



HAL
open science

Étude expérimentale et modélisation cinétique de la transformation d'éthanol en butadiène

Damien Dussol

► **To cite this version:**

Damien Dussol. Étude expérimentale et modélisation cinétique de la transformation d'éthanol en butadiène. Génie chimique. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1221 . tel-02448385

HAL Id: tel-02448385

<https://theses.hal.science/tel-02448385>

Submitted on 22 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N°d'ordre NNT : xxx



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie - Génie des procédés

Soutenue publiquement le 04/11/2019, par :
Damien Marie René DUSSOL

Etude expérimentale et modélisation cinétique de la transformation d'éthanol en butadiène

Devant le jury composé de :

DE OLIVEIRA VIGIER, Karine	Professeure, Université de Poitiers	Rapporteur
JULCOUR, Carine	Directrice de recherche, CNRS / Université de Toulouse	Rapporteur
FONGARLAND, Pascal	Professeur, Université Claude-Bernard Lyon 1	Examineur
SCHUURMAN, Yves	Directeur de recherche, Université Claude-Bernard Lyon 1	Examineur
VIVIER, Richard	Ingénieur de recherche, Michelin	Examineur
SCHWEITZER, Jean-Marc	Ingénieur de recherche, IFPEN	Directeur de thèse
CADRAN, Nicolas	Ingénieur de recherche, IFPEN	Invité
LALOUE, Nicolas	Ingénieur de recherche, IFPEN	Invité



Etude expérimentale et modélisation cinétique de la transformation d'éthanol en butadiène

« Point n'est besoin d'espérer pour entreprendre ni de réussir pour persévérer. »

Guillaume Ier d'Orange-Nassau, dit le taciturne

« Non quia difficilia sunt non audemus, sed quia non audemus difficilia sunt. »

Sénèque

Résumé

Le butadiène est une molécule d'intérêt industriel qui peut être produite par le procédé dit Ostromislensky, avec l'éthanol en tant que matière première. Cette étude a pour objectif de développer un modèle cinétique pour expliquer la transformation d'un mélange éthanol/acétaldéhyde en butadiène, dans le cadre de la seconde étape de ce procédé. Le modèle cinétique est basé sur un schéma réactionnel et un modèle de réacteur. Le schéma proposé comprend la voie de Gorin-Jones, communément acceptée dans la littérature, et une toute nouvelle voie impliquant un intermédiaire buténone. Les étapes clés ont été étudiées spécifiquement via des tests dédiés. Le schéma décrit aussi les étapes amenant aux principaux produits secondaires. Il a été validé à partir d'une base de données expérimentale, générée en amont de l'étude sur une unité de type gaz/solide, lit fixe, isobare (3 bara) et isotherme, avec un catalyseur $Ta_2O_5-SiO_2$. L'influence des conditions opératoires sur l'effluent a été observée pour trois ratios éthanol/acétaldéhyde et sur des gammes de PPH (1,1 à 8,1 $g \cdot g_{cata}^{-1} \cdot h^{-1}$) et de températures (320 à 370 °C). Le réacteur (piston dispersif sans limitations diffusionnelles) intégrant des lois cinétiques d'ordre, a été modélisé à l'état permanent via un solveur LSODE. Les paramètres cinétiques ont été estimés via un optimiseur Levenberg-Marquardt à partir de la base de données expérimentale. Le modèle cinétique obtenu, basé sur un schéma réactionnel inédit, est en capacité de représenter et de prédire les débits des composés principaux et les tendances et ordre de grandeurs des débits des composés minoritaires selon les effets de PPH, de charge et de température, excepté dans certaines conditions opératoires limites isolées.

Abstract

Butadiene is a molecule of industrial interest that can be produced by the so-called Ostromislensky process, with ethanol as raw material. This study aims to develop a kinetic model to explain the transformation of an ethanol/acetaldehyde mixture into butadiene, as part of the second step of this process. The kinetic model is based on a reaction scheme and a reactor model. The proposed scheme includes the commonly accepted Gorin-Jones pathway and a new pathway involving a butenone intermediate. The key steps were specifically studied via dedicated experiments. The scheme describes also steps leading to by-products. It was validated from an experimental database, generated upstream of the study on a gas / solid type unit, fixed bed, isobaric (3 bara) and isothermal, with a $Ta_2O_5-SiO_2$ catalyst. The influence of the operating conditions on the effluent was observed for three ethanol/acetaldehyde ratios and over ranges of WHSV (1.1 to 8.1 $g \cdot g_{cata}^{-1} \cdot h^{-1}$) and temperatures (320 to 370 °C). The reactor (plug flow without diffusional limitations) integrating kinetic laws of order, was modeled in the permanent state via a solver LSODE. Kinetic parameters were estimated via a Levenberg-Marquardt optimizer from the experimental database. The kinetic model obtained, based on a brand new reaction scheme, is able to represent and predict the flow rates of the main compounds and the trends and orders of magnitude of the flow rates of the minority compounds according to the effects of WHSV, charge and temperature, except under certain isolated operating conditions.

Mots-clefs : 1,3-butadiène, éthanol, modèle cinétique, schéma réactionnel, oxyde de tantale

Keywords: 1,3-butadiene, ethanol, kinetic modelling, reaction scheme, tantalum oxide

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Pierre Porot et Luc Nougier pour leur accueil au sein des directions R12 et R06 respectivement. Je remercie également Christophe Boyer, pour m'avoir accueilli au sein du département R123 et Tivadar Cseri et Emmanuelle Guillon (durant ces derniers mois) de m'avoir adopté dans le département R065.

Je remercie également mon jury de thèse soient mes rapporteurs Mmes Karine De Oliveira Vigier et Carine Julcour, ainsi que MM. Pascal Fongarland, Yves Schuurman et Richard Vivier.

Je remercie mon directeur de thèse Jean-Marc Schweitzer, ainsi que mes deux promoteurs, Nicolas Laloué et Nicolas Cadran, pour m'avoir accompagné et avoir pris le temps de partager leurs connaissances avec pédagogie. J'ai vraiment eu de la chance de vous avoir en tant que superviseurs et je suis sûr que tous les thésards qui suivront seront contents de vous avoir.

Je remercie particulièrement Denis Suida, Charles Leroux et Yohan Mouillet de m'avoir aidé lorsque je peinais avec mon unité, Laurent Renaudot, pour m'avoir fourni les résultats EHD, Cédrik Popelin, pour son aide sur Chroméléon et Raquel Nunes pour son stage de 6 mois. Ce fut un grand plaisir de travailler avec vous tous. Je remercie plus généralement tous les membres des départements R123 et R065 pour m'avoir accueilli avec chaleur durant ces trois ans.

Je remercie évidemment le bureau de l'ADIFP avec qui j'ai géré l'association pendant un an, et tout particulièrement, Angélique (ma secrétaire préférée), Marco (mon trésorier préféré), Julie (ma viking préférée) et Larissa (ma businesswoman préférée), mais également le bureau précédent (Charlotte, Sophie et Caroline), ainsi qu'Andreas Ehinger et Anne Danre-Duclos

Il va de soi que je remercie le Portugal de m'avoir conféré des papiers en bonne et due forme par l'intermédiaire d'Ana Teresa, Ana Rita, et Marisa ; l'Italie, pour m'avoir intégré dans son clan par le biais de Vincenzo, Federico, Vittorio et Marco (encore celui-là ?!) ; et le Liban, pour le hounous de ma co-voitureuse, Elsy. Je n'omets pas la ribambelle de Français : Adrien (avec son chapeau), Joël (co-mangeur d'algues), Audrey, le maître Paul, Alexis, Carole, Maxime, Alexandre (un vrai faux thésard), Charlie (un post-doc ??), et les collègues du bureau en Azurite, soient Stefan, Hanane, Phuong et Olivier et tous les thésards que j'ai côtoyés ces trois ans durant.

Je remercie mon colocataire et compagnon de voyage, Guillaume, parce que vivre avec un thésard ne doit pas être une sinécure au quotidien, ainsi que tous les membres de Manakin (Tata Maïs, Jules, Thomas, Momo, Flo, Karim et Damien) pour m'avoir fait vivre une histoire musicale hors-norme.

Je ne peux remercier mes proches en oubliant Marie-Sophie et Tristan, mes Biterrois de toujours, et Matthieu, collègue devant l'Éternel, sans qui la vie à Lyon n'aurait pas été un quart aussi plaisante qu'elle le fût.

Enfin, derniers mais pas des moindres, je remercie de tout cœur mes parents pour m'avoir soutenu quand je languissais ainsi que mes chers frères et sœur, leurs épouses et fiancés respectifs, mes adorables neveu et nièces et bien sûr, ma grand-mère (sans omettre mes trois toutous !).

Table des matières

Table des matières	9
Partie 1. Contexte	13
1 Introduction.....	17
2 Le butadiène et la production fossile industrielle.....	18
3 Les procédés alternatifs au vapocraquage	21
4 La production de bioéthanol	22
5 Procédé de conversion de l'éthanol en butadiène	25
6 Etude thermodynamique.....	35
7 Objectif de la thèse.....	40
Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature	41
1 Introduction.....	45
2 Formation du butadiène	45
3 Formations de sous-produits	61
4 Premier schéma réactionnel	68
5 Modèles cinétiques proposés	70
6 Conclusion	74
Partie 3. Stratégie et méthodes	77
1 Introduction.....	81
2 Stratégie de recherche.....	81
3 Outils expérimentaux	83
4 Modèle de réacteur	98
5 Estimations paramétriques.....	109
6 Conclusion	110
Partie 4. Premier modèle cinétique	111
1 Introduction.....	115
2 Validation des étapes clés du schéma principal par des tests dédiés	116
3 Constitution de la base de données expérimentale	124
4 Paramètres cinétiques	134

5	Résultats et discussions	136
6	Conclusion	153
Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel.....		157
1	Introduction.....	161
2	Etude des voies de formation du butadiène	161
3	Etude des voies secondaires.....	187
4	Schéma réactionnel final	206
5	Etude des phénomènes d'inhibition de la réaction de déshydratation	207
6	Conclusion	213
Partie 6. Exploitation du modèle cinétique		215
1	Introduction.....	219
2	Rappel des hypothèses du modèle.....	220
3	Stratégie d'estimation des paramètres cinétiques.....	220
4	Effet de charge	222
5	Effet de température	238
6	Conclusion	253
Partie 7. Conclusion générale		255
1	Conclusions de l'étude	257
2	Perspectives	262
Bibliographie.....		265
Nomenclature		279
Les Annexes		283
	Annexe 1 – Molécules dont les données thermodynamiques sont issues de la base DIPPR ou construites via la méthode de Benson.....	285
	Annexe 2 – Profil thermique axial des réacteurs	286
	Annexe 3 – Discrétisation du bilan de matière du modèle piston dispersif sans limitations diffusionnelles	287
	Annexe 4 – Discrétisation de la vitesse du gaz du modèle piston dispersif sans limitations diffusionnelles	288
	Annexe 5 – Tableaux de conversions et sélectivités.....	289

Annexe 6 – Diagrammes de parité des buténols dans l'étude du modèle d'inhibition de la déshydratation du 2-butanol.....	291
Annexe 7 – Débits expérimentaux et simulés du butanal et de buténone selon le schéma SR2	292
Annexe 8 – Vitesses des réactions impliquées dans la formation du butadiène basé sur le dernier schéma réactionnel	293
Annexe 9 – Débits expérimentaux et simulés finaux des pentadiènes selon l'évolution de la température.....	294
Annexe 10 – Débits expérimentaux et simulés finaux des composés de la voie des butènes et des C6+ selon l'évolution de la température	295

Partie 1. Contexte

Partie 1. Contexte

Table des matières de la partie 1

1	Introduction.....	17
2	Le butadiène et la production fossile industrielle.....	18
3	Les procédés alternatifs au vapocraquage	21
4	La production de bioéthanol	22
5	Procédé de conversion de l'éthanol en butadiène	25
5.1	Schéma du procédé Ostromislensky	25
5.2	Influence de la nature des catalyseurs sur le procédé	28
5.3	Influence des conditions opératoires.....	31
5.3.1	Pression	31
5.3.2	Température.....	32
5.3.3	Ratio d'alimentation.....	33
6	Etude thermodynamique.....	35
6.1	Méthode utilisée	36
6.1.1	Données thermodynamiques.....	36
6.1.2	Calcul des constantes d'équilibre	37
6.1.3	Modélisation	38
6.2	Résultats.....	39
6.2.1	Réaction globale	39
6.2.2	Schéma réactionnel détaillé.....	39
7	Objectif de la thèse.....	40

Partie 1. Contexte

1 Introduction

Cette thèse de doctorat traite de l'étude cinétique de la transformation d'un mélange éthanol-acétaldéhyde en butadiène : en effet, au début du XXème siècle, Lebedev [1] a montré la possibilité de produire du butadiène à partir d'éthanol. Par la suite la détermination de l'intermédiaire clé, l'acétaldéhyde, a mené au développement de deux procédés en une ou deux étapes distincts mais suivant une chimie similaire. De nos jours, le butadiène, produit issu de la réaction, est un monomère essentiel pour la synthèse de différents polymères et de ce fait pour le monde industriel. Cette thèse s'inscrit dans une stratégie de valorisation de la biomasse en produits chimiques d'intérêt. En effet, l'éthanol est le principal produit issu de la transformation de la biomasse par voie fermentaire et l'acétaldéhyde peut être obtenu directement de l'éthanol par déshydrogénation (première étape du procédé en deux étapes dit Ostromislensky).

L'étude présentée ici a pour but de développer un modèle cinétique de la transformation éthanol-acétaldéhyde en butadiène commune aux deux procédés. Une étape fondamentale consiste à déterminer le schéma réactionnel prenant en compte la ou les voies menant à la synthèse du butadiène. Pour cela, différentes voies proposées dans la littérature seront discriminées via la génération de points expérimentaux, permettant l'élaboration d'un schéma réactionnel ad hoc et le cas échéant, la proposition de mécanismes réactionnels associés. Aux voies réactionnelles proposées seront associées des lois cinétiques dont les paramètres feront l'objet d'un processus d'estimation. Le modèle cinétique sera validé par comparaison avec les résultats expérimentaux, à travers sa capacité à reproduire les débits des différents composés de l'effluent selon différentes conditions opératoires.

Le présent rapport s'articule donc autour de trois grands axes, que sont l'étude bibliographique, l'étude expérimentale et la modélisation cinétique. L'apport séquentiel de ces trois axes permettra de mener une réflexion sur les différentes voies réactionnelles et lois cinétiques proposées permettant ainsi d'améliorer la compréhension des différentes transformations et d'optimiser le modèle cinétique. Cette démarche sera présentée dans ce rapport comme suit.

Dans un premier temps, le contexte de l'étude, et particulièrement le procédé et ses conditions opératoires, sera présenté. Les origines de ce regain d'intérêt pour ces anciens types de procédés industriels (Lebedev et Ostromislensky) seront également évoquées, l'objectif de la thèse s'inscrivant directement dans ce contexte.

Dans une seconde partie, une revue de l'état de l'art sera proposée dans laquelle les différentes voies réactionnelles de synthèse du butadiène, mais également des voies secondaires, seront présentées et discutées, permettant d'écarter les voies les moins pertinentes. Les modèles cinétiques ayant été développés seront exposés et discutés. Cet état de l'art aura pour objectif d'orienter les travaux expérimentaux vers l'étude des voies réactionnelles les plus pertinentes et le développement d'un modèle cinétique adapté.

Dans le troisième chapitre, la stratégie mise en œuvre au cours de ces travaux de recherche sera explicitée, accompagnée de la description des outils expérimentaux et de modélisation disponibles afin de souligner leurs potentiels et limites. Les conditions opératoires utilisées lors des expériences seront exposées ainsi que le détail du modèle de réacteur développé.

La quatrième partie fera l'objet de l'établissement d'un premier modèle cinétique, dont le schéma réactionnel sera basé sur des voies issues de l'analyse de la littérature. Des résultats expérimentaux seront rapportés afin de discuter de la pertinence des voies sélectionnées. Le modèle cinétique obtenu sera confronté à la banque de données expérimentales et certaines hypothèses formulées remises en question.

Dans le cinquième chapitre, ces points de questionnement feront l'objet d'études expérimentales et de modélisation dédiées qui permettront une évolution progressive du schéma réactionnel jusqu'à sa version finale. Cette partie fera l'objet d'une étude approfondie des voies secondaires, via lesquelles différents types de lois cinétiques seront discutés.

Enfin, les résultats obtenus avec le modèle cinétique basé sur le dernier schéma réactionnel élaboré seront comparés à la base de données expérimentale, et la performance des prédictions de ce modèle selon les différentes conditions opératoires sera discutée. La conclusion de ce rapport permettra de faire le point sur l'avancée de l'étude et les perspectives à court et long termes.

2 Le butadiène et la production fossile industrielle

Le 1,3-butadiène est un monomère de la production de nombreux polymères tels que le polybutadiène, le styrène-butadiène (SBR) et l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) (cf. Figure 1-1). Ceci en fait un cas particulier dans le monde des hydrocarbures C4 car c'est le seul composé à être utilisé exclusivement dans la production pétrochimique quand les autres C4 sont utilisées principalement en tant que carburants [2]. Avec un marché mondial excédant les 12 millions de tonnes par an, le butadiène est une matière première fortement ancrée dans le paysage industriel [3].

Ces nombreuses possibilités pour la synthèse de polymères ont fait de ce monomère un produit phare pour un vaste pan de l'industrie chimique. Il est à noter que le butadiène est principalement valorisé par la synthèse de caoutchouc synthétique destiné à la fabrication de pneus [4].

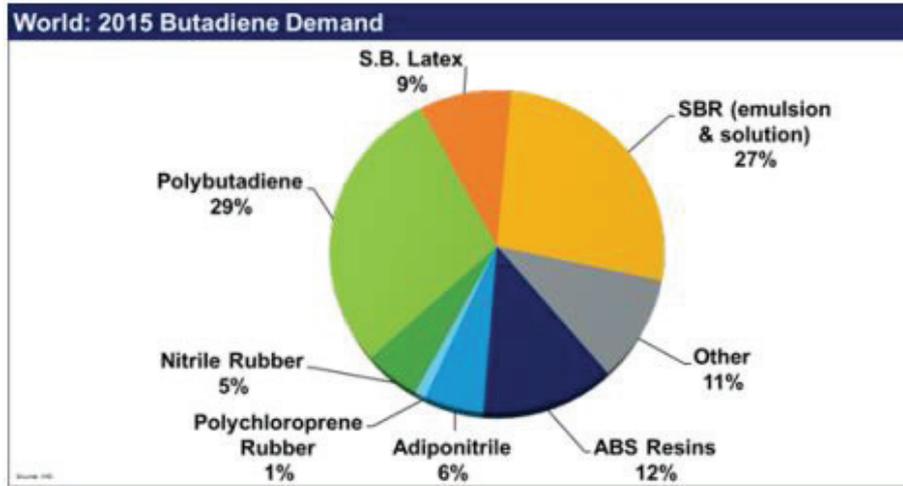


Figure 1-1 – Répartition de la demande mondiale en butadiène pour la synthèse de polymères [5]

Le butadiène est majoritairement produit par vapocraquage (> 95%). Or ce procédé a pour objectif principal la production d'éthylène, le butadiène ne constituant qu'un sous-produit. La quantité produite est liée à la nature de la charge utilisée : les charges gaz, plus légères, mènent à de plus faibles rendements en butadiène (cf. Tableau 1-1).

Tableau 1-1 – Influence de la charge du craqueur sur les rendements (% pds) [6]

Charge \ Produits	Ethane	Propane	Butane	Naphta	Gas oil	VGO
Méthane	6,3	28	22	17	11	8,8
Ethylène	78	42	40	33	26	21
Propylène	3	16	17	16	16	14
Butadiène	1,9	3	3,5	4,5	4,5	5,3
Autres C4	0,7	1,3	6,8	4,2	4,8	6,3
C5+	3,4	13,7	15,9	42,4	54,4	62,5

Ainsi, la substitution des charges naphta par du gaz de schiste aux Etats-Unis contribue à la diminution de la production de butadiène (cf. Figure 1-2). En effet celui-ci est assez pauvre en hydrocarbures C4+ entraînant une diminution de la sélectivité du procédé en butadiène [7].

Partie 1. Contexte

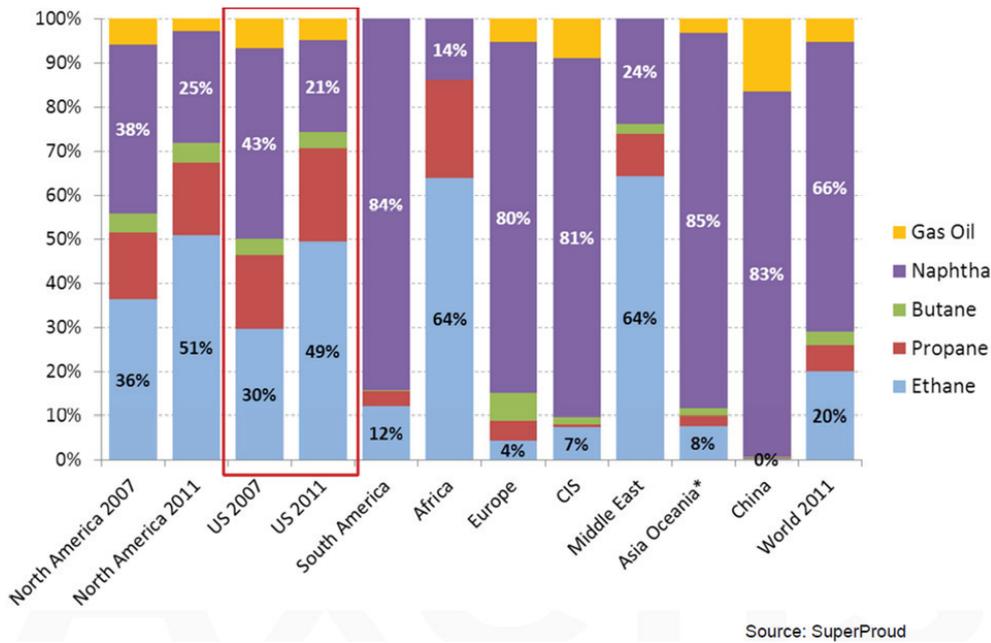


Figure 1-2 – Production mondiale de différentes coupes pétrolières [8]

Paradoxalement, la demande en butadiène est en pleine expansion sur des marchés en forte évolution tels que la Chine et l'Inde [9]. La combinaison de ces deux phénomènes induit une tension sur le marché du butadiène. De plus, au-delà de ces paramètres directs que sont l'offre et la demande, de nombreux phénomènes (temporels, climatiques, financiers, techniques) rendent son prix extrêmement volatile que ce soit à l'échelle d'un mois [10] ou d'une année (cf. Figure 1-3). Le butadiène connaît ainsi plusieurs cycles avec de véritables flambées des prix [11] (cf. Figure 1-4). Il est donc nécessaire de développer d'autres procédés afin d'éviter une carence en butadiène [12] et de réduire l'incertitude régnant sur le marché du butadiène.



Figure 1-3 – Evolution du prix du butadiène sur une année [13]

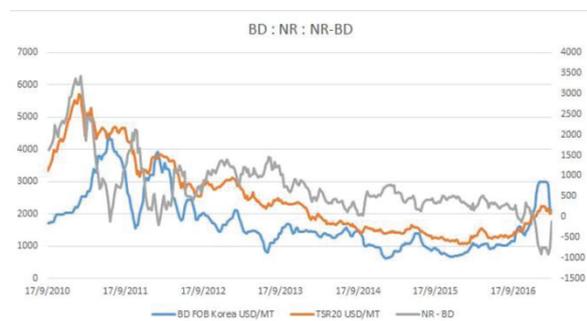


Figure 1-4 – Evolution du prix du butadiène sur plusieurs années [14]

3 Les procédés alternatifs au vapocraquage

Des procédés autres que le vapocraquage ont été utilisés pour la synthèse de butadiène à partir de matières fossiles : la déshydrogénation réductrice ou oxydante de butane et de butène [4] ou le procédé de Reppe [15]. Ce dernier est un procédé qui consiste à produire du butadiène à partir d'acétylène et formaldéhyde. Ce procédé allemand est désormais complètement abandonné pour des raisons économiques [16]. Le procédé de déshydrogénation oxydante est plus intéressant que celui de déshydrogénation réductrice principalement en raison des niveaux de conversion plus élevés ce qui réduit les coûts des étapes de purification et de recyclage [17].

Une des « nouvelles » options pour la synthèse de butadiène est la transformation de composés oxygénés issus de la biomasse.

Comme dit précédemment, certains composés issus de la biomasse sont de bons candidats pour la synthèse de butadiène. Les principaux d'entre eux sont l'éthanol, les butanols et les butanediols. Les butanols et butanediols présentent l'inconvénient majeur d'être des matières premières produites en quantités limitées [18], à l'inverse de l'éthanol, produit massivement de par le monde. En effet, sa production excède en 2019 les 1,9 millions de barils par jour [19]. Les procédés partant du bioéthanol présentent ainsi de grandes perspectives économiques [20]. Il est à noter que la compétition attendue sur le marché par l'introduction de butadiène biosourcé risque d'entraîner une chute des prix [21].

Deux procédés de formation de butadiène à partir d'éthanol biosourcé ont été développés dans la première moitié du XXe siècle. Le premier dit Lebedev ou procédé en une étape, encore appelé procédé russe, était surtout présent en URSS. Le second dit Ostromislenky ou procédé en deux étapes, encore appelé procédé américain, a été développé par Carbide and Carbon Chemicals Corporation [22]. Ces deux procédés fonctionnent avec un recyclage de la charge non convertie.

Le procédé Lebedev est un procédé dont l'exploitation a débuté dans les années 20 en Russie [23]. Il a ensuite connu un pic dans son utilisation et dans la recherche à des fins d'optimisation dans les années 40. Il s'en est suivi une décroissance progressive de son utilisation au profit du procédé de vapocraquage jusqu'à sa disparition [24]. Lebedev [1] a breveté ce procédé en une étape sur un mélange de zinc et d'alumine à 440 °C, avec obtention directe du butadiène avec une sélectivité de 18 % [17].

Depuis, ce procédé a été maintes fois étudié dans la littérature, notamment avec des études focalisées sur la recherche de catalyseurs permettant d'améliorer la sélectivité en butadiène. Ces catalyseurs sont en général basiques de type oxyde mixte Mg-Si (catalyseurs industriels de seconde génération permettant d'atteindre des sélectivités de 60 %) [17, 25, 26, 27, 28], parfois dopés avec un métal oxydé [23, 29, 30, 31] ou des sépiolites [32]. Toutefois d'autres exemples de catalyseurs sont présents dans la littérature. Des études ont été effectuées sur des métaux acides tels que l'oxyde de

zinc et d'hafnium sur silice [33] ou encore des mélanges d'oxyde d'acide et de base de type alumine sur oxyde de zinc [34]. Ce procédé est mentionné ici à des fins de contextualisation de la production industrielle du butadiène et ne fait pas partie du périmètre de l'étude.

Ostromislensky [35] a développé la transformation d'éthanol en butadiène sur un procédé mettant en jeu deux réacteurs. Ce procédé a donc l'avantage de décorrélérer certaines réactions en éliminant les possibilités d'hydro/déshydrogénation (présentes dans le procédé Lebedev) des différents intermédiaires menant au butadiène. Ceci a pour effet de simplifier le modèle cinétique qui pourra être mis à jour par la suite si des études sur la transformation directe (procédé Lebedev) sont engagées.

La première étape du procédé Ostromislensky consiste à transformer l'éthanol en acétaldéhyde par déshydrogénation. Les cinétiques de réactions de cette étape peuvent être modélisées via un schéma réactionnel simple [36, 37] et ne feront donc pas l'objet de travaux dans le cadre de cette thèse. Dans un second réacteur, un mélange acétaldéhyde/éthanol est converti en butadiène. **La présente étude se focalise sur les réactions mises en jeu au sein de ce second réacteur.**

Ces procédés de transformation d'éthanol biosourcé en butadiène sont d'un intérêt majeur pour les pays non-producteurs de pétrole et ayant accès à un éthanol bon marché produit par fermentation [38].

4 La production de bioéthanol

Le bioéthanol est de l'éthanol d'origine végétal. Lorsqu'il est dit de première génération, *i. e.* issu directement de l'agriculture, il rentre en compétition directe avec la production alimentaire. Pour pallier cette problématique, un bioéthanol de seconde génération, dit 2G, issu de bioressources non-alimentaires, fait l'objet de nombreuses recherches. Ce bioéthanol 2G est produit à partir de matériaux lignocellulosiques, relativement peu onéreux et disponibles en grande quantité [39]. La lignocellulose est transformée le plus souvent par hydrolyse acide puis par un procédé de fermentation par des microorganismes tels des levures [40]. Le bioéthanol 2G est produit majoritairement à partir de la fermentation de sucres dont les principales sources sont issues de la canne à sucre pour le Brésil et l'amidon de maïs et de blé pour les Etats-Unis et l'Europe respectivement [40]. Les perspectives d'évolution du bioéthanol 2G méritent de lui attribuer une position de premier plan dans le monde de la chimie industrielle biosourcée de demain. Ceci est illustré par le développement de projets industriels de production de bioéthanol 2G dans des pays tels que la Malaisie (Sarawak Biomass Hub Project [41]), l'Inde (alliance Praj Insudtries/IOC/BCPL [42]) ou encore la France (Projet Futurol, mené par IFPEN [43]).

La synthèse de bioéthanol apparaît comme une des alternatives les plus prometteuses en termes de coût et de durabilité face à la diminution attendue de production des énergies fossiles [44]

(cf. Figure 1-5 – Evolution du coût du bioéthanol au cours du temps). Ainsi des voies de production, à partir de la biomasse, de produits traditionnellement issus du pétrole ont été développées ou sont en cours de développement (cf. Figure 1-6).

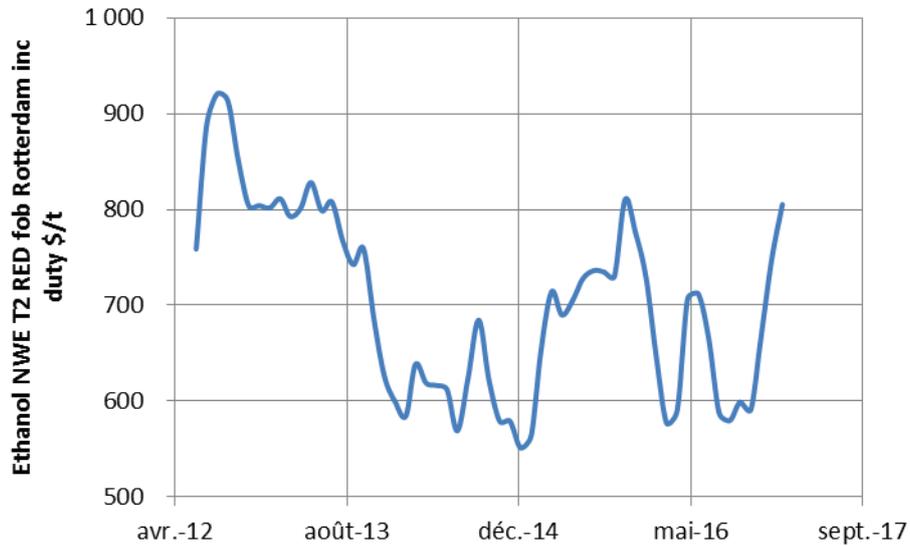
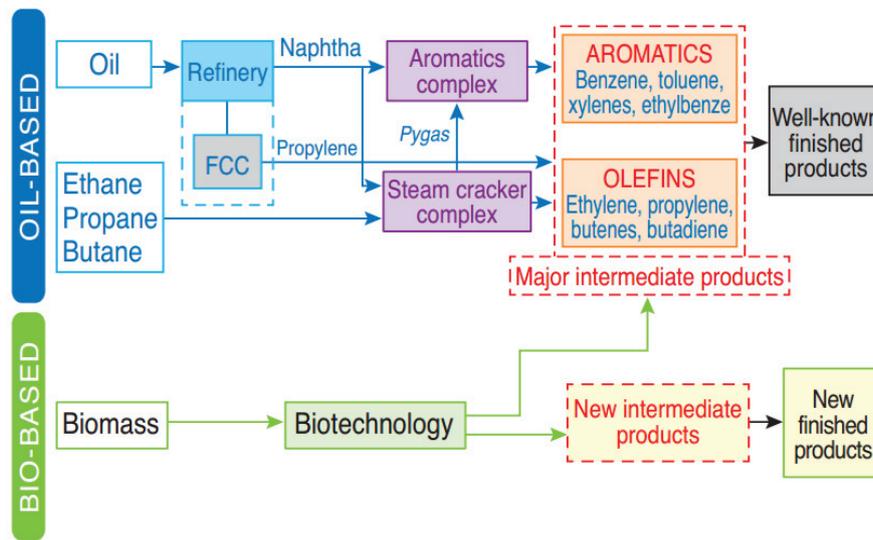


Figure 1-5 – Evolution du coût du bioéthanol au cours du temps



Source: IFPEN

Figure 1-6 – Comparaison des voies de productions de molécules d'intérêt issues du pétrole et de la biomasse

Les bioraffineries permettent de valoriser les composantes des différentes biomasses en produits traditionnellement issus des énergies fossiles. Ces dernières présentent quelques inconvénients comme le coût croissant à long terme du baril de pétrole et la dépendance à un pays tiers

[45]. De plus, l'accroissement de la difficulté d'extraction de ces énergies fossiles (huiles de schistes, pétroles extra-lourds) a un impact environnemental controversé. La prise de conscience mondiale de l'effet de ces énergies sur le changement climatique est non-négligeable. Ces différents paramètres combinés ont mené à considérer le bioéthanol comme une alternative aux énergies fossiles [39]. La production de bioéthanol permet une réduction des émissions de dioxyde de carbone. Le carbone contenu dans les énergies fossiles brûlées, de son côté, est relargué dans l'atmosphère et s'ajoute au cycle du carbone. Bien que la production du bioéthanol nécessite l'utilisation d'énergies fossiles, le bioéthanol en tant que tel, s'inscrit entièrement dans ce cycle. L'utilisation d'éthanol s'inscrit donc bien dans une démarche de réduction d'effets négatifs sur l'environnement [46].



Legend:
Blue markers display operational biorefineries.
Yellow markers display biorefineries in development.
Red markers display biorefinery developments that have been suspended.

Figure 1-7 – Bioraffineries dans le monde [47]

Les avantages du bioéthanol face aux énergies fossiles entraînent un regain d'intérêt pour les procédés de transformation de la biomasse face aux procédés pétrochimiques traditionnels dans lequel s'inscrit l'étude de sa transformation en butadiène.

5 Procédé de conversion de l'éthanol en butadiène

Les procédés Lebedev et Ostromislensky sont des procédés de transformation de l'éthanol en butadiène et eau (cf. Figure 1-8). De par la nature des produits formés, cette transformation inclut à priori des réactions équivalentes à une déshydrogénation (pour la formation de H₂), à une déshydratation (pour la formation de H₂O) et à un couplage carbone-carbone (pour la formation de la chaîne C₄ à partir de C₂).

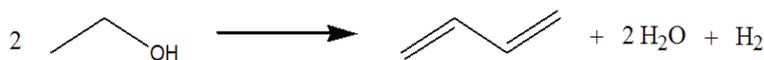


Figure 1-8 – Réaction totale

L'objectif de la thèse étant de développer un modèle cinétique de la transformation du mélange éthanol/acétaldéhyde en butadiène, une attention particulière a été portée sur le procédé en 2 étapes.

5.1 Schéma du procédé Ostromislensky

Comme dit précédemment, la première étape de ce procédé est destinée à la transformation de l'éthanol en acétaldéhyde par déshydrogénation (cf. Figure 1-9).



Figure 1-9 – Synthèse d'acétaldéhyde

Il est important de noter que cette réaction est possible à des températures allant de 300 à 400 °C, sur silice déshydratée [48]. Par ailleurs, l'ajout d'eau diminue drastiquement l'activité catalytique de déshydrogénation de la silice, rendant la présence d'un métal déshydrogénant indispensable (cuivre principalement) [49]. Les travaux de la présente étude ont été réalisés sur catalyseur non-déshydrogénant et silice en présence d'eau dans la charge, rendant improbable la transformation de l'éthanol en acétaldéhyde sur la silice dans cette seconde étape du procédé Ostromislensky.

La seconde étape permet de réaliser la transformation d'une charge éthanol (EtOH) et acétaldéhyde (AcH) en butadiène (BD) (cf. Figure 1-10). Il a été constaté que la présence des deux réactifs était essentielle à la formation du BD [50], l'alcool jouant un rôle de réducteur indispensable [51]. Cette réaction sera nommée réaction Ostromislensky dans la suite de ce rapport.

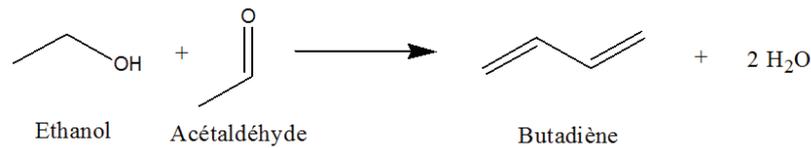


Figure 1-10 – Réaction globale

Cette synthèse a été proposée dans un premier temps sur catalyseur d'alumine ou d'argile à environ 450 °C. Par la suite ce procédé a été revisité par Carbide and Carbon Chemicals Corporation [52], avec notamment une température diminuée à 350 °C et un catalyseur de type oxyde de tantale sur silice (Ta₂O₅-SiO₂). Le schéma procédé est présenté Figure 1-11. Le premier réacteur est l'élément 10 et le second, celui dans lequel est réalisée la transformation de la charge {EtOH + AcH} en BD, est l'élément 26. Ce procédé permettait d'atteindre, dans les conditions industrielles, une sélectivité molaire totale du procédé, basée sur l'EtOH (cf. équation (1-1)), de 63 %, pour un rendement massique d'environ 30 % (rendement théorique maximal : 59%), et une durée de cycle du catalyseur d'environ 120 heures.

$$S_{\text{totale du procédé}} = \frac{\text{moles butadiène produites} * 200}{\text{moles éthanol consommées, réacteur 2} + \frac{\text{moles éthanol consommées, réacteur 2}}{0,92}} \quad (1-1)$$

Le facteur 0,92 de l'équation (1-1) correspond à la sélectivité en AcH de la première étape (déshydrogénation de l'EtOH) dans des conditions industrielles [22].

Le BD produit en sortie du second réacteur était alors séparé par distillation de principaux autres composés de l'effluent, notamment l'EtOH et l'AcH, formant le condensat. Ces derniers faisaient également l'objet d'une séparation par distillation et étaient recyclés dans le système en tant que réactif soit de la seconde étape pour les deux composés soit de la première pour l'EtOH uniquement.

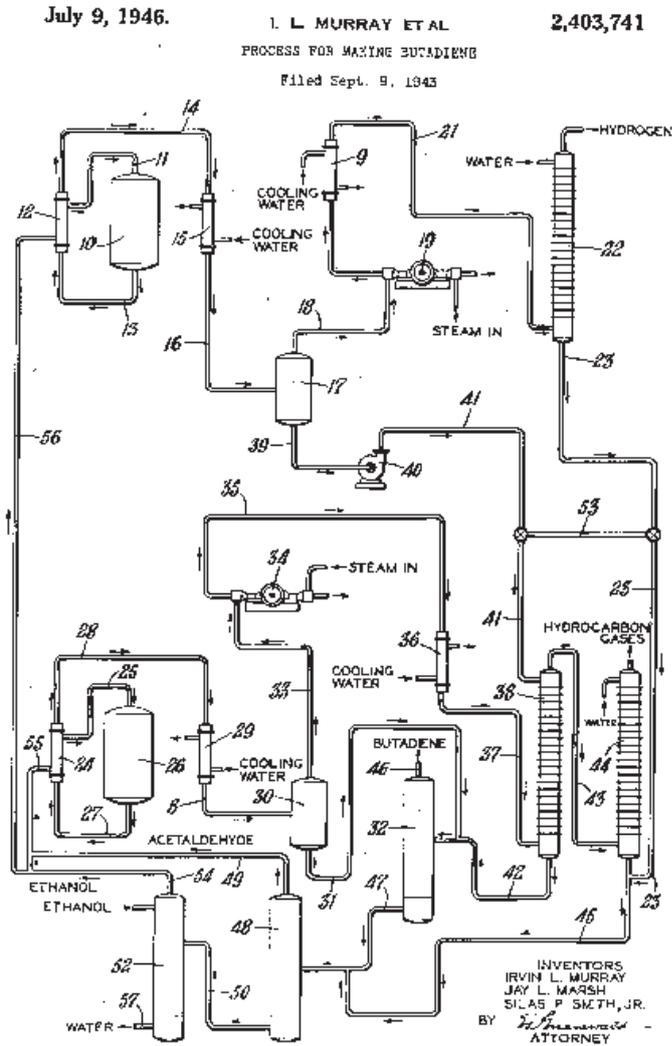


Figure 1-11 – Schéma procédé de Carbide and Carbon Chemicals Corporation [52]

Le catalyseur et les conditions opératoires du procédé ont un impact décisif sur la sélectivité et la conversion en BD. Leur impact a fait l'objet d'études expérimentalement dédiées présentées ci-après.

