdot M_{intermédiaire}$

Hypothèse n°1 : Tout l'ammoniac formé est instantanément désorbé du milieu réactionnel, d'où $m_{ammoniac} = 0$.

Hypothèse n°2 : Aucune réaction secondaire n'a lieu, soit :

- $m_{produits\ secondaires} = 0$
- $n_{urée\ réagi} = n_{glycérol\ réagi}$, Or $n_{glycérol\ réagi} = n_{glycérol\ initial} - n_{glycérol}$

$$n_{glycérol\ réagi} = \frac{m_{glycérol\ initial}}{M_{glycérol}} - \frac{m_{glycérol}}{M_{glycérol}}$$

$$\Rightarrow n_{urée\ réagi} = \frac{m_{glycérol\ initial} - w_{glycérol} \cdot m_T}{M_{glycérol}}$$

- $n_{intermédiaire} = n_{glycérol\ réagi} - n_{CG}$, avec $n_{glycérol\ réagi} = \frac{m_{glycérol\ initial} - w_{glycérol} \cdot m_T}{M_{glycérol}}$

$$\text{et } n_{CG} = \frac{m_{CG}}{M_{CG}} = \frac{w_{CG} \cdot m_T}{M_{CG}}$$

Ce qui donne :

$$m_T = \left(m_{urée\ initiale} - \frac{m_{glycérol\ initial} - w_{glycérol} \cdot m_T}{M_{glycérol}} \cdot M_{urée} \right) + w_{glycérol} \cdot m_T + m_{catalyseur} + w_{CG} \cdot m_T$$

$$+ \left(\frac{m_{glycérol\ initial} - w_{glycérol} \cdot m_T}{M_{glycérol}} - \frac{w_{CG} \cdot m_T}{M_{CG}} \right) \cdot M_{intermédiaire}$$

$$\Rightarrow m_T = m_{\text{urée initiale}} - \frac{m_{\text{glycérol initial}} \cdot M_{\text{urée}}}{M_{\text{glycérol}}} + \frac{w_{\text{glycérol}} \cdot M_{\text{urée}}}{M_{\text{glycérol}}} \cdot m_T + w_{\text{glycérol}} \cdot m_T + m_{\text{catalyseur}} + w_{\text{CG}} \cdot m_T$$

$$+ \frac{m_{\text{glycérol initial}} \cdot M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}} - \frac{w_{\text{glycérol}} \cdot M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}} \cdot m_T - \frac{w_{\text{CG}} \cdot M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{CG}}} \cdot m_T$$

$$\Rightarrow m_T \cdot \left(1 - \frac{w_{\text{glycérol}} \cdot M_{\text{urée}}}{M_{\text{glycérol}}} - w_{\text{glycérol}} - w_{\text{CG}} + \frac{w_{\text{glycérol}} \cdot M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}} + \frac{w_{\text{CG}} \cdot M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{CG}}} \right) = m_{\text{urée initiale}}$$

$$+ \frac{m_{\text{glycérol initial}} \cdot M_{\text{urée}}}{M_{\text{glycérol}}} + m_{\text{catalyseur}} + \frac{m_{\text{glycérol initial}} \cdot M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}}$$

$$\Rightarrow m_T = \frac{m_{\text{urée initiale}} - \frac{m_{\text{glycérol initial}} \cdot M_{\text{urée}}}{M_{\text{glycérol}}} + m_{\text{catalyseur}} + \frac{m_{\text{glycérol initial}} \cdot M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}}}{1 - \frac{w_{\text{glycérol}} \cdot M_{\text{urée}}}{M_{\text{glycérol}}} - w_{\text{glycérol}} - w_{\text{CG}} + \frac{w_{\text{glycérol}} \cdot M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}} + \frac{w_{\text{CG}} \cdot M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{CG}}}}$$

$$\Rightarrow m_T = \frac{m_{\text{urée initiale}} - \frac{M_{\text{urée}} - M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}} \cdot m_{\text{glycérol initial}} + m_{\text{catalyseur}}}{1 - \frac{M_{\text{urée}} + M_{\text{glycérol}} - M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}} \cdot w_{\text{glycérol}} - \frac{M_{\text{CG}} - M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{CG}}} \cdot w_{\text{CG}}}$$