5.2 Influence de la nature des catalyseurs sur le procédé

De nombreux catalyseurs ont été éprouvés sur ce procédé. Parmi tous les catalyseurs testés, les métaux oxydés des groupes IV et V et leurs combinaisons déposés sur silice se révèlent les plus efficaces [22]. Parmi eux, l'oxyde de tantale sur silice est particulièrement efficace [53, 54]. Ses performances sont présentées dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 – Récapitulatif des résultats de la littérature pour un catalyseur Ta₂O₅ - SiO₂

Références	Conditions opératoires des tests	Conversion (%)	Sélectivités* (%)	Rendements en BD (par passe) (%)	Teneurs en oxydes constitutifs (%massique)
Corson <i>et al.</i> [22]	EtOH/AcH (2,75:1 mol), 400 °C, P_{atm} , 0,4 h ⁻¹			34	2,3 % Ta ₂ O ₅
Corson <i>et al.</i> [55]	EtOH/AcH (2,75:1 mol), 350 °C, P_{atm} , 0,4 h ⁻¹	35	En EtOH : 57 En AcH : 83		2,4 % Ta ₂ O ₅
Quattlebaum <i>et al.</i> [54]	EtOH/AcH (3:1 mol), 325 °C, P_{atm} , 0,6 h ⁻¹		En EtOH : 64 En AcH : 80	28	2,5 % Ta ₂ O ₅
Toussaint <i>et al.</i> [53]	EtOH/AcH (3:1 mol), 320 °C, P_{atm} , 0,6 h ⁻¹		En EtOH : 72 En AcH : 88	28	2,4 % Ta ₂ O ₅

* les sélectivités en EtOH et en AcH sont déterminées selon les expressions ci-dessous :

$$S_{ethanol} = \frac{\text{moles BD produites} * 100}{\text{moles EtOH consommées, réacteur 2}} \quad (1-2)$$

$$S_{acétaldéhyde} = \frac{\text{moles BD produites} * 100}{\text{moles AcH consommées, réacteur 2}} \quad (1-3)$$

Les différentes études du Tableau 1-2 ont démontré l'efficacité du tantale oxydé à environ 2 % supporté sur silice par rapport à d'autres métaux [53, 54, 55]. **Ce catalyseur sera donc celui utilisé pour l'ensemble de la thèse.**

L'impact de la teneur en Ta₂O₅ a en revanche été étudié par Inoue *et al.* [56]. Cette teneur n'aurait aucun effet sur le rendement en BD bien qu'elle augmenterait l'activité du catalyseur. L'impact de la teneur en métal ne fait néanmoins pas l'objet de la présente étude. La teneur en tantale du catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ a donc été fixée à 2 %.

Pour ce type de catalyseur, la configuration du métal est responsable des types de réactions mises en jeu. Une représentation bidimensionnelle monomérique et polymérique de l'oxyde de tantale supporté est présentée en Figure 1-12. Gaval [57], dans son étude dédiée au catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ développé par chimie organométallique de surface (SOMC), présente les différentes configurations favorisées selon la méthode de synthèse utilisée (cf. Figure 1-13).

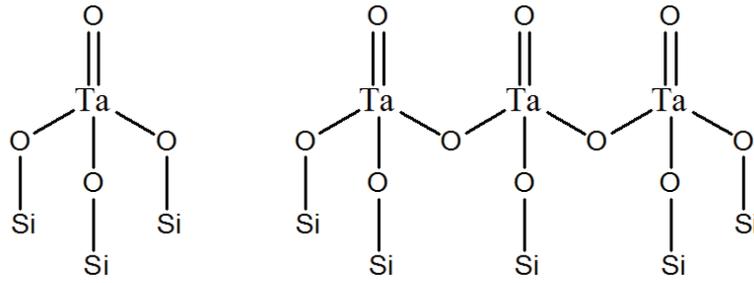


Figure 1-12 – Structure bidimensionnelle monomérique et polymérique de Ta₂O₅-SiO₂ [58]

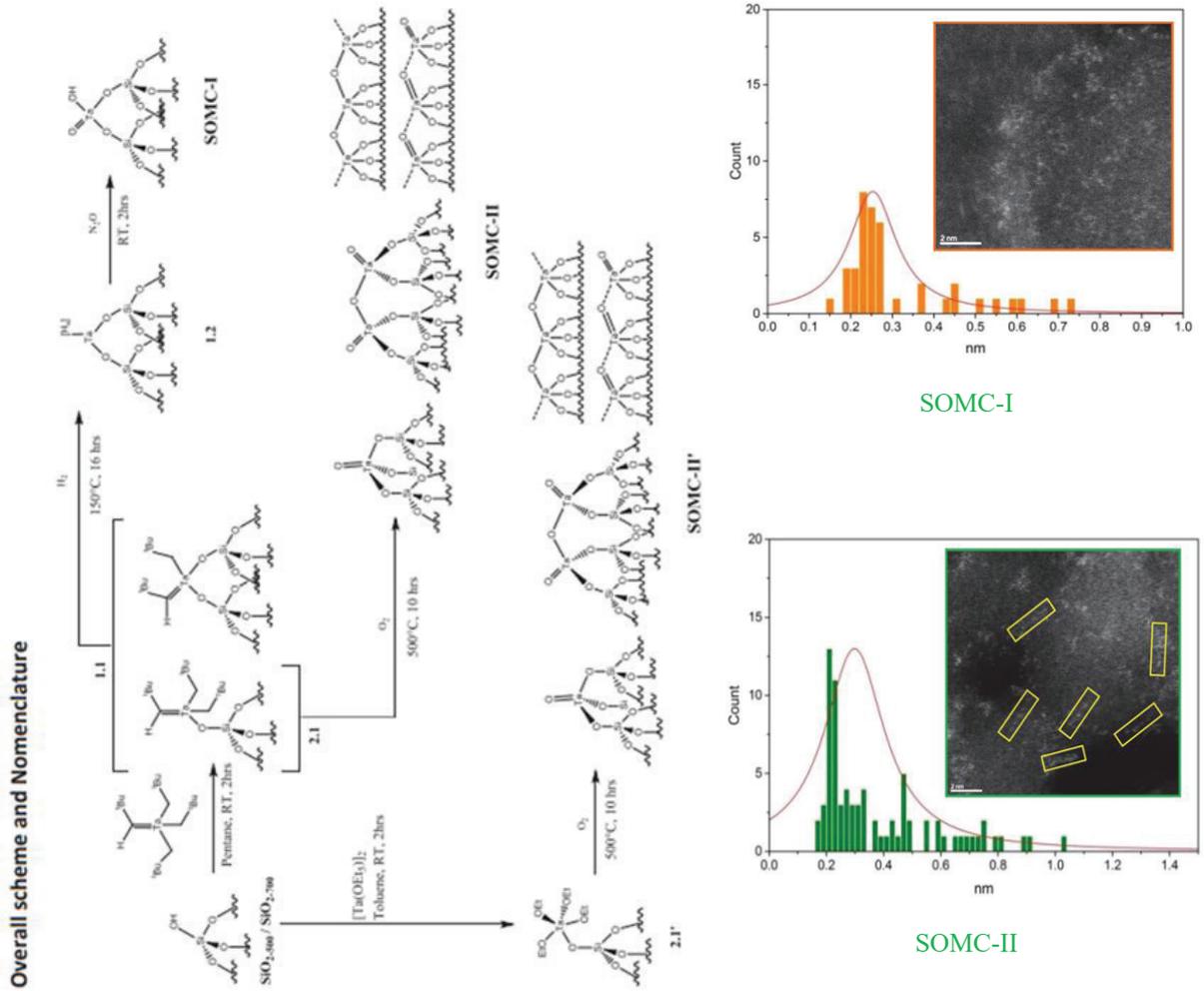


Figure 1-13 – Structure du Ta₂O₅-SiO₂ suivant la méthode de synthèse (Figures issues de Gaval [57])

Le caractère basique, acide ou amphotère de l'oxyde métallique pourra favoriser certains types de réactions par rapport à d'autres [59]. Le Ta₂O₅-SiO₂ présente uniquement des sites acides en surface, à la fois de type Lewis et Brønsted [60]. Ces derniers sont générés par réaction de l'eau sur les sites de Lewis comme dans la Figure 1-14 [61]. Il apparaît cependant que le catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ à 2 % en tantale présente principalement des sites de Lewis [62] (cf. Figure 1-15).

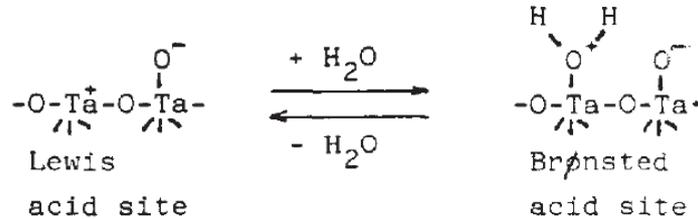


Figure 1-14 – Génération des sites de Brønsted (Figure issue d'Ushikubo [61])

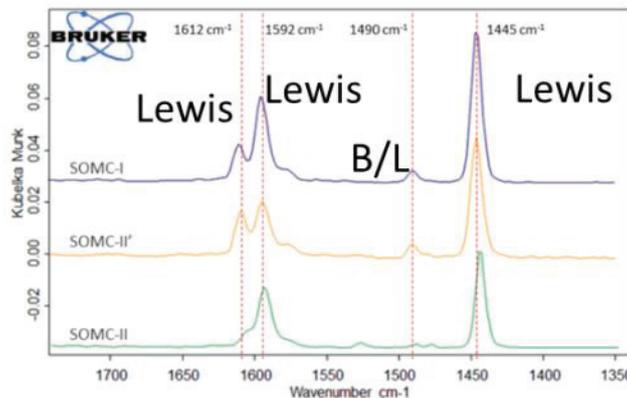


Figure 1-15 – Spectre DRIFT de pyridine adsorbée sur différentes configurations de Ta₂O₅-SiO₂ après désorption à 200 °C (Figure issue de Gaval [57])

D'autres propriétés des catalyseurs ont été mises en avant dans le cadre d'une optimisation de la réaction. La mise en forme du catalyseur est critique : taille, volume et organisation des pores sont des propriétés d'optimisation majeures [16]. Un catalyseur avec des pores adaptés assure une bonne accessibilité aux réactifs et aux produits et empêche la formation de composés lourds [23]. La conversion et les sélectivités de la réaction ainsi que la durée de vie du catalyseur n'en sont que plus grandes [24, 30]. Enfin les composés se diffuseront plus facilement au sein de petits grains [63].

Le catalyseur subit une désactivation au cours du temps dont la cause principale est le dépôt de coke [24, 28, 64]. Parmi les facteurs qui influencent la formation de ce dernier, deux ressortent particulièrement : la pression totale [53] et la concentration en AcH [65]. La transformation étudiée impliquant la présence d'une croissance de chaîne par condensation de l'AcH (passage C2 vers C4), l'origine de coke s'explique si elle n'est pas contrôlée.

Le catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ est donc amené à être amélioré au cours du temps. Gaval [57] a notamment déjà démontré que la méthode de synthèse avait un effet considérable sur les performances du catalyseur (cf. Figure 1-16).

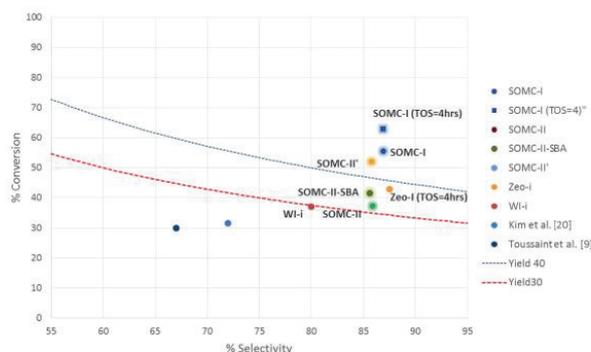


Figure 4.6- Catalytic activity of SOMC based catalysts compared to state-of-the-art tantalum based catalysts in conversion of EtOH/AA to BD

Figure 1-16 – Activité catalytique de catalyseurs synthétisés par SOMC comparés à des catalyseurs de la littérature (Figure issue de Gaval [57])

Les performances du catalyseur dépendent également des conditions opératoires, il est donc nécessaire d'évaluer leur influence dans le procédé.

5.3 Influence des conditions opératoires

5.3.1 Pression

D'après Corson *et al.* [55], lorsque la pression augmente, la vitesse de production de BD augmente également. En revanche, la conversion décroît (cf. Figure 1-17).

La pression optimale retenue par Corson *et al.* [55] pour maximiser la sélectivité totale est de 5 atm. Cependant, dû aux tests préliminaires réalisés au sein de notre laboratoire, la gamme de pression utilisée dans cette étude se situera entre 2,5 et 3 bar.

De plus, il apparaît qu'une augmentation de la pression augmente systématiquement le dépôt de coke [53]. Il a été proposé que l'augmentation de la concentration en AcH fût principalement responsable de ce phénomène [22]. L'AcH, par polycondensation, formerait des molécules insaturées lourdes, précurseurs de coke.

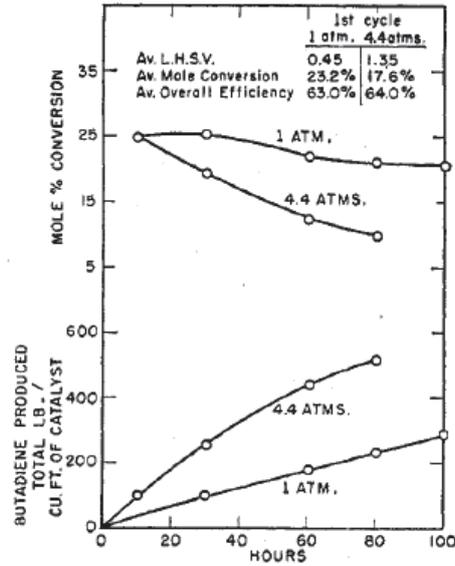


Figure 1-17 – Effet de la pression (figure issue de Corson *et al.* [55])

5.3.2 Température

La température joue un rôle majeur sur les conversions et sélectivités [53].

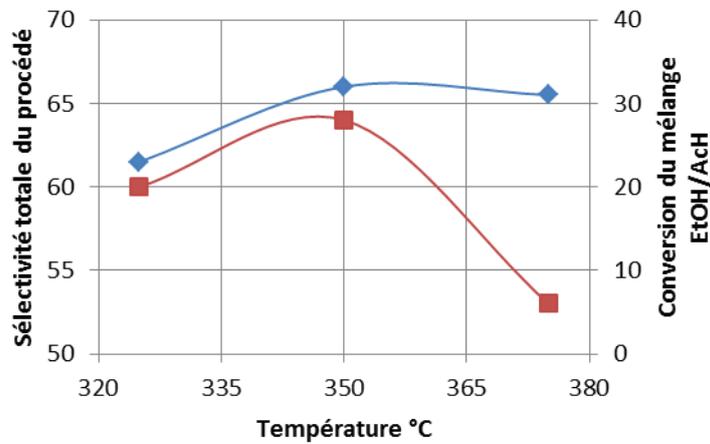


Figure 1-18 – Effet de la température (d’après Toussaint *et al.* [53])

Plus récemment, dans l’étude du procédé Lebedev sur catalyseur de type $M/MO_x/SiO_2$, le même phénomène a été remarqué. Un accroissement de la température jusqu’aux environs de 350 °C améliore la sélectivité EtOH vers BD. Au-delà, le phénomène est inversé (cf. Figure 1-19). En effet, l’augmentation de la température au-delà de 350 °C favorise la contribution des réactions parallèles de l’EtOH, en particulier les formations d’éthylène et d’éther diéthylique, deviennent significatives [23].

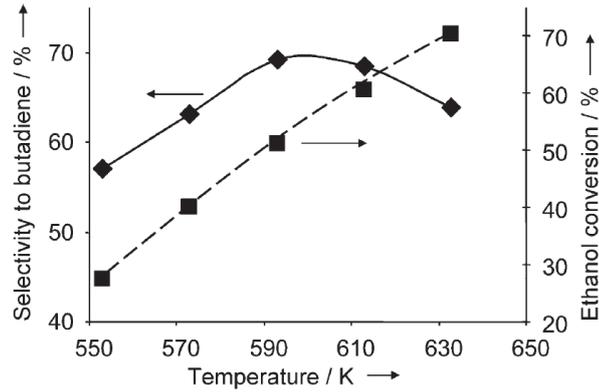


Figure 1-19 – Effet de la température sur la conversion EtOH vers BD sur 1 Ag/10 ZrO₂/SiO₂ pour un procédé de type Lebedev (figure issue de Sushkevich [23])

Selon Kyriienko *et al.* [66], pour un procédé Ostromislensky sur catalyseur tantale-silice sur zéolite, une augmentation de température de 325 à 350 °C se traduit par une diminution de la sélectivité en BD, même si le rendement augmente avec la température sur cette même plage. Ce phénomène est expliqué par l'endothermicité de la réaction totale ($\text{EtOH} + \text{AcH} \leftrightarrow \text{BD} + 2 \text{H}_2\text{O}$: $\Delta_r H = 36 - 41 \text{ kJ/mol}$ de 200 à 600 °C [16]). Cependant cette justification par les aspects thermodynamiques est inadaptée, la réaction étant sous contrôle cinétique comme cela sera présenté par la suite (cf. Paragraphe 6). La raison de comportement se situe probablement dans une modulation des vitesses des différentes réactions mises en jeu au sein du réacteur.

L'effet de la température est partagé par d'autres études du procédé Ostromislensky. Elle apparaît de manière générale comme optimale aux alentours de 350 °C [55, 65, 67]. Les tests expérimentaux seront donc opérés sur une gamme de température englobant 350 °C, soit entre 320 et 370 °C.

L'influence de la température sur les conversions et les sélectivités est manifeste et influe l'impact d'autres conditions opératoires. Le ratio EtOH/AcH optimal par exemple est considéré comme fonction de la température [55].

5.3.3 Ratio d'alimentation

Le ratio d'alimentation EtOH/AcH semble aussi avoir un impact décisif sur les conversions et les sélectivités [53]. Sur catalyseur tantale-silice sur zéolite, la conversion et le rendement en BD augmentent avec la concentration en AcH [66].

Inoue *et al.* [68] observent, sur Ta₂O₅-SiO₂, une diminution de la sélectivité en AcH vers BD avec la diminution du ratio EtOH/AcH. En revanche, la sélectivité EtOH vers BD présente un maximum, en accord avec la Figure 1-20, proposée par Corson *et al.* [55]. Selon cette figure, le maximum en rendement et sélectivité en EtOH est atteint à un ratio massique EtOH/AcH de 2,9 (ratio

molaire de 2,5) pour un catalyseur $Ta_2O_5-SiO_2$. Ce phénomène de maximum s'explique par une contribution des réactions secondaires liées à l'EtOH plus significatif lorsque le ratio EtOH/AcH augmente.

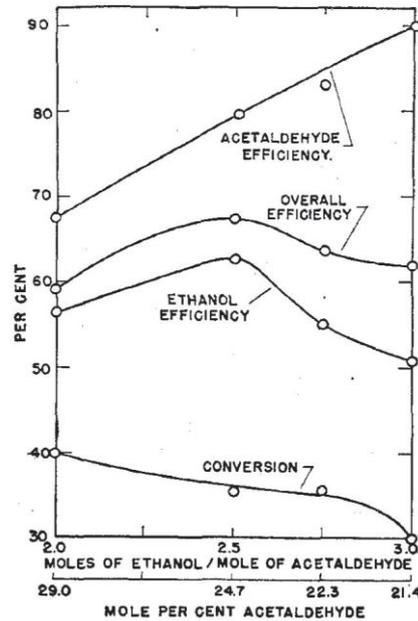


Figure 1-20 – Effet du ratio d'alimentation EtOH/AcH (figure issue de Corson *et al.* [55])

Afin « d'actualiser » le vocabulaire :

- AcH/EtOH efficiency : sélectivité en AcH/EtOH ;
- Overall efficiency : rendement.

Lors d'une étude menée à 420 °C, pression atmosphérique et sur $MgO-SiO_2$, Gao *et al.* [69] n'observent pas de variation de rendement en BD pour une variation de ratio molaire EtOH/AcH sur la gamme 1:1 à 3:1. Pour expliquer ce comportement, ils proposent que l'EtOH se transforme rapidement en AcH et compense le manque d'AcH sur les ratios molaires plus faibles. Le catalyseur $MgO-SiO_2$ étant également utilisé pour le procédé une étape et pouvant donc déshydrogéner l'EtOH, cette énonciation est cohérente. Cependant, le catalyseur $Ta_2O_5-SiO_2$ n'étant pas un catalyseur favorable à la déshydrogénation, ce phénomène paraît improbable.

Dans le cadre de la présente étude et afin d'obtenir une gamme de sélectivités la plus étendue possible, des ratios massiques EtOH/AcH allant de 2,5 à 7 ont été choisis.

Enfin il faut noter que le ratio EtOH/AcH évolue tout au long du réacteur. Par exemple, sur catalyseur oxyde de tantale sur silice à 350 °C et un ratio massique de 2,75:1 en entrée, le ratio massique EtOH/AcH en sortie était de 8:1 [67]. Ceci implique une diminution de la sélectivité EtOH

vers BD le long du réacteur, propice à la production de produits secondaires, en particulier proche de la sortie du réacteur.

Comme mentionné dans les paragraphes précédents, de nombreux produits secondaires peuvent être présents dans l'effluent. Si l'étude des conditions opératoires permet d'évaluer les pistes et leviers pour optimiser les conversions et/ou sélectivités (cf. Tableau 1-3 – Récapitulatif des conditions opératoires optimales), l'étude thermodynamique du système permet de mieux en comprendre les limites.

Tableau 1-3 – Récapitulatif des conditions opératoires optimales

Catalyseur	Température °C	Pression <i>bara</i>	Ratio massique EtOH/AcH
Ta ₂ O ₅ -SiO ₂	320 – 370	2,5 – 3	2,5 – 7

6 Etude thermodynamique

Lors de la synthèse de BD sur Ta₂O₅-SiO₂, de nombreux produits secondaires sont générés. Les produits secondaires principaux identifiés dans l'effluent sont l'éthylène, le propylène, les butènes, l'éther diéthylique, des C5 et C6 et l'acétate d'éthyle (conditions opératoires : $T = 343$ °C, $P = 1$ atm, ratio EtOH/AcH = 2,75) (cf. Tableau 1-4) [53]. L'acétone et le formaldéhyde, non cités dans cette étude [53], sont également souvent présentés comme des produits secondaires générés dans des conditions opératoires similaires à celles présentées dans ce paragraphe [16].

Tableau 1-4 – Produits issus de la transformation d'un mélange EtOH/AcH [53]

<i>Produit</i>	<i>% d'EtOH consommé</i>	<i>Produit</i>	<i>% d'EtOH consommé</i>
Ethylène	3,9	Butanal/buténone	0,3
Propylène	1,7	AcOEt	1,2
BD	63,9	Crotonaldéhyde	0,1
Butènes	1,4	Butanols/buténols	1,3
C5	0,9	C6+	4,9
Et ₂ O	8,0	Autres	7,2
VEE	0,2	Pertes	5,1

Avant de réaliser l'objectif de la thèse soit le développement d'un modèle cinétique de la formation de butadiène, une étude thermodynamique a été réalisée au préalable afin de vérifier que le système était bien contrôlé par un régime chimique.

6.1 Méthode utilisée

Cette étude numérique a consisté à mettre un système initialement composé d'EtOH, d'AcH et d'eau, à l'équilibre thermodynamique en définissant au préalable une bibliothèque de produits et de réactions chimiques possibles. Pour cela il est nécessaire de déterminer les constantes d'équilibre des réactions considérées, aux conditions opératoires désirées puis de résoudre le système à l'équilibre thermodynamique. La comparaison des concentrations du modèle avec des résultats expérimentaux permet d'indiquer si le système est sous contrôle cinétique ou thermodynamique.

6.1.1 Données thermodynamiques

Les données thermodynamiques des corps purs nécessaires pour calculer l'état d'équilibre sont les enthalpies de formation standards $\Delta_f H^\circ$, les entropies de formation standards $\Delta_f S^\circ$ et les capacités thermiques molaires à pression constante C_p .

Pour les composés mis en jeu les plus communs, ces données sont disponibles dans la base de données thermodynamique DIPPR® 801. Des corrélations sont fournies pour déterminer les capacités thermiques molaires en fonction de la température, ce qui permet d'obtenir enthalpies, entropies et énergies libres aux températures désirées. Les domaines de validité en température pour ces équations comprenaient systématiquement le domaine de température de l'étude.

Pour certains composés moins fréquents, la méthode de Benson [70], faisant appel aux contributions de groupes fonctionnels, peut être utilisée pour le calcul des $\Delta_f H^\circ$, des $\Delta_f S^\circ$ et des C_p . La liste des molécules dont les données thermodynamiques sont issues de la DIPPR ou de la méthode de Benson est détaillée en Annexe 1.

- Enthalpie et entropie standards de formation selon la méthode de Benson [70]

L'enthalpie de formation standard d'un composé $\Delta_f H^\circ$ se calcule comme suit :

$$\Delta_f H_{298\text{ K}}^\circ = \sum_k N_k (\Delta_f H_{k,298\text{ K}}^\circ) \quad (1-4)$$

Les contributions des groupes fonctionnels $\Delta_f H_{k,298\text{ K}}^\circ$ sont fournies par les tables de Benson.

Partie 1. Contexte

L'entropie de formation standard d'un composé $\Delta_f S^\circ$ doit prendre en compte les contributions moléculaires mais également la géométrie de la molécule. Le calcul de cette entropie est le suivant :

$$\Delta_f S_{298 K}^\circ = S_{298 K}^\circ - S_{el,298 K}^\circ \quad (1-5)$$

$$S_{298 K}^\circ = \sum_k N_k (S_{k,298 K}^\circ) + S_S^\circ \quad S_{el,298 K}^\circ = \sum_e N_e (S_e^\circ)$$

$$S_S^\circ = R * \ln(N_{oi}) - R * \ln(N_{ts}) \quad N_{ts} = N_{es} \prod_k (N_{is})_k$$

Les contributions des groupes fonctionnels $S_{k,298 K}^\circ$ sont fournies par les tables de Benson. L'entropie absolue S° prend en compte l'effet des groupes fonctionnels mais également de la symétrie de la molécule via le terme S_S° . En effet ce terme regroupe le nombre d'isomères structuraux N_{oi} , le nombre de rotations atomiques invisibles N_{is} et le nombre de rotations moléculaires invisibles N_{es} . Pour obtenir l'entropie standard de formation d'un composé, il est nécessaire de retrancher à son entropie absolue S° l'entropie des éléments élémentaires S_{el}° du composé.

- Capacité thermique à pression constante selon la méthode de Benson

Les tables de Benson fournissent les capacités thermiques massiques de différents groupes fonctionnels. Les capacités thermiques de chaque groupe s'additionnent pour donner la capacité thermique massique de la molécule désirée. Cependant, les C_p de chacun des groupes fonctionnels ne sont fournis que pour quelques températures : 298 K, 400 K, 500 K, 600 K, 800 K et 1 000 K. Pour obtenir les capacités thermiques massiques à 350 °C, soit 623 K. Une fonction polynomiale du troisième degré a été régressée sur les données à disposition afin de calculer le C_p à la température désirée.

6.1.2 Calcul des constantes d'équilibre

La simulation de l'équilibre thermodynamique du système nécessite la détermination des constantes d'équilibre. Ce calcul met notamment en jeu les relations de Kirch'Hoff permettant d'obtenir les enthalpies et entropies aux températures désirées à partir des valeurs fournies aux états de références (ici $P = 1$ bar et $T = 25$ °C) (cf. équations (1-6) et (1-7)).

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298 K}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT \quad \Delta_r H_{298 K}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{i,298 K}^\circ \quad (1-6)$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298 K}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \quad \Delta_r S_{298 K}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f S_{i,298 K}^\circ \quad (1-7)$$

L'enthalpie libre, dite énergie de libre de Gibbs, peut ensuite être calculée selon la relation (1-8).

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad (1-8)$$

Une énergie libre de Gibbs négative indique que la réaction chimique considérée est thermodynamiquement favorable. A partir de cette enthalpie libre, il est alors possible d'estimer la constante d'équilibre de la réaction relative aux pressions K_{eq} comme suit :

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right) \left(\frac{P^0}{RT}\right)^{\Delta v} \quad (1-9)$$

La constante d'équilibre est rapportée aux concentrations par souci d'homogénéité avec le modèle cinétique faisant intervenir des concentrations et non des pressions partielles.

6.1.3 Modélisation

L'équilibre thermodynamique est l'état d'équilibre d'un système atteint à un temps infini. La détermination des fractions molaires à l'équilibre thermodynamique nécessite la résolution du bilan matière ci-dessous :

$$\frac{\partial C^g}{\partial t} = \sum_j v_j r_j = 0 \quad (1-10)$$

La vitesse de consommation de chacune des espèces s'exprime comme suit :

$$r = k \left(\prod_i C_i^{v_i} - \frac{1}{K_{eq,i}} \prod_i C_i^{\mu_i} \right) \quad (1-11)$$

Avec v_i les coefficients stœchiométriques < 0 soient ceux des réactifs et μ_i les coefficients stœchiométriques > 0 soient ceux des produits.

Il existe plusieurs manières de résoudre l'équilibre thermodynamique :

- En résolvant le système algébrique défini par les lois d'actions de masse de chacune des réactions mises en jeu. Les racines du système des équations polynomiales obtenues après reformulation sont les avancements des réactions. La difficulté de cette méthode réside dans la multiplicité des solutions dont seulement une est physique ;
- En minimisant l'énergie totale de Gibbs du système. Cette méthode est robuste mais nécessite l'implémentation d'un optimiseur ;
- En résolvant en régime dynamique les cinétiques de toutes les réactions chimiques, en l'occurrence, dans un réacteur fermé parfaitement agité. Les constantes cinétiques sont volontairement surdimensionnées pour que l'équilibre thermodynamique soit rapidement atteint. Cette méthode présente l'avantage d'assurer la convergence vers la seule solution physique.

La dernière méthode exposée a été sélectionnée pour la résolution de l'équilibre thermodynamique du système d'étude.

6.2 Résultats

6.2.1 Réaction globale

Les grandeurs thermodynamiques de la réaction globale uniquement (cf. Figure 1-10) ont été dans un premier temps calculées (cf. Tableau 1-5).

Tableau 1-5 – Grandeurs thermodynamiques

Températures °C	$\Delta_r H_T^o$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_r S_T^o$ kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$\Delta_r G_T^o$ kJ·mol ⁻¹
200	35,8	0,1	-22,5
350	38,5	0,1	-41,4
600	40,9	0,1	-74,0

La réaction globale de synthèse du BD est donc une réaction endothermique pour les trois températures étudiées. De plus, son énergie libre est négative. La réaction globale est donc exergonique et thermodynamiquement favorable à la formation du BD.

6.2.2 Schéma réactionnel détaillé

Si la réaction globale de formation du BD est thermodynamiquement favorable, il est intéressant de considérer les fractions molaires à l'équilibre thermodynamique pour un schéma réactionnel plus complexe, tenant compte des produits secondaires (cf. Tableau 1-4). Ce schéma réactionnel représente un chemin plus réaliste de la transformation de l'EtOH et de l'AcH en BD, intégrant la formation de différents composés secondaires observés expérimentalement. Les résultats obtenus sont détaillés dans le Tableau 1-6.

Tableau 1-6 – Fractions molaires du système à l'équilibre thermodynamique

Températures °C	x_{EtOH}	x_{AcH}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$x_{\text{Ethylène}}$	x_{Butanol}	$x_{\text{Acétone}}$	$x_{\text{Formaldéhyde}}$	x_{BD}
200	0.1%	0.0%	36.9%	10.2%	26.7%	13.0%	13.0%	~ 2 ppm
350	0.0%	0.0%	41.5%	41.4%	0.1%	8.5%	8.5%	~ 1 ppm
600	0.0%	0.0%	41.5%	41.5%	0.0%	8.5%	8.5%	~ 1 ppm

A l'équilibre thermodynamique, la teneur en BD est très faible. Il est cependant expérimentalement prouvé que le BD est produit en quantité relativement importante dans le procédé Ostromislensky : le rendement par passe en BD est de 28 % chez Toussaint *et al.* [53]. **Il apparaît donc que le système est gouverné par les cinétiques de réaction.**

Le développement d'un modèle cinétique, constitué d'un schéma réactionnel et de lois cinétiques, devient indispensable pour prédire conversions et sélectivités, données critiques pour le dimensionnement du procédé associé.

7 Objectif de la thèse

Les travaux réalisés au cours de cette thèse sont axés sur la transformation d'un mélange éthanol/acétaldéhyde en butadiène en présence d'un catalyseur le Ta₂O₅-SiO₂.

L'étude a pour objectif le développement d'un modèle cinétique de la formation de butadiène. Pour ce faire, il est nécessaire de déterminer la ou les réactions impliquées dans la synthèse du BD mais également des autres produits formés. **La compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu est donc une étape clef pour atteindre l'objectif de l'étude.** La fiabilité d'un schéma réactionnel, élaboré sur des résultats expérimentaux et simulés, est effectivement indispensable pour l'estimation des paramètres cinétiques pertinents et donc d'un modèle cinétique prédictif. Ainsi un modèle sera développé afin de représenter au mieux la production des nombreux composés dans différentes conditions opératoires, notamment sur des gammes de températures et de ratios EtOH/AcH.

A plus long terme, le modèle cinétique élaboré pourra être mis en œuvre afin d'améliorer les conversions et sélectivités via, notamment, l'optimisation des conditions opératoires et du design du procédé. De plus, il pourra être exploité dans la compréhension de la réaction Lebedev, dont la charge initiale est constituée d'EtOH uniquement.

Ce rapport débute donc par une étude bibliographique détaillant l'état des lieux des connaissances du sujet, en particulier le système réactionnel. Cet état de l'art permettra d'élaborer un premier schéma réactionnel en discriminant les différentes voies proposées mais également d'orienter les expériences à mener et le modèle cinétique à développer.

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

Table des matières de la partie 2

1	Introduction.....	45
2	Formation du butadiène	45
2.1	Voie de Lebedev	45
2.2	Réaction de Prins	46
2.3	Voie de Kagan	47
2.4	Voie de Chierigato	48
2.5	Voie de Gorin-Jones	50
2.5.1	Aldolisation et crotonisation.....	51
2.5.2	Réaction MPV	54
2.5.3	Déshydratation.....	55
2.6	Voie d'Inoue.....	56
2.7	Voie 1,3-Butanediol.....	58
2.8	Conclusion et chemins réactionnels envisagés pour la production de BD	59
3	Formations de sous-produits	61
3.1	Formation d'éthylène et éther.....	61
3.2	Formation de composés carbonylés et d'alcools saturés.....	62
3.3	Formation d'esters et d'acides.....	64
3.4	Formations d'hydrocarbures	66
4	Premier schéma réactionnel	68
5	Modèles cinétiques proposés	70
5.1	Lois cinétiques.....	70
5.1.1	Modèle d'Inoue.....	70
5.1.2	Modèle de Jones.....	71
5.1.3	Mécanismes réactionnels et autres modèles	72
5.1.4	Conclusion.....	73
5.2	Energies d'activation	74
6	Conclusion	74

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

1 Introduction

Cette étude bibliographique permet de mettre en avant les interrogations ou les incertitudes scientifiques relatives à la réaction et à son mécanisme. Le schéma réactionnel permettant la synthèse du butadiène (BD) est en effet un schéma mal maîtrisé actuellement car peu d'études y sont consacrées.

Dans un premier temps, les voies réactionnelles permettant la synthèse du BD et des différents produits intermédiaires supposés seront présentées et feront l'objet d'un examen critique dans le but d'identifier les chemins les plus plausibles. Dans un second temps, les voies pouvant expliquer la formation de certains produits secondaires seront répertoriées. La sélection des voies plausibles sera enfin utilisée afin de construire un premier schéma réactionnel. Les rares modèles cinétiques proposés dans la littérature seront ensuite exposés. Ce premier schéma réactionnel, non-immuable, servira de base pour le choix des tests expérimentaux à mener. Il fera également l'objet d'un premier modèle cinétique dont les résultats permettront également d'orienter les expériences.

N.B. : Dans cette Partie 2, au sein des figures présentant les voies réactionnelles, les flèches ne sont données que dans un seul sens lorsque la réversibilité des réactions n'a pas été démontrée. Une flèche à sens unique n'atteste donc pas du caractère irréversible d'une réaction.

2 Formation du butadiène

La réaction de transformation d'éthanol (EtOH) et acétaldéhyde (AcH) en butadiène (BD) se présente sous sa forme globale comme dans la Figure 1-10.

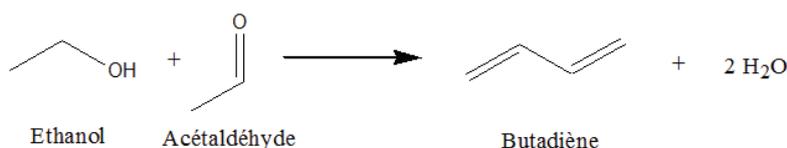


Figure 2-1 – Réaction globale

2.1 Voie de Lebedev

Historiquement, Lebedev a proposé une réaction radicalaire pour expliquer cette synthèse. Elle fait intervenir la formation des radicaux $\dot{C}H_2 - H_2\dot{C}$ et $\dot{C}H(OH) - H_2\dot{C}$. Ces derniers, en se recombinant, créerait un radical à 4 carbones qui, après déshydratation, formerait du BD. Cette réaction a été rejetée par Quattlebaum *et al.* [54] car impliquant une production bien trop importante d'éthylène et de butènes. De plus, l'AcH provenant de la déshydrogénation de l'EtOH ne serait pas

produit alors que c'est un produit présent dans l'effluent dans le cas d'une simple charge en EtOH. Cette voie n'est donc plus considérée comme probable de nos jours.

2.2 Réaction de Prins

Dès 1942, il a été constaté, sur le procédé Lebedev (en 1 étape), que l'introduction d'éther diéthylique ou d'un mélange éthylène + EtOH permettait de générer du BD [50]. La réaction de Prins a donc été envisagée pour expliquer cette transformation notamment par Gruver *et al.* [32]. Il s'agit de la réaction d'une oléfine sur un composé carbonylé pour générer un alcool allylique (cf. Figure 2-2).

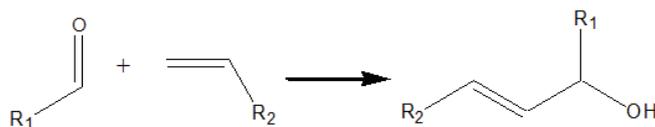


Figure 2-2 – Réaction de Prins

Gruver *et al.* [32] et Angelici *et al.* [71] insistent sur la nécessité de la présence d'acide de Lewis ou de Brønsted pour catalyser cette réaction. Le catalyseur Ta₂O₅-SiO₂, sélectionné dans le cadre de cette thèse, présente des sites acides de Lewis et serait donc adapté.

La réaction de Prins, appliquée à cette étude, permet de former du 2-butèn-1-ol par réaction de l'AcH sur l'éthylène, ce dernier étant issu de la déshydratation préliminaire de l'EtOH. Le 2-butèn-1-ol se déshydrate ensuite pour former du BD. Cette réaction a été proposée par Gruver *et al.* [32] suite à des expériences menées avec une charge d'EtOH sur un catalyseur de sépiolite aluminé à 280 °C. Cette conclusion est motivée par la croissance des sélectivités en éthylène et BD associées à une décroissance des sélectivités en éther diéthylique et AcH avec la conversion totale en EtOH. Cependant, cette constatation est incohérente avec une réaction entre l'éthylène et l'AcH conduisant à une décroissance similaire des sélectivités de ces composés, ce qui n'est pas le cas pour l'éthylène. L'inadéquation de la conclusion quant aux observations n'est pas en faveur de la réaction de Prins.

Natta et Rigamonti [72] ont montré que cette voie était favorable thermodynamiquement. Néanmoins, le système étant sous contrôle cinétique (cf. Partie 1 – paragraphe 6.2), cela ne permet pas de conclure quant à son influence sur le mélange réactionnel.

Sushkevich *et al.* [23] écartent la voie de Prins en s'appuyant sur la Figure 2-3. Cette dernière suggère que l'éthylène est un produit secondaire stable, issu principalement de la décomposition de l'éther diéthylique, et qui n'est consommé par aucune réaction. Il est aussi plausible que l'éthylène soit partiellement, mais dans une moindre mesure, issu de la décomposition directe de l'EtOH.

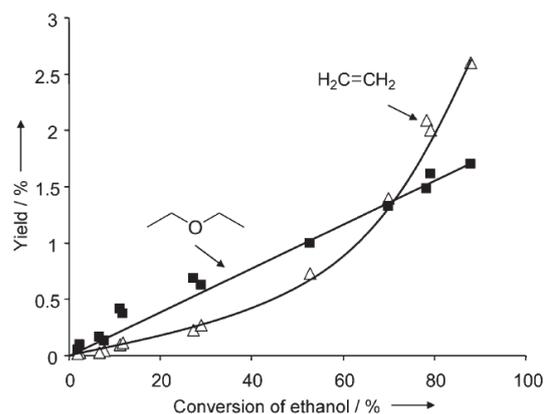


Figure 2-3 – Rendement en éthylène et éther diéthylique d'un procédé Lebedev (Figure issue de Sushkevich [23])

Jones *et al.* [65] affirment que, dans les conditions du procédé Ostromislensky (2 % Ta₂O₅-SiO₂ ; 350 °C ; 1 atm ; LHSV 0,4), une charge {éthylène + AcH} ne donne qu'un rendement "négligeable" (sans préciser de valeur exacte), alors qu'un rendement en BD de 30 % est obtenu avec une charge {EtOH + AcH}. Ceci confirme le rejet de cette voie, d'autant plus que les conditions opératoires mises en jeu sont proches de celles utilisées dans le cadre des travaux de ce rapport.

Une raison expliquant que la réaction de Prins est improbable pour le cas du BD réside dans la difficulté à activer la molécule d'éthylène via la formation d'un intermédiaire carbocationique primaire extrêmement instable.

La réaction de Prins semble donc peu probable et a été écartée du schéma réactionnel établi dans cette étude. Une étude expérimentale, non décrite par la suite, a justifié ce choix.

2.3 Voie de Kagan

Kagan *et al.* [73] ont proposé le chemin réactionnel exposé dans la Figure 2-4.

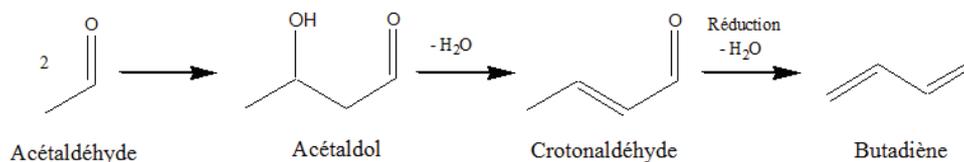


Figure 2-4 – Voie réactionnelle de Kagan

Elle présume la réaction de deux AcH par aldolisation pour former un acétaldol subissant ensuite une crotonisation (déshydratation) pour devenir du crotonaldéhyde [74]. Ce dernier est alors

transformé en BD par réduction. Kagan *et al.* [73] affirment qu'un alcool est nécessaire en tant que donneur d'hydrogène afin de réduire le crotonaldéhyde en BD.

Dans le cas d'un catalyseur utilisant la silice comme support, Quattlebaum *et al.* [54] proposent un mécanisme pour expliquer une telle réduction (cf. Figure 2-5). Le crotonaldéhyde s'adsorbe selon ce mécanisme sous sa forme tautomère 1,3-butadién-1-ol, la fonction alcool subissant une substitution de type nucléophile par un hydrure issu d'un alcool voisin adsorbé à la surface du support. Ce mécanisme d'attaque d'hydrure permettant la libération directe du BD apparaît cependant peu crédible, aussi bien au niveau de la formation de l'hydrure que par la nature de l'attaque d'un carbone riche en électrons.

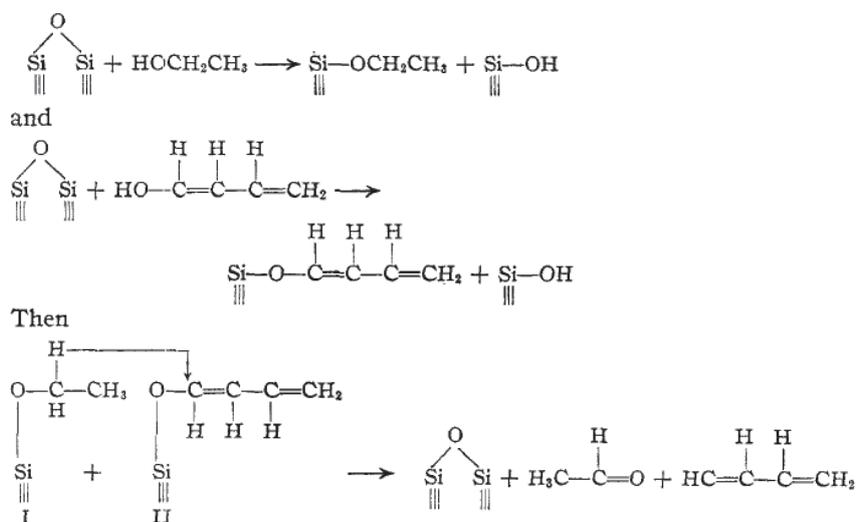


Figure 2-5 – Réduction du crotonaldéhyde en BD (schéma issu de Quattlebaum [54])

Le mécanisme proposé par Kagan ne présente pas d'incohérences notables mais manque de précision quant à la transition du crotonaldéhyde vers le BD. La proposition de Quattlebaum expliquant cette transition semble peu vraisemblable et ce mécanisme sera donc écarté par la suite.

2.4 Voie de Chierigato

Chierigato *et al.* [75] remettent en cause le passage par l'aldolisation en se basant sur l'absence d'acétaldol dans l'effluent. Ils ont mené des expériences avec pour charge de l'acétaldol ou un mélange {acétaldol + EtOH}, sur MgO à des températures comprises entre 250 et 400 °C et ont observé une transformation de l'acétaldol en AcH et en EtOH et non pas en BD comme attendu. La réaction d'aldolisation étant thermodynamiquement défavorable ($\Delta_r G^\circ = 49,8$ kJ/mol), les auteurs ont conclu que cette réaction était soit inexistante soit jouait un rôle mineur dans la synthèse du BD. Selon

Chierigato *et al.* [75], le 2-butèn-1-ol est formé directement sur le catalyseur à partir de l'EtOH et de l'AcH (cf. Figure 2-6).

Selon ce mécanisme, l'EtOH, en s'adsorbant, forme un carbanion à même d'attaquer l'AcH adsorbé sur un autre site à proximité. Un composé de type 1,4-butanediol adsorbé est alors formé, qui peut libérer du 1-butén-2-ol par déshydratation. Ce dernier peut alors former du BD, également par déshydratation.

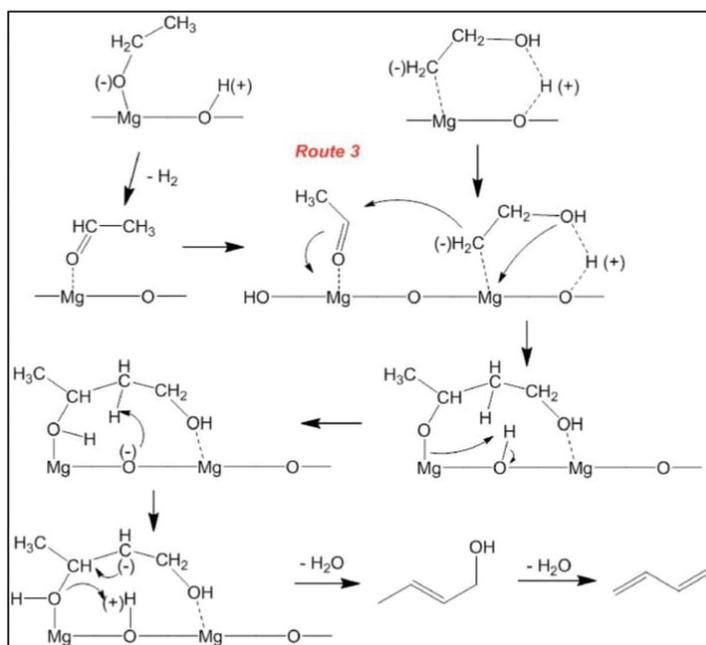


Figure 2-6 – Formation du 2-butén-1-ol via un carbanion (schéma issu de Chierigato [75])

Young *et al.* [76] écartent cependant cette hypothèse dans son étude de la réaction d'aldolisation dans des conditions opératoires similaires à celles de Chierigato. Ils attestent que l'aldolisation est favorisée sur des catalyseurs de type TiO₂, hydroxyapatite et MgO. Il apparaît donc difficile d'exclure la réaction d'aldolisation/crotonisation du chemin réactionnel d'après ces études, d'autant plus que la voie de Chierigato paraît improbable car elle n'explique pas la présence de certains des produits supposés intermédiaires, tel que le crotonaldéhyde, dans l'effluent. Il est donc probable que l'aldolisation/crotonisation soit une étape intermédiaire.

La réaction de Chierigato semble donc peu probable dans notre cas et a été écartée du schéma réactionnel établi dans cette étude.

2.5 Voie de Gorin-Jones

La voie proposée par Gorin [77] et adaptée par Jones *et al.* [65] à partir des publications de Natta et Rigamonti [72] constitue indubitablement le chemin réactionnel le plus accepté (cf. Figure 2-7).

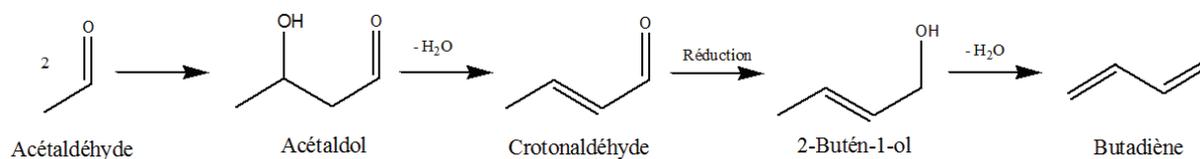


Figure 2-7 – Voie réactionnelle de Gorin-Jones

A l'instar du schéma réactionnel précédent de Kagan *et al.* [73] (cf. Figure 2-4), deux AcH réagissent par aldolisation/crotonisation pour former du crotonaldéhyde (cf. Figure 2-8 - ii). Ce dernier est alors réduit en 2-butén-1-ol, qui se déshydrate ensuite en BD (cf. Figure 2-8 - iii).

La réduction était initialement proposée par Gorin [78] via deux hydrogènes restés adsorbés sur le catalyseur après déshydrogénation d'alcool (cf. Figure 2-8 - i).

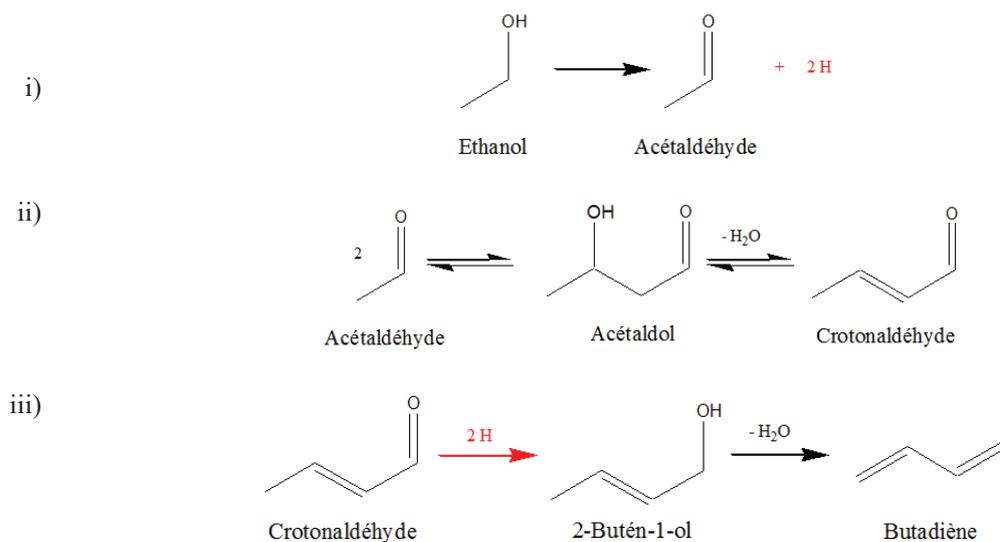


Figure 2-8 – Mécanismes réactionnels de Gorin [77]

Jones *et al.* [65] ont précisé la nature de cette étape clé de réduction du crotonaldéhyde en proposant une réaction d'oxydo-réduction directement avec un alcool pour un catalyseur Ta₂O₅-SiO₂, système catalytique ne permettant pas la déshydrogénation d'alcools [79] et permettant par là même de justifier les suppositions de Gorin à savoir la distinction entre l'hydrogène libéré par une déshydrogénation et celui utilisé pour la réduction du crotonaldéhyde.

Jones *et al.* [65] ont conclu que l'alcool était l'agent réducteur d'après une série de tests utilisant une charge de différents alcools et de crotonaldéhyde qui ont tous montré la formation de BD (cf. Tableau 2-1).

Tableau 2-1 – Influence de différents alcools en entrée (issu de Jones *et al.* [65])

	Moles de BD produites par moles de :	
	Crotonaldéhyde	2-butén-1-ol
EtOH/crotonaldéhyde (6/1)	1,6	
isopropanol/crotonaldéhyde (6/1)	0,6	
2-butén-1-ol/crotonaldéhyde (6/1)	3,6	0,6
2-butén-1-ol		0,43

C.O.P : 2 % Ta₂O₅-SiO₂ ; 350 °C ; 1 atm ; LHSV 0,6

Etant donné que le catalyseur utilisé au cours de cette thèse sera très proche de celui utilisé par Jones, ce mécanisme, dit de Gorin-Jones, constituera la clé de voûte du schéma réactionnel proposé par la suite. Avant cela il convient d'examiner attentivement chacune des étapes proposées par celui-ci.

2.5.1 Aldolisation et crotonisation

La première étape, l'aldolisation, est une addition nucléophile d'un énol ou un énolate sur une fonction carbonyle. Elle est suivie de la crotonisation, réaction de déshydratation (cf. Figure 2-9).

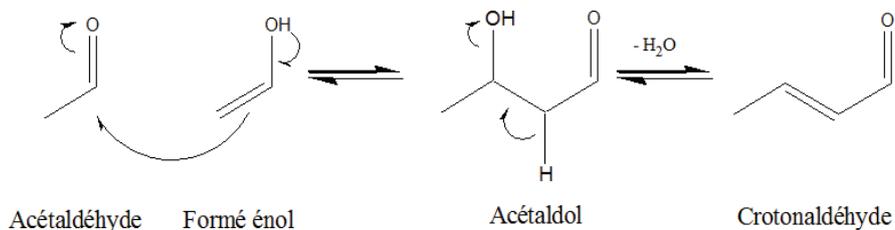


Figure 2-9 – Mécanisme de l'aldolisation

Un énol ou énolate étant une fonction carbonyle activée (cf. Figure 2-10), il s'agit donc d'un couplage de deux composés carbonylés. Ce dernier peut être catalysé par une fonction basique ou acide en fonction de l'espèce active recherchée (énol ou énolate).

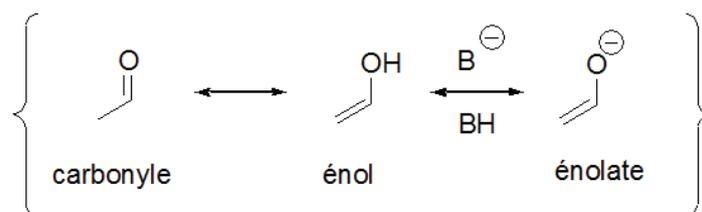


Figure 2-10 – Equilibre entre un carbonyle, un énol et un énolate

Le crotonaldéhyde, observé dans l'effluent du procédé Ostromislensky [53], est typiquement issu de l'AcH via une succession d'aldolisation et de crotonisation. Dans le cas présent, la réaction d'aldolisation a lieu entre deux molécules d'AcH pour former une molécule d'acétaldol. Ce composé n'est jamais observé expérimentalement comme produit secondaire de réaction. Cette observation permet de supposer que l'acétaldol se transforme donc instantanément en crotonaldéhyde [80].

De nombreux catalyseurs solides tels que ZrO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , MgO et les zéolites sont des catalyseurs de réactions de condensation aldolique. Cette liste comprend des catalyseurs basiques et acides [23]. Dans le cas des catalyseurs acides, les sites d'acide de Lewis semblent être particulièrement actifs et sélectifs dans le cadre d'une aldolisation [64]. Selon Moggi et Albanesi [81], le $Ta_2O_5-SiO_2$ fait partie des trois meilleurs catalyseurs pour l'aldolisation. Ils prennent comme comparaison des métaux des groupes III, V et VI.

Weijie *et al.* [82], dans leur étude de l'aldolisation en phase gazeuse à 350 °C, certifient transformer l'AcH en crotonaldéhyde sur de la silice pure (conversion ~5 % ; sélectivité en crotonaldéhyde > 80 %). La conversion se révélant faible, la possibilité d'une aldolisation via la silice sera écartée. De façon plus générale, seule l'activité du Ta_2O_5 sera retenue.

La réaction d'aldolisation/crotonisation est une réaction considérée comme réversible en phase gaz et catalyse hétérogène basique [83]. De plus, cet enchaînement de réactions est quasiment athermique et peu exergonique ($\Delta_rH = 3,1$ kJ/mol et $\Delta_rG = 9,7$ kJ/mol à 350 °C). L'énergie de Gibbs, faible dans la gamme de températures du procédé, étaye l'hypothèse de la réversibilité de cette réaction qu'il faudra donc étudier.

Des études ont été menées sur la réaction d'un mélange de crotonaldéhyde et d'EtOH sur $Ta_2O_5-SiO_2$. Dans ces conditions, l'AcH est coproduit par le crotonaldéhyde. La sélectivité EtOH vers AcH est supérieure à 100 % attestant d'une autre source de production pour l'AcH que la réduction du crotonaldéhyde telle que décrite dans la réaction (i) de la Figure 2-11 [53]. La réaction crotonaldéhyde vers BD est donc en concurrence directe avec la décomposition du crotonaldéhyde en AcH (cf. réaction ii – Figure 2-11) avec comme intermédiaire probable l'acétaldol.

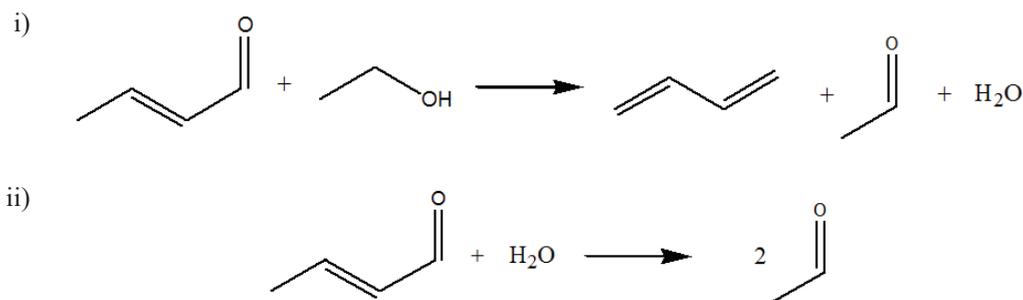


Figure 2-11 – Réactions produisant de l'AcH

D'après ces résultats on peut donc supposer qu'au moins les deux premières étapes sont réversibles (cf. Figure 2-12).

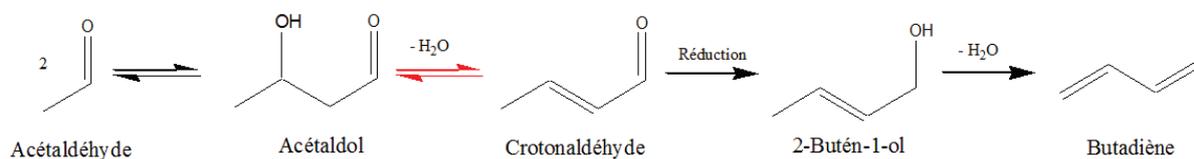


Figure 2-12 – Voie de Gorin-Jones avec réversibilité des réactions d'aldolisation et crotonisation

Il est aussi important de noter que les réactions données ci-dessus peuvent être déclinées pour toutes molécules possédant une fonction carbonyle alpha insaturée ou une fonction carbonyle énolisable. Ceci induit un schéma réactionnel complexe et la présence de nombreux produits dans l'effluent.

Lewis *et al.* [84] proposent un mécanisme de l'aldolisation dans leur étude d'aldolisation d'aldéhydes aromatiques sur l'acétone. Cette étude est réalisée sur zéolite dopée en Zr, Hf ou Sn. Il s'agit de catalyseurs présentant des acides de Lewis, pouvant donc avoir une activité similaire au Ta₂O₅-SiO₂. Ce mécanisme a été réadapté par Palagin *et al.* [85] pour l'aldolisation de l'AcH en crotonaldéhyde comme présenté dans la Figure 2-13.

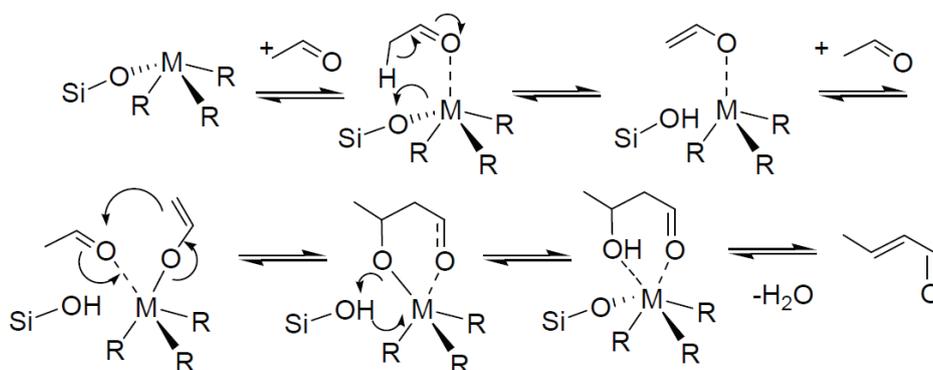


Figure 2-13 – Mécanisme d'aldolisation de l'AcH (schéma issu de Palagin [85])

2.5.2 Réaction MPV

Les publications les plus anciennes ne proposent pas d'explication pour passer du crotonaldéhyde au 2-butén-1-ol. Il a seulement été constaté que l'EtOH était nécessaire à cette transformation [54, 65]. La réaction de réduction de Meerwein-Ponndorff-Verley (MPV) a depuis été proposée pour la réduction du crotonaldéhyde [26]. Cette réduction MPV est l'exact inverse de l'oxydation d'Oppenauer (cf. Figure 2-14).

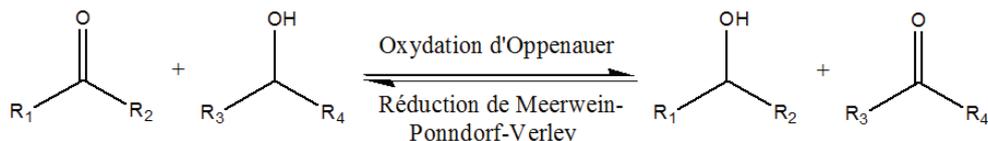


Figure 2-14 – Réaction Meerwein-Ponndorff-Verley (MPV)

Ainsi une réaction MPV impliquant crotonaldéhyde et EtOH, se révèle être une réaction légèrement endothermique qui ne libère quasiment pas d'énergie de Gibbs ($\Delta_r H = 7,6$ kJ/mol et $\Delta_r G = 2,2$ kJ/mol à 350 °C). Les produits présentant les mêmes fonctions chimiques que les réactifs, ils sont également susceptibles d'être réduits (ou oxydés) via cette même réduction MPV. Il s'agit donc d'une réaction réversible, comme cela est étayé par la faible énergie de Gibbs.

Ainsi tout comme les étapes d'aldolisation/crotonisation, la troisième étape de transformation vers le BD d'après la voie de Gorin-Jones est réversible (cf. Figure 2-15).

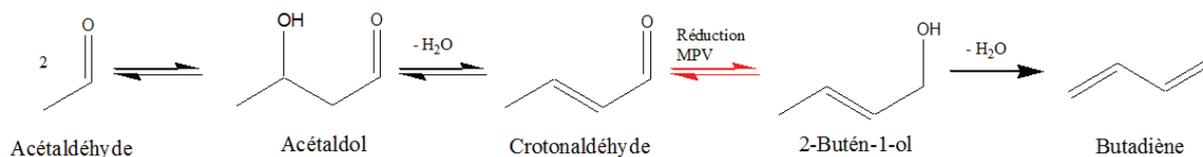


Figure 2-15 – Voie de Gorin-Jones avec réversibilité de la réaction MPV

La réaction MPV est depuis longtemps connue et réalisée en présence de catalyseurs homogènes de type alcoolate d'aluminium ou de titane. Elle nécessite donc des sites actifs de type acide de Lewis [86]. La possibilité d'un transfert d'hydrogène par une réaction de type MPV sur catalyseur hétérogène a été démontrée sur des catalyseurs de type oxydes métalliques, zéolites ou alcoolates de métal [87] et présentant la même nature d'acidité. Les alcools secondaires sont de meilleurs donneurs d'hydrures que les alcools primaires [88], comme formulé par van der Waal *et al.* [88], d'après une étude thermodynamique. Cependant, dans le cadre de procédé Ostromislensky, l'EtOH étant en large excès, il est probable qu'il reste le principal agent de réduction.

Ce passage par la réaction MPV a été confirmé par Kvisle *et al.* [25] dans leur étude du procédé Lebedev sur MgO-SiO₂. Pour rappel, le procédé Lebedev est un procédé en une étape ayant pour seule charge de l'EtOH. Or, l'ajout d'AcH dans la charge, non seulement augmente la sélectivité en BD, mais diminue également la sélectivité en éthylène [25]. Ces constatations pourraient s'expliquer soit par une consommation accrue d'EtOH via la réaction MPV (réduction du crotonaldéhyde par l'EtOH), diminuant la quantité disponible pour la déshydratation, soit par une compétition de ces deux réactions (déshydratation et réduction MPV) sur un même site actif.

L'étude de la réaction MPV à partir de crotonaldéhyde et d'EtOH sur différents catalyseurs basiques (possédant des sites paires acides/base de Lewis à dominante basique) a permis d'émettre l'hypothèse d'une réaction de type MPV sur la double liaison C=C en lieu et place du carbonyle. Ceci peut notamment s'expliquer par la présence d'atomes d'hydrogène mobiles en surface du catalyseur [12]. Le catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ (possédant lui des paires acide-base de Lewis à dominante acide) est également susceptible de supporter des hydrures comme le démontre son activité dans des réactions d'hydrolyse de chaînes alkyles ou de métathèse [89]. Ces hydrures seraient des résidus de la transformation de l'EtOH sur les sites de type acide de Lewis [12, 90]. Cette hypothèse est crédible car cela expliquerait notamment la formation de butanol par réduction de la double liaison du 2-butén-1-ol.

2.5.3 Déshydratation

La déshydratation du 2-butén-1-ol est la dernière étape de cette voie Gorin-Jones. Cette réaction s'opère aisément sur un catalyseur présentant des acides de Lewis, même faibles [23, 91]. Le catalyseur utilisé dans la présente étude est donc adapté à une telle déshydratation.

La comparaison de tests avec charge {EtOH + AcH} et 2-butén-1-ol par Jones *et al.* [65] sur catalyseur Ta₂O₅-SiO₂, a en effet démontré que le rendement en BD était plus élevé avec la seconde charge. Ces constatations les ont menés à conclure que le 2-butén-1-ol, composé produit par la réduction du crotonaldéhyde, était effectivement un intermédiaire de la synthèse du BD.

Ichikawa *et al.* [92] ont étudié la déshydratation des buténols sur SiO₂-Al₂O₃ (présentant des acides de Brønsted) et TiO₂ (présentant des acides de Lewis) – ce dernier ayant donc une réactivité a priori plus proche du Ta₂O₅-SiO₂, utilisé dans cette thèse. Ces tests ont montré que les deux buténols se transforment principalement en BD et sont donc tous deux des précurseurs du BD par déshydratation.

Tableau 2-2 – Déshydratation des buténols et du butanediol sur TiO₂ et SiO₂-Al₂O₃ [92]

Réactif	Catalyseur	Température °C	Conversion %mol	Sélectivité en BD %mol
2-butén-1-ol	TiO ₂	375	53	71
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	250	77	93
3-butén-2-ol	TiO ₂	375	70	70
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	250	71	93
1,3-butanediol*	TiO ₂	375	84	0
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	250	73	36

*le test avec charge 1,3-butanediol présenté ici sera exploité dans le paragraphe 2.7

Il sera supposé dans ce premier schéma réactionnel que les déshydratations des alcools en hydrocarbures sont des réactions irréversibles. Il sera néanmoins nécessaire d'éprouver cette hypothèse via le modèle.

2.6 Voie d'Inoue

De manière générale, les types de réactions mises en jeu pour la synthèse de BD semblent être la condensation aldolique, le transfert d'hydrogène et la déshydratation. Les réactions peuvent donc potentiellement s'appliquer à la plupart des molécules mises en jeu dès lors qu'elles possèdent une fonction carbonyle ou alcool.

Des réactions intra-moléculaires pourraient donc également être mises en jeu. Un transfert d'hydrogène intramoléculaire pourrait par exemple intervenir sur l'acétaldol, qui possède des fonctions carbonyle et alcool, pour générer la 4-hydroxy-butanone (cf. Figure 2-16).

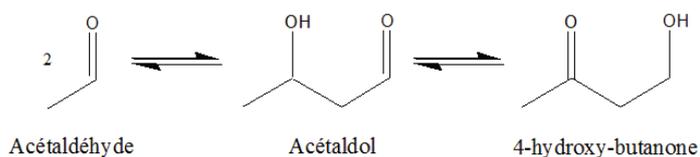


Figure 2-16 – Transfert d'hydrogène intra-moléculaire

La déshydratation de la 4-hydroxy-butanone engendrerait la buténone (cf. Figure 2-17 – i), composé secondaire observé dans le cadre d'une étude de la condensation d'AcH sur ZrO₂-SiO₂ [93] ainsi que dans le cadre de la conversion du mélange EtOH/AcH en BD [54].

Cette 4-hydroxy-butanone serait également susceptible de subir une rétro-aldolisation qui mènerait à la production d'acétone et formaldéhyde (cf. Figure 2-17 – ii). Il est à noter que l'acétone est également un produit observé dans le cadre d'étude de condensation d'AcH [93, 94] sur différents types de catalyseurs dont le ZrO_2-SiO_2 , catalyseur aux propriétés acides [95] similaires au $Ta_2O_5-SiO_2$, étudié dans le cadre de la réaction Ostromislensky et de cette thèse [22, 54]. De nombreux produits secondaires en commun avec le $Ta_2O_5-SiO_2$ sont générés sur ZrO_2-SiO_2 , tels l'éthylène, l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle, le propylène, les butanols ou encore, les butènes [96]. Il est donc attendu d'observer des réactions du même type sur $Ta_2O_5-SiO_2$.

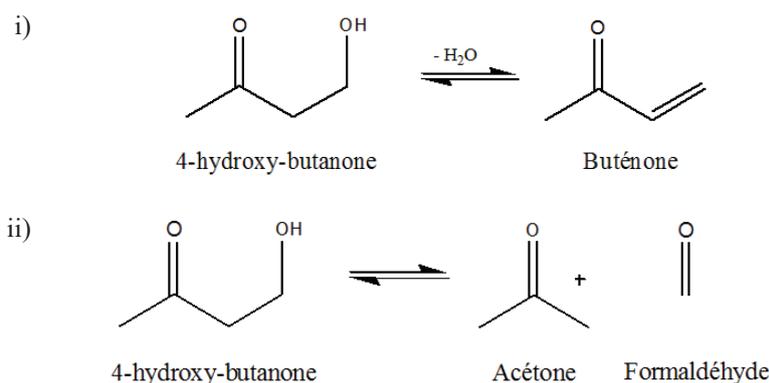


Figure 2-17 – Conversion de la 4-hydroxy-butanone par crotonisation ou rétro-aldolisation

Selon ces réactions, il serait donc possible d'obtenir à partir d'un système EtOH/AcH un mélange 4-hydroxy-butanone, buténone, acétone et formaldéhyde. Or Inoue *et al.* [97] ont démontré qu'en présence d'un catalyseur $Ta_2O_5-SiO_2$ ce dernier système était capable de produire du BD en présence d'alcool (dans son cas de l'isopropanol) et ce de façon tout à fait similaire à la voie de Gorin-Jones : la 4-hydroxy-butanone, formée par aldolisation entre l'acétone et le formaldéhyde est déshydratée en buténone. Après un transfert d'hydrogène, le 3-butén-2-ol obtenu peut être déshydraté en BD [97] (cf. Figure 2-18).

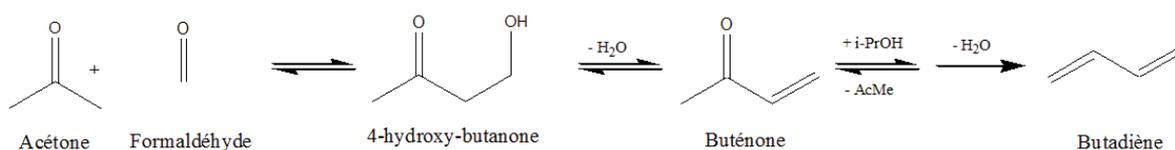


Figure 2-18 – Voie d'Inoue [97]

Ainsi en combinant la réaction de transfert d'hydrogène intra-moléculaire à la réaction étudiée par Inoue *et al.* [97], il est alors possible d'expliquer la formation de BD passant par un intermédiaire buténone (cf. Figure 2-19).

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

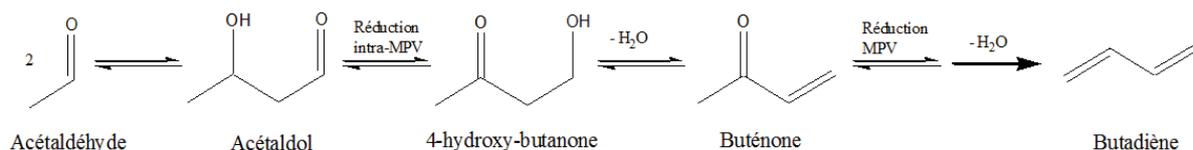


Figure 2-19 – Voie de synthèse du BD via la buténone

Il est à noter qu'à l'instar de l'acétaldol, la 4-hydroxy-butanone n'a jamais été observée expérimentalement. Cependant, la buténone est présente dans l'effluent des études sur $Ta_2O_5-SiO_2$ [53]. Cette voie, non-exploitée jusqu'à présent dans la littérature, a fait l'objet d'une attention particulière dans la suite de ce travail et se justifie par la présence de ces différents produits dont l'origine n'était jusqu'alors pas clairement explicitée.

Par la suite et afin de faciliter la compréhension du présent rapport, le chemin réactionnel de la Figure 2-19 sera désormais nommé « voie d'Inoue » bien qu'Inoue n'ait pas suggéré le passage par un transfert d'hydrogène intra-moléculaire.

2.7 Voie 1,3-Butanediol

La voie 1,3-butanediol est proche de la voie de Gorin-Jones. La différence réside dans le positionnement de l'étape de réduction (cf. Figure 2-20). Cette voie suggère que la réduction de l'acétaldol se produit avant sa déshydratation pour fournir du 1,3-butanediol (aussi appelé 1,3-butylène glycol). Ce dernier subit alors deux déshydratations successives pour donner le BD [91]. Dans ce mécanisme, le crotonaldéhyde n'intervient pas comme intermédiaire réactionnel.

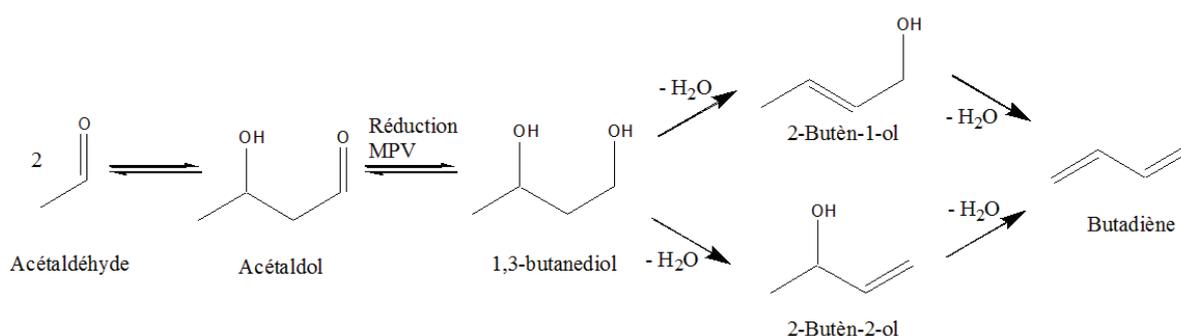


Figure 2-20 – Voie 1,3-butanediol

Cependant un catalyseur sélectif pour la déshydratation de buténols ne l'est pas forcément pour un butanediol (cf. Tableau 2-2). Ainsi l'introduction de 1,3-butanediol sur un catalyseur $Ta_2O_5-SiO_2$ dans les conditions du procédé Ostromislensky est favorable à une synthèse de propylène

face au BD, avec un ratio massique propylène:BD de 1:0,73. Pour une charge {EtOH + AcH}, un ratio massique de 1:26 est obtenu par Jones *et al.* [54], ce qui tend à discréditer la voie 1,3-butanediol comme voie principale.

Concernant la formation de propylène, une réaction de craquage activée par catalyse hétérogène via des sites de Lewis [98] ou de Brønsted avec formation de formaldéhyde peut être supposée (cf. Figure 2-21).

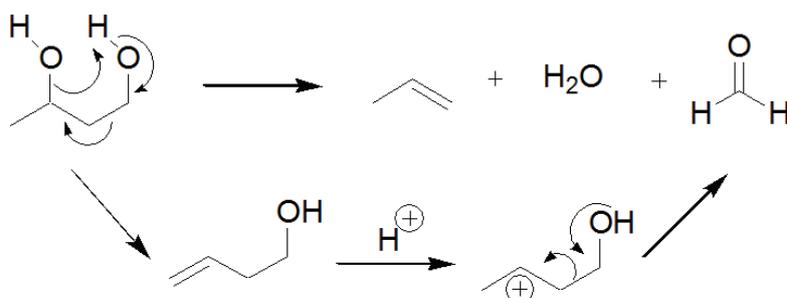


Figure 2-21 – Formation de propylène à partir de 1,3-butanediol (mécanismes supposés)

Une charge 1,3-butanediol n'étant pas favorable à la production de BD dans les conditions opératoires du procédé Ostromislensky, **cette voie réactionnelle sera donc écartée de l'élaboration du premier schéma réactionnel.** Une étude expérimentale, non décrite par la suite, présente des résultats étayant ce choix.

2.8 Conclusion et chemins réactionnels envisagés pour la production de BD

Parmi les différentes voies discutées pour la formation de BD, seules deux d'entre elles semblent particulièrement pertinentes (cf. Figure 2-22) :

- La voie de Gorin-Jones : voie la plus communément acceptée dans la littérature, elle fait appel à une condensation aldolique, suivi d'une crotonisation, puis d'une réduction MPV et enfin, d'une déshydratation ;
- La voie d'Inoue : similaire à la voie précédente, la différence réside dans l'ajout supposé d'un transfert d'hydrogène intra-moléculaire permettant la transformation d'acétaldol en 4-hydroxy-butanone.

Les autres voies réactionnelles étant écartées, il est alors possible d'élaborer un schéma réactionnel expliquant la formation du BD.

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

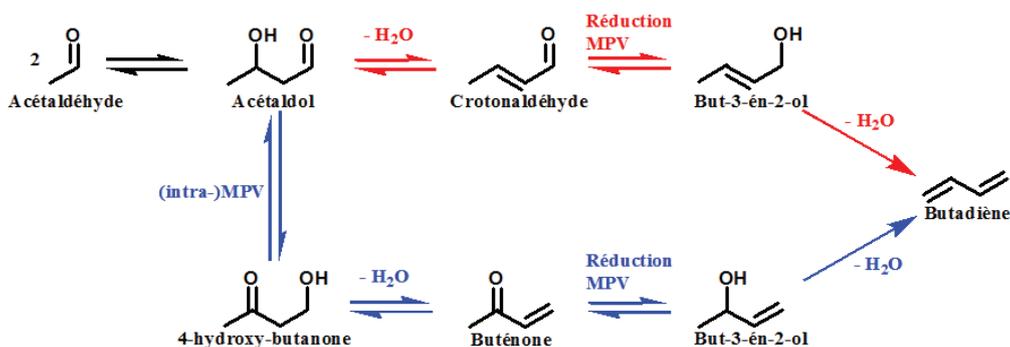


Figure 2-22 – Voies réactionnelles menant au BD

Voie de Gorin-Jones : en rouge

Voie d’Inoue : en bleue

(flèche noire => réaction commune aux deux voies)

L’acétaldol et la 4-hydroxy-butanone sont des intermédiaires qui n’ont jamais été rapportés comme produits secondaires de l’effluent, étant des produits consommés très rapidement. Il a été décidé d’écarter ces produits du modèle réactionnel car aucune estimation pertinente des paramètres cinétiques des réactions auxquelles ils seraient associés ne pourrait être réalisée. La formation de crotonaldéhyde a donc été représentée par la réaction globale de deux molécules d’AcH comprenant aldolisation et crotonisation. De même, la formation de la buténone est prise en compte par la réaction entre deux molécules d’AcH comprenant aldolisation, réaction intra-MPV et crotonisation.

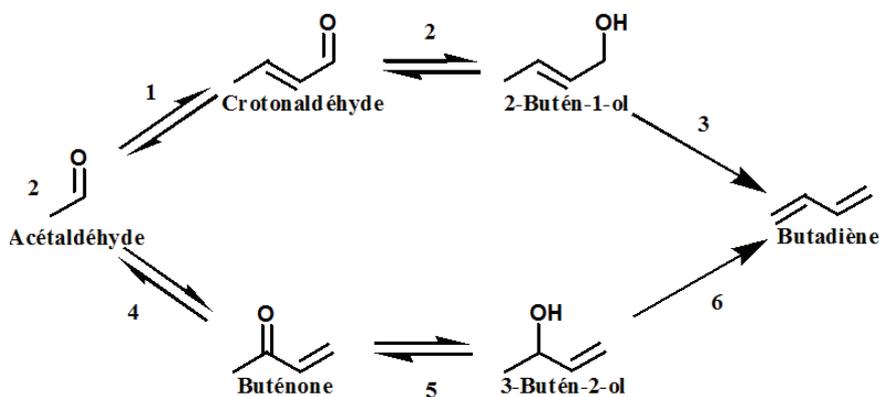


Figure 2-23 – Voies réactionnelles simplifiées menant au BD

Voie de Gorin-Jones : 1 à 3

Voie d’Inoue : 4 à 6

- Réactions MPV (impliquant un alcool quelconque en tant que réactif et le carbonyle correspondant en produit) : 2 et 5
- Réactions produisant de l’eau : 1, 3, 4 et 6

Ce schéma réactionnel ne prend en compte que la formation de BD. Or de nombreux produits secondaires sont observés dans les effluents. Il est donc nécessaire de compléter ce schéma afin de faire apparaître la formation des produits secondaires principaux.

3 Formations de sous-produits

De nombreux produits secondaires sont générés en parallèle des produits intermédiaires de la formation de BD. Parmi les produits cités par Toussaint *et al.* [53], il ressort que les deux produits secondaires majoritaires sont l'éthylène et l'éther diéthylique. Les alcools et carbonyles saturés tels que les butanols, le butanal et la butanone sont également cités, ainsi que des esters et notamment l'acétate d'éthyle. Des hydrocarbures sont aussi mentionnées, parmi lesquelles les butènes, le propylène et des pentadiènes. Enfin, des produits lourds, possédant 6 carbones ou plus, issus de polyaldolisation, sont présentés bien que peu détaillés. Tous ces produits sont formés soit au moins à partir d'une des réactions présentées ci-dessus (aldolisation, réaction MPV, déshydratation) mais d'autres réactions minoritaires peuvent intervenir (isomérisation, cyclisation péricyclique, cycloaddition [4+2]).

3.1 Formation d'éthylène et éther

Parmi les réactions secondaires, les formations d'éthylène et d'éther diéthylique sont non-négligeables sur oxyde de tantale [66, 68]. Elles peuvent s'expliquer par la déshydratation de l'EtOH, la formation de l'éthylène étant favorisée par rapport à l'éther diéthylique par une température élevée [99]. Comme formulé précédemment dans le cas des buténols (cf. Partie 2 – Paragraphe 2.5.3), il sera supposé que la déshydratation de l'EtOH en éthylène est une réaction irréversible.

L'importance de la formation d'éthylène à partir d'éther diéthylique par rapport à la déshydratation de l'éthanol est encore discutée [100]. Les travaux d'Ochoa *et al.* [101] sur catalyseur MgO-SiO₂ indiquent, à 400 °C et pour un temps de séjour de 0,4 s, que l'éther diéthylique se convertit faiblement en éthylène. Cette potentielle voie de formation de l'éthylène a donc été écartée comme voie de formation principale. Sur la base de cette conclusion, l'hypothèse que l'éther diéthylique ne se convertisse pas en éthylène sera avancée. Cette hypothèse sera reconsidérée en fonction des résultats du modèle quant à la reproduction des débits d'éther diéthylique et d'éthylène.