En prenant en compte les prélèvements :

$$m_T = \frac{m_{\text{urée initiale}} - \frac{M_{\text{urée}} - M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}} \cdot m_{\text{glycérol initial}} + m_{\text{catalyseur}}}{1 - \frac{M_{\text{urée}} + M_{\text{glycérol}} - M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{glycérol}}} \cdot w_{\text{glycérol}} - \frac{M_{\text{CG}} - M_{\text{intermédiaire}}}{M_{\text{CG}}} \cdot w_{\text{CG}}} - m_{\text{prélèvements}}$$

Annexe X : Estimation de la masse totale en cours de réaction à partir de l'analyse complète du milieu réactionnel

Au cours de la synthèse, la masse totale répond à l'équation suivante :

$$m_T = m_{urée} + m_{glycérol} + m_{catalyseur} + m_{CG} + m_{ammoniac} + m_{intermédiaire} + m_{produits\ secondaires}$$

Avec :

- $m_{glycérol} = w_{glycérol} \cdot m_T$
- $m_{CG} = w_{CG} \cdot m_T$
- $m_{urée} = w_{urée} \cdot m_T$
- $m_{intermédiaire} = n_{intermédiaire} \cdot M_{intermédiaire}$
- $m_{ammoniac} = w_{ammoniac} \cdot m_T$

Hypothèse : Aucune réaction secondaire n'a lieu, soit :

- $m_{produits\ secondaires} = 0$
- $n_{intermédiaire} = n_{glycérol\ réagi} - n_{CG} = n_{glycérol\ initial} - n_{glycérol} - n_{CG}$

$$= \frac{m_{glycérol\ initial}}{M_{glycérol}} - \frac{w_{glycérol} \cdot m_T}{M_{glycérol}} - \frac{w_{CG} \cdot m_T}{M_{CG}}$$

Ce qui donne :

$$m_T = w_{urée} \cdot m_T + w_{glycérol} \cdot m_T + m_{catalyseur} + w_{CG} \cdot m_T + w_{ammoniac} \cdot m_T + \left(\frac{m_{glycérol\ initial}}{M_{glycérol}} - \frac{w_{glycérol} \cdot m_T}{M_{glycérol}} - \frac{w_{CG} \cdot m_T}{M_{CG}} \right) \cdot M_{intermédiaire}$$

$$\Rightarrow m_T = w_{urée} \cdot m_T + w_{glycérol} \cdot m_T + m_{catalyseur} + w_{CG} \cdot m_T + w_{ammoniac} \cdot m_T$$

$$+ \frac{m_{glycérol\ initial} \cdot M_{intermédiaire}}{M_{glycérol}} - \frac{w_{glycérol} \cdot M_{intermédiaire}}{M_{glycérol}} \cdot m_T - \frac{w_{CG} \cdot M_{intermédiaire}}{M_{CG}} \cdot m_T$$

$$\Rightarrow m_T \cdot \left(1 - w_{urée} - w_{glycérol} - w_{CG} - w_{ammoniac} + \frac{w_{glycérol} \cdot M_{intermédiaire}}{M_{glycérol}} + \frac{w_{CG} \cdot M_{intermédiaire}}{M_{CG}} \right)$$

$$= m_{catalyseur} + \frac{m_{glycérol\ initial} \cdot M_{intermédiaire}}{M_{glycérol}}$$

$$\Rightarrow m_T = \frac{m_{catalyseur} + \frac{m_{glycérol\ initial} \cdot M_{intermédiaire}}{M_{glycérol}}}{1 - w_{urée} - w_{glycérol} - w_{CG} - w_{ammoniac} + \frac{w_{glycérol} \cdot M_{intermédiaire}}{M_{glycérol}} + \frac{w_{CG} \cdot M_{intermédiaire}}{M_{CG}}}$$