Les deux réactions de déshydratation de l'EtOH sont hautement endothermiques et exergoniques à 350 °C. En effet, la déshydratation d'EtOH en éthylène a une enthalpie de réaction $\Delta_r H$ de 521 kJ/mol et une énergie de Gibbs $\Delta_r G$ de -344 kJ/mol. La formation d'éther diéthylique a une

enthalpie de réaction $\Delta_r H$ de 1 887 kJ/mol et une énergie de Gibbs $\Delta_r G$ de -784 kJ/mol. A l'équilibre thermodynamique, la réaction est donc fortement déplacée vers la formation des produits.

L'éther vinylique d'éthyle (VEE) a également été observé comme produit secondaire en quantité non-négligeable [65]. Ce composé peut être généré par déshydratation d'un hémiacétal, lui-même issu de la condensation d'un EtOH comme présenté dans la Figure 2-24. Cette réaction est réversible [102]. L'intermédiaire hémiacétal n'a pas été rapporté en tant que produit secondaire de l'effluent et ne sera donc pas considéré dans le modèle. La formation de VEE sera donc représentée par une réaction simplifiée (cf. Figure 2-25).

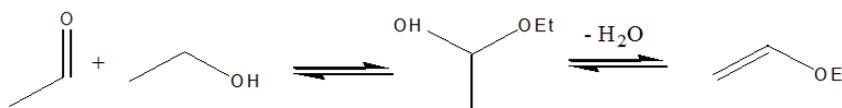


Figure 2-24 – Formation du VEE

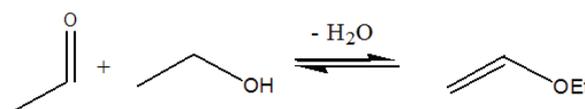


Figure 2-25 – Réaction simplifiée de formation du VEE

3.2 Formation de composés carbonylés et d'alcools saturés

Parmi les produits présents dans les effluents caractéristiques du second réacteur, des alcools et carbonyles saturés tels que les butanols, butanal et butanone, sont identifiés [53]. La présence de composés carbonylés autres que les C4 a été rapportée, parmi lesquels l'acétone et le formaldéhyde [16]. La présence de ces derniers peut s'expliquer par la voie d'Inoue (cf. Figure 2-17 et Figure 2-18).

Andrist *et al.* [103] montrent, dans leur étude de la transformation des alcools allyliques, que le 3-pentén-2-ol peut se transformer partiellement en penténone à une température de 368 °C. Il faudra donc prendre en compte la faisabilité de la transformation des alcools allyliques présents dans le milieu réactionnel. Il est à noter que cette réaction est a priori catalysée par des sites acides de Brønsted relativement peu présents sur le catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ à dominante Lewis.

La formation de ces carbonyles serait également responsable de la formation de certains alcools tels que les butanols via des réactions MPV. Ainsi, le 2-butén-1-ol pourrait se réarranger en butanal puis en butanol comme décrit dans la Figure 2-26.

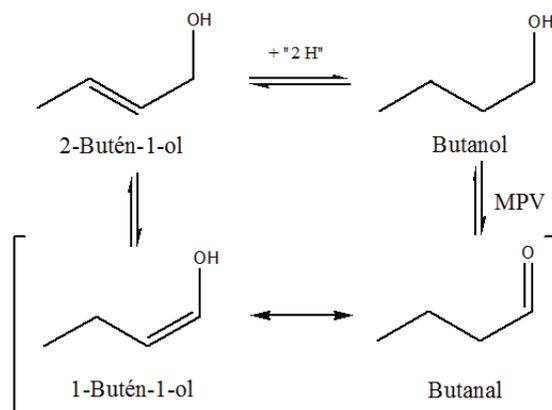


Figure 2-26 – Formation de carbonyles

De façon similaire, la formation de butanone, et donc de 2-butanol, peut être expliquée à partir du 3-butén-2-ol.

La formation de carbonyles pourrait également être envisagée par une réduction de la double liaison de composés carbonylés insaturés (cf. Figure 2-27). Un transfert d'hydrure via un mécanisme apparenté à la réaction MPV pourrait expliquer la réduction de cette double liaison C=C [104]. De plus, comme expliqué précédemment, le catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ est susceptible de porter des résidus d'hydrures, qui pourraient être impliqués dans une telle réduction (cf. Partie 2 – Paragraphe 2.5.2).

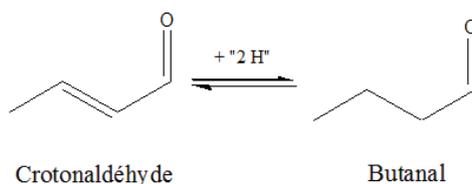


Figure 2-27 – Réduction d'un composé carbonylé insaturé (ici : crotonaldéhyde en butanal)

Une réaction impliquant un tel transfert d'hydrure a également été suggérée pour la réduction de la double liaison du 2-butén-1-ol en 1-butanol [12]. Les catalyseurs utilisés dans cette étude de Sushkevich *et al.* [12] sont de type ZrO₂ sur silice ou métaux oxydés, de type acide de Lewis comme le Ta₂O₅-SiO₂. Ce mécanisme réactionnel semble ainsi pertinent pour expliquer la présence d'alcools insaturés et devra donc être pris en compte.

Deux types de mécanismes ont donc été proposés pour expliquer la formation de composés carbonylés et alcools insaturés à partir de leurs pendants insaturés :

- L'isomérisation des alcools allyliques ;
- Une réaction apparentée MPV directement sur les doubles liaisons C=C.

La première option sera, dans un premier temps, privilégiée car une réaction de type MPV sur une double liaison C=C n'a jamais été formellement mise en évidence dans la littérature avec des oxydes métalliques à dominante acide de Lewis (tel le Ta₂O₅-SiO₂).

3.3 Formation d'esters et d'acides

Un composé secondaire fréquemment cité comme produit secondaire est l'acétate d'éthyle (AcOEt).

Sa formation peut s'expliquer par la réaction de Tishchenko (cf. Figure 2-28), soit la réaction d'un aldéhyde sur lui-même pour former un ester.

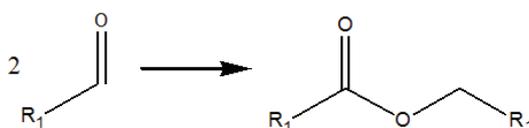


Figure 2-28 – Réaction de Tishchenko

Traditionnellement catalysée par des alcoolates d'aluminium, elle peut également être mise en œuvre sur des catalyseurs de type métal alcalino-terreux, complexes de métaux de transition ou métallocène. Souvent reliée à la présence de réactions secondaires telles l'aldolisation, la réduction de MPV, l'oxydation d'Oppenauer et la réaction de Cannizzaro (cf. Figure 2-29) [105], la réaction de Tishchenko est donc potentiellement mise en œuvre dans le milieu réactionnel de l'étude. Il est à noter que la réaction de Cannizzaro (cf. Figure 2-29), souvent associée à la réaction de Tishchenko, est écartée car nécessitant des carbonyles non-énolisables en tant que réactifs [106].

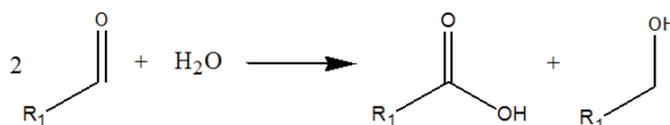


Figure 2-29 – Réaction de Cannizzaro

La formation d'acétate d'éthyle peut également s'expliquer via l'oxydation d'un hémiacétal [107] (cf. Figure 2-30), réaction faisant intervenir, dans le cas présent, un alcool pour la formation de

l'hémiacétal et un aldéhyde pour l'oxydation dudit hémiacétal. Cette réaction est l'oxydation d'Oppenauer, inverse de la réduction MPV. En utilisant un EtOH comme alcool et un AcH comme aldéhyde, ces deux composés permettant la synthèse de l'acétate d'éthyle (cf. Figure 2-30). Il peut être remarqué que la réaction globale de cette voie réactionnelle est la même que la Figure 2-28.

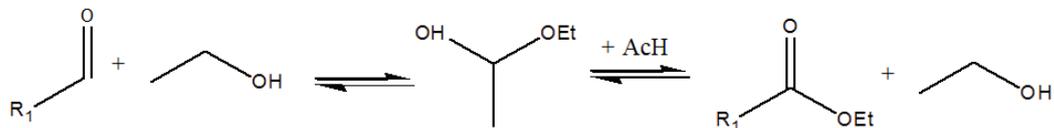


Figure 2-30 – Formation d'ester via un hémiacétal

Ce chemin est à mettre en parallèle avec la formation de VEE présentée auparavant, dont la synthèse est similaire à la formation d'ester (cf. Partie 2 – Paragraphe 3.1 et Figure 2-31 ci-dessous). La différence réside dans la déshydratation qui a lieu avant l'oxydation. Cette similitude entre les voies tend à crédibiliser la formation d'ester via un hémiacétal.

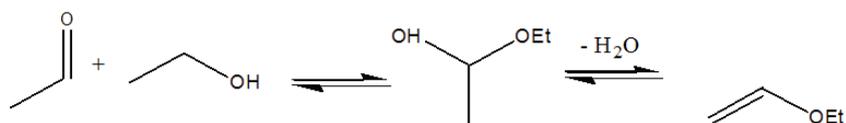


Figure 2-31 – Formation du VEE

Une réaction simplifiée sera utilisée pour représenter la formation d'acétate d'éthyle. Cette première représentation est valable pour les deux voies proposées : réaction de Tishchenko et via un hémiacétal (cf. Figure 2-32).



Figure 2-32 – Réaction simplifiée de formation d'acétate d'éthyle

Une étude ayant pour but le recyclage de l'acétate d'éthyle a mis en évidence la participation de l'acétate d'éthyle à la synthèse du BD. Une charge {EtOH + AcH} donne des rendements et sélectivités en BD identiques en remplaçant une partie de l'EtOH en acétate d'éthyle (cf. Tableau 2-3) [108]. Une réversibilité existe donc entre l'EtOH ou l'AcH et l'acétate d'éthyle.

Tableau 2-3 – Comparaison d’une charge {EtOH + AcH} et une charge {AcOEt + EtOH + AcH} en présence d’eau [108]

Composition de la charge (%mol)		
Eau	14,5	16,1
AcOEt	0	3,4
EtOH	62,7	58,5
AcH	22,8	22,0
Rendement en BD (%mol)	34	36
Sélectivité en BD (%mol)	64	66

Cette constatation n’est vraie que jusqu’à une certaine concentration d’acétate d’éthyle dans la charge, soit 3,4 %mole. Au-delà, les rendements et sélectivités en BD ne sont plus identiques. Néanmoins, dans ce cas, les données ne sont pas fournies [108].

3.4 Formations d’hydrocarbures

La production d’hydrocarbures de différentes longueurs de chaînes (C3, C4, C5, C6+) a été observée [16, 53]. Cette présence peut s’expliquer lorsque les molécules oxygénées subissent les mêmes réactions que celles expliquant la formation du BD à partir de l’EtOH et de l’AcH, *i.e.* une succession d’aldolisation/crotonisation, réaction MPV et déshydratation.

La présence du propylène, par exemple, peut s’expliquer à partir de l’acétone. Cette dernière peut être réduite en 2-propanol pour, ensuite, être déshydraté en propylène [109] (cf. Figure 2-33 - i). Une autre voie serait la production de propénal par condensation aldolique d’un formaldéhyde et d’un AcH suivi de crotonisation, suivi d’une réduction en propanol puis d’une déshydratation en propylène (cf. Figure 2-33 - ii).

La voie de production de BD à partir de craquage de butanediol ne sera pas prise en compte car cette molécule a été écartée du schéma réactionnel (cf. Partie 2 – Paragraphe 2.7).

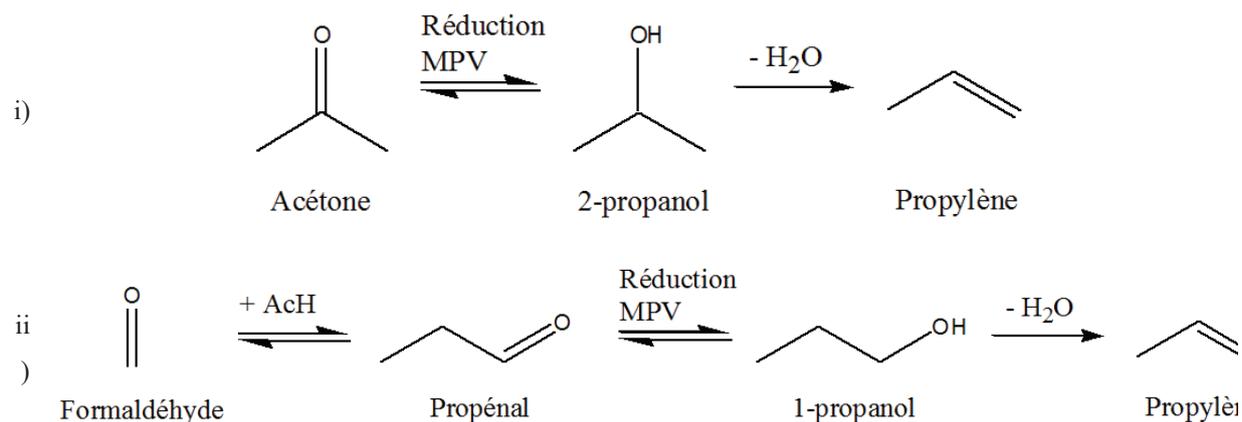


Figure 2-33 – Formation de propylène

De façon similaire, les pentadiènes pourraient être formés par condensation aldolique d'une acétone et d'un AcH [110]. La molécule de type C5 générée subirait ensuite les réactions successives de crotonisation, réduction MPV et déshydratation afin de produire des pentadiènes. Les hydrocarbures de type C3 et C5 sont donc des marqueurs de réactions typiques de la voie d'Inoue car ils nécessitent le passage par l'acétone ou le formaldéhyde pour la formation d'une chaîne à nombre de carbones impair. Ces voies seront simplifiées dans le schéma réactionnel global. **Seules des réactions totales seront considérées pour la formation du propylène et du pentadiène, avec comme réactif l'acétone ou le formaldéhyde (cf. Figure 2-34 – Réactions simplifiées de formation du propylène).**

N.B. : Dans la suite de ce rapport, les composés présentant un nombre impair de carbones dans leur chaîne carbonée seront désignés sous le nom de composés impairs. Par symétrie, les composés présentant un nombre pair de carbones seront appelés composés pairs.

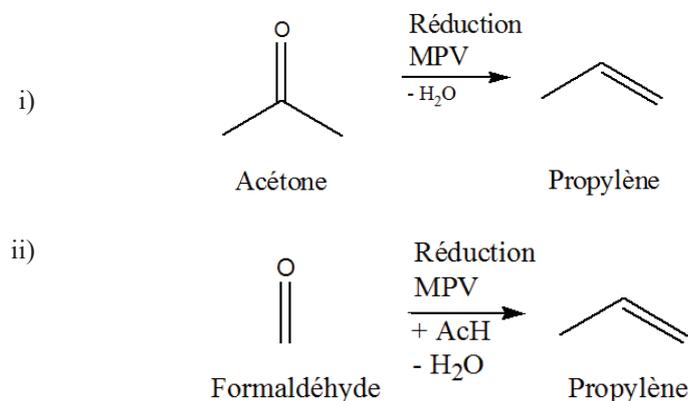


Figure 2-34 – Réactions simplifiées de formation du propylène

Enfin, les C6+ comprennent toutes les molécules possédant une chaîne carbonée avec six carbones ou plus. Ces molécules sont issues de la condensation aldolique des composés carbonylés C4+ avec d'autres composés carbonylés, en particulier avec l'AcH, composé carbonylé majoritaire dans l'effluent [111]. Ces composés carbonylés sont peu étudiés et ne feront pas l'objet d'une étude particulière. Ils seront donc regroupés sous l'appellation « C6+ » et seront représentés dans le schéma réactionnel global par des hexatriènes. **A l'instar des hydrocarbures impairs, leur formation sera considérée via une réaction totale**, regroupant toutes les réactions de leur formation (aldolisation, crotonisation, réduction MPV et déshydratation), avec l'AcH en tant que réactif.

Les différentes réactions soumises dans la littérature expliquant la production de la plupart des produits présents dans notre effluent ont donc été exposées. Ces voies ont été également discriminées en fonction de leur pertinence, permettant l'élaboration d'un premier schéma réactionnel.

4 Premier schéma réactionnel

Un premier schéma réactionnel (SR1) a donc été élaboré en se basant sur la sélection de quelques propositions de la littérature détaillées dans le paragraphe précédent. Il regroupe les différents schémas réactionnels de chaque réaction présentée et prend en compte les produits secondaires principaux identifiés dans la littérature (cf. Figure 2-35) :

- Voies de Gorin-Jones et d'Inoue pour la formation du BD, les intermédiaires acétaldol et 4-hydroxy-butanone ayant été écartés ;
- Formation de l'acétone et du formaldéhyde par une réaction globale faisant intervenir deux molécules d'AcH ;
- Formations de l'acétate d'éthyle et du VEE via des réactions globales, sans considérer les intermédiaires hémiacétals ;
- Formation des hydrocarbures impairs issus d'acétone et de formaldéhyde via des réactions globales irréversibles ;
- Formation des C6+, représentée par la formation d'hexatriène via une réaction irréversible à partir d'AcH.

N.B. : A partir d'ici, les flèches à sens unique représentent bien des réactions irréversibles, des doubles flèches ayant été appliquées à toutes les réactions potentiellement réversibles.

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

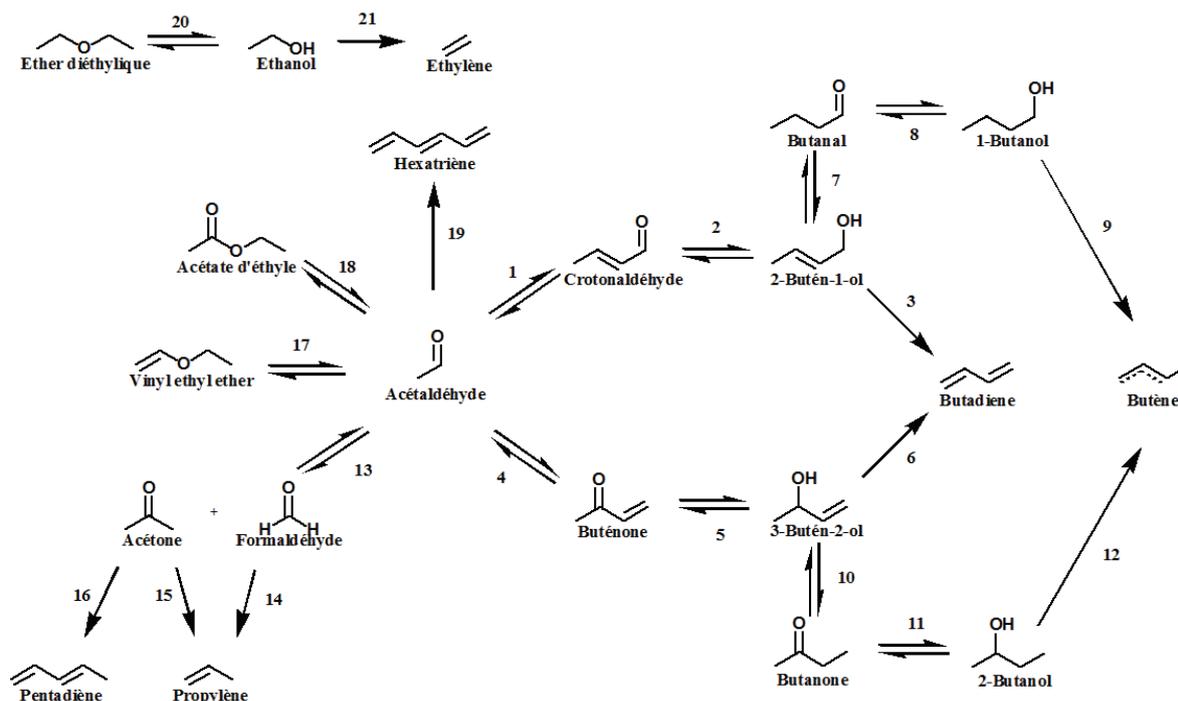


Figure 2-35 – Premier schéma réactionnel (SR1)

Voie de Gorin-Jones : 1 à 3

Voie d'Inoue : 4 à 6

- Réactions MPV (impliquant un alcool quelconque en tant que réactif et le carbonyle correspondant en produit) : 2, 5, 8, 11, 14 et 15
- Réactions consommant de l'EtOH : 14 ($v = -2$), 15, 16, 17 et 20
- Réactions consommant de l'AcH : 1, 4, 13, 18 et 19
- Réactions produisant de l'eau : 1, 3, 4, 6, 9, 12, 14, 15, 16 ($v = 2$), 17, 19 ($v = 3$), 20 et 21

Il sera cependant nécessaire de résoudre différents questionnements présents dans ce schéma :

- la pertinence de la présence des deux voies de formation du BD. La confrontation des résultats expérimentaux avec ceux du modèle permettra notamment de se positionner sur l'intérêt de tenir compte de ces deux voies ;
- l'irréversibilité des déshydratations des alcools en hydrocarbures : l'hypothèse de cette irréversibilité devra être vérifiée via le modèle ;
- la voie de formation des butanal et butanone : la voie d'isomérisation des buténols a été choisie (cf. Partie 2 – Paragraphe 3.2) ;
- le mécanisme de formation des esters : la réaction Tishchenko ou via l'oxydation d'hémiacétal) (cf. Partie 2 – Paragraphe 3.3) ;
- la production de composés C6+ représentée par la seule production d'hexatriène par polyaldolisation et réduction de l'AcH (cf. Partie 2 – Paragraphe 3.4). Ce regroupement de réactions, partant de l'AcH se justifie car peu d'informations sur les composés C6+ sont

fournies dans la littérature. Il faudra prêter attention à l'impact de cette hypothèse sur les intermédiaires réactionnels.

Le développement d'un modèle cinétique requiert l'élaboration d'un schéma réactionnel mais également l'établissement de lois cinétiques. Ces lois cinétiques peuvent être de différents types. L'état de l'art des lois proposées permettra d'orienter le choix sur le type de lois à établir pour le modèle.

5 Modèles cinétiques proposés

5.1 Lois cinétiques

Seuls deux modèles font l'objet d'une étude cinétique de la transformation d'un mélange {EtOH + AcH} en BD, seconde étape du procédé Ostromislensky [112] : le modèle proposé par Inoue *et al.* [113] et celui proposé par Jones *et al.* [65]. Cependant quelques mécanismes réactionnels ont été proposés pour expliquer les réactions, basés sur des modèles de Langmuir ou d'Eley-Rideal (explicités par la suite). De plus, des modèles cinétiques pour des procédés impliquant des réactions similaires à celles du procédé Ostromislensky ont été proposés et seront présentés ici.

5.1.1 Modèle d'Inoue

Inoue *et al.* [113], qui étudient la réaction sur un catalyseur Ta₂O₅-SiO₂, suggèrent qu'un modèle de Langmuir-Hinshelwood (cf. Figure 2-36) est applicable aux deux réactions types jugées déterminantes : l'aldolisation/crotonisation et la réduction des carbonyles. Dans ce type de mécanisme, deux molécules s'adsorbent sur des sites différents et réagissent ensemble avant désorption du/des produits formés. Différentes hypothèses sont sous-jacentes :

- La surface du solide est uniforme ;
- Une seule molécule s'adsorbe par site (monocouche) ;
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement ;
- Les adsorptions/désorptions sont à l'équilibre, la réaction chimique est donc la réaction limitante.

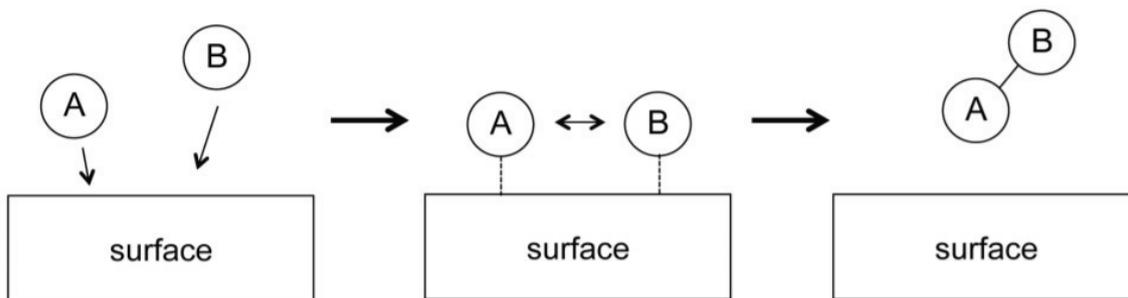


Figure 2-36 – Mécanisme Langmuir-Hinshelwood (schéma issu de Tuckermann [114])

Dans le modèle proposé par Inoue *et al.* [113], l'aldolisation/crotonisation est abordée comme une polycondensation aléatoire, incluant toutes les molécules présentant un groupement aldéhyde. La seconde réaction est une réaction globale incluant la réduction MPV entre l'EtOH et toutes les molécules possédant une fonction aldéhyde et la déshydratation en hydrocarbure. Aucune autre réaction n'est prise en compte. Dans ce modèle, il est supposé que chacune des molécules considérées dans la réaction peut engendrer un effet d'inhibition, les hydrocarbures et l'eau exceptés, et qu'il n'existe qu'un seul type de site d'adsorption. Un exemple de vitesse de consommation, explicitant les termes d'inhibition est illustré par l'équation (2-1).

$$r_{EtOH} = -\frac{k_{MPV,j} b_{EtOH} P_{EtOH} \sum b_j P_j}{(1 + \sum b_n P_n)^2} \quad (2-1)$$

Avec n : l'EtOH et toutes les molécules carbonylées, j : toutes les molécules carbonylées,

Les autres types de réaction sont ignorés (déshydratation, isomérisation, etc.) [68]. Les résultats du modèle sont considérés comme correspondant « bien » aux expériences, mais sans quantification de cette « bonne correspondance ». Il est donc difficile de juger de sa pertinence et donc, de l'appliquer au cas de la présente étude.

5.1.2 Modèle de Jones

Jones *et al.* [65] proposent un modèle basé sur les lois d'ordre pour la consommation d'AcH. Ce modèle est constitué d'une consommation d'ordre 2 pour l'aldolisation/crotonisation et d'ordre 1 pour toutes les réactions secondaires impliquant l'AcH (cf. équation (2-2)). Le modèle suppose que les réactions impliquant l'AcH sont irréversibles et ne considère aucune réaction de formation d'AcH. Ces deux hypothèses ne correspondent pas aux mécanismes réactionnels de la littérature [53]. La constante cinétique apparente des réactions secondaires est une loi empirique (cf. équation (2-3)).

$$r_{ACH} = k_1 \cdot C_{ACH}^2 + k_2 \cdot C_{ACH} \quad (2-2)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\left(\frac{C_{ACH}^{inlet}}{C_{ACH}} \right) \left(\frac{C_{ACH} + k_2/k_1}{C_{ACH}^{inlet} + k_2/k_1} \right) \right) \quad (2-3)$$

avec k_1 : constante cinétique de l'aldolisation/crotonisation ; k_2 : constante cinétique apparente de toutes les réactions secondaires et t : temps de contact

Cependant, Jones *et al.* [65] indiquent qu'aucune équation cinétique satisfaisante pour la production de BD et impliquant l'EtOH n'a pu être développée.

Un modèle impliquant une hypothèse aussi importante que l'irréversibilité de réactions a priori réversibles (aldolisation/crotonisation et réduction MPV) dans la synthèse du BD ne sera pas appliqué à la présente étude car l'influence des produits serait omise. De plus, le développement empirique d'une variable limiterait la capacité de prédiction du modèle dans d'autres conditions opératoires.

5.1.3 Mécanismes réactionnels et autres modèles

Sushkevich *et al.* [115], dans leur étude de la réaction sur catalyseur Ag/ZrBEA, ne proposent pas une étude cinétique mais des mécanismes réactionnels. Ils soumettent l'utilisation d'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood pour la réaction MPV. En revanche, ils proposent un mécanisme Eley-Rideal pour la réaction d'aldolisation. Le mécanisme Eley-Rideal se distingue du mécanisme Langmuir Hinshelwood par le type d'adsorption. Selon ce mécanisme, une molécule est adsorbée sur un site actif et une autre réagit avec elle directement de la phase gazeuse, sans adsorption (cf. Figure 2-37).

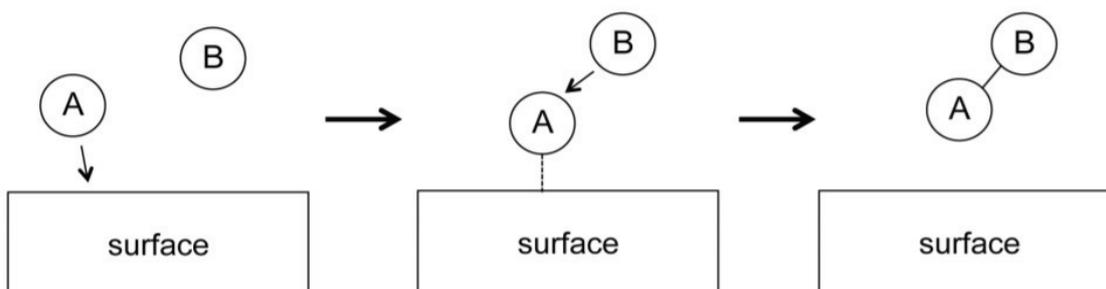


Figure 2-37 – Mécanisme Eley-Rideal (schéma issu de Tuckermann [114])

Palagin *et al.* [85], dans leur étude de l'aldolisation, opposent à Suskevich *et al.* [115], un mécanisme concerté faisant appel à un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood sur un catalyseur du même type, comme le proposent Inoue *et al.* [113] sur catalyseur Ta₂O₅-SiO₂. Un mécanisme réactionnel faisant consensus n'a donc pas encore été avancé.

Ezinkwo *et al.* [28] ont étudié la cinétique du procédé Lebedev sur catalyseur MgO/SiO₂ et Zn/γ-Al₂O₃. Ils prennent en compte des lois cinétiques différentes selon la molécule et considèrent trois sites catalytiques. Ils proposent une inhibition de la part de l'AcH mais ce choix d'inhibition n'est pas étayé. De plus, sans comparaison avec des données expérimentales, la validité du modèle n'a pas été démontrée. Le modèle proposé ne sera donc pas pris en considération.

Des lois d'ordre ont également été considérées en tant qu'alternative aux lois d'inhibition pour des systèmes similaires à celui de la présente étude. L'étude de Nagarajan [116] sur la transformation d'éthanol en butanol, dont les réactions sont proches de celles impliquées dans le procédé Lebedev et Ostromislensky (déshydrogénation, aldolisation, réduction, déshydratation), écarte un modèle de type Langmuir-Hinshelwood, considéré trop complexe à appliquer avec autant de réactions. Des lois d'ordre 1 ont été retenues (cf. équation (2-4)) et permettent de représenter de manière satisfaisante l'évolution des concentrations expérimentales en fonction de la température (cf. Figure 2-38). Un modèle basé sur des lois d'ordre peut donc être appliqué dans le cadre de l'effluent complexe de Nagarajan [116].

$$R_i = k_j C_{\text{réactif}} - k_m C_i \quad (2-4)$$

Avec i le composé étudié, j la réaction le produisant et m sa réaction de consommation.

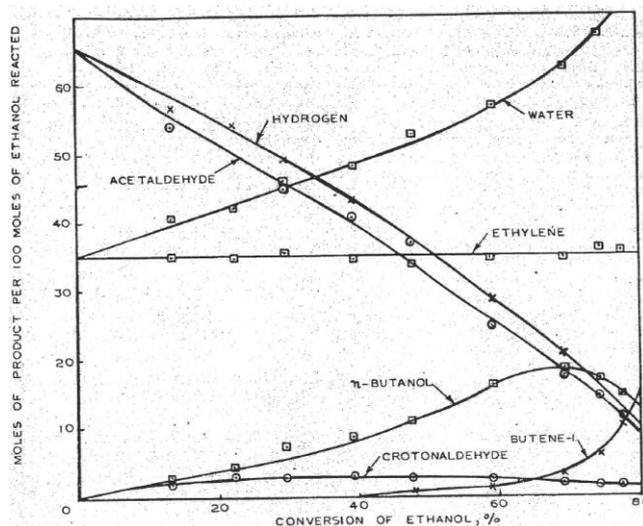


Figure 2-38 – Reproduction des produits principaux de la formation de butanol à partir d'EtOH à 330 °C (graphique issu de Nagarajan [116])

5.1.4 Conclusion

Parmi les rares modèles cinétiques proposés, seuls les modèles d'Inoue [113] et Jones [65] se situent dans des conditions similaires à celles de notre étude, en termes de température, pression, charge et catalyseur. La performance du modèle de type Langmuir-Hinshelwood d'Inoue [113] n'est cependant pas quantifiée. De plus, les mécanismes réactionnels sont encore sujets à débat dans la

littérature. Par ailleurs, aucune information n'est fournie concernant une éventuelle différenciation des sites réactionnels en fonction du type de réaction impliquée ou de la compétition d'adsorption des composés. Au vu des connaissances actuelles, il semble difficile d'avancer un mécanisme d'adsorption précis pour les réactions impliquées dans la synthèse du BD. Ainsi un modèle de type Langmuir-Hinshelwood ou Eley-Rideal ne sera pas appliqué dans l'immédiat. De même, le modèle semi-empirique de Jones [65] ne permet pas une utilisation en l'état des variables modélisées telles qu'elles sont proposées.

Comme suggéré par Naragajan [116], un modèle de type lois d'ordre a été élaboré, les modes d'adsorption des composés étant inconnus. **En se basant sur une même démarche, le premier modèle, développé à partir du schéma réactionnel SR1 sera donc, dans un premier temps, développé avec des lois d'ordre.**

5.2 Energies d'activation

Une seule énergie d'activation, celle de la transformation d'AcH en crotonaldéhyde, a été proposée pour un catalyseur Ta₂O₅-SiO₂. En se basant sur la loi d'Arrhenius, Inoue *et al.* [117] ont proposé une valeur de 44,8 kJ/mol. Cette valeur servira de référence et sera comparée à celle obtenue par le modèle dans cette étude.

Des énergies d'activation de formation d'éthylène et éther diéthylique ont été proposées par Legendre et Cornet [118] dans leur étude de l'oxydation d'EtOH sur Ta₅O₅ massique :

- Formation d'éthylène : 83,7 kJ/mol ;
- Formation de d'éther diéthylique : 87,9 kJ/mol.

Balandin *et al.* [119] obtiennent une valeur sensiblement similaire pour la déshydratation de l'isopropanol soit 99 kJ/mol, également sur Ta₅O₅ massique. Bien que le catalyseur soit différent, des mêmes ordres de grandeurs pour les énergies d'activation des différentes déshydratations mises en jeu devraient être obtenus sur Ta₂O₅-SiO₂.

6 Conclusion

Les différents chemins réactionnels de la littérature permettant d'expliquer la formation de BD ont été présentés dans ce chapitre. Parmi eux, deux voies paraissent les plus probables :

- la voie de Gorin-Jones : la plus communément acceptée dans la littérature, elle implique une réaction d'aldolisation et de crotonisation, suivie d'une réduction de type MPV pour finir par une déshydratation ;

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

- la voie d'Inoue : sensiblement similaire, cette voie se différencie par l'ajout d'une réaction MPV intra-moléculaire entre les réactions d'aldolisation et de crotonisation modifiant les intermédiaires réactionnels.

Les voies de Prins et via le 1,3-butanediol ont été écartées.

Des voies expliquant de façon crédible la formation des principaux produits secondaires ont également été identifiées :

- composés carbonylés : par isomérisation des buténols ou réduction de la double liaison des composés carbonylés insaturés ;
- alcools saturés : par réduction des composés carbonylés saturés ou réduction de la double liaison des buténols ;
- esters et acides : par la réaction apparentée Aldol-Tishchenko.

Cette étude bibliographique met principalement en évidence le fait que la plupart des molécules oxygénées présentes dans l'effluent sont susceptibles de réagir via une des réactions présentées ci-dessus.

Peu de modèles cinétiques ont été proposés. Des mécanismes réactionnels tenant compte d'effets d'inhibition ont été suggérés, mais dont la validité peut être remise en cause : validité des hypothèses, comparaison avec l'expérience peu détaillée. Ainsi, un modèle réactionnel basé sur des lois d'ordre sera dans un premier temps élaboré. La précision d'un tel modèle, et sa capacité d'extrapolation, sera évaluée d'après l'écart entre les valeurs simulées et expérimentales, une erreur de 20 % sera tolérée pour les composés principaux et les ordres de grandeur et tendance des débits des composés en faible concentration devront correspondre à ceux des valeurs expérimentales.

Une stratégie de recherche a été développée, basée sur le couplage entre expérimentation et modélisation, afin de valider la pertinence des voies réactionnelles proposées, comme cela sera présenté dans la Partie 3.

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

Partie 3. Stratégie et méthodes

Table des matières de la partie 3

1	Introduction.....	81
2	Stratégie de recherche.....	81
3	Outils expérimentaux	83
3.1	Unité EHD.....	85
3.2	Unité mono-réacteur	88
3.3	Réactifs et catalyseurs.....	90
3.3.1	Réactifs.....	90
3.3.2	Catalyseur	93
3.4	Tests catalytiques.....	93
3.4.1	Conditions opératoires.....	93
3.4.2	Estimation des débits.....	94
3.4.3	Effluent type	95
4	Modèle de réacteur	98
4.1	Bilan de quantité de mouvement et isotherme.....	98
4.1.1	Bilan de quantité de mouvement.....	98
4.1.2	Isotherme	99
4.2	Lois cinétiques.....	99
4.3	Modèle piston dispersif sans limitations diffusionnelles	100
4.3.1	Bilan matière.....	101
4.3.2	Vitesse du gaz	101
4.3.3	Coefficient de dispersion axial	102
4.3.4	Résolution numérique	104
4.3.5	Etude de sensibilité des paramètres numériques	105
4.4	Limitations diffusionnelles.....	106
4.4.1	Fraction de résistance externe.....	106
4.4.2	Module de Weisz-Prater	107
4.4.3	Modèle piston dispersif avec limitations diffusionnelles	108
5	Estimations paramétriques	109
5.1	Optimiseur.....	109
5.2	Stratégie d'estimation	110
6	Conclusion	110

1 Introduction

L'état de l'art a permis de faire le point sur les connaissances des voies réactionnelles mises en jeu au sein du réacteur. La problématique de la complexité du réseau réactionnel étant désormais mise en évidence, il convient de développer une stratégie de recherche adaptée. Les outils expérimentaux et de modélisation permettant le bon déroulement de cette stratégie seront ensuite présentés. Les outils expérimentaux sont composés d'une unité EHD (Expérimentation haut débit) ayant permis la constitution d'une base de données via des expériences préliminaires et de l'unité de laboratoire mono-réacteur, utilisée pour l'étude de réactions spécifiques. Les outils de modélisation correspondent aux modèles de réacteur développés permettant de simuler le comportement de chaque outil expérimental.

2 Stratégie de recherche

Sur la base d'une revue de la littérature, un premier schéma réactionnel SR1 a été élaboré tenant compte des voies réactionnelles considérées comme les plus probables. Il servira de base au développement des lois cinétiques de chaque voie réactionnelle. La complexité de ce schéma réactionnel, et notamment le grand nombre de réactions impliquées et donc de paramètres cinétiques, nécessitera de développer une stratégie couplant expérimentation et modélisation. Cela permettra à la fois la validation du schéma réactionnel et l'estimation des paramètres cinétiques associés. La Figure 3-1 résume la stratégie présentée ci-après.

L'outil EHD est adapté à la génération d'une banque de données de la réaction Ostromislensky, car il permet l'acquisition d'un grand nombre de données dans différentes conditions opératoires en un temps réduit. Les paramètres opératoires étudiés ont été la charge (ratio EtOH/AcH), la température et le débit.

Un modèle de réacteur a été développé, intégrant un schéma réactionnel et des lois cinétiques associées, afin d'exploiter les données expérimentales issues de l'unité EHD. Il permettra de tester différents schémas réactionnels et lois cinétiques. Ce modèle sera alimenté par les propriétés thermodynamiques adéquates, en particulier lors de la mise en œuvre de réactions réversibles.

L'estimation des paramètres cinétiques relatifs aux lois générées, notamment les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation, se fera à l'aide d'un optimiseur basé sur la méthode de Levenberg-Marquardt. Cette estimation sera réalisée en s'appuyant sur la base de données expérimentale générée par l'EHD. La performance du modèle sera évaluée selon sa capacité à reproduire les points de la banque de données sous différentes conditions opératoires. La comparaison entre les données expérimentales et simulées permettra de remettre en cause, dans certains cas, la

pertinence du schéma réactionnel et les lois cinétiques associées. Cette démarche permettra de valider ou non, les différentes hypothèses utilisées dans le modèle réactionnel.

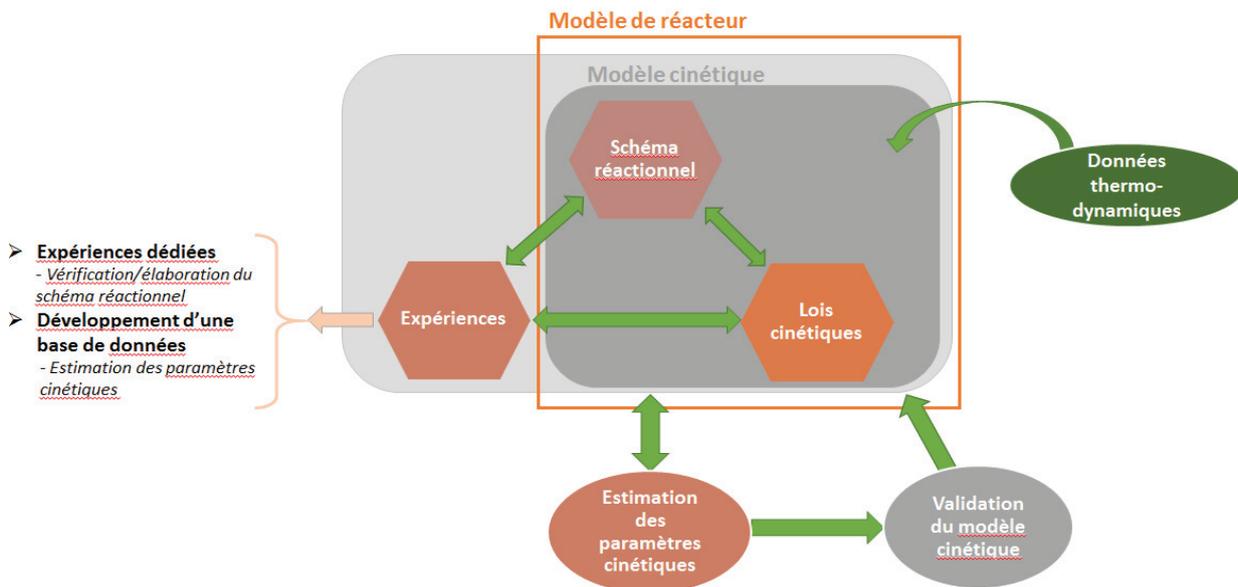


Figure 3-1 – Stratégie de recherche globale

Le premier modèle, intégrant le schéma réactionnel et basé sur la littérature (cf. SR1 – Partie 2), sera progressivement affiné en faisant évoluer soit les lois cinétiques soit les réactions chimiques prises en compte via une compréhension améliorée des chemins réactionnels. C'est dans ce but qu'interviennnent les essais sur la deuxième unité (mono-réacteur), utilisée pour éprouver certaines parties du schéma réactionnel via des expériences dédiées. Une réflexion sera menée en amont afin de maximiser les chances de mettre en évidence le chemin réactionnel supposé : elle reposera principalement sur le choix de conditions opératoires (température et pression) adaptées et potentiellement différentes de celles des tests EHD ainsi que l'utilisation de charges ad hoc. L'objectif de ces études sera avant tout de limiter le nombre de réactions ayant lieu au sein du lit catalytique pour faciliter la mise en évidence du chemin réactionnel supposé.

Les expériences dédiées limiteront le nombre de réactions mais ne permettront pas de distinguer clairement les produits primaires, secondaires, etc. générés. En effet, la majorité des réactions présentes sont réversibles et les fonctions carbonyles et alcools sont susceptibles de subir de nombreuses réactions concurrentes, engendrant un réseau réactionnel complexe. Chaque test va donc générer de nombreux produits dont il faudra comprendre au mieux la provenance.

L'applicabilité de la méthode classique de mise en évidence des produits primaires, secondaires et tertiaires via le traçage de graphiques du type rendement = $f(\text{conversion})$ est limitée par la complexité du réseau réactionnel. De plus, la rapidité des réactions mises en jeu est telle que l'outil

expérimental ne peut être utilisé dans des conditions opératoires permettant d'obtenir des conversions suffisamment faibles. La compréhension et l'élaboration du schéma réactionnel sera donc faite sur la base d'un recoupement des différents tests réalisés dans différentes conditions opératoires mais également, en utilisant en tant que réactifs des composés supposés être des intermédiaires réactionnels. Le crotonaldéhyde peut être cité en exemple.

Enfin, afin de découpler au mieux certains types de réactions, des produits issus de réactions parallèles à la synthèse du butadiène, plus facilement isolables, seront utilisés. Des composés saturés tels que le butanal pourront ainsi être employés à la place du crotonaldéhyde pour étudier le comportement de la réaction d'aldolisation/crotonisation. Ce découplage permettra de comprendre au mieux le comportement de réactions d'un même type.

Un nouveau modèle cinétique sera ainsi développé via les tests de l'unité mono-réacteur, optimisé et éprouvé au travers de la base de données obtenue lors des tests EHD. Ce principe sera itéré de façon à obtenir le modèle cinétique le plus pertinent possible

Afin de mettre en place cette stratégie, il sera avant tout indispensable de développer les outils ad hoc. Ainsi, une unité sera mise en place et une méthode d'analyse en ligne développée. Le catalyseur devra être synthétisé afin de réaliser les tests catalytiques désirés. Un modèle de réacteur adapté à l'unité sera également développé pour pouvoir y implémenter les lois cinétiques. Ces outils seront alors exploités pour le développement du modèle cinétique

3 Outils expérimentaux

Cette étude repose sur deux types d'expériences, menés via deux outils expérimentaux. Un outil EHD a permis de générer une base de données à partir de la mise en œuvre de différentes conditions opératoires. Menées en amont de ce travail de thèse, ces campagnes de tests ont fait l'objet d'une exploitation approfondie dans le cadre de cette étude. Une unité de laboratoire mono-réacteur a également été mise en œuvre pour la réalisation d'expériences dédiées.

Le fonctionnement de l'unité EHD et de l'unité mono-réacteur sont similaires. Leur principe général consiste à utiliser une charge vaporisée et diluée dans un gaz inerte à travers un réacteur contenant le catalyseur. La composition de l'effluent gazeux est analysée au cours du temps par chromatographie en phase gazeuse connectée en ligne.

Partie 3. Stratégie et méthodes

Ces deux unités se composent de 3 parties essentielles à maîtriser (cf. Figure 3-2) :

- la partie en amont du réacteur : comprend l'injecteur de la charge (pompe), celui du gaz inerte (débitmètre gaz) et la zone de vaporisation ;
- le(s) réacteur(s), de type lit fixe, isobare et isotherme ;
- la partie en aval du réacteur : comprend un appareil de chromatographie en phase gazeuse, un séparateur gaz/liquide et les systèmes d'évacuation/récupération d'effluents.

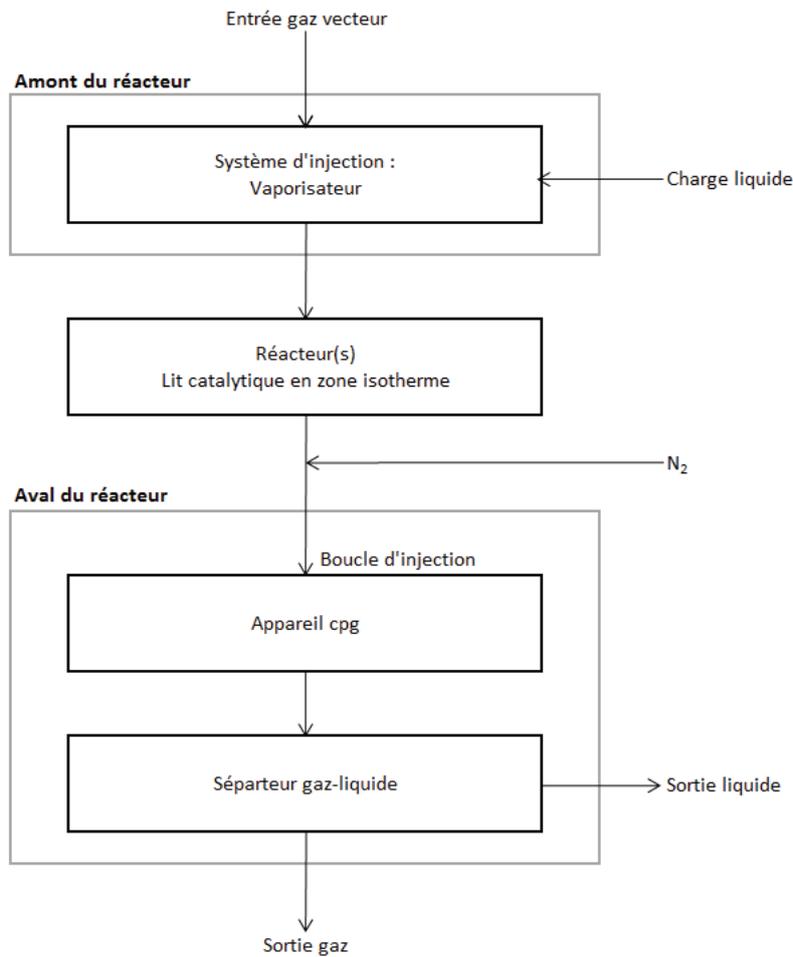


Figure 3-2 – Schéma bloc générique

Différentes méthodes d'analyse ont été développées afin d'identifier au mieux les composés d'intérêt du schéma réactionnel. Les détecteurs sont des FID (Flame Ionization Detector) pour les deux méthodes afin d'améliorer au maximum la qualité de détection. Du fait de leur très grand nombre et de la grande complexité pour les intégrer dans ce premier modèle cinétique, les composés lourds n'ont pas été caractérisés mais ont été comptabilisés au travers d'un unique agrégat.

3.1 Unité EHD

L'unité EHD est une unité à 16 réacteurs, opérant avec de très faibles volumes de réactifs et de catalyseurs (de 20 à 900 μl) (cf. Figure 3-3). Le catalyseur se situe dans la zone homogène de température de l'unité ($\pm 1,0^\circ\text{C}$). Les réacteurs utilisés mesurent 44,5 cm de hauteur et ont un diamètre interne de 2,0 mm. L'unité permet de répartir à débits identiques sur les 16 réacteurs une charge liquide commune. Celle-ci est mise en contact avec le gaz en entrée de réacteur afin de faciliter sa vaporisation et d'ajuster la pression partielle choisie. La pression dans chaque réacteur est régulée de façon indépendante autour d'une consigne commune aux 16 réacteurs. Chaque effluent de sortie est maintenu gazeux (chambre chauffée à 200°C) pour être analysé successivement sur 2 analyseurs FID.

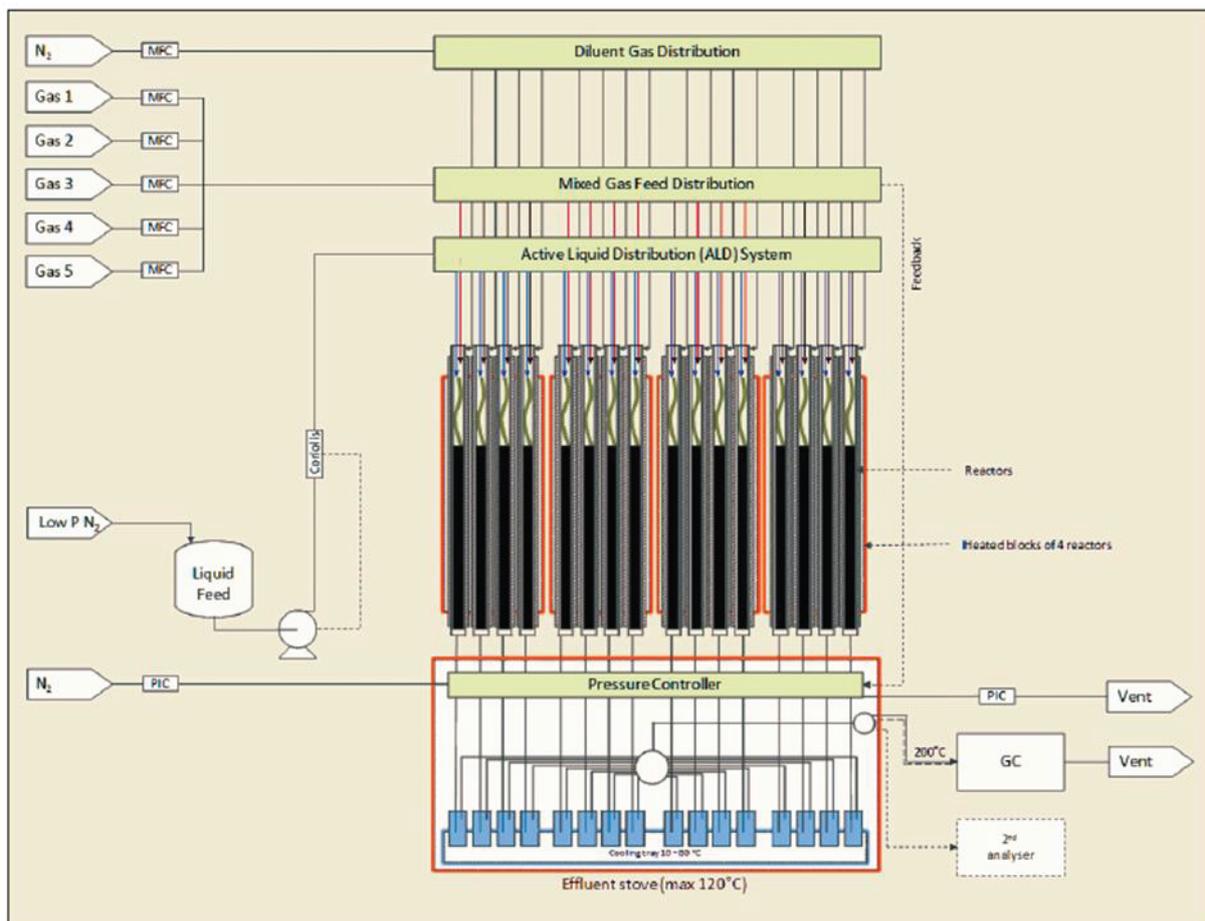


Figure 3-3 – Représentation schématique de l'unité EHD

Dans le cadre de cette étude, le catalyseur subit une phase d'activation à 450°C avant d'être mis en contact avec une charge contenant de l'éthanol (EtOH), de l'acétaldéhyde (AcH), de l'eau et du n-heptane (nC7) en présence d'azote (N₂) dans différentes conditions opératoires de température, pression et débit.

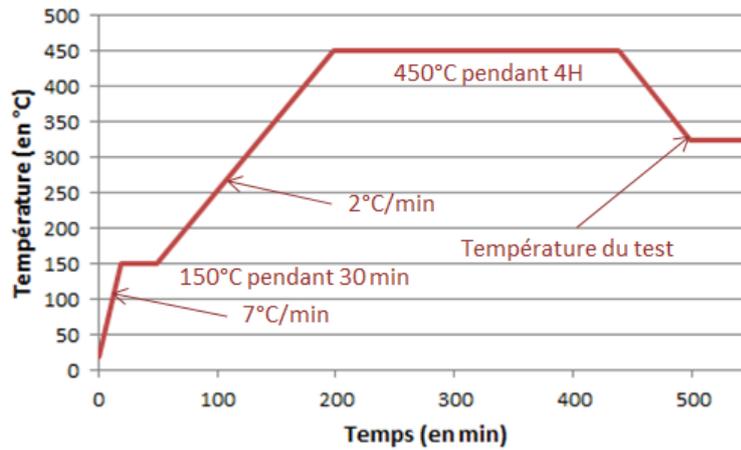


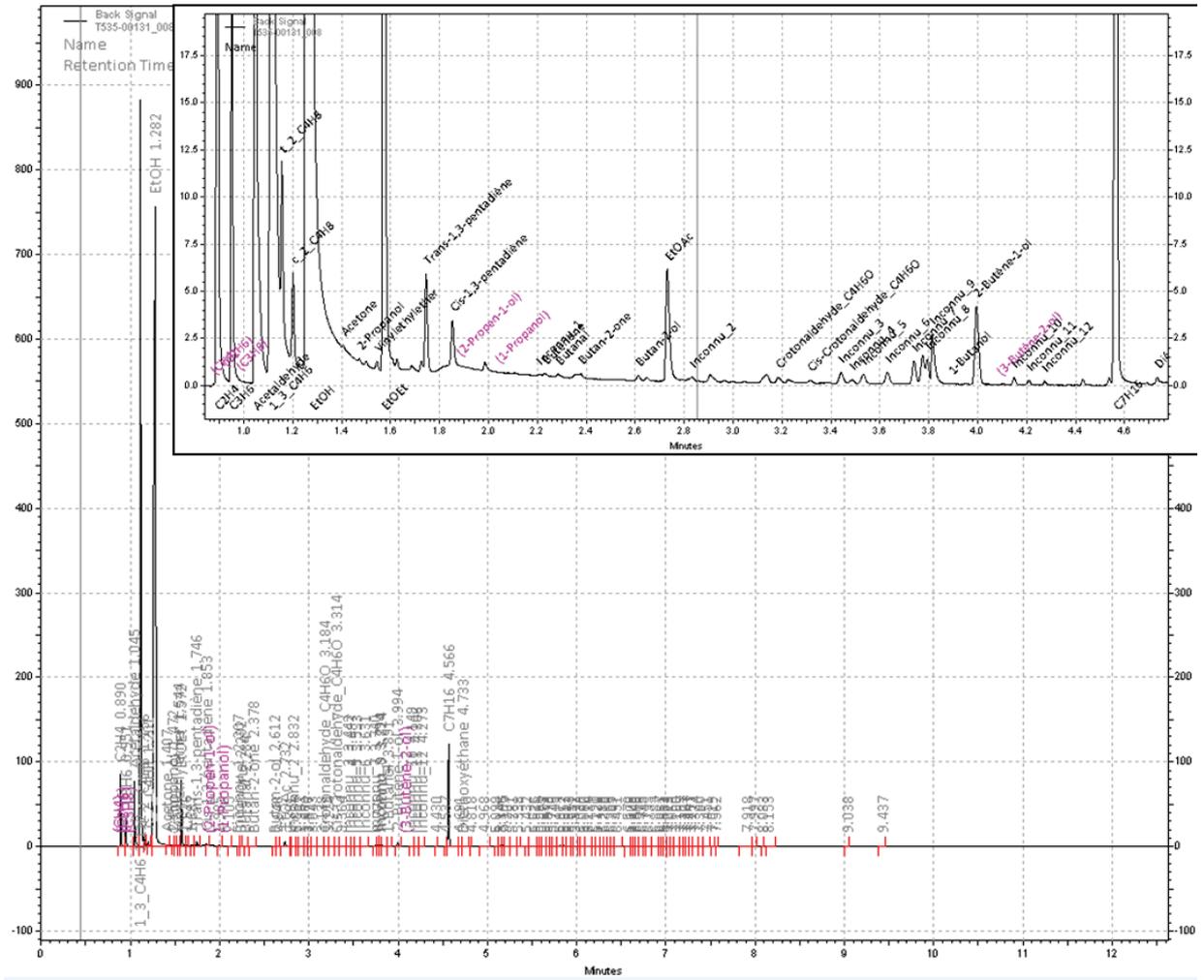
Figure 3-4 – Programme de températures pour l'activation

La méthode d'analyse déployée sur cette unité est présentée dans le Tableau 3-1. Elle utilise une colonne apolaire de type DB-1 (60 m x 250 µm x 0,25 µm).

Tableau 3-1 – Méthode chromatographique de l'unité EHD

Injecteur	Température	250 °C	
	Gaz vecteur	He	
	Split ratio	155	
Colonne apolaire (PONA)	Pression	Variable suivant la colonne	
Four	Programmation (°C/min)	Température. (°C)	Palier (min)
		35	3,48
	45	230	0
	15	250	0

Un exemple de chromatogramme est donné dans la Figure 3-5. Ce chromatographe met en évidence la complexité de l'effluent, contenant de nombreux produits à faible concentration.



3.2 Unité mono-réacteur

L'unité mono-réacteur de laboratoire (cf. Figure 3-6) présente l'intérêt de travailler sur une plus grande gamme de vélocité massique horaire (= PPH) ($1 < \text{PPH} < 30 \text{ g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), ce qui permet d'observer la réactivité de certaines étapes.

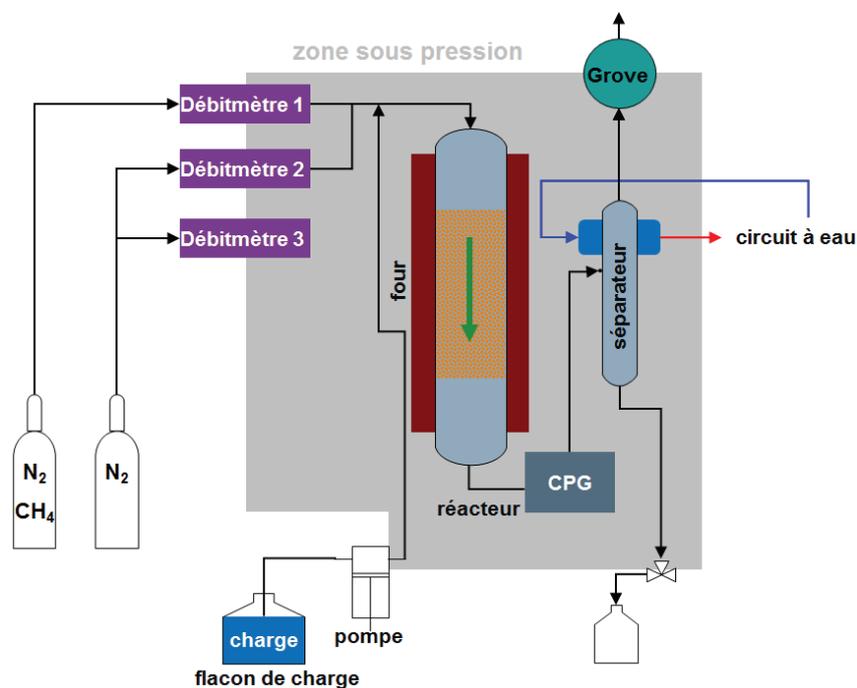


Figure 3-6 – Schéma de l'unité mono-réacteur de laboratoire

Le lit catalytique est constitué du catalyseur dilué dans du SiC, un solide inerte (marque AGP, type carbure noir F12). Ce lit est situé dans une zone maintenue isotherme ($\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$) par un four, afin de s'affranchir de la variation des constantes cinétiques, variables dépendantes de la température. Le réacteur utilisé mesure 19,3 cm de hauteur et a un diamètre interne de 16 mm.

Le gaz de dilution utilisé est un mélange azote/méthane à 4 % de méthane. Le méthane est utilisé en tant qu'étalon externe et remplace l'heptane, utilisé en tant qu'étalon interne pour les tests EHD.

L'unité est munie d'une double pompe permettant d'injecter deux charges à deux niveaux de la ligne de vaporisation. Ce système a été prévu pour éviter les problèmes de réactivité entre composés oxygénés présents dans la charge (exemple : réactivité carbonyle/alcool).

La multitude de pics au-delà de 15 min d'analyse (hors du cadre de zoom) représente des composés lourds à faibles concentrations. Ces composés ne seront pas différenciés mais regroupés sous l'appellation « C6+ ».

3.3 Réactifs et catalyseurs

3.3.1 Réactifs

Les réactifs utilisés pour les différents tests réalisés au sein de ce travail de thèse sont décrits dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 – Réactifs utilisés dans les différents tests

Réactifs	Fournisseur	Caractéristiques
EtOH	VWR Chemicals	AnalaR NORMAPUR
AcH	Acros Organic	99,5 % extra pur
Paraldéhyde	Sigma Aldrich	C-IV \geq 97 % (GC)
n-heptane	VWR Chemicals	Analar Normapur
Crotonaldéhyde	Sigma Aldrich	mixture de cis et trans 96 %
2-butanol	Thermo Fisher	anhydre, 99 %
Acétone		
2-butén-1-ol	Sigma Aldrich	mixture de cis et trans 96 %
3-butén-2-ol	Sigma Aldrich	97 %
Buténone	Sigma Aldrich	99 %
4-hydroxy-butanone	Sigma Aldrich	95 %
1-butanol	Alfa Aesar	HPLC Grade 99 %
Butanone	Alfa Aesar	99 %
1-hexène		GC 99 %
Alcool benzylique	Sigma Aldrich	99+ %

Dans le cas des essais menés sur l'unité EHD, il est à mentionner que l'AcH est remplacé par son trimère le paraldéhyde. Celui-ci se décompose thermiquement en AcH et présente moins de difficultés quant à la mise en œuvre. En effet, le faible point d'ébullition de l'AcH (20°C) entraîne des difficultés au niveau du système d'alimentation (désamorçage des pompes). De plus, l'unité ne

disposant que d'une seule pompe, un mélange EtOH/AcH aurait été nécessaire. Or ces deux molécules réagissent entre elles via des réactions exothermiques, comme la formation d'acétal, d'hémiacétal ou de polyacétal, qui sont problématiques lors de la phase de préparation mais aussi dans la maîtrise de la charge injectée [120] (cf. Figure 3-8).

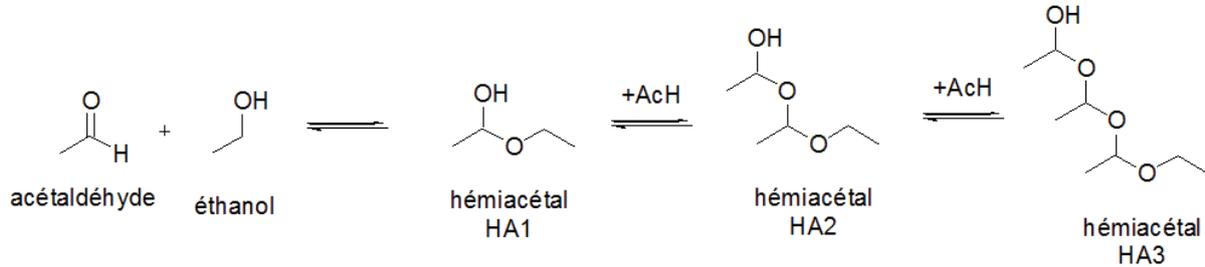


Figure 3-8 – Formation de polyacétal pour un mélange liquide EtOH/AcH

Le paraldéhyde, trimère cyclique de l'AcH (cf. Figure 3-9), permet d'éviter ces différentes difficultés :

- Il est stable en phase liquide et en présence d'EtOH ;
- Il possède un point d'ébullition de 123-124 °C ;
- Il se décompose thermiquement en AcH, cette décomposition étant accélérée par catalyse acide.

Il constitue d'ailleurs un des modes de stockage de l'AcH, celui-ci étant formé par distillation au moment de la décomposition de paraldéhyde [121].

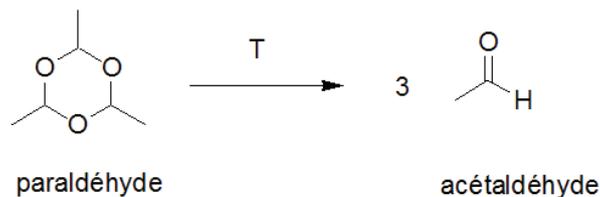


Figure 3-9 – Décomposition du paraldéhyde en AcH

L'étude directe de la décomposition du paraldéhyde au niveau de la zone située en amont du lit catalytique de l'unité mono-réacteur est présentée **Figure 3-10**. Une conversion partielle du paraldéhyde en AcH n'est visible qu'en dessous de 310 °C et au-delà d'une PPH de $10 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Partie 3. Stratégie et méthodes

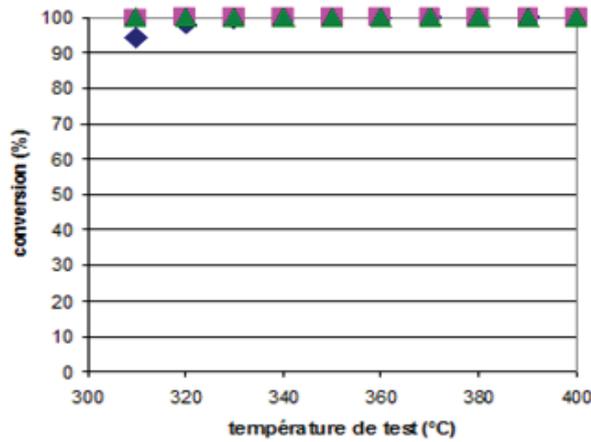


Figure 3-10 – Conversion du paraldéhyde en AcH avant le lit catalytique
 $PPH_{\text{catalyseur}} \text{ (g} \cdot \text{g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}\text{)} : 10 \text{ (} \blacklozenge \text{)} ; 5 \text{ (} \blacksquare \text{)} ; 3 \text{ (} \blacktriangle \text{)}$

Des tests équivalents ont été menés avec l'unité EHD. L'absence de paraldéhyde dans l'effluent indique une conversion totale du paraldéhyde dans la quasi-totalité des tests avant d'atteindre le lit catalytique. Il est nécessaire de réduire la température à 250°C pour voir apparaître nettement le pic de paraldéhyde en sortie (cf. Figure 3-11). La température du procédé étant au minimum de 320 °C, le paraldéhyde n'est pas observé en sortie.

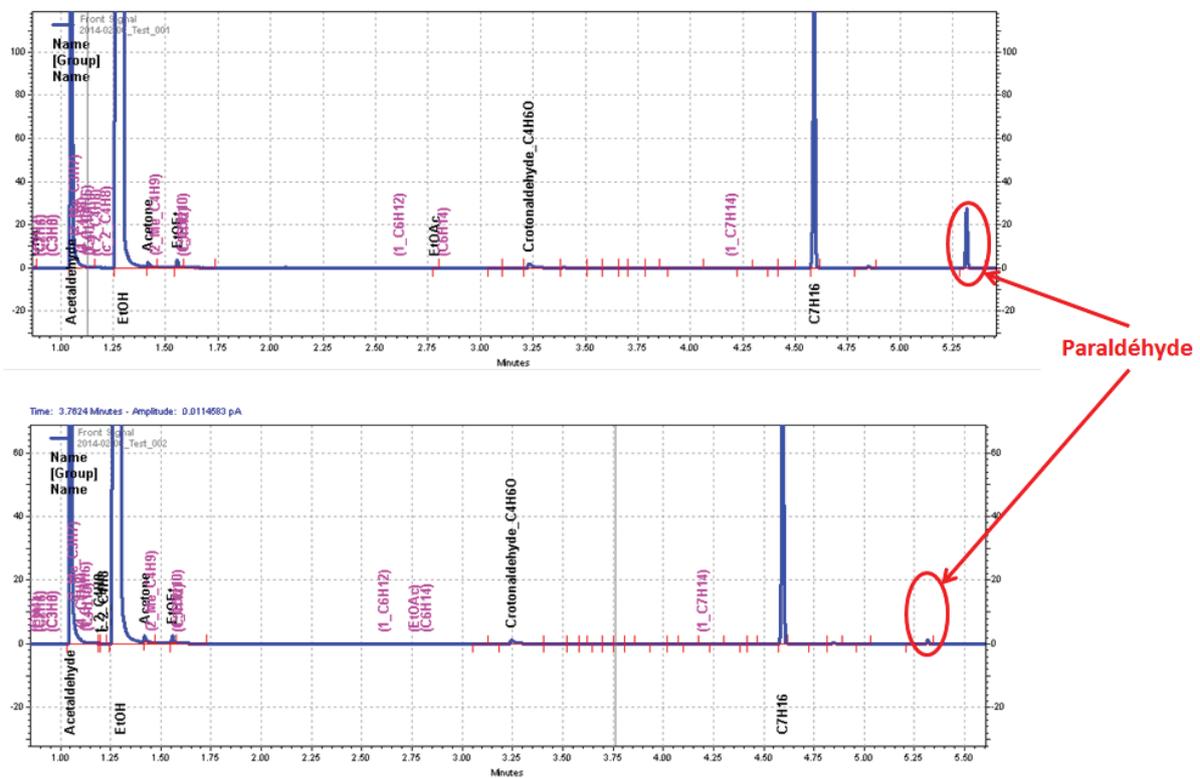


Figure 3-11 – Chromatogrammes de la charge contenant du paraldéhyde respectivement à 250°C et 300°C

La charge en contact avec le catalyseur sera donc bien un mélange EtOH/AcH. Par la suite, le paraldéhyde de la charge sera assimilé à de l'AcH notamment lorsque seront mentionnés les ratios EtOH/AcH ou les débits d'AcH.

3.3.2 Catalyseur

Le catalyseur est de l'oxyde de tantale déposé sur silice. Les précurseurs ont été achetés chez Sigma-Aldrich. La silice utilisée possède les caractéristiques suivantes : « Silica gel, high-purity grade (Davisil Grade 636), pore size 60 Å, 35-60 mesh particle size ». Le précurseur de l'oxyde de tantale est l'éthanoate de tantale (pureté : 99.98%).

La préparation du catalyseur se déroule comme suit. La silice est placée à l'étuve à 120 °C pendant 30 minutes puis au dessiccateur à température ambiante. L'éthanoate de tantale dont la quantité est ajustée pour obtenir une teneur finale de 2 % de tantale dans la silice, est dilué dans l'EtOH anhydre. La solution est introduite par imprégnation à sec dans la porosité du support. Après une maturation de 2 h à température ambiante, le solide est alors séché en étuve pendant 2 h puis calciné à une température de 550°C sous air sec. Le catalyseur ainsi préparé est de l'oxyde de tantale sur silice à 2 %.

3.4 Tests catalytiques

Deux types de tests ont été mis en place. D'une part, les tests EHD, utilisés pour la génération d'une banque de données de la réaction Ostromislensky dans différentes conditions opératoires. D'autre part, les tests dédiés afin de comprendre et de valider le schéma réactionnel.

3.4.1 Conditions opératoires

Les tests EHD ont été réalisés sous différentes conditions opératoires (cf. Figure 3-12 pour le récapitulatif). Tous les tests sont sous une pression de 3 bara sur une gamme de température allant de 320 à 370 °C. La charge est constituée d'EtOH, d'AcH et d'eau. Le ratio molaire entre le mélange {EtOH + AcH} et l'azote, gaz vecteur, est d'environ 1 dans toutes les conditions opératoires présentées. Le nC7 (2 %massique dans la charge) est utilisé comme étalon interne. Trois ratios massiques EtOH/AcH ont été étudiés : 2,5 ; 3,6 et 7. Tous les tests sont réalisés avec une concentration massique d'eau dans la charge de 18 %. Les tests ont été réalisés sur une gamme de PPH totale (cf. définition ci-dessous) allant de 1,1 à 8,1 g_{cata}⁻¹·h⁻¹. Les analyses ont été réalisées après 24 h de mise en régime, après stabilisation de l'activité du catalyseur.

La PPH totale est la somme des PPH d'EtOH et d'AcH. Dans la suite de ce rapport, lorsque seul le terme PPH sera évoqué, il s'agira de la PPH totale. Une précision sera apportée si la PPH d'un réactif en particulier est considérée.

Exp1	Exp2	Exp3
P : 3 bara EtOH/AcH : 2,5 %wpds _{water} : 18 % PPH : 1,1 à 8 h ⁻¹	P : 3 bara EtOH/AcH : 3,6 %wpds _{water} : 18 % PPH : 1,1 à 8 h ⁻¹	P : 3 bara EtOH/AcH : 7 %wpds _{water} : 18 % PPH : 1,1 à 8 h ⁻¹
		

Figure 3-12 – Conditions opératoires des tests EHD

La gamme de température a été choisie pour encadrer la température de 350 °C, température considérée comme optimale dans différentes études [55, 65, 67]. La pression a été fixée à 3 bara suite à des tests préliminaires. Enfin, des gammes de PPH et de ratios massiques EtOH/AcH de 2,5 à 7 ont été choisies pour obtenir une gamme étendue de conversions et sélectivités.

Les différentes conditions opératoires ont permis de générer une large base de données qui va permettre d'évaluer le schéma réactionnel établi mais également d'estimer la capacité d'extrapolation du modèle et ses limites.

Les conditions opératoires de l'unité mono-réacteur dépendent des tests dédiés réalisés. Elles seront donc exposées au fur et à mesure de la présentation des réactions étudiées.

3.4.2 Estimation des débits

Les débits des composés sont estimés par rapport à un étalon :

- Un étalon interne, l'heptane, pour les essais EHD ;
- Un étalon externe, le méthane, pour les tests de l'unité mono-réacteur.

Le débit en étalon est considéré constant en entrée et sortie de réacteur. Les analyses chromatographiques fournissant les fractions massiques des composés, les débits de chaque composé peuvent ainsi être calculés tels que dans l'équation (3-1).

$$\dot{m}_i^{sortie} = \frac{y_i}{y_{étalon}} * \dot{m}_{étalon}^{sortie} \quad (3-1)$$

A partir du débit massique et de la composition en carbone des composés, les débits massiques carbone peuvent être calculés. L'utilisation de tels débits permet de calculer la sélectivité d'un produit en fonction de la charge totale, sans avoir à tenir compte du réactif nécessaire à sa formation, comme cela sera présenté par la suite (cf. Paragraphe 3.4.3).

Ainsi, un bilan carbone est calculé comme dans l'équation (3-2).

$$\Sigma_c = \frac{\sum_i \dot{m}_{\text{carbone},i}^{\text{sortie}}}{\sum_j \dot{m}_{\text{carbone},j}^{\text{entrée}}} \quad (3-2)$$

avec i les composés présents dans l'effluent en sortie de réacteur et j les composés présents en entrée. L'étalon est exclu de ces calculs.

Cette estimation du bilan carbone permet de vérifier la fiabilité des résultats expérimentaux obtenus et de corriger les calculs de conversions et sélectivités par rapport aux débits d'entrée.

3.4.3 Effluent type

Les résultats d'un test type sont présentés ici afin d'illustrer l'importance des différents composés au sein de l'effluent et de les mettre en relation avec les composés présents dans le premier schéma réactionnel (SR1) proposé.

Dans les conditions opératoires de l'expérience Exp2 et à une PPH de $2,7 \text{ g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, test pivot car à la croisée des gammes des différentes conditions opératoires, la conversion en EtOH est de 26 % et la conversion en AcH de 72 % pour un bilan carbone de 101 %. En termes de répartition carbone massique, l'EtOH représente 56 % de l'effluent, l'AcH 6 % et le BD 31 %. Ils représentent donc ensemble 93 % en masse carbone de l'effluent, l'ensemble des autres produits n'en représentant donc qu'une faible proportion. Les résultats présentés ici sont ceux de l'unité EHD.

La sélectivité de chaque produit est définie comme une sélectivité totale, c'est-à-dire qu'elle est calculée à partir de la somme des débits massiques carbone d'EtOH et d'AcH consommés (cf. équation (3-3)). Dans la suite de ce rapport, lorsque seul le terme « sélectivité » sera évoqué, il s'agira de la sélectivité totale. Une précision sera apportée si la sélectivité d'un réactif en particulier est considérée.

$$S_{i/\text{total}} = \frac{\dot{m}_{\text{carbone de } i, \text{sortie}}}{\dot{m}_{\text{carbone d'éthanol, consommé}} + \dot{m}_{\text{carbone d'acétaldéhyde, consommé}}} * 100 \quad (3-3)$$

La sélectivité de chaque composé ou groupe de composés, obtenue dans ces conditions opératoires, est présentée dans la Figure 3-13.

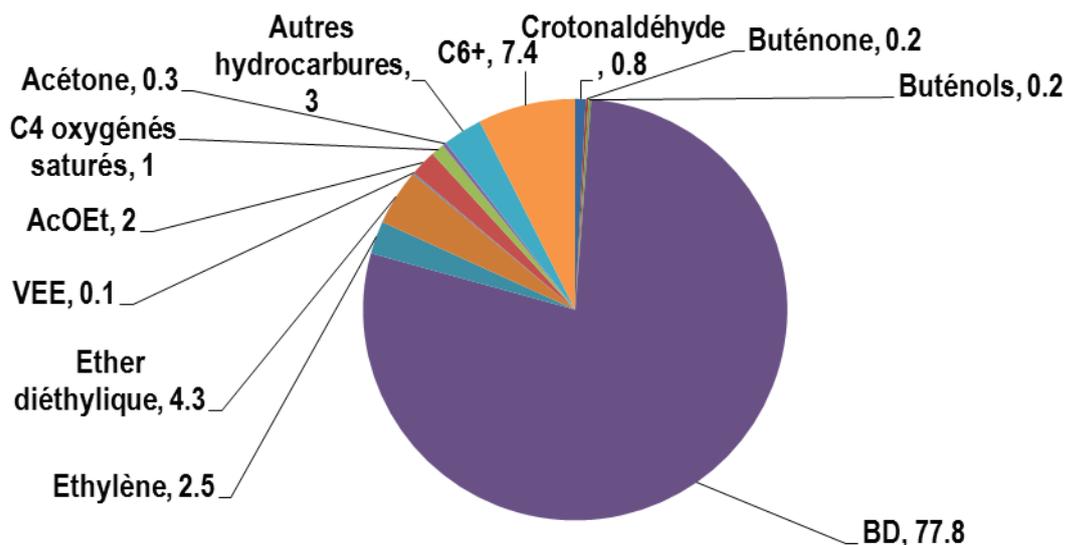


Figure 3-13 – Sélectivités des produits dans un effluent type de l'Exp2 à PPH 2,7 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ et 340 °C

Le produit majoritaire est le BD, avec une sélectivité de 78 %. Parmi les produits secondaires, les intermédiaires réactionnels supposés sont présents :

- Le crotonaldéhyde et le 2-butén-1-ol : marqueurs de la voie de Gorin-Jones ;
- La buténone et le 3-butén-2-ol : marqueurs de la voie d'Inoue.

Les sélectivités du crotonaldéhyde et du 2-butén-1-ol sont supérieures respectivement à celles de la buténone et du 3-butén-2-ol (cf. Figure 2-35). La voie cinétiquement favorable n'est pourtant pas identifiable, n'étant pas en capacité de déterminer la quantité de BD produit par l'une ou l'autre des voies.

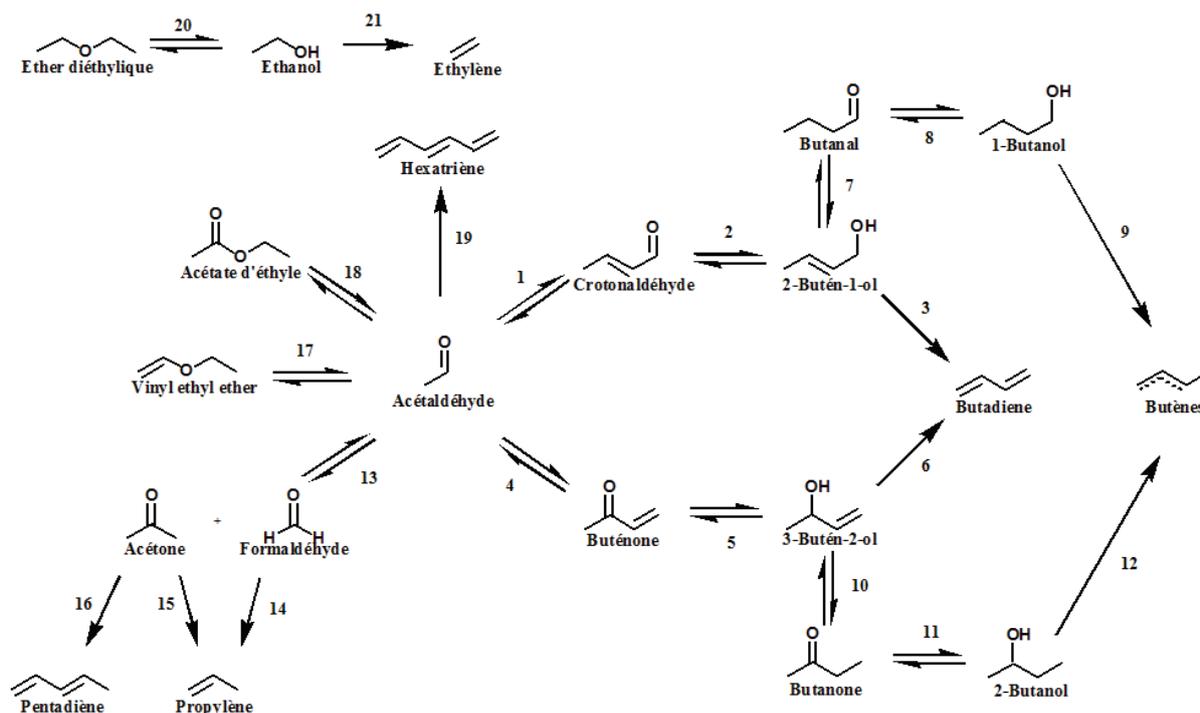


Figure 3-14 – Premier schéma réactionnel SR1

Voie de Gorin-Jones : 1 à 3

Voie d'Inoue : 4 à 6

- Réactions MPV (impliquant un alcool quelconque en tant que réactif et le carbonyle correspondant en produit) : 2, 5, 8, 11, 14 et 15
- Réactions consommant de l'EtOH : 14 ($v = -2$), 15, 16, 17 et 20
- Réactions consommant de l'AcH : 1, 4, 13, 18 et 19
- Réactions produisant de l'eau : 1, 3, 4, 6, 9, 12, 14, 15, 16 ($v = 2$), 17, 19 ($v = 3$), 20 et 21

Les produits secondaires majoritaires, ne participant pas directement à la formation du BD, seraient l'éthylène, l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle, le VEE et le propylène. Ces cinq produits représentent environ 6 % de l'effluent en termes de répartition carbone. Le groupement C6+ n'est pas considéré comme un produit majoritaire car il s'agit d'un groupement des molécules possédant au moins six carbones.