En prenant en compte les prélèvements :

$$m_T = \frac{\left(\frac{M_{intermédiaire}}{M_{glycérol}} \right) \cdot m_{glycérol\ initial} + m_{catalyseur}}{1 - w_{urée} - w_{ammoniac} + \left(\frac{M_{intermédiaire} - M_{glycérol}}{M_{glycérol}} \right) \cdot w_{glycérol} + \left(\frac{M_{intermédiaire} - M_{CG}}{M_{CG}} \right) \cdot w_{CG}} - m_{prélèvements}$$

Annexe XI : Détermination de la quantité d'intermédiaire carbamate de glycérol à partir des dosages du carbone et de l'azote totaux

Par dosage au COT-mètre, les titres massiques en carbone et azote sont déterminés. L'hypothèse est posée que le milieu réactionnel ne contient que les deux réactifs (glycérol et urée), les deux produits (carbonate de glycérol et ammoniac), l'intermédiaire (carbamate de glycérol), et le catalyseur (sulfate de zinc) qui ne contient ni azote ni carbone. L'équation suivante est alors obtenue :

$$w(C)_T = w(C)_{urée} + w(C)_{glycérol} + w(C)_{CG} + w(C)_{intermédiaire}$$

avec $w(C)_i = \frac{nb(C)_i \cdot M_C}{M_i} \cdot w_i$ où $nb(C)_i$ le nombre d'atome de carbone dans le composé i

D'où :

$$w(C)_T = \frac{nb(C)_{urée} \cdot M_C}{M_{urée}} \cdot w_{urée} + \frac{nb(C)_{glycérol} \cdot M_C}{M_{glycérol}} \cdot w_{glycérol} + \frac{nb(C)_{CG} \cdot M_C}{M_{CG}} \cdot w_{CG} + \frac{nb(C)_{intermédiaire} \cdot M_C}{M_{intermédiaire}} \cdot w_{intermédiaire}$$

$$\Rightarrow w(C)_T = \frac{1 \times 12}{60,0} \cdot w_{urée} + \frac{3 \times 12}{92,1} \cdot w_{glycérol} + \frac{4 \times 12}{118,0} \cdot w_{CG} + \frac{4 \times 12}{135,0} \cdot w_{intermédiaire}$$

$$\Rightarrow w_{intermédiaire} = \left(w(C)_T - \frac{12}{60} \cdot w_{urée} - \frac{36}{92,1} \cdot w_{glycérol} - \frac{48}{118} \cdot w_{CG} \right) \times \frac{135}{48}$$

$$\Rightarrow w_{intermédiaire} = 2,813 \cdot w(C)_T - 0,563 \cdot w_{urée} - 1,099 \cdot w_{glycérol} - 1,144 \cdot w_{CG}$$

De même à partir du titre massique en azote :

$$w(N)_T = w(N)_{urée} + w(N)_{ammoniac} + w(N)_{intermédiaire}$$

avec $w(N)_i = \frac{nb(N)_i \cdot M_N}{M_i} \cdot w_i$ où $nb(N)_i$ le nombre d'atome d'azote dans le composé i