L'item « Autres hydrocarbures » comprend les pentadiènes, les butènes et le propylène. Ce dernier représente plus de la moitié de ces hydrocarbures dans ces conditions opératoires. Sa sélectivité totale est ici de 1,6 %. Les hydrocarbures impairs, ainsi que l'acétone, sont des marqueurs de la voie d'Inoue, alors que les butènes peuvent être produits par les composés C4 oxygénés saturés soient le butanal, la butanone et les butanols.

L'effluent type produit par la réaction Ostromislensky est donc un effluent riche de nombreux composés. De plus, ces composés sont en faibles quantités, complexifiant fortement le modèle. Il sera pourtant nécessaire de développer un modèle cinétique restituant aussi fidèlement que possible la

réalité expérimentale car certains de ces composés sont des composés clés pour la formation des composés majoritaires. Ce modèle cinétique sera implémenté dans un modèle de réacteur développé dans le cadre de l'étude.

4 Modèle de réacteur

Cette étude est centrée sur l'élaboration d'un modèle cinétique, impliquant la nécessité de d'implanter ce dernier dans un modèle de réacteur qui tient compte de différents phénomènes physiques pour les découpler de la chimie intrinsèque. Cela consiste à développer un ensemble d'équations tenant compte d'effets tels que la perte de charge (via le bilan de quantité de mouvement), la convection et la dispersion (via les bilans matière et la vitesse du gaz) dont les effets influencent le débit et le mélange des composés. La présentation de ces équations sera accompagnée d'une présentation du solveur utilisé pour la résolution des équations ainsi que d'une étude de sensibilité des paramètres numériques. Enfin, la méthode choisie pour l'estimation des paramètres cinétiques sera explicitée.

4.1 Bilan de quantité de mouvement et isotherme

4.1.1 Bilan de quantité de mouvement

Un bilan de quantité de mouvement permet d'évaluer l'évolution de la pression le long du réacteur donc notamment l'effet de perte de charge. Dans le cadre d'un fluide newtonien dans un tube garni, le bilan de quantité de mouvement est calculé selon l'équation (3-4).

$$-\frac{dP}{dz} = f \frac{\rho_s u_v^2}{d_p} \quad (3-4)$$

Le facteur d'Ergun f peut être obtenu par l'équation d'Ergun (cf. équation (3-5)) dans les conditions présentées ci-dessous :

$$f = \frac{1 - \varepsilon_g}{\varepsilon_g^3} \left(a + b \frac{1 - \varepsilon_g}{Re} \right) \quad (3-5)$$

$$a=1,75 ; b=150 \text{ pour } \frac{Re}{1-\varepsilon_g} < 500$$

$$a=1,24 ; b=368 \text{ pour } 1\,000 < \frac{Re}{1-\varepsilon_g} < 5\,000$$

En appliquant le bilan de quantité de mouvement au sein du réacteur, il s'avère que la perte de charge est négligeable. Par exemple, pour un débit d'azote de 2 NL/h, un débit en EtOH de 3,44 g/h et un ratio massique EtOH/AcH de 2,6, la perte de charge est de l'ordre de 10^{-4} bara, ce qui est

négligeable par rapport la pression en entrée de réacteur de 2,5 bara et surtout devant l'incertitude de mesure. **Le réacteur est considéré isobare.**

Dans le cadre des expériences à très forts débits d'azote, une perte de charge est expérimentalement constatée. Cependant, étant donné que le capteur est placé complètement en aval du procédé, soit au niveau du déverseur « Grove » (cf. Figure 3-6 – Schéma de l'unité mono-réacteur de laboratoire), la perte de charge mesurée est celle obtenue sur l'ensemble du système et notamment dans les vannes d'injection du CPG. La perte de charge au sein du réacteur uniquement ne pouvant être mesurée, ce bilan de quantité de mouvement a donc été utilisé afin de les estimer et donc, de les écarter.

4.1.2 Isotherme

Le lit catalytique est dans une zone du réacteur isotherme sur une large gamme de débits d'azote (cf. Annexe 2 – Profil thermique axial des réacteurs). Dans les conditions opératoires de la présente étude, tous les tests ont été réalisés avec un ratio molaire {EtOH + AcH}/N₂ de 1. De plus, l'EtOH est le réactif en excès (ratios massiques EtOH/AcH de 2,5 ; 3,6 et 7) et sa conversion ne dépasse pas 51 % pour toutes les conditions opératoires. Seule une faible proportion de l'effluent total (incluant l'azote) est donc convertie. Enfin, le produit majoritaire est le BD (gamme de sélectivité de 50 à 78 %) dont la formation n'est pas fortement endothermique ($\Delta_r H^\circ = 39$ kJ/mol à 350 °C).

Ainsi, comme cela a pu être confirmé par des tests préliminaires, **il est supposé que le lit catalytique est isotherme.**

4.2 Lois cinétiques

Un modèle de lois d'ordre sera exploité. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood, développé par Inoue *et al.* [68], a été écarté car le schéma réactionnel proposé ici est nettement plus complexe (cf. Partie 2). Ainsi, les vitesses de consommation relatives à chaque réaction réversible sont exprimées selon l'équation (2-4), celles relatives à chaque réaction irréversible selon l'équation (3-7).

$$r_j = k_j \left(\prod C_{réactifs}^{v_{réactifs}} - \frac{1}{K_{eq}} \prod C_{produits}^{v_{produits}} \right) \quad (3-6)$$

$$r_j = k_j \prod C_{réactifs}^{v_{réactifs}} \quad (3-7)$$

Dans leur étude du procédé Ostromislensky sur Ta₂O₅-SiO₂, Inoue *et al.* [117] montrent la possibilité d'utiliser une loi de type d'Arrhenius associée à la réaction d'aldolisation. Dans leur étude du procédé Lebedev sur hydroxyapatite, Leon *et al.* [122] arrivent à la même conclusion pour la formation de l'éthylène par déshydratation d'EtOH. Dans la présente étude, il a été supposé que la loi

d'Arrhenius pouvait s'appliquer aux différentes réactions mises en jeu. Ainsi, les constantes cinétiques peuvent s'écrire selon l'équation (3-8).

$$k_j = k_j^\circ * \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3-8)$$

Pour une simulation où $T = T_{ref}$, l'équation (3-8) donne $k_j = k_j^\circ$. Ainsi, en se plaçant à la température de référence, les paramètres cinétiques sont découplés : les facteurs pré-exponentiels peuvent être estimés sans connaissance des énergies d'activation.

Chaque molécule "i" présente en solution est potentiellement soumise à différentes réactions. Son débit de production R_i fait intervenir les vitesses de consommation des réactions dans lesquelles elle est impliquée (cf. équation (3-9)).

$$R_i = \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (3-9)$$

Ce modèle cinétique n'a pas vocation à perdurer. Il évoluera au fur et à mesure des résultats expérimentaux. Un modèle d'ordre pourra ainsi être obtenu après calage sur les résultats expérimentaux. Comme cité ci-dessus, des modèles de type Langmuir ou Eley-Rideal seront également à envisager.

Enfin, des regroupements de constantes cinétiques seront réalisés sur les réactions de même type. Par exemple, les constantes cinétiques de réduction MPV du crotonaldéhyde et de la buténone seront assimilées.

Le modèle cinétique présenté ici sera intégré à un modèle de réacteur de type piston dispersif. **Ce modèle prendra en compte les phénomènes de rétro mélange.**

4.3 Modèle piston dispersif sans limitations diffusionnelles

Le bilan matière est l'application du principe de conservation de masse d'un système [123]. Il représente les flux de matière de l'effluent en déterminant sa composition chimique. Il comprend les phénomènes de convection, dispersion axiale du gaz ainsi que les réactions chimiques mises en jeu.

Dans la présente étude, un modèle piston dispersif sans limitations diffusionnelles a été utilisé. Il est constitué d'un bilan de matière sur la phase gaz pour chaque espèce et d'une équation permettant de calculer l'évolution de la vitesse de la phase gaz au sein du réacteur. Les hypothèses associées à ce modèle sont discutées par la suite (cf. Paragraphe 4.4).

Le modèle utilisé pour le lit catalytique sera donc de type piston dispersif, sans limitations diffusionnelles et parfaitement isotherme.

4.3.1 Bilan matière

Le modèle de réacteur s'appuie sur un bilan matière sur la phase gaz uniquement, permettant de représenter les phénomènes de convection, de dispersion axiale et de réactions chimiques (cf. équation (3-10)).

$$\frac{\partial C_i^g}{\partial t} = \frac{1}{(\varepsilon_g + \varepsilon_p)} \left(\rho_s \varepsilon_s \sum_i \sum_j v_{ij} r_j - \frac{\partial(u_v C_i^g)}{\partial z} + \varepsilon_g \frac{\partial(D_{ax} \partial C_i^g)}{\partial z^2} \right) \quad (3-10)$$

Conditions limites : $C_i^g|_{z=0} = C_{i,inlet}^g$

$$D_{ax} \frac{\partial C_i^g}{\partial z} \Big|_{outlet} = 0$$

Le bilan matière est donné ici en régime transitoire comme en atteste le terme d'accumulation $\frac{\partial C_i^g}{\partial t}$. Le régime transitoire est utilisé pour améliorer la robustesse de la résolution des équations différentielles par le solveur comme cela est présenté dans le paragraphe 5. La simulation est effectuée jusqu'à l'atteinte du régime permanent. Le régime transitoire ne sera pas étudié car il s'agit ici du développement d'un premier modèle performant dans différentes conditions opératoires.

Les corrélations permettant de déterminer le coefficient de dispersion axiale, D_{ax} , sont explicitées dans le paragraphe 4.3.3.

Les lois cinétiques telles que définies dans le paragraphe 4.2 sont intégrées pour représenter les réactions chimiques auxquelles participe le composé i .

La production de molécules par les réactions chimiques n'étant pas équivalente à leur consommation, il convient de tenir compte du phénomène d'expansion volumique se produisant au sein du réacteur (volume fini), via l'évolution de la vitesse du gaz le long du réacteur.

4.3.2 Vitesse du gaz

La vitesse du gaz est dépendante de la production des composés. Cette vitesse, tenant compte de la pression totale et de la température, est déterminée par la relation (3-11). Cette relation prend en considération les hypothèses énoncées précédemment (réacteur de type piston dispersif, sans limitations diffusionnelles, parfaitement isotherme) et respecte la loi des gaz parfaits. Elle a été obtenue en sommant les bilans matière sur tous les composés i et en intégrant l'équation d'état $\sum C_g = P_{total}/RT$ pour un gaz parfait.

$$\frac{\partial(u_v P_T)}{\partial z} = RT \rho_s \varepsilon_s \sum_i \sum_j v_{ij} r_j + \varepsilon_g \frac{\partial(D_{ax} \partial P_T)}{\partial z^2} \quad (3-11)$$

Conditions limites : $u_v^g|_{z=0} = u_{inlet}^g$

$$u_v^g|_{z=L_R} = u_{outlet}^g$$

Comme expliqué précédemment (cf. paragraphe 4.3.1), le régime transitoire présenté ici n'est utilisé que dans un but de résolution des équations différentielles. L'intégration temporelle se fait jusqu'à l'atteinte du régime permanent.

4.3.3 Coefficient de dispersion axial

Le coefficient de dispersion axial représente l'écart à l'écoulement piston idéal [124]. Il se calcule comme présenté dans l'équation (3-12) :

$$D_{ax} = \frac{u * d_p}{Pe_a} \quad (3-12)$$

Ce coefficient permet de prendre en compte l'effet de mélange par analogie avec la loi de Fick pour la diffusion (cf. équation (3-13)). Dans ce cas le mélange n'est pas causé par la diffusion mais par l'hétérogénéité du profil de vitesse lié à l'écoulement dans un milieu granulaire et le frottement en paroi. L'analogie avec la loi de Fick permet de prendre en compte cet effet de mélange mais le coefficient qui le caractérise est purement empirique (coefficient de dispersion axial). Il peut être déterminé par des expériences de traçage.

$$J_i^* = -D_{ax} \nabla C_i \quad (3-13)$$

Dans le modèle, la loi de dispersion n'est appliquée que sur une dimension : l'axe z représentant la hauteur de lit.

$$J_i^* = -D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (3-14)$$

La densité de flux molaire prenant en compte à la fois le terme de convection et le terme de dispersion peut alors s'écrire :

$$N_i = u C_i + J_i^* \quad (3-15)$$

$$\text{Soit } N_i = u C_i - D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (3-16)$$

Dans l'équation (3-16) ci-dessus, le terme $u C_i$ représente donc la convection et le terme $D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z}$ correspond à la dispersion.

Le coefficient de dispersion axiale est obtenu via des corrélations théoriques et le nombre de Peclet. Ce dernier est déterminé par une corrélation reliant les nombres adimensionnels de Reynolds et

de Schmidt [125]. Enfin, le nombre de Schmidt est lui-même calculé en faisant intervenir le coefficient de diffusion moléculaire, lui-même issu d'une corrélation théorique [70].

- Coefficient de diffusion moléculaire

Le coefficient de diffusion moléculaire correspond au transport d'une espèce au sein d'une seule phase sans agitation mécanique ni convection [70].

Il peut être déterminé théoriquement grâce à la méthode de Fuller [126] dans le cadre d'un mélange binaire de gaz. Dans un premier temps, les volumes de diffusion moléculaire des deux molécules sont calculés via les incréments de volume de diffusion atomique et structural de la littérature [70] comme présenté dans l'équation (3-17).

$$\Sigma_v = Nb_C * 15.9 + Nb_H * 2.31 + Nb_O * 6.11 + Nb_N * 4.54 \quad (3-17)$$

Avec la pression et la température du système, il est alors possible de calculer la diffusion moléculaire du mélange binaire (cf. équation (3-18)).

$$D_M = \frac{0.00143 * T^{1.75}}{P * 10^{-5} * M_{AB}^{0.5} (\Sigma_{v_A}^{1/3} + \Sigma_{v_B}^{1/3})^2} * 10^{-4} \quad (3-18)$$

Avec

$$M_{AB} = 2 * \left(\frac{1}{MM_A * 1000} + \frac{1}{MM_B * 1000} \right)^{-1} \quad (3-19)$$

La méthode de Fuller [126] a été choisie car elle est considérée comme la méthode théorique présentant le moins d'écart aux valeurs expérimentales parmi les différentes méthodes proposées [70].

Dans le cas de la transformation d'EtOH et AcH en BD, le mélange gazeux n'est pas binaire. Ainsi, le coefficient de diffusion moléculaire pour chaque composé A dans le mélange gazeux a été déterminé en considérant B comme étant un mélange gazeux moyen ne tenant pas compte du composé A (cf. équation (3-20)).

$$D_{M,A} = \frac{0.00143 * T^{1.75}}{P * 10^{-5} * M_{AB}^{0.5} (\Sigma_{v_A}^{1/3} + \overline{\Sigma_{v_B}}^{1/3})^2} * 10^{-4} \quad (3-20)$$

Avec

$$M_{AB} = 2 * \left(\frac{1}{MM_A * 1000} + \frac{1}{\overline{MM_B} * 1000} \right)^{-1} \quad (3-21)$$

avec $\overline{MM_B}$ la masse molaire du mélange gazeux moyen de tous les composés de l'effluent, excepté le composé A.

Dans le cadre du calcul de la dispersion axiale du gaz, le coefficient de diffusion moléculaire de l'azote est utilisé pour le calcul du nombre de Schmidt. En effet, ce composé est largement majoritaire au sein de l'effluent (ratio molaire {EtOH + AcH}/N₂ = 1).

N.B. : Pour le calcul du module de Weisz-Prater, soit le critère d'estimation des limitations diffusionnelles internes (cf. Paragraphe 4.4.2), un coefficient de diffusion moléculaire pour chaque composé est calculé.

- Nombre de Peclet axial

Le nombre de Peclet représente le rapport entre transport par convection et transport par dispersion. Il existe un nombre de Peclet dit axial (Pe_a), utilisé dans le calcul du coefficient de dispersion axiale, prenant en compte l'impact de la géométrie des particules du lit catalytique sur le mélange de la phase fluide (cf. équation (3-12)). Une corrélation a été proposée par Gunn [125] pour le calcul de ce Pe_a (cf. équation (3-22)).

$$\frac{1}{Pe_a} = X_{ax}(1 - \varphi_{ax})^2 + X_{ax}^2 \varphi_{ax}(1 - \varphi_{ax})^3 * \left(\exp\left(-\frac{1}{X_{ax} * \varphi_{ax} * (1 - \varphi_{ax})}\right) - 1 \right) + \frac{(\varepsilon_g + \varepsilon_p)}{\tau_{ax} * Re * Sc} \quad (3-22)$$

avec X_{ax} : la probabilité de déplacement axial calculé comme suit :

$$X_{ax} = \frac{Re * Sc}{21.13 * (\varepsilon_g + \varepsilon_p)} \quad (3-23)$$

avec φ_{ax} : un facteur de forme

$$\varphi_{ax} = 0.17 + 0.33 * \exp\left(-\frac{24}{Re}\right) \quad (3-24)$$

Et τ_{ax} d'une valeur de 1,4 correspondant à une particule sphérique dans les données fournies par Gunn [125].

4.3.4 Résolution numérique

Le bilan matière donné dans l'équation (3-10) est en régime transitoire. Les équations différentielles ont été discrétisées et leur intégration temporelle a été réalisée en utilisant un solveur de type prédicteur-correcteur (LSODE [127]). Les dérivées spatiales ont été discrétisées selon un schéma explicite, avec les spécificités suivantes pour les termes de convection et de diffusion du bilan matière.

- Convection

Le terme convectif du bilan matière est discrétisé selon un schéma de discrétisation décentré amont, respectant parfaitement le bilan matière, car il représente le déplacement dans le sens de la vitesse du fluide et que la composition du gaz en entrée de réacteur est connue (composition équivalente à celle de la charge). La teneur des éléments en un nœud n dépend donc de la teneur des éléments en un nœud $n-1$ lorsque la vitesse de fluide est supérieure à 0.

- Dispersion

Le terme de dispersion quant à lui est discrétisé selon un schéma centré [128]. La dispersion est la résultante du mélange. Ainsi le phénomène doit tenir compte des teneurs des éléments présents en un nœud $n-1$, n et $n+1$.

Le bilan discrétisé est explicité dans l'Annexe 3. Le type de discrétisation de l'équation de vitesse de gaz (cf. équation (3-11)) est similaire à celui choisi pour le bilan matière (cf. Paragraphe 4.3.1). Le bilan discrétisé est présenté dans l'Annexe 4.

4.3.5 Etude de sensibilité des paramètres numériques

Un des paramètres numériques sensibles est le nombre de points de discrétisation le long du réacteur. Il doit être optimisé en tenant compte :

- De la précision des valeurs simulées, qui s'améliore avec le nombre de points de discrétisation ;
- Du temps de calcul, qui augmente avec le nombre de points.

Afin d'optimiser ce paramètre, une étude de la variation de la composition de l'effluent a été mise en place en faisant varier le nombre de pas de discrétion. Les comparaisons ont été réalisées en simulant l'évolution de la concentration des composés en se basant sur le schéma réactionnel SR1 (cf. Tableau 3-4). La simulation de référence comprend 150 points, elle est néanmoins exclue car les temps d'optimisation seraient trop élevés. Un écart seuil de 5 % sera retenu pour considérer que le nombre de points choisis permet de reproduire la simulation de référence.

Le nombre de points de discrétisation retenu pour la modélisation est donc de 50 car elle présente des résultats similaires à une simulation avec 150 points et un temps de résolution raisonnable.

Tableau 3-4 – Etude de sensibilité des paramètres numériques

Nombre de points de discrétisation	Temps maximal de simulation	Ecart maximal des débits calculés	Moyenne des écarts
150 (référence)	80 s	/	/
20	5 s	15 %	4 %
40	11 s	7 %	2 %
50	15 s	5 %	1 %

4.4 Limitations diffusionnelles

Le transfert de matière entre les différentes phases et la diffusion au sein du grain de catalyseur peuvent être pris en compte, auquel cas, il faut considérer trois phases différentes : la phase gaz libre, la phase gaz dans le film externe et la phase gaz dans les pores du grain (cf. Figure 3-15). Dans le cas où la diffusion des réactifs dans le film est moins rapide que les vitesses de réactions chimiques, l'apport des molécules nécessaires aux réactions chimiques est limitant, la présence de limitations diffusionnelles externes doit alors être considérée. Il en va de même dans le cas où la diffusion des réactifs dans le grain est le phénomène limitant, impliquant alors la nécessité de tenir compte de la présence de limitations diffusionnelles internes.

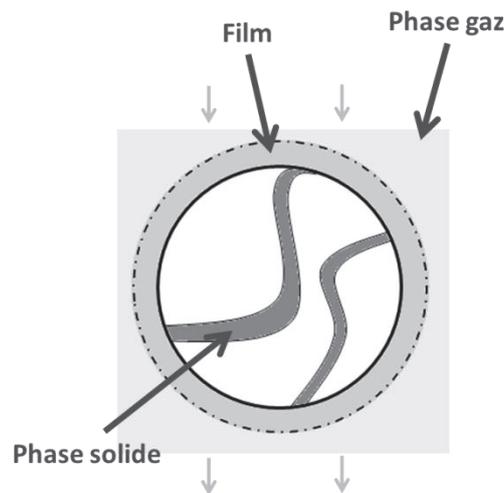


Figure 3-15 – Phases des bilans de matières

Cependant, lorsque la cinétique des réactions ou l'adsorption des molécules en surface est le phénomène limitant, les limitations diffusionnelles externes et internes deviennent alors négligeables.

Comme indiqué précédemment, le modèle de réacteur élaboré dans la présente étude considère l'absence de limitation diffusionnelle. La validité de cette hypothèse est confirmée à l'aide de deux critères : la fraction de résistance externe et le module de Weisz-Prater, permettant d'évaluer s'il y a présence ou non, de limitations diffusionnelles externes et internes respectivement.

4.4.1 Fraction de résistance externe

La fraction de résistance externe f_{jex} permet d'évaluer l'impact des limitations diffusionnelles externes sur le système. Ces limitations diffusionnelles externes sont présentes dans la zone dite du « film » (cf. Figure 3-15). Elles caractérisent la limitation du transfert de matière entre la phase gaz proprement dite et l'entrée dans le grain. Cette fraction de résistance externe est propre à chaque molécule (cf. équation (3-25)).

$$f_{ex,i} = \frac{C_i^g - C_{isu}}{C_i^g} = \frac{|\sum_j \bar{r}_j| L}{\rho_s k_{gs,i} C_i^g} \quad (3-25)$$

L'équation ci-dessus requiert l'utilisation des cinétiques apparentes, soit celles déterminées en tenant compte des concentrations en phase gaz.

Pour des raisons similaires, le coefficient standard k_{gs}° peut être utilisé à la place du coefficient k_{gs} . En effet k_{gs}° est toujours plus faible que k_{gs} (cf. équation (3-26)). La fraction de résistance externe sera donc toujours surévaluée.

$$k_{gs,i}^\circ = x_{f,i} * k_{gs,i} \quad (3-26)$$

avec $x_{f,i}$ le facteur de film (≤ 1).

k_{gs}° est estimé via le nombre de Sherwood (cf. équation (3-27)), représentant le rapport entre le transfert de masse par convection et le transfert de masse par diffusion.

$$Sh_i = \frac{k_{gs,i}^\circ * d_p}{D_{M,i}} \quad (3-27)$$

Dans le cadre d'un réacteur solide/gaz, le nombre de Sherwood peut s'exprimer, pour chaque molécule, via l'équation de Kunii & Levenspiel [124] (cf. équation (3-28)).

$$Sh_i = 2 + 1.8 * Re^{1/2} * Sc_i^{1/3} \quad (3-28)$$

avec Re et Sc respectivement nombres de Reynolds et de Schmidt.

L'absence de limitations diffusionnelles se traduit par $C_i^g = C_{isu}$ avec C_i^g et C_{isu} respectivement les concentrations en phase gaz et à la surface de grain.

Par la suite, l'absence de limitation diffusionnelle sera considérée pour une fraction de résistance inférieure à 5 %.

4.4.2 Module de Weisz-Prater

Le module de Weisz-Prater (cf. équation (3-29)) est un critère utilisé afin de déterminer l'impact des limitations diffusionnelles internes du système, en évaluant la capacité du gaz à diffuser à l'intérieur du grain.

$$\varphi'_{su,i} = \frac{|\sum_j \bar{r}_j| L^2}{\rho_s D_{e,i} C_{su,i}} \quad (3-29)$$

Ce critère permet d'estimer l'influence de la diffusion au sein de la particule sur les vitesses de réaction. Pour φ'_{su} inférieur à 0,3, les limitations diffusionnelles internes peuvent être négligées.

- Diffusivité moyenne constante dans les pores D_e

Cette diffusivité moyenne comprend le phénomène de convection éventuelle due à la réaction [124]. Elle est assimilée ici à la diffusivité effective D'_e . Les équations ci-dessous permettent de calculer D'_e en phase gaz pour des pores de rayon supérieur à $5 \cdot 10^{-9}$ m environ [124].

$$D'_{e,i} = \frac{\beta_p}{\tau_p} D_i \quad (3-30)$$

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{M,i}} + \frac{1}{D_{K,i}} \quad (3-31)$$

$$D_{K,i} = \frac{2d_{pore}}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M M_i}} \quad (3-32)$$

L'équation (3-30) donne la diffusivité effective en fonction de la porosité, de la tortuosité τ_p et du coefficient de dispersion. Cette équation est valide pour $2 < \tau_p < 5$. La tortuosité du solide n'étant pas connue, une valeur arbitraire de 3 a été utilisée.

L'équation (3-31) ou relation de Bosanquet, permet d'obtenir le coefficient de dispersion à partir de la diffusion moléculaire et de la diffusivité de Knudsen. Cette dernière, prenant en compte la collision avec les parois des pores dans le phénomène de diffusion, est déterminée via l'équation (3-32).

4.4.3 Modèle piston dispersif avec limitations diffusionnelles

La fraction de résistance externe et le module de Weisz-Prater sont donc systématiquement calculés pour s'assurer de l'absence de limitations diffusionnelles interne ou externe.

Cependant, des modèles plus complexes ont été développés pour le cas où les critères en démontreraient le besoin :

- Modèle avec prise en compte de limitation diffusionnelle externe au grain, constitué de bilans matière au sein de la phase gaz et au sein du film gaz autour du grain ;
- Modèle avec prise en compte des limitations diffusionnelles externe et internes, composé de bilan matière au sein de la phase gaz, du film gaz et à l'intérieur du grain.

Pour chacun de ces modèles, l'équation permettant de déterminer la vitesse du gaz est modifiée en conséquence.

Le modèle de réacteur étant désormais établi, le dernier outil numérique à mettre en place est l'optimiseur qui sera utilisé afin d'estimer les paramètres cinétiques.

5 Estimations paramétriques

L'optimiseur est utilisé afin d'estimer les paramètres cinétiques, soient les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation, permettant ainsi l'obtention des constantes cinétiques via la loi d'Arrhenius pour toutes températures. L'estimation de ces paramètres consiste à réduire l'écart entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales choisies pour l'optimisation. De plus, de par la complexité de la composition de l'effluent, une stratégie de calage doit être développée.

5.1 Optimiseur

Les paramètres optimaux d'un modèle sont obtenus par minimisation de la fonction objective par itération. L'optimiseur utilisé dans cette étude pour réaliser une telle minimisation est basé sur l'algorithme Levenberg-Marquardt [129, 130]. Cet algorithme applique une régression afin de minimiser une réponse unique, appelée fonction objective, au travers de la méthode des moindres carrés. La minimisation est appliquée sur l'écart entre les débits simulés et les débits expérimentaux des composés observés de différents tests, *i.e.* les composés utilisés comme référence pour le calage des paramètres cinétiques (cf. équation (3-33)).

$$SSQ = \sum_{j=1}^n \left(\sum_{i=1}^m (\dot{m}_i^{exp} - \dot{m}_i^{sim})^2 \right)_j \quad (3-33)$$

avec SSQ la fonction objective, \dot{m}_i^{exp} la concentration expérimentale du composé i , \dot{m}_i^{sim} la concentration simulée du même composé, m le nombre de variables observées et n le nombre d'expériences.

Les concentrations expérimentales des composés utilisées dans le cadre de cette méthode sont les variables observées, soient les valeurs vers lequel doivent tendre les valeurs simulées correspondantes.

Dans le cadre d'optimisation utilisant des variables observées très différentes, *i.e.* des concentrations de différents ordres de grandeur, la minimisation est négligée pour les valeurs les plus faibles au profit des valeurs les plus élevées. Or, comme présentées dans la Figure 3-13, les concentrations des composés intermédiaires supposés sont en très faibles concentrations face aux produits majoritaires, soient l'EtOH, l'AcH et le BD. La fonction objective sera donc normalisée quand nécessaire afin de s'affranchir de cet effet, comme présentée dans l'équation (3-34).

$$SSQ = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i^{exp} - C_i^{sim}}{C_i^{exp}} \right)^2 \quad (3-34)$$

5.2 Stratégie d'estimation

La complexité du schéma réactionnel induit un grand nombre de paramètres cinétiques à estimer. De ce fait une stratégie d'optimisation a été mise en place.

Des blocs de réactions seront considérés afin d'estimer les paramètres cinétiques des réactions par lot. Par exemple, les formations d'éthylène et d'éther diéthylique impactent peu la formation des autres composés, leurs paramètres cinétiques pourront donc être estimés à part.

Les méthodes présentées ici font toutes l'objet d'itérations. Elles ne peuvent être traitées totalement indépendamment. En effet la majorité des réactions sont des réactions réversibles. La modification d'une constante cinétique peut donc avoir un effet non-négligeable sur la production de différents composés. Un jeu d'itérations entre les différents blocs de réactions sera donc mis en place pour recalculer les paramètres cinétiques jusqu'à atteindre le jeu de paramètres cinétiques optimal.

Les outils expérimentaux et numériques ayant maintenant été décrits, ils peuvent être exploités afin d'éprouver le premier schéma réactionnel SR1 ayant été établi d'après la littérature.

6 Conclusion

La stratégie de thèse a été présentée, en exposant notamment les verrous qui devront être levés. Pour cela, des outils expérimentaux et numériques seront utilisés. Cette stratégie est basée sur une vision itérative de l'utilisation desdits outils.

Les outils expérimentaux à disposition sont une unité de type EHD et une unité de laboratoire. L'unité EHD a permis de générer une base de données expérimentale en faisant varier les conditions opératoires du procédé en amont de l'étude. L'unité de laboratoire sera utilisée pour des expériences dédiées afin d'étudier spécifiquement les réactions supposées. A cette fin, des composés supposés intermédiaires de réactions seront utilisés en tant que réactifs.

Un modèle de réacteur de type piston dispersif sans limitations diffusionnelles et isotherme a été développé. Des lois cinétiques de type lois d'ordre ont été implémentées dans ce modèle. Un optimiseur Levenberg-Marquardt sera utilisé pour l'estimation des paramètres cinétiques.

Un premier schéma réactionnel SR1 basé sur la littérature a été développé dans le chapitre précédent. Sa pertinence sera éprouvée par les différents outils à disposition.

Partie 4. Premier modèle cinétique

Table des matières de la partie 4

1	Introduction.....	115
2	Validation des étapes clés du schéma principal par des tests dédiés	116
2.1	Aldolisation/crotonisation.....	116
2.2	Réaction MPV	121
2.3	Conclusion	123
3	Constitution de la base de données expérimentale.....	124
3.1	Effet de température	125
3.2	Effet de charge.....	126
3.3	Effet de PPH.....	128
3.4	Conclusion	132
4	Paramètres cinétiques	134
4.1	Hypothèses	134
4.2	Estimation des paramètres cinétiques	135
5	Résultats et discussions	136
5.1	Effet de charge.....	136
5.1.1	Formation du butadiène.....	137
5.1.2	Formation des produits secondaires	143
5.2	Effet de température	148
5.2.1	Formation du butadiène.....	148
5.2.2	Formation des produits secondaires principaux.....	151
6	Conclusion	153

1 Introduction

L'étude bibliographique de la Partie 2 a permis d'établir un premier schéma réactionnel SR1 permettant d'expliquer la présence des principaux composés présents dans l'effluent (cf. Figure 2-35). Il doit maintenant être confronté à la réalité expérimentale.

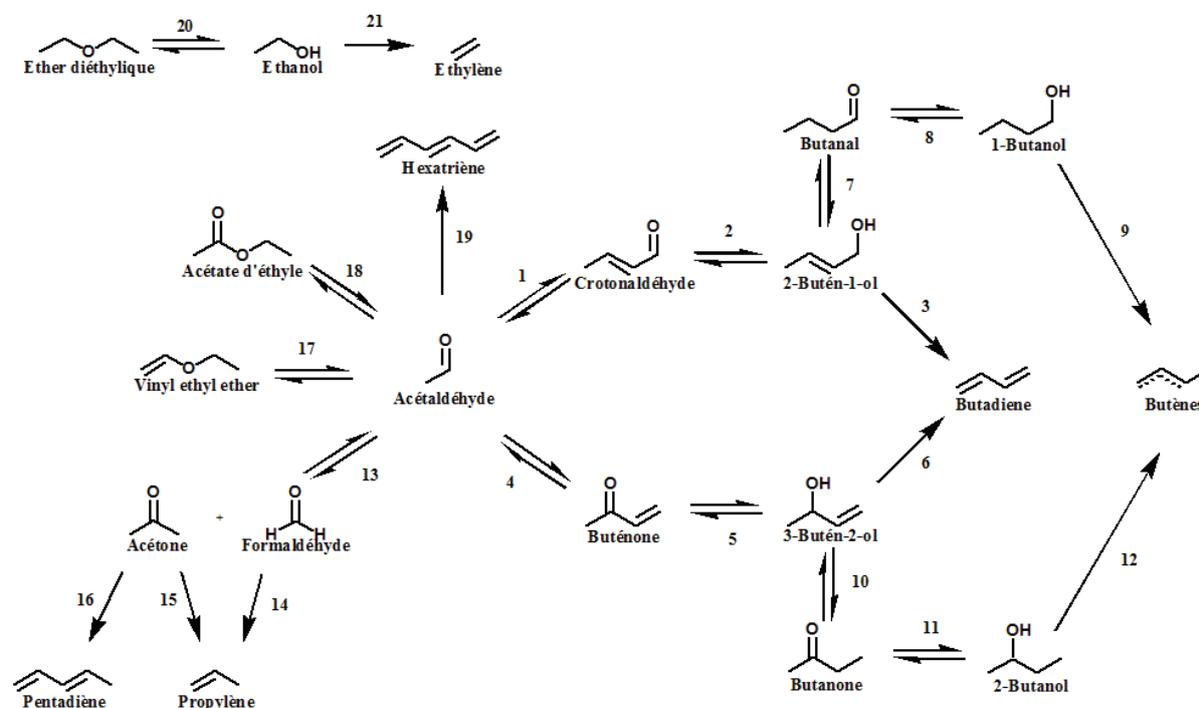


Figure 4-1 – Premier schéma réactionnel SR1

Voie de Gorin-Jones : 1 à 3

Voie d'Inoue : 4 à 6

- Réactions consommant de l'EtOH : 2, 5, 8, 11, 14 ($\nu = -2$), 15, 16, 17 et 20
- Réactions consommant de l'AcH : 1, 4, 13, 17, 18 et 19
- Réactions produisant de l'AcH : 2, 5, 8, 11, 14 et 15
- Réactions produisant de l'eau : 1, 3, 4, 6, 9, 12, 14, 15, 16 ($\nu = 2$), 17, 19 ($\nu = 3$), 20 et 21

Dans un premier temps, des résultats expérimentaux seront présentés afin d'éprouver les hypothèses émises lors de la construction du schéma. Ensuite, les données expérimentales sont examinées, à travers l'analyse des rendements et sélectivités des différents composés d'intérêt. Les différentes étapes du développement du premier modèle cinétique seront ensuite explicitées ainsi que la stratégie d'estimation des paramètres cinétiques. Enfin, une partie sera dédiée à la confrontation des résultats de simulation et expérimentaux.

N.B. : Pour rappel, lorsqu'il sera fait mention de sélectivité dans la suite de ce rapport, il s'agira de sélectivité totale, *i.e.* par rapport aux deux réactifs, dont le calcul est présenté dans la Partie 3 – Paragraphe 3.4.3. De même, lorsqu'il sera fait mention de débit, il s'agira de débit massique carbone,

dont le calcul est présenté dans la Partie 3 – Paragraphe 3.4.2 et le terme PPH définira la somme des PPH des réactifs, soit la PPH totale.

2 Validation des étapes clés du schéma principal par des tests dédiés

Dans le premier schéma réactionnel SR1, la réversibilité de la réaction d'aldolisation/crotonisation est prise en compte, impliquant la possible réaction de réhydratation via la double liaison du crotonaldéhyde. De plus, la réduction du crotonaldéhyde est effectuée par une réduction MPV. Des expériences dédiées ont été réalisées afin de vérifier la justesse de ces hypothèses.

2.1 Aldolisation/crotonisation

La réaction d'aldolisation/crotonisation est une réaction critique dans le cadre de la formation de butadiène. En effet, Jones *et al.* [65] ainsi que Bhattacharyya et Sanyal [34] suggèrent qu'il s'agit de l'étape déterminante, respectivement sur $Ta_2O_5-SiO_2$ et Al_2O_3-ZnO . Par ailleurs, Kvisle *et al.* [25] et Da Ros *et al.* [27], dans les conditions opératoires des procédés Lebedev et Ostromislensky sur catalyseur $MgO-SiO_2$, indiquent que l'étape déterminante est la formation de composés C4, *i.e.* que l'aldolisation est l'étape limitante devant la crotonisation. Cette hypothèse est également formulée par des études sur les catalyseurs de type $M/MO_x/SiO_2$ [23, 131] et hydroxyapatite [80, 132].

Le premier schéma réactionnel SR1 intègre l'hypothèse de la réversibilité de la réaction d'aldolisation/crotonisation. Une expérimentation dédiée a été consacrée à l'étude de l'aldolisation avec pour objectifs de mettre en évidence la rétro-aldolisation ainsi que la réaction MPV intramoléculaire faisant intervenir l'acétaldol et la 4-hydroxy-butanone comme intermédiaires réactionnels (cf. Figure 4-2).

Partie 4. Premier modèle cinétique

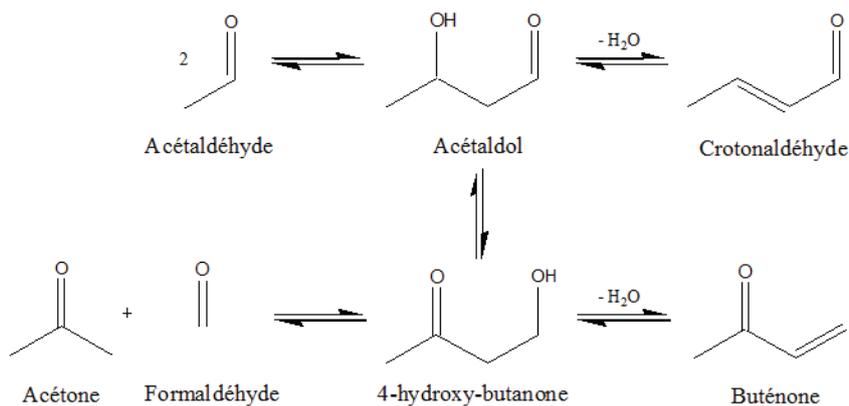


Figure 4-2 – Formation de crotonaldéhyde, buténone et acétone à partir d'AcH

Afin de favoriser la réaction de rétro-aldolisation, et la formation d'acétaldol, une charge composée de crotonaldéhyde en solution aqueuse (10 % massique) a été utilisée. L'expérience a été menée sous pression constante de 2,5 bara, à une température de 350°C et à faible pression partielle de crotonaldéhyde (ratio molaire crotonaldéhyde/N₂ = 3 %). La gamme de PPH s'étend de 0,5 à 16 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹.

Un exemple de chromatogramme obtenu à une PPH de 2 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ est présenté dans la Figure 4-3.

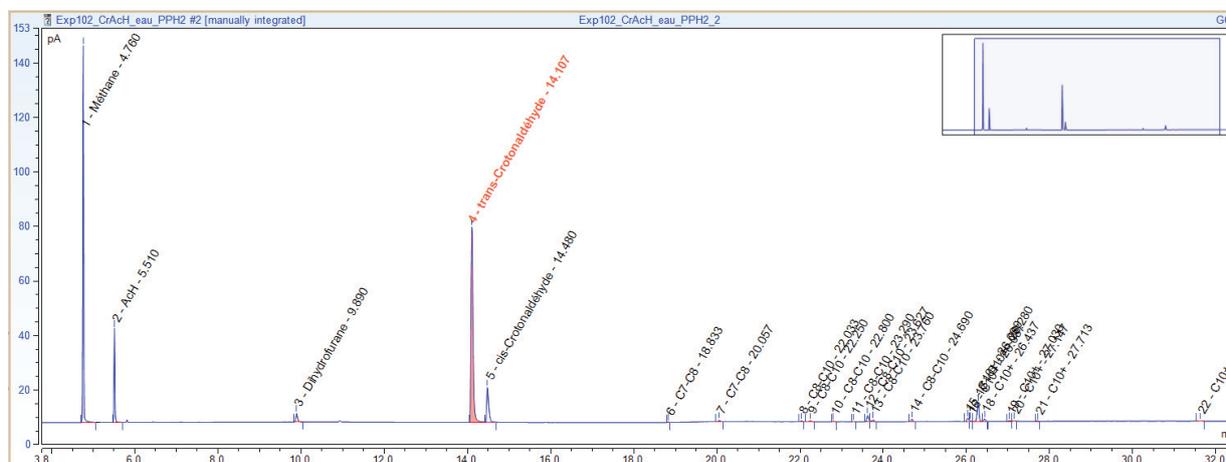


Figure 4-3 – Chromatogramme d'un test avec charge crotonaldéhyde/eau

L'évolution de la conversion du crotonaldéhyde, entre 12 % et 73 %, en fonction de la PPH est présentée dans la Figure 4-4.

Partie 4. Premier modèle cinétique

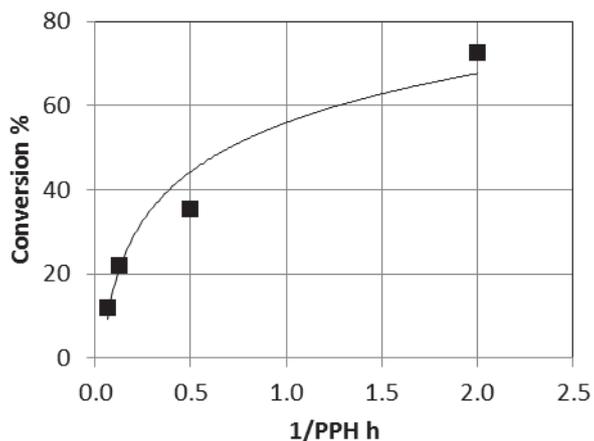


Figure 4-4 – Conversion du crotonaldéhyde

Conversion du crotonaldéhyde (■). Les lignes servent à guider les yeux.

L'acétaldéhyde (AcH) est le produit majoritaire obtenu, confirmant la réversibilité de la réaction d'aldolisation/crotonisation. La linéarité de la courbe de tendance du rendement en fonction de la conversion indique qu'il s'agit d'un produit primaire (cf. Figure 4-5).

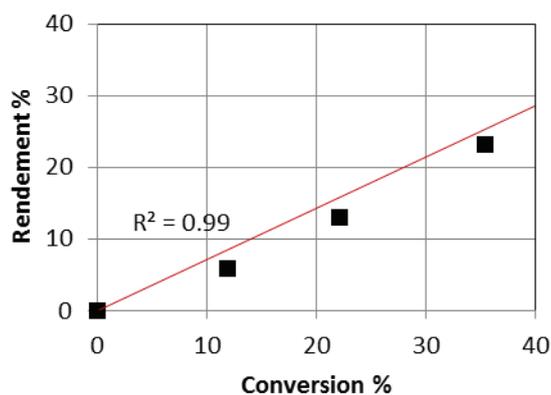


Figure 4-5 – Rendement en AcH

Rendement carbone en AcH (■) ; Courbe noire : courbe de tendance linéaire

Les produits lourds de type C6 et C8 oxygénés sont également observés en quantité significative (cf. Figure 4-6), issus respectivement de l'aldolisation d'un crotonaldéhyde et d'un AcH, et de l'aldolisation de deux crotonaldéhydes. Ces produits n'ayant pas été analysés en détail, ils ont été regroupés dans un ensemble appelé C6+. Il semble que ces composés participent également à la formation d'AcH car leur sélectivité décroît avec l'augmentation de la conversion du crotonaldéhyde. Cette tendance peut s'expliquer par la présence d'une réaction de rétro-aldolisation : les composés C6+, formés par aldolisation/crotonisation, pouvant partiellement se retransformer en C4 et C2.

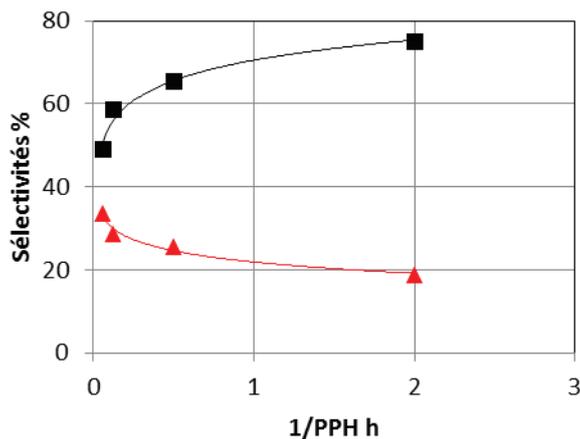


Figure 4-6 – Sélectivités de l'AcH et des produits lourds

Sélectivité en AcH (■) ; Sélectivité en produits C6+ (▲)

La buténone et les produits C3 et C5, marqueurs de la mise en œuvre de la voie d'Inoue, sont observés en faible quantité, la somme des sélectivités de ces composés n'excédant pas les 1%, et ce quelle que soit la PPH. Etant donné les faibles quantités obtenues, ce résultat ne permet ni de confirmer ni d'infirmer la présence de la voie d'Inoue au sein du schéma réactionnel SR1, mais il souligne que cette voie n'est pas favorisée dans ces conditions opératoires face à la réaction de rétro-aldolisation.

Comme dans le cadre des tests de synthèse du butadiène, l'acétaldol n'a pas été observé dans l'effluent, ce qui confirme son absence en phase gaz. L'acétaldol, nécessaire composé intermédiaire au sein du schéma réactionnel SR1, serait un composé restant adsorbé sur le catalyseur. Par analogie avec le mécanisme d'aldolisation proposé par Palagin [85], un mécanisme réactionnel pour l'aldolisation de l'AcH sur $Ta_2O_5-SiO_2$ est proposé en Figure 2-2.

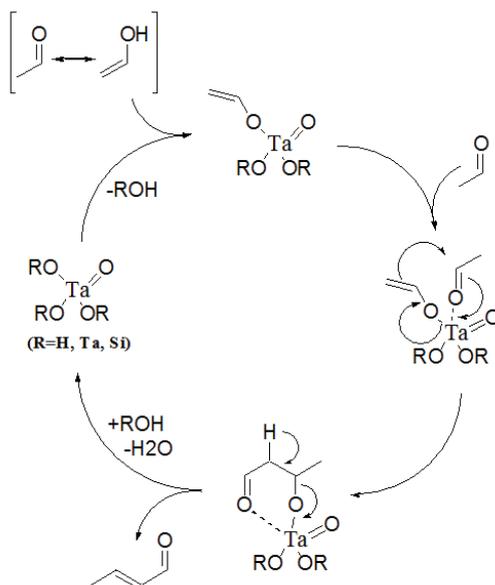


Figure 4-7 – Mécanisme supposé de la réaction d'aldolisation/crotonisation

Ce mécanisme est en accord avec le premier schéma réactionnel SR1 (cf. Figure 2-35), ne considérant que des composés phase gaz sans présence de l'intermédiaire réactionnel acétaldol. De plus, ce cycle étant réversible, le crotonaldéhyde peut être réabsorbé pour reformer de l'acétaldéhyde.

Il est à noter qu'aucune trace d'acétate d'éthyle n'a été détectée. Deux voies avaient été supposées pour sa formation : la voie de Tishchenko et la voie d'oxydation d'un hémiacétal. Cette dernière voie nécessite la présence d'un alcool en tant qu'agent réducteur. Il peut être admis suite à cette expérience que la voie de Tishchenko n'est pas mise en jeu puisque l'AcH seul ne permet pas la production d'acétate d'éthyle. La voie d'oxydation d'un hémiacétal, nécessitant un alcool (absent pour ce test dédié), sera donc considérée comme la voie de référence pour expliquer la formation de l'acétate d'éthyle (cf. Figure 2-30).

Ainsi, via l'expérience et l'analyse qui en découle, il a été démontré que la réaction d'aldolisation était réversible et que l'acétate d'éthyle n'était pas formé par la réaction de Tishchenko. En revanche, le passage vers la voie d'Inoue n'a pas pu être clairement mis en évidence.

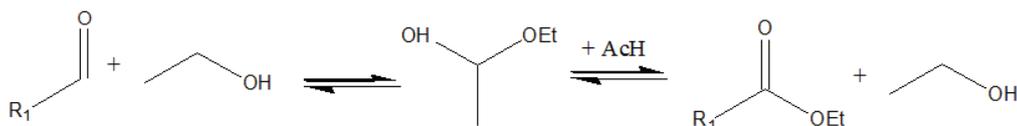


Figure 4-8 – Formation d'ester via un hémiacétal

2.2 Réaction MPV

Afin de vérifier la pertinence de la proposition d'une réduction MPV des composés carbonylés, une expérience dédiée succincte a été mise en place. Cette réaction met en jeu du butanol et de l'acétone en tant que réactifs. Ces choix de réactifs ont été faits afin d'éviter d'entrer dans le schéma de production du butadiène, induisant la présence de nombreux produits. Le 2-butanol devrait se transformer soit en butènes par déshydratation soit en butanone par oxydation. Ce dernier est susceptible de former des C8+ par aldolisation. Quant à l'acétone, elle ne peut former directement de C4.

L'expérience se déroule sous pression constante de 2,5 bara et 350 °C. Le ratio massique 2-butanol/acétone est de 1,3. Le ratio molaire 2-butanol/N₂ est fixé à 4 % afin de limiter l'importance des réactions d'aldolisation qui viendraient complexifier l'analyse du système (nécessité d'identifier l'origine des produits (C4+C4, C3+C3, C4+C3, etc.). Une PPH de 12 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ pour le 2-butanol est utilisée.

Un exemple de chromatogramme est présenté dans la Figure 4-9. Tous les composés au-delà de 13 min sont considérés comme des composés lourds (C6+).

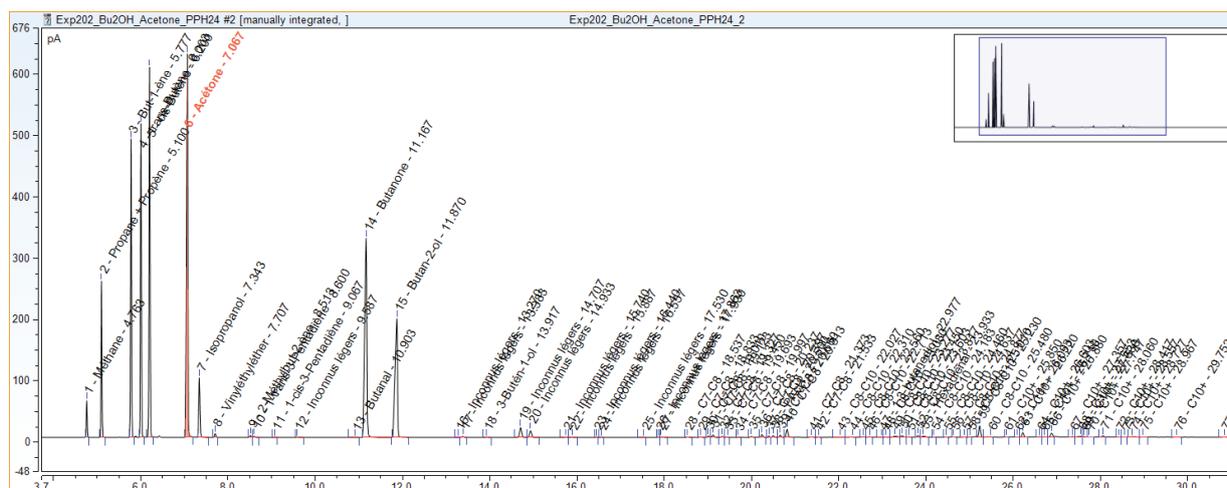
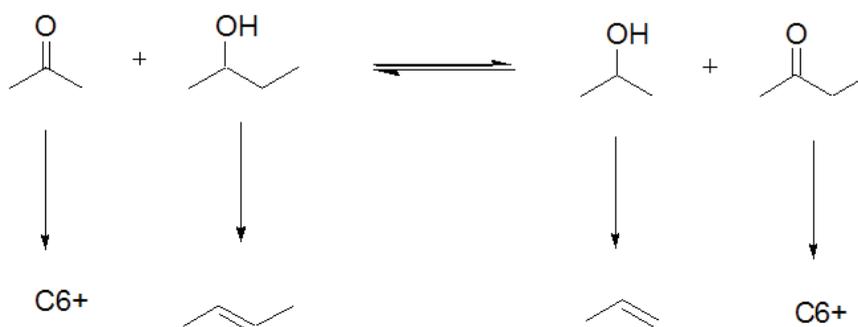


Figure 4-9 – Chromatogramme d'un test avec charge 2-butanol/acétone

Dans de telles conditions, les conversions en 2-butanol et acétone sont respectivement de 91 % et 30 %. La sélectivité des composés est donnée dans le Tableau 4-1. Parmi les produits obtenus, les butènes sont issus de la déshydratation du 2-butanol. La butanone est issue de l'oxydation du 2-butanol par la réaction MPV. Le composé C3 majoritaire est le propylène (10 %), oléfine issue de la déshydratation de l'isopropanol (4 %), lui-même issu de la réduction de l'acétone par la réaction MPV. La présence de ces différents composés atteste donc d'une réduction de type MPV, responsable de la formation des composés carbonylés (cf. Figure 4-10).

Tableau 4-1 – Sélectivités pour l'expérience sur la réaction MPV (en %)

Propylène	Isopropanol	1-butène	2-butènes	Butanone	C6+
10	4	14	31	22	19

**Figure 4-10 – Présence des composés issus de la réaction MPV**

Une expérience impliquant du 2-butanol uniquement en tant que réactif a été réalisée dans des conditions similaires (même température, pression partielle et PPH). Dans de telles conditions, la conversion en 2-butanol est de 96 %. Les produits obtenus sont des butènes issus de la déshydratation. La conversion est sensiblement similaire à la conversion en présence d'acétone. La production de butènes est pourtant bien moindre lors d'ajout d'acétone. Les réactions MPV et de déshydratation sont donc en concurrence et les vitesses de ces réactions sont du même ordre de grandeur. L'hypothèse souvent formulée [34, 53, 65] que la réaction de déshydratation est une réaction très rapide devant les réactions d'aldolisation/crotonisation et MPV n'est donc pas pertinente.

Un mécanisme, basé sur celui proposé par Komanoya *et al.* [133], a été développé afin d'expliquer la réaction MPV (cf. Figure 4-11).

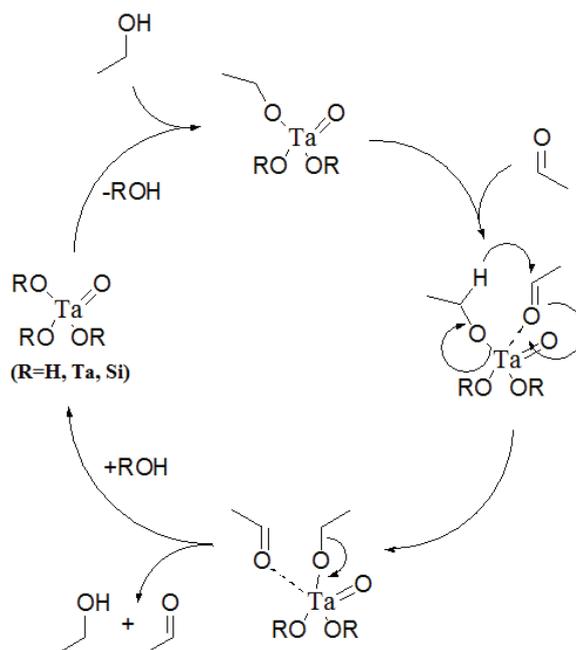


Figure 4-11 – Mécanisme proposé pour la réaction MPV

La réaction MPV apparaît ainsi comme étant une réaction participant à la formation du butadiène. De plus, son étude a montré que la réaction de déshydratation ne peut pas être négligée.

2.3 Conclusion

Les réactions d'aldolisation/crotonisation et MPV, réactions fondamentales de la formation du butadiène, ont été étudiées séparément afin de mettre en évidence leurs rôles dans ladite synthèse.

L'aldolisation/crotonisation est une réaction se déroulant entièrement en phase adsorbée, expliquant l'absence d'acétaldol dans l'effluent. Un mécanisme réactionnel réversible a été proposé pour cette transformation. La réaction de transformation de l'AcH ne fera donc pas apparaître l'acétaldol, le modèle ne tenant que des composés présents en phase gaz. L'étude de l'aldolisation/crotonisation a également fait apparaître que la formation d'acétate d'éthyle ne peut s'expliquer via la réaction Tishchenko mais par la réaction d'oxydation de l'hémiacétal.

La réaction MPV explique la réduction des composés carbonylés à partir d'alcools. L'étude de cette réaction, pour laquelle un mécanisme a été proposé, a démontré que la réaction de déshydratation ne peut être considérée comme nettement plus rapide et doit donc être implémenté dans le modèle cinétique.

Le modèle cinétique consistera donc à estimer les vitesses des réactions d'aldolisation/crotonisation, MPV et de déshydratation. La cohérence du schéma réactionnel SR1 va

désormais être étudiée via le prisme de la base de données expérimentale de la formation de butadiène dans différentes conditions opératoires.

3 Constitution de la base de données expérimentale

La base de données expérimentale a été constituée grâce aux tests réalisés sur l'équipement EHD. Les conditions opératoires sont données dans la Partie 3 – Paragraphe 3.4.1 (cf. Figure 3-12).

Exp1	Exp2	Exp3
P : 3 bara EtOH/AcH : 2,5 %wpds _{water} : 18 % PPH : 1,1 à 8 h ⁻¹	P : 3 bara EtOH/AcH : 3,6 %wpds _{water} : 18 % PPH : 1,1 à 8 h ⁻¹	P : 3 bara EtOH/AcH : 7 %wpds _{water} : 18 % PPH : 1,1 à 8 h ⁻¹
		

Figure 4-12 – Conditions opératoires des tests EHD

La gamme de température a été choisie pour encadrer la température de 350 °C, température considérée comme optimale dans différentes études [55, 65, 67]. La pression a été fixée à 3 bara suite à des tests préliminaires. Enfin, des gammes de PPH et de ratios massiques EtOH/AcH de 2,5 à 7 ont été choisies pour obtenir une gamme étendue de conversions et sélectivités.

Les tests ont été considérés comme fiables lorsque les bilans massiques étaient compris entre 95 et 105 %.

N.B. : Le bilan massique de l'exp3 à PPH 8,1 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ et 340 °C étant de 122 % et celui de l'exp1 à PPH 2,7 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ et 370 °C de 91 %, ces expériences sont écartées de la base de données et ne seront pas commentées.

3.1 Effet de température

L'impact de la température sur les conversions des réactifs, le rendement et la sélectivité en butadiène est présenté dans la Figure 4-13. Le ratio massique EtOH/AcH est fixé à 3,6 pour toutes les figures de ce paragraphe 3.1.

La conversion en AcH n'est que peu affectée par la température, révélant un manque de sensibilité quant aux réactions consommant majoritairement l'AcH. Néanmoins, le rendement en butadiène (BD) varie de près 8 points au maximum entre 320 et 370 au maximum (PPH 1,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). De plus, la sélectivité en BD varie au maximum d'environ 12 % pour les différentes températures à PPH fixe. De plus, les tendances des courbes selon la PPH sont différentes, indiquant une sensibilité du système quant à la température.

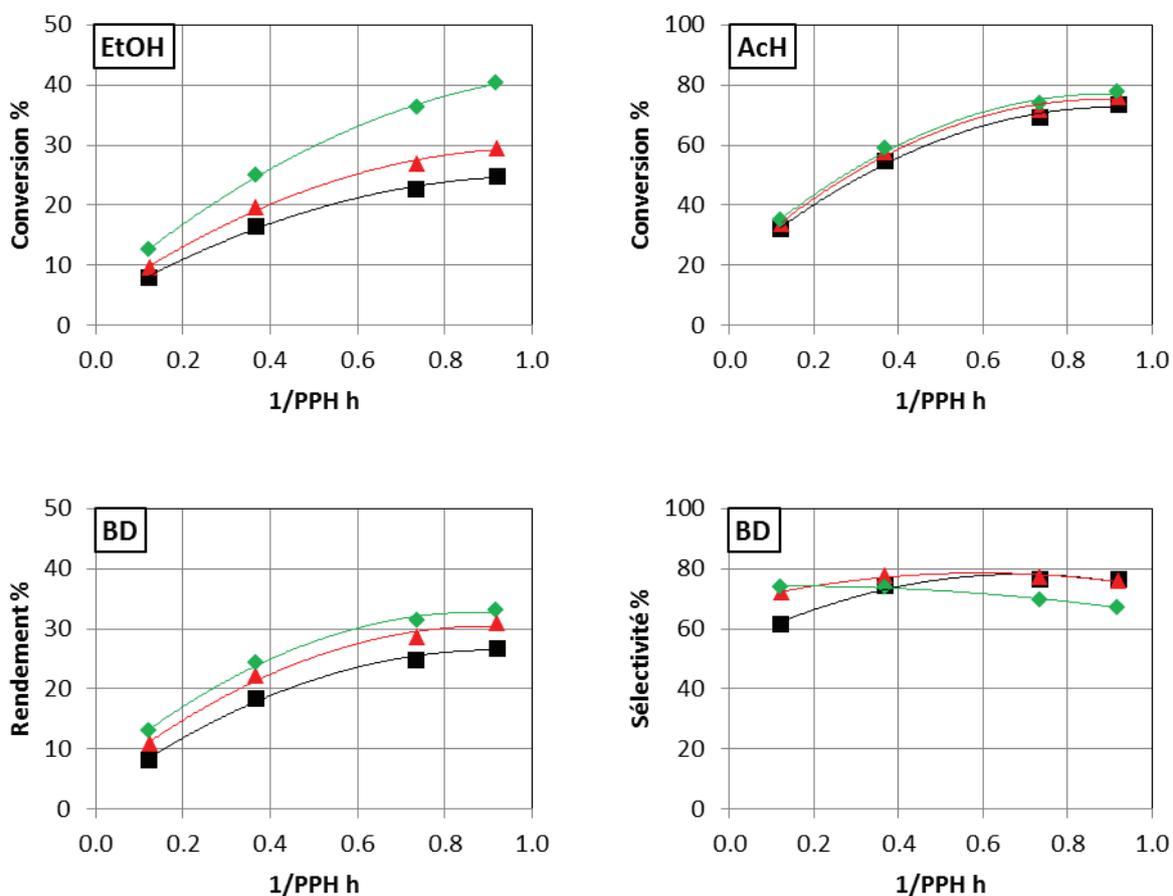


Figure 4-13 – Conversions d'EtOH et AcH et sélectivité en butadiène selon la température

320 °C (■) ; 340 °C (▲) ; 370 °C (◆)

La conversion de l'éthanol (EtOH) augmente avec la température. Cette variation de conversion de l'EtOH est accompagnée d'une augmentation de la sélectivité d'éthylène et, dans une

moindre mesure, de celle de l'éther diéthylique (cf. Figure 4-14). L'augmentation de température stimule donc la déshydratation de l'EtOH au détriment d'autres réactions impliquant l'EtOH en tant que réactif, ce qui laisse supposer que la réaction de formation d'éthylène a une énergie d'activation supérieure aux autres réactions considérées.

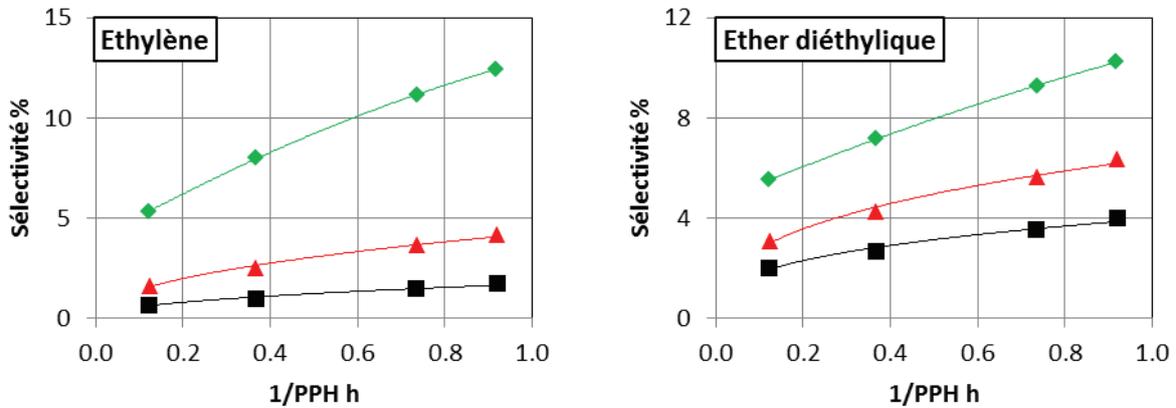


Figure 4-14 – Sélectivités de l'éthylène et de l'éther diéthylique selon la température
320 °C (■) ; 340 °C (▲) ; 370 °C (◆)

3.2 Effet de charge

L'impact du ratio EtOH/AcH sur les conversions des réactifs, le rendement et la sélectivité en butadiène est présenté dans la Figure 4-15. La température est fixée à 340 °C pour toutes les figures de ce paragraphe 3.2.

N.B. : Dans ce paragraphe 3.2 uniquement, il sera systématiquement spécifié lorsque le discours portera sur la PPH totale (PPH_{totale}) ou sur celle d'un réactif en particulier ($PPH_{réactif}$) par distinction avec le reste de ce rapport où le terme PPH désigne systématiquement la PPH totale.

Les conversions des réactifs ont donc été tracées en fonction des $PPH_{réactif}$, paramètre évoluant en fonction de la charge. Il peut être constaté que la variation de charge influe fortement sur ces conversions, celle de l'EtOH notamment diminue de 20 points entre les ratios 2,5 et 7. De même, le rendement de BD diminue considérablement avec l'augmentation du ratio. La sélectivité en BD diminue également mais dans une moindre mesure que le rendement.

L'existence d'un palier pour la conversion d'AcH est cohérente avec la réversibilité de sa transformation, comme cela a été proposé dans le cadre de la réaction d'aldolisation.

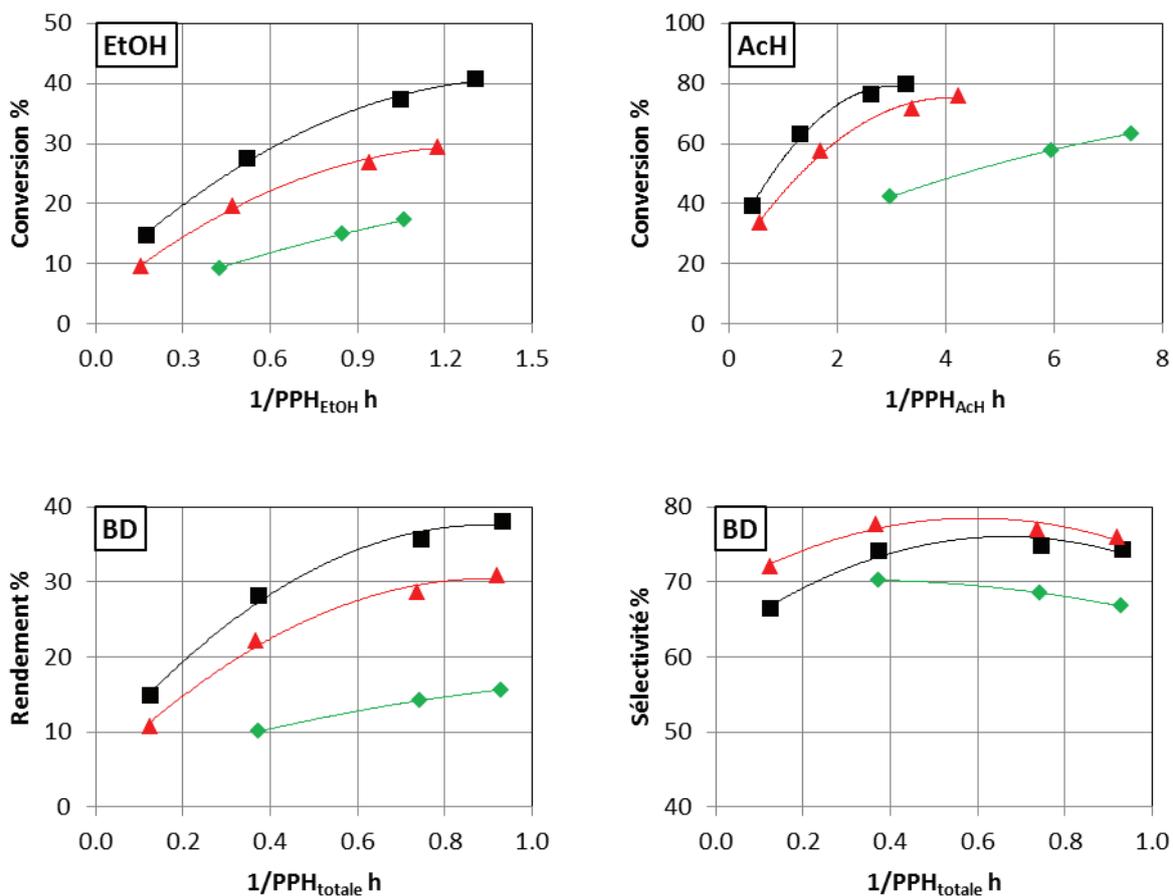


Figure 4-15 – Conversions d’EtOH et AcH, rendement et sélectivité en butadiène selon la charge

Ratio massique EtOH/AcH : 2,5 (■) ; 3,6 (▲) ; 7 (◆)

Avec l’augmentation du ratio EtOH/AcH, la conversion et la pression partielle en AcH diminuent, pour une température donnée. Ce phénomène est illustré dans la Figure 4-16.

L’effet de la pression partielle est ici plus important que l’effet de PPH_{AcH} dont l’augmentation n’entraîne pas la diminution de la conversion. Un tel phénomène s’observe pour des réactions présentant un ordre supérieur à 1. Les réactions de condensation, comme l’aldolisation/crotonisation, étant d’ordre 2, il peut donc être conclu que la réaction d’aldolisation/crotonisation prend effectivement part à la formation du butadiène.

L’effet de charge influe donc sur le comportement des réactions mises en jeu, induisant la nécessité de vérifier la capacité d’extrapolation du modèle pour différentes conditions opératoires.

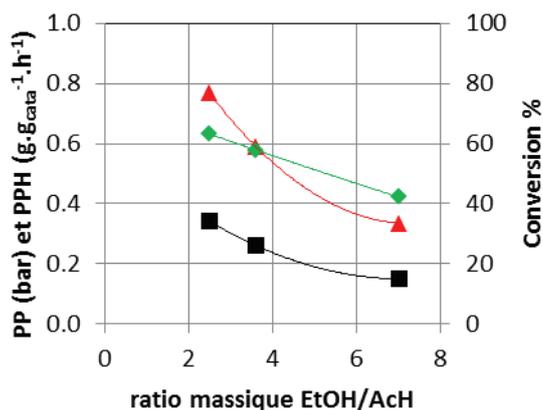


Figure 4-16 – Pression partielle, PPH et conversion d'AcH selon la charge à $PPH_{totale} 2,7 \text{ g} \cdot \text{g}_{cata}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

Pression partielle (■), PPH (▲), Conversion (◆)

Les données retranscrites dans cette Figure 4-16 sont celles à une PPH_{totale} de $2,7 \text{ g} \cdot \text{g}_{cata}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Les tendances présentées sont vraies pour toutes les $PPH_{totales}$.

3.3 Effet de PPH

Enfin l'étude de l'effet de la PPH a été réalisée sur différents composés de l'effluent. L'évolution des conversions de l'EtOH et de l'AcH et du rendement en butadiène en fonction de l'inverse de la PPH est ainsi représentée dans la Figure 4-17. La température est fixée à 340 °C et le ratio massique EtOH/AcH à 3,6 pour toutes les figures de ce paragraphe 3.3.

N.B. : Dans ce paragraphe 3.3 uniquement, le terme « produit primaire » correspond à un produit directement issu d'un autre composé, le « produit secondaire » étant le produit directement issu du produit primaire. A ne pas confondre avec le terme « produit secondaire » dans l'acception produit non-désiré, comme utilisé dans le reste de ce rapport.

La courbe de rendement du butadiène est en accord avec la représentation d'un produit fini dans ces conditions opératoires car le rendement croît continuellement et ne laisse pas apparaître clairement une éventuelle transformation de butadiène. Les réactions de consommation/disparition du butadiène seront donc considérées comme négligeables.

Partie 4. Premier modèle cinétique

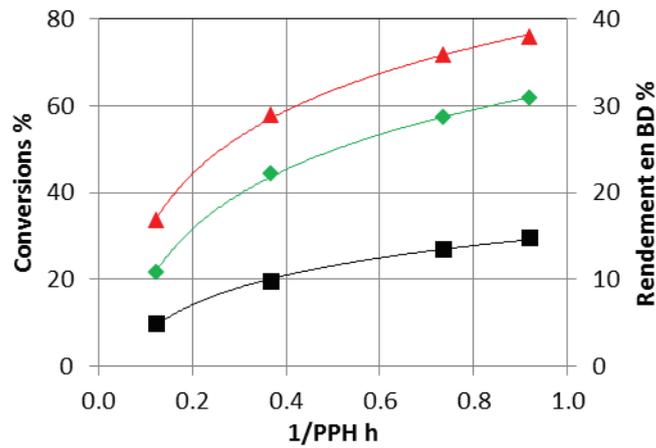


Figure 4-17 – Conversions d'EtOH et AcH et rendement en butadiène
Conversions d'EtOH (■) et d'AcH (▲) ; Rendement du butadiène (◆)

La sélectivité du butadiène en fonction de l'inverse de la PPH est en forme de cloche (cf. Figure 4-18). Ce graphique suggère que, au-delà de l'optimum de sélectivité en butadiène, une augmentation du temps de séjour est en faveur de voies concurrentes à la production de BD. L'écart entre les vitesses de formation de certains produits parallèles et celle de formation du butadiène tend donc à se réduire à partir d'un certain seuil de conversion. La réduction de la vitesse de condensation de l'AcH due à sa réversibilité peut notamment expliquer la diminution de vitesse de formation du butadiène. Pour un ratio 3,6 et à 340 °C, ce seuil de conversion de l'EtOH se situe vers 54 % pour l'éthanol et 68% pour l'AcH.

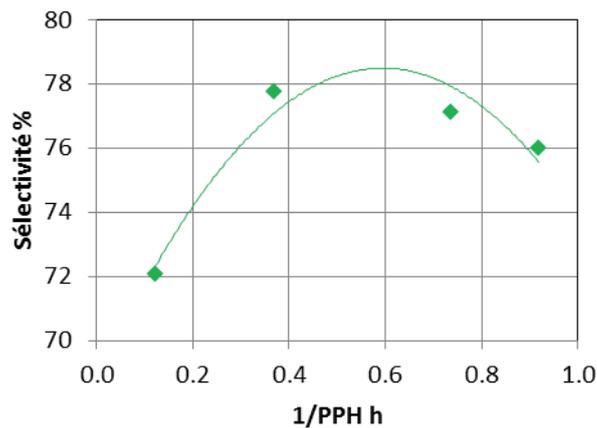


Figure 4-18 – Sélectivité en butadiène
Sélectivité en butadiène (◆)

La Figure 4-19 présente le rendement des composés supposés intermédiaires en fonction de l'inverse de la PPH. Ces composés sont :

Partie 4. Premier modèle cinétique

- Pour la voie de Gorin-Jones : le crotonaldéhyde et le 2-butén-1-ol ;
- Pour la voie d'Inoue : la buténone et le 3-butén-2-ol.

Les rendements des composés présentés dans la Figure 4-19 diminuent avec la conversion. Ce comportement est cohérent pour des produits intermédiaires, comme proposé dans le schéma réactionnel SR1. Il est à noter que seule la phase de décroissance du rendement de ces composés est mise en évidence, traduisant une formation très rapide de ces composés dans ces conditions opératoires. Il est impossible de se placer dans des conditions expérimentales permettant d'atteindre une conversion suffisamment faible pour observer la phase de croissance de ces composés. Ainsi, les courbes de rendement en fonction de la conversion, caractéristiques de la mise en évidence de produits primaires et secondaires n'ont pas pu être obtenues.

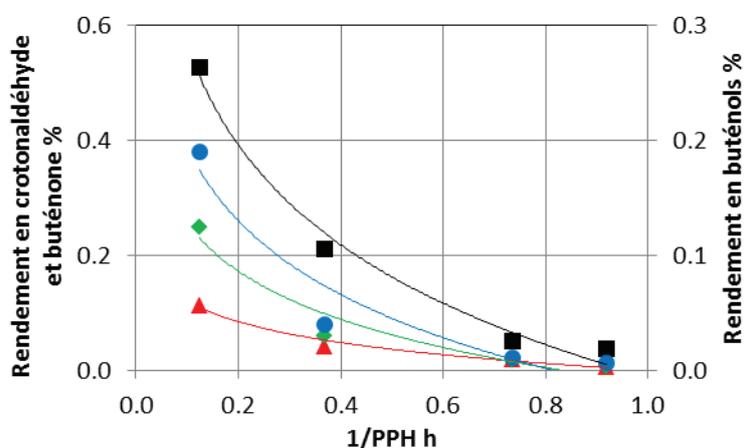


Figure 4-19 – Rendement des composés supposés intermédiaires

Rendements en crotonaldéhyde (■), buténone (▲), 2-butén-1-ol (◆) et 3-butén-2-ol (●)

Les rendements des composés non-désirés majoritaires sont exposés dans la Figure 4-20. L'éther diéthylique et l'éthylène sont formés respectivement par les réactions 19 et 20 du schéma réactionnel SR1. Le propylène est issu des réactions 14 et 15 et l'acétate d'éthyle de la réaction 17.

Les courbes de tendance de l'éthylène et de l'éther diéthylique sont linéaires. Ceci traduit le comportement de produits primaires ce qui s'accorde avec l'hypothèse de formation via respectivement des réactions de déshydratation de l'EtOH et de condensation sur lui-même.

A l'instar du butadiène, les courbes de rendement de l'acétate d'éthyle et du propylène apparaissent comme des composés terminaux dans ces conditions opératoires.

Partie 4. Premier modèle cinétique

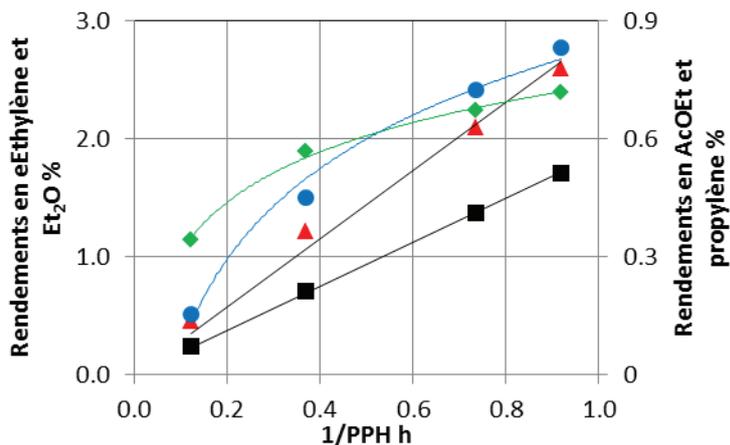


Figure 4-20 – Rendement des composés secondaires non-désirés

Rendements en éthylène (■), éther diéthylique (▲), AcOEt (◆) et propylène (●)

Les composés oxygénés menant à la formation des butènes sont présentés dans la Figure 4-21. Deux voies participent à cette formation : la voie butanal/1-butanol et la voie butanone/2-butanol.

Les composés carbonylés et le 2-butanol sont ostensiblement consommés dans ces conditions opératoires, confirmant que ce sont des produits intermédiaires. Le 1-butanol est en revanche accumulé jusqu'à atteindre un optimum. A des PPH inversées de 0,1 et 0,4 h, les débits du butanal et du butanone sont du même ordre de grandeur et ont donc des voies de productions similaires. Cependant, sur cette gamme de conversion, le rendement en 1-butanol continue de croître alors que le rendement en 2-butanol présente une décroissance monotone, impliquant des vitesses de réaction (formation et/ou consommation) différentes.

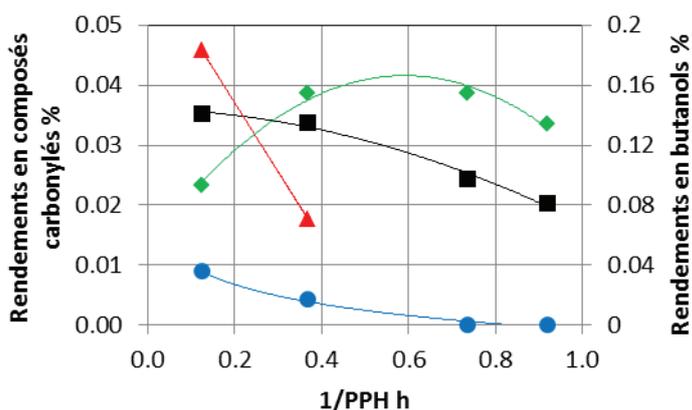


Figure 4-21 – Rendement des composés oxygénés des voies butènes

Rendements en butanal (■), butanone (▲), 1-butanol (◆) et 2-butanol (●)

N.B. : les débits de la butanone aux plus fortes PPH ont été écartés car la précision de la méthode d'analyse dans cette zone était insuffisante pour fournir une donnée fiable.

Partie 4. Premier modèle cinétique

Les butènes, C5 et C6+ sont présentés dans la Figure 4-22. Les C5 sont des dioléfines, et les C6+ englobent tous les composés présentant six carbones ou plus, qu'ils soient oxygénés ou non.

Les courbes des hydrocarbures représentent bien une accumulation, aucune consommation n'apparaît clairement.

La courbe des C6+ présente un comportement similaire. Les composés C6+ sont des composés, oxygénés ou non, issus de la condensation d'AcH sur des carbonyles C4 qui sont ensuite susceptibles de réagir via les autres réactions (MPV, déshydratation, isomérisation). Les composés C6+ carbonyles et insaturés peuvent subir un rétro-aldolisation à l'instar de crotonaldéhyde. Néanmoins, l'accumulation observée amènera à négliger une éventuelle formation de C4 à partir de C6+, ces derniers ayant un comportement proche d'hydrocarbures.