D'où :

$$w(N)_T = \frac{nb(N)_{urée} \cdot M_N}{M_{urée}} \cdot w_{urée} + \frac{nb(N)_{ammoniac} \cdot M_N}{M_{ammoniac}} \cdot w_{ammoniac} + \frac{nb(N)_{intermédiaire} \cdot M_N}{M_{intermédiaire}} \cdot w_{intermédiaire}$$

$$\Rightarrow w(N)_T = \frac{2 \times 14}{60,0} \cdot w_{urée} + \frac{1 \times 14}{17,0} \cdot w_{ammoniac} + \frac{1 \times 14}{135,0} \cdot w_{intermédiaire}$$

$$\Rightarrow w_{intermédiaire} = \left(w(N)_T - \frac{14}{60} \cdot w_{urée} - \frac{14}{17} \cdot w_{ammoniac} \right) \times \frac{135}{14}$$

$$\Rightarrow w_{intermédiaire} = 9,643 \cdot w(N)_T - 4,500 \cdot w_{urée} - 7,941 \cdot w_{ammoniac}$$

La détermination du titre massique en intermédiaire carbamate de glycérol dans le milieu réactionnel peut être calculée à partir de ces deux équations :

$$w_{intermédiaire} = 2,813 \cdot w(C)_T - 0,563 \cdot w_{urée} - 1,099 \cdot w_{glycérol} - 1,144 \cdot w_{CG}$$

$$w_{intermédiaire} = 9,643 \cdot w(N)_T - 4,500 \cdot w_{urée} - 7,941 \cdot w_{ammoniac}$$

Annexe XII : Spectres IR du précipité blanc en sortie de pompe à vide et d'un étalon carbamate d'ammonium

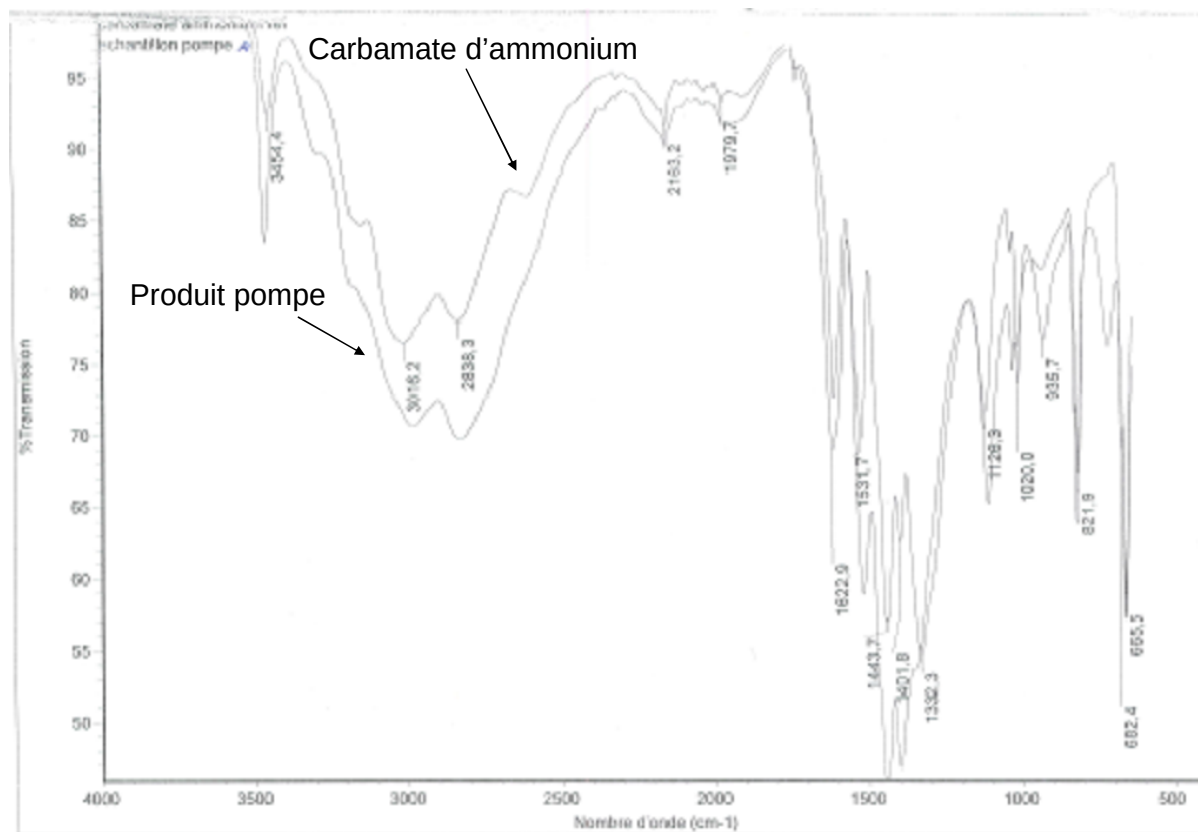


Figure 112: Superposition des spectres IR du carbamate d'ammonium et du solide blanc en sortie de pompe à vide.

Marion FOURDINIER

Etude d'un procédé industriel continu de synthèse catalytique du carbonate de glycérol

Résumé :

Le glycérol est un coproduit de la filière des biocarburants obtenu par transestérification des triglycérides. Avec le développement des biocarburants, la production de glycérol est en pleine croissance. La consommation de glycérol comme additif dans les industries cosmétique, pharmaceutique et agro-alimentaire n'augmentant pas de manière aussi significative, l'excédent doit être valorisé. L'une des voies de valorisation est la synthèse du carbonate de glycérol qui est un intermédiaire intéressant pour la chimie fine. La méthode de synthèse utilisée au sein de l'industrie Novance est la carbonylation du glycérol par l'urée en procédé discontinu. Cette réaction produit, en plus du carbonate de glycérol, une grande quantité d'ammoniac gazeux extrait du milieu réactionnel par dépression. L'ampleur de ce dégagement gazeux ainsi que son irrégularité au cours du temps représente la limitation de production du procédé discontinu. Le sujet de cette étude est de développer le procédé continu de cette synthèse afin de pallier ce problème. Pour réaliser le suivi de la réaction, des méthodes analytiques ont été développées dans un premier temps. Avec ces outils, les connaissances du système discontinu ont été approfondies pour déterminer les critères de choix du procédé continu. Une unité de désorption réactive a été ensuite conçue pour créer un système biphasique gaz-liquide à contre-courant. Une série d'essais préliminaires a permis le développement du procédé qui a été optimisé par un plan de Doehlert.

Mots clés : glycérol, carbonate de glycérol, réacteur sous vide, réacteur tubulaire, chimiométrie, chromatographie liquide, catalyse supportée, suivi cinétique

Study of an industrial continuous process for catalytic synthesis of glycerol carbonate

Abstract:

Glycerol is a by-product of biofuels obtained by transesterification of triglycerides. With development of biofuel, glycerol production is growing. The use of glycerol in cosmetic, pharmaceutical and food industries is not increasing in the same way, so the surplus should be preferable to market. One way of development is the synthesis of glycerol carbonate which is an interesting intermediate for fine chemistry. The synthesis used by Novance is carbonylation of glycerol by urea with a batch process. This reaction produces, as well as glycerol carbonate, a high quantity of gaseous ammonia extracted from reactive mixture in a vacuum. The scale of this gaseous emission and its irregularity during synthesis show the limits of production using a batch process. The aim of this study is to develop the continuous process of the synthesis to solve this problem. To carry out the monitoring of the reaction, at first, analytical methods were used. With such methods, knowledge of the batch process was improved in order to determine the best criteria for a continuous process. A unit of reactive desorption was then elaborated to create a liquid-gas biphasic system in a counter-flow configuration. A series of preliminary experiments were performed to develop the process which was optimised by a Doehlert plan.

Keywords: glycerol, glycerol carbonate, reactor under pressure, tubular reactor, chemometry, liquid chromatography, supported catalysis, kinetic



**Institut de Chimie Organique et Analytique
d'Orléans - Equipe Procédés, Université d'Orléans,
IUT d'Orléans, rue d'Issoudun, BP 16729, 45067
Orléans cedex 2**