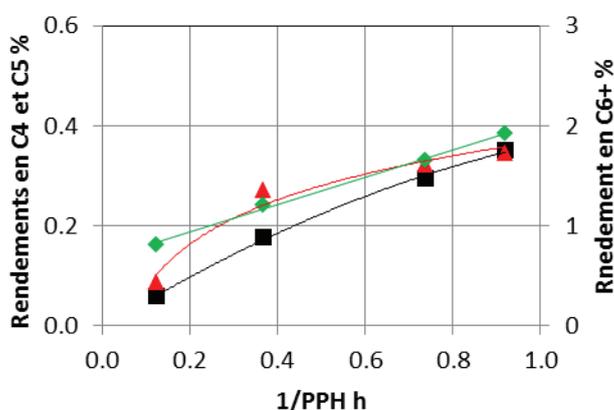


Figure 4-22 – Rendement des C4/C5/C6+
Rendements en butènes (■), C5 (▲) et C6+ (◆)

Les résultats présentés ci-dessus sont présentés sous forme de tableaux dans l'Annexe 5.

3.4 Conclusion

L'étude des données expérimentales a permis de mettre en avant la sensibilité de l'effluent aux conditions opératoires.

L'exp2 (ratio EtOH/AcH de 3,6 ; pression de 2,5 bara) à 340 °C, incluant l'optimum de sélectivité en BD, est une expérience pivot autour de laquelle des gammes de température, de charge et de PPH ont été appliquées afin de mettre en évidence leur impact sur l'effluent.

Partie 4. Premier modèle cinétique

Il a également été mis en évidence que les hydrocarbures, l'acétate d'éthyle et l'éther diéthylique se comportent comme des produits terminaux alors que les composés carbonylés ou alcools sont des produits intermédiaires, donc susceptibles de réagir.

Le schéma réactionnel SR1 (cf. Figure 4-23) paraissant cohérent vis-à-vis de la base de données expérimentale, une stratégie d'estimation des paramètres peut être élaborée.

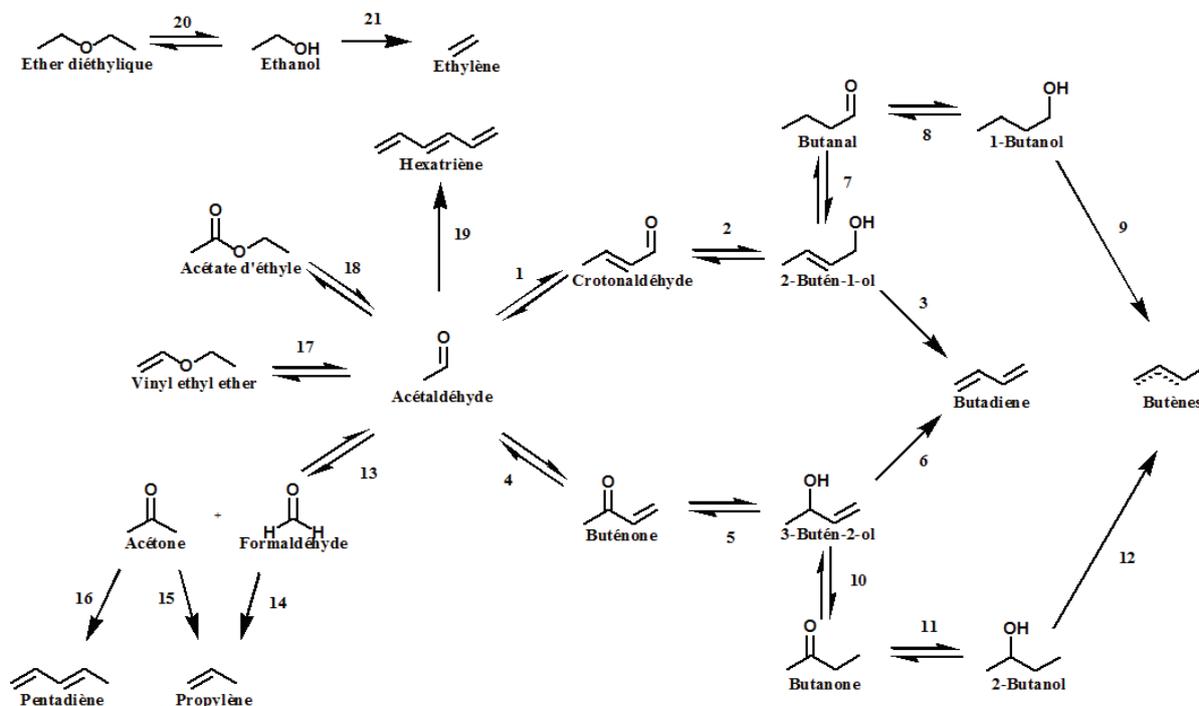


Figure 4-23 – Premier schéma réactionnel SR1

Voie de Gorin-Jones : 1 à 3

Voie d'Inoue : 4 à 6

- Réactions MPV (impliquant un alcool quelconque en tant que réactif et le carbonyle correspondant en produit) : 2, 5, 8, 11, 14 et 15
- Réactions consommant de l'EtOH : 14 ($\nu = -2$), 15, 16, 17 et 20
- Réactions consommant de l'AcH : 1, 4, 13, 18 et 19
- Réactions produisant de l'eau : 1, 3, 4, 6, 9, 12, 14, 15, 16 ($\nu = 2$), 17, 19 ($\nu = 3$), 20 et 21

4 Paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques à estimer pour le développement d'un modèle cinétique sont les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation. En raison de la complexité du schéma réactionnel SR1 élaboré, une stratégie pour l'estimation de ces paramètres a dû être développée.

4.1 Hypothèses

La première hypothèse formulée concerne la réduction MPV, réduction d'un composé carbonyle par un alcool. L'alcool impliqué dans les réactions MPV du schéma réactionnel SR1 est supposé être systématiquement l'EtOH, composé largement majoritaire dans l'effluent. En effet, à conversion maximum soit 51 % (Exp1, ratio EtOH/AcH 2,5, PPH de $1,1 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), il représente 33 % de la masse carbone de l'effluent. A conversion la plus faible soit 3,3 % (Exp3, ratio EtOH/AcH 7, PPH de $8,1 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), l'EtOH représente plus de 80 % de la masse carbone de l'effluent. A contrario, tous les autres alcools cumulés n'atteignent jamais 1,5 % de la masse carbone de l'effluent. L'EtOH est donc l'alcool impliqué pour les réductions MPV, l'AcH est le composé carbonyle correspondant.

Deuxièmement, les composés C6+ n'ayant été analysés en détail, ils seront symbolisés par l'hexatriène, issu de la polycondensation et réduction d'AcH. Ces composés C6+ sont des composés oxygénés ou non, dont le comportement est similaire à celui d'hydrocarbures. La formation d'hexatriène dans le modèle via une réaction irréversible illustre ce comportement.

Enfin, les paramètres cinétiques ont fait l'objet de regroupements. Toutes les réactions faisant appel à un même type de réactivité possèdent des constantes cinétiques identiques (facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation). Comme illustrées dans le schéma réactionnel SR1 de la Figure 4-24, toutes les réductions MPV (réactions 3) ont les mêmes paramètres cinétiques. Il en va de même pour la déshydratation des alcools C4 (réaction I) ainsi que l'isomérisation (réaction 4) des buténols.

Les transformations de l'AcH en crotonaldéhyde et buténone, ne peuvent être regroupées car la formation de la buténone implique une réaction d'oxydo-réduction intermédiaire et non-présente dans la voie de formation du crotonaldéhyde.

Les formations d'hydrocarbures (butènes exceptés) n'ont pas non plus été regroupées car les réactions nécessaires à la formation des C3, des C5 et de l'hexatriène impliquent des réactifs et produits de natures trop différentes.

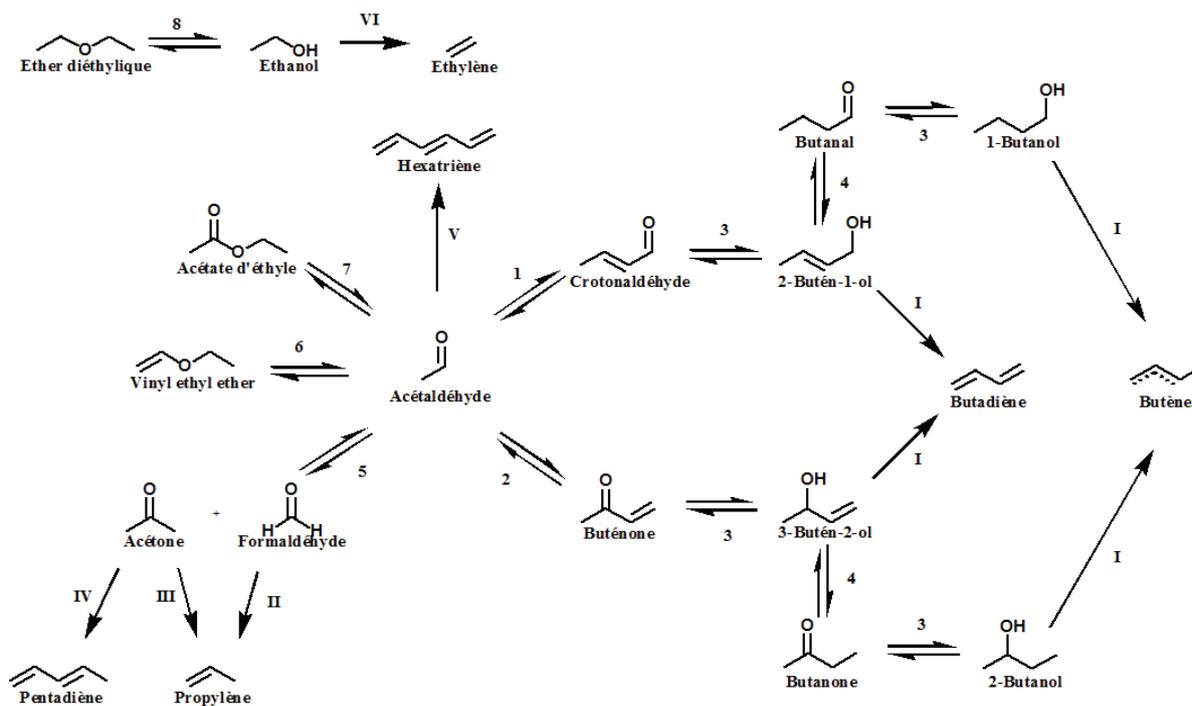


Figure 4-24 – Schéma réactionnel SR1 avec regroupement des réactions

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : hydrocarbures

Réactifs impliqués :

- Ethanol : 3, 8, II (v = -2), III, IV et V
- AcH : 1, 2, 5, 6, 7 et V

Produits impliqués :

- AcH : 3 et III
- Eau : 1, 2, 5, 7, 8, I, II, III, IV (v = 2), V (v = 3) et VI

4.2 Estimation des paramètres cinétiques

Au total, vingt-six paramètres cinétiques doivent être estimés, soit treize facteurs pré-exponentiels et autant d'énergies d'activation.

L'estimation des paramètres a été d'abord réalisée manuellement afin d'approcher les tendances de production des composés pour un ratio EtOH/AcH de 3,6. Les facteurs pré-exponentiels ont été estimés à 340 °C, température de référence à laquelle les énergies d'activation n'ont pas d'influence. Ces dernières ont été ensuite estimées pour un intervalle de température de 320 à 370 °C, au même ratio. L'optimiseur a été utilisé dans un second temps afin d'affiner l'estimation des paramètres aux mêmes ratios et températures.

L'optimisation a été réalisée sur trois des quatre PPH expérimentées, la valeur la plus faible ($1,1 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) permettant d'éprouver la justesse du modèle en phase de validation. La PPH maximale ($8 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) a été choisie pour l'estimation des paramètres et non pour éprouver le modèle car cela

permettait de se placer dans les conditions dans lesquelles les intermédiaires réactionnels étaient à des concentrations plus élevées, accentuant leur impact sur les réactions dans lesquelles ils sont impliqués.

L'estimation paramétrique est réalisée afin que le modèle soit le plus performant sur la production des composés présents dans la voie de formation du butadiène, au détriment des composés secondaires. Ainsi, pour les réactions regroupées, les composés observés pour l'optimisation, *i.e.* les composés utilisés comme référence pour le calage des paramètres cinétiques, étaient les composés directement impliqués dans la formation du butadiène. Par exemple, un seul type de déshydratation a été considéré pour les buténols, menant au butadiène, et les butanols, menant aux butènes. L'optimisation a été réalisée de façon à faire correspondre au mieux les débits numériques et expérimentaux des buténols et du butadiène.

Le modèle a également été extrapolé aux ratios EtOH/AcH de 7 et 2,5 (Exp1 et Exp3 respectivement). Seules trois PPH sont représentées au ratio 7 à 340 °C et 370 °C, la PPH 8 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ayant été écartée (cf. Paragraphe 3).

La confrontation entre les résultats expérimentaux et simulés est présentée et discutée dans le paragraphe suivant.

5 Résultats et discussions

Une première analyse à 340 °C est présentée. La validité de l'estimation des facteurs pré-exponentiels est discutée via les effets de charge notamment, *i.e.* les ratios EtOH/AcH. Les estimations des facteurs pré-exponentiels seront présentées dans un premier temps. La performance du modèle obtenu à 340 °C sera discutée via les diagrammes de parité et les courbes de production des différents composés. Les énergies d'activation seront ensuite exposées et leur pertinence discutée en fonction des simulations réalisées à différentes températures.

5.1 Effet de charge

Les facteurs pré-exponentiels estimés lors du calage des paramètres du premier modèle cinétique à une température de 340 °C sont donnés dans le Tableau 4-2. Ces paramètres sont estimés à un ratio EtOH/AcH 3,6 et prédit à des ratios 2,5 et 7.

Tableau 4-2 – Facteurs pré-exponentiels du premier modèle cinétique estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	$k^o \times 10^3$	unité
1	<i>Aldolisation/crotonisation</i>	0,25	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
2	<i>Aldolisation + intra-MPV</i>	$4,4 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
3	<i>Réactions MPV</i>	36	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
4	<i>Isomérisations</i>	0,14	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
5	<i>Formation de l'acétone et du formaldéhyde</i>	$3,8 \times 10^{-3}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
6	<i>Formation du VEE</i>	$7,5 \times 10^{-5}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
7	<i>Formation de l'acétate d'éthyle</i>	$3,1 \times 10^{-4}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
8	<i>Formation de l'éther diéthylique</i>	$4,2 \times 10^{-4}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
I	<i>Déshydratations</i>	9,4	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
II	<i>Formation de C3 à partir du formaldéhyde</i>	$3,0 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
III	<i>Formation de C3 à partir de l'acétone</i>	0,10	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
IV	<i>Formation des C5</i>	$9,0 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
V	<i>Formation des C6+</i>	$5,0 \times 10^{-4}$	$(\text{m}^3)^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
VI	<i>Formation de l'éthylène</i>	$7,8 \times 10^{-3}$	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La performance du modèle est analysée dans les paragraphes suivants, en distinguant les prédictions des composés intervenant dans la voie de formation du butadiène, objectif de l'étude, des composés secondaires.

5.1.1 Formation du butadiène

Le diagramme de parité comparant les débits simulés et expérimentaux du butadiène est donné dans la Figure 4-25. La marge acceptable présentée sur ce diagramme, comme sur tous les diagrammes de parité présentés dans ce rapport, est de 20 %.

A un ratio EtOH/AcH de 3,6, la production en butadiène est restituée avec une sous-estimation moyenne de 8 % sur les quatre PPH testées. Aux deux autres ratios, il peut être également constaté que les productions sont fidèles à la réalité pour toutes les PPH testées, l'écart moyen pour le ratio EtOH/AcH 2,5 est de -3 % et celui du ratio 7 est de 2 %. Il s'avère que la restitution est moins pertinente à PPH 8 $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, l'écart étant de -14 %. Le modèle est, en revanche, précis pour les deux PPH les plus faibles puisque les écarts sont tous compris dans une marge de 5 %.

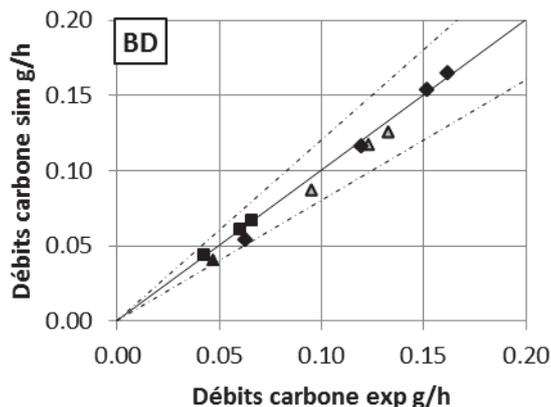


Figure 4-25 – Diagramme de parité du BD pour différentes PPH à 340 °C

ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)

symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Bien que la simulation du butadiène soit l'objectif de l'étude, la justesse de ces premiers résultats optimisés et prédits n'est pas suffisante pour affirmer que le modèle est pertinent. Cela démontre, cependant, que le modèle permet de reproduire relativement bien les tendances en ce qui concerne la production du butadiène par les voies réactionnelles proposées et des lois cinétiques de type loi d'ordre, et donc l'intérêt de poursuivre l'étude du modèle actuel.

Les diagrammes de parité comparant les conversions d'EtOH et d'AcH simulées et expérimentales sont présentés dans la Figure 4-26. Comme dans le cas du butadiène, il peut être constaté que les résultats sont cohérents pour tous les ratios. En effet, les débits simulés de l'éthanol ne s'écartent pas de plus de 8 % des valeurs expérimentales. Les résultats de l'AcH ont un écart moyen de 4 % à la valeur expérimentale pour le ratio 3,6. Les valeurs prédites sont en revanche moins pertinentes car les écarts moyens sont de 14 % et -16 % pour les ratios 2,5 et 7 respectivement. Elles respectent néanmoins la marge d'erreur.

Partie 4. Premier modèle cinétique

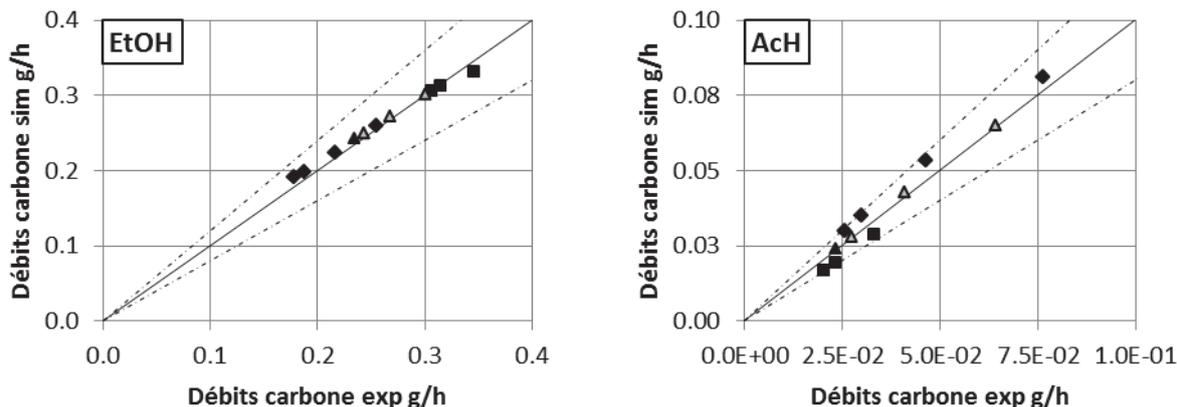


Figure 4-26 – Diagramme de parité de l'EtOH et de l'AcH pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Ce modèle est donc adapté pour représenter les trois composés majoritaires de l'effluent. Ces trois composés représentent au minimum 80 % du débit de l'effluent pour l'ensemble des ratios EtOH/AcH compris entre 2.5 et 7. Ces premiers résultats permettent d'ores et déjà d'affirmer que le modèle est pertinent dans les conditions opératoires simulées.

Cependant, afin de s'assurer de la pertinence des différentes voies mises en jeu dans le schéma réactionnel SR1 (cf. Figure 4-24), il faut également s'assurer de la reproduction du comportement des différents composés présents, et notamment les composés supposés intermédiaires des deux voies de production du butadiène. Ces dernières font chacune appel aux composés intermédiaires carbonylés et buténols (voie de Gorin-Jones : crotonaldéhyde et 2-butén-1-ol / voie d'Inoue : buténone et 3-butén-2-ol). Les débits des intermédiaires carbonylés sont présentés dans la Figure 4-27.

Pour des ratios EtOH/AcH de 2,5 et 3,6, les débits des intermédiaires carbonylés sont respectés. En revanche, dans le cas du ratio EtOH/AcH de 7, les valeurs simulées sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales pour les deux composés considérés. Cela peut s'expliquer par une sous-estimation de la vitesse de condensation en présence d'AcH dilué ou par une surestimation de la vitesse de la réaction MPV en présence d'EtOH concentré. Dans ce dernier cas, la concentration en buténols devrait donc être surestimée par le modèle.

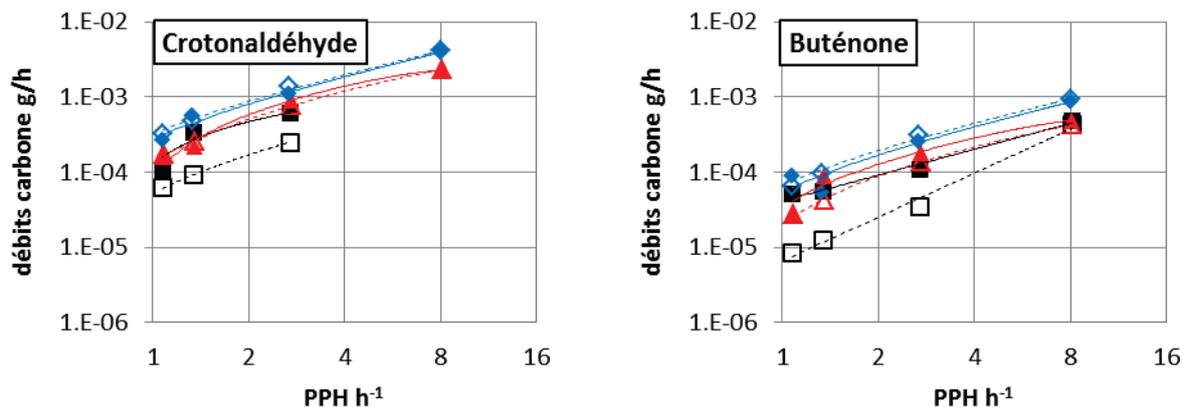


Figure 4-27 – Débits simulés et expérimentaux des intermédiaires carbonylés de la formation de butadiène (crotonaldéhyde et buténone) pour différentes PPH à 340 °C

ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)

Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Représentation logarithmique des abscisses et ordonnées

Les débits de buténols sont présentés dans la Figure 4-28. Il peut être observé que les débits des buténols sont systématiquement surévalués par le modèle, confirmant l'hypothèse d'une surestimation des vitesses de consommation des intermédiaires carbonylés. Réévaluer les constantes cinétiques des réactions MPV des voies Gorin-Jones et Inoue s'avère donc nécessaire. Parmi les options possibles, une distinction de réactivité peut être réalisée pour les composés de type aldéhyde et cétone.

Au ratio EtOH/AcH 7 et une PPH de $2,7 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, le 3-butén-2-ol et le 2-butén-1-ol sont mesurés à des teneurs similaires. Cependant, pour les PPH plus faibles, seul le 2-butén-1-ol reste détectable, le 3-butén-2-ol étant totalement converti. Ceci peut s'expliquer soit par une différence de vitesses de déshydratation, soit par une différence de vitesses de formation. Le regroupement des réactions impliquant les buténols doit donc être remis en question et des expériences dédiées réalisées afin de comprendre ce phénomène.

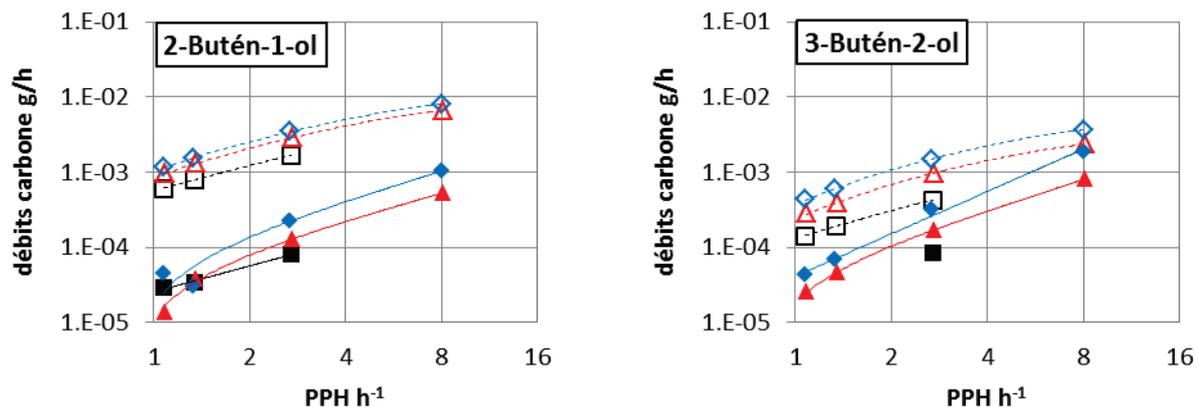


Figure 4-28 – Débits simulés et expérimentaux des intermédiaires buténols de la formation de butadiène (2-butén-1-ol et 3-butén-2-ol) pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Malgré l'inadéquation des débits simulés des buténols avec les valeurs expérimentales, la représentation correcte des débits simulés des réactifs initiaux, du butadiène et des intermédiaires carbonylés permet d'approfondir l'analyse de l'impact des différentes réactions au sein du réacteur. Ainsi, comme illustré dans la Figure 4-29, ce sont les deux réactions de conversion de l'AcH qui sont les réactions limitantes sur la majorité de la longueur du réacteur.

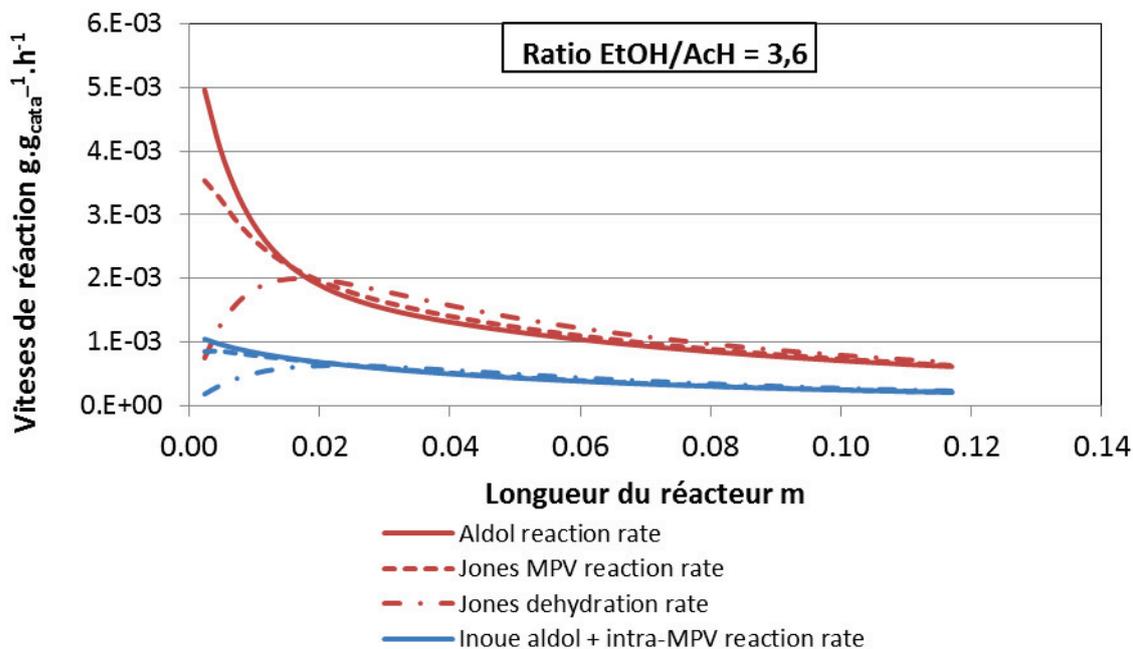


Figure 4-29 – Vitesses des réactions menant au butadiène à 340 °C et PPH 1,4 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ (Exp2)

Partie 4. Premier modèle cinétique

Si en entrée de réacteur, les réactions de conversions de l'AcH se révèlent être les plus rapides, ce sont ensuite elles qui contrôlent les autres vitesses de réactions en devenant les réactions limitantes. En effet, il peut être observé que, dans les deux voies, les vitesses des réactions MPV et de déshydratation viennent imiter les vitesses de transformation de l'AcH.

La voie de Gorin-Jones est, au maximum, seulement quatre fois plus rapide que celle d'Inoue et ce, au regard des trois conditions opératoires simulées (Exp1, Exp2 et Exp3). Il en résulte que la voie d'Inoue est responsable de 20 % de la production de butadiène. De plus, la constante cinétique de la réaction 1 (formation du crotonaldéhyde) est moins de 5 fois supérieure à celle de la réaction 2 (formation de la buténone), validant le fait que la formation du crotonaldéhyde n'est intrinsèquement guère plus rapide que celle de la buténone. La voie d'Inoue est donc indispensable à la formation du butadiène.

Au-delà de ces considérations de vitesses de réaction, la présence de la voie d'Inoue est nécessaire pour expliquer l'existence de certains produits secondaires tels que la buténone, la butanone et tous les produits de type C3 et C5 (cf. Figure 4-30).

N.B. : les constantes cinétiques des réactions 1 et 2 sont directement comparables car ayant le même nombre de réactifs et donc même unité.

Si la modélisation de la formation du butadiène est déjà représentative, il faut également considérer les composés secondaires pour modéliser l'effluent dans différentes conditions opératoires, comme présenté dans le paragraphe suivant (cf. Paragraphe 5.1.2). Le schéma réactionnel SR1 est repositionné pour rappeler des voies secondaires concernées (cf. Figure 4-30).

Partie 4. Premier modèle cinétique

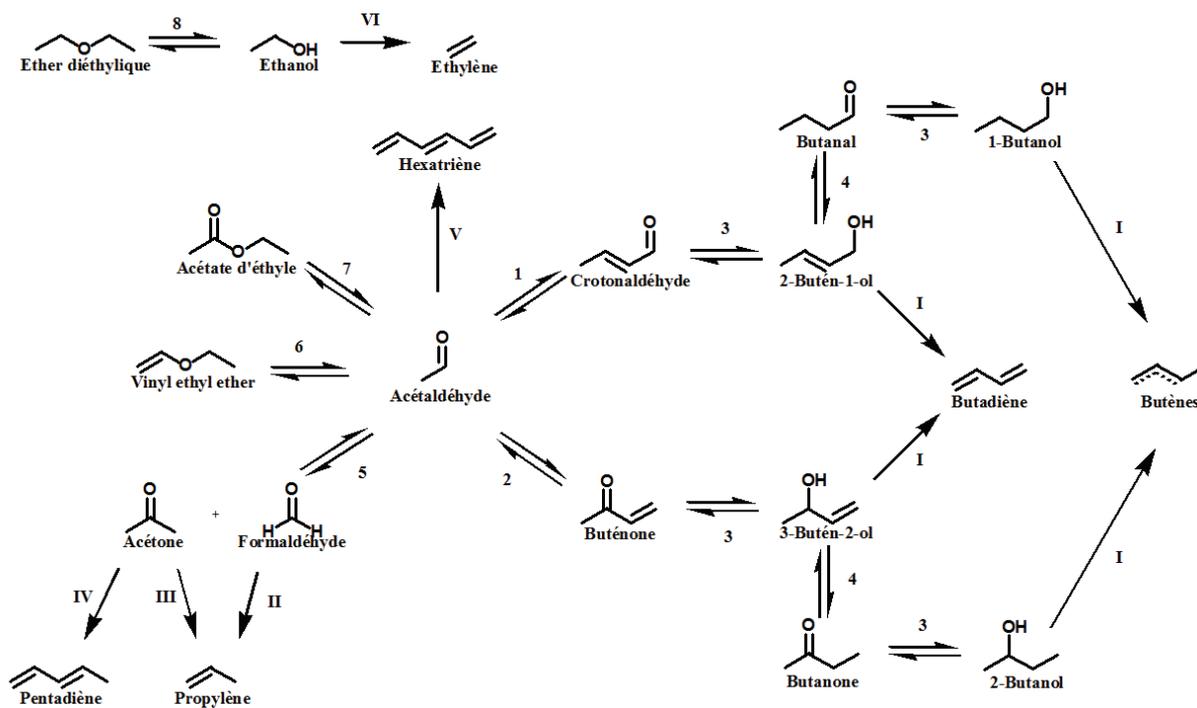


Figure 4-30 – Schéma réactionnel SR1 avec regroupement des réactions

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : hydrocarbures

Réactifs impliqués :

- Ethanol : 3, 8, II (v = -2), III, IV et V
- AcH : 1, 2, 5, 6, 7 et V

Produits impliqués :

- AcH : 3 et III
- Eau : 1, 2, 5, 7, 8, I, II, III, IV (v = 2), V (v = 3) et VI

5.1.2 Formation des produits secondaires

Les composés secondaires principaux sont l'éthylène, l'éther diéthylique, le VEE, l'acétate d'éthyle et le propylène.

Les débits de l'éthylène et de l'éther diéthylique, issus respectivement des réactions 8 et VI, sont présentés dans la Figure 4-31. Les débits simulés de ces deux composés sont en accord avec les valeurs expérimentales, et ce pour les trois ratios, validant les voies de formation de ces deux éléments. Il convient de remarquer que l'éthylène et l'éther diéthylique réagissent de façon quasi-indépendante du reste du système, les variations des paramètres cinétiques des réactions de production du butadiène n'ayant qu'un effet limité sur leurs productions (l'impact chiffré de la variation des vitesses sera présenté dans la Partie 6). En effet, ces réactions ont un impact très modéré dans la variation de la teneur en EtOH de l'effluent.

L'hypothèse de l'irréversibilité des réactions de déshydratation pour la formation d'hydrocarbure a été formulée pour ce modèle (cf. Partie 2). En effet, des simulations ont été

entreprises avec et sans intégration de la réversibilité de cette réaction dans le modèle cinétique. Les écarts sur les concentrations simulées étant identiques, la réversibilité de cette réaction n'a pas été retenue.

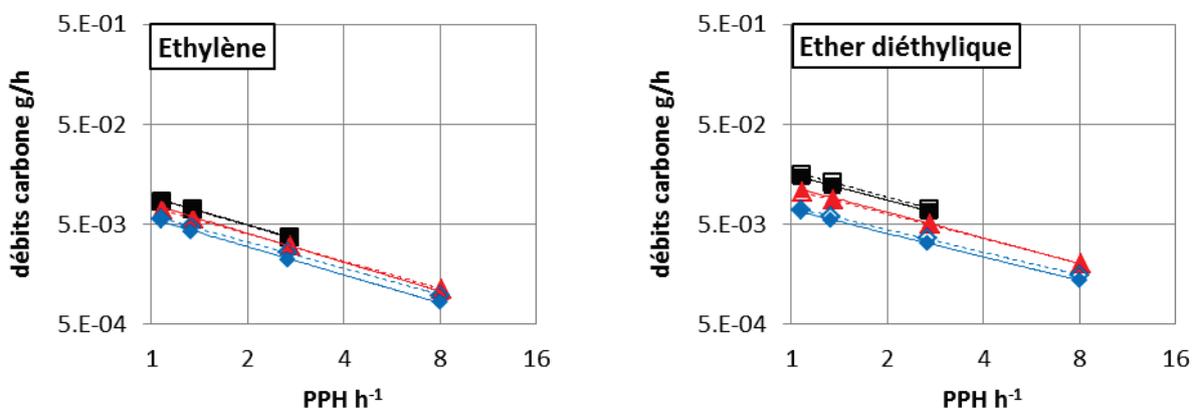


Figure 4-31 – Débits de l'éthylène et de l'éther diéthylique pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 Symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Les deux voies possibles de formation de l'acétate d'éthyle (réaction 7), la voie via un hémiacétal et la voie Tishchenko, ont été modélisées. Les résultats sont présentés dans la Figure 4-34. Pour rappel, la différence intrinsèque entre ces deux voies est l'intervention d'une molécule d'EtOH comme réactif et produit pour la voie via l'hémiacétal (cf. Figure 4-32) alors que la voie Tishchenko fait appel à deux molécules d'AcH uniquement (cf. Figure 2-28).

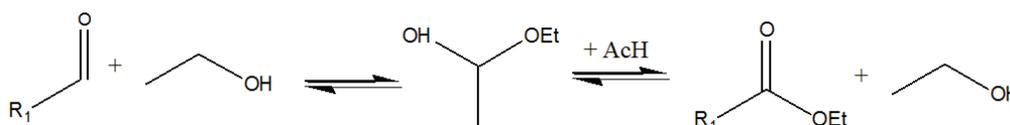


Figure 4-32 – Formation d'ester via un hémiacétal

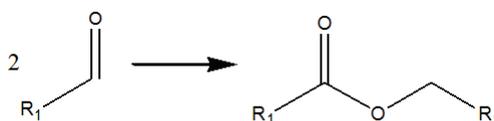


Figure 4-33 – Réaction de Tishchenko

La comparaison entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales, pour les 3 ratios, indique que modéliser la formation d'acétate d'éthyle via la voie hémiacétal est la plus appropriée.

Partie 4. Premier modèle cinétique

En effet, l'extrapolation du modèle à un ratio EtOH/AcH de 7 engendre des écarts de l'ordre de 40% via la voie de Tishchenko, alors que ces écarts restent inférieurs à 20 % via la voie hémiacétal, et ce quel que soit le ratio. Ces résultats de modélisation confirment l'observation expérimentale de la présence nécessaire d'EtOH pour former l'acétate d'éthyle (cf. Paragraphe 2.1).

Il peut être également observé que l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées semble augmenter lorsque la PPH diminue, soit lorsque la production d'acétate d'éthyle est la plus élevée. Ceci est particulièrement vrai dans le cas du ratio EtOH/AcH 7. Cette dérive peut s'expliquer par le manque d'une autre voie de production de l'acétate d'éthyle. Cependant, la représentation de l'acétate d'éthyle n'étant pas l'objectif prioritaire, l'étude et les écarts restent négligeables, le modèle considèrera la seule voie de production via l'hémiacétal.

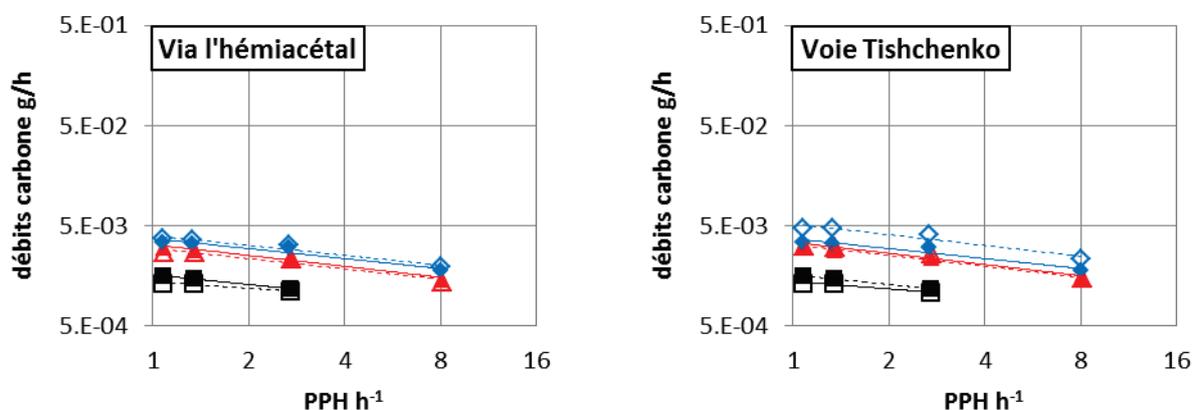


Figure 4-34 – Débits de l'acétate d'éthyle pour différentes PPH à 340 °C
ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
symboles plein : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Concernant le VEE, formé par la réaction 6, les résultats de simulation sont en désaccord avec la tendance expérimentale (cf. Figure 4-35). Selon les résultats expérimentaux, la consommation de VEE augmente avec la réduction de PPH. Au sein du modèle cinétique, la consommation du VEE est générée par la réversibilité de sa réaction de formation, la contribution de cette dernière n'est donc pas assez élevée. Le VEE est donc consommé via d'autres réactions. Il apparaît cependant que cette consommation n'a fait l'objet d'aucune étude au sein de la littérature, et qu'aucune réaction n'a été mise en évidence. La partie du schéma réactionnel SR1 concernant le VEE est donc restée telle quelle.

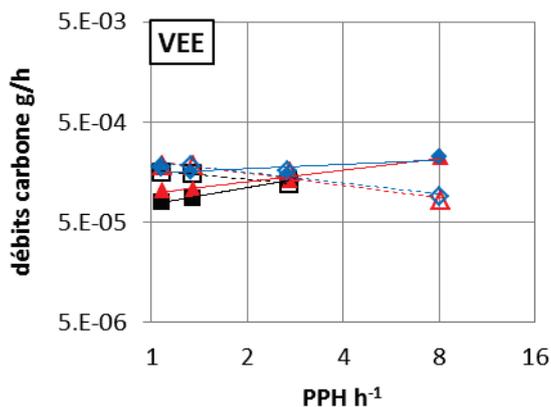


Figure 4-35 – Débits du VEE pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts: résultats simulés

Les autres produits de type C4 ne sont pas présentés dans ce chapitre car ce premier modèle cinétique n'est pas suffisamment détaillé pour reproduire les valeurs expérimentales. Les débits des composés C4 oxygénés saturés (butanal, butanone, butanols) sont largement sous-estimés d'un ordre de grandeur bien que les tendances expérimentales soient respectées. Cela ne remet cependant pas en question la pertinence de la totalité du modèle cinétique car les butènes et ces composés C4 saturés représentent au maximum 2 % massique carbone de l'effluent dans toutes les conditions opératoires testées. Pourtant, il semble important d'améliorer la représentation de ces réactions, qui, impliquant des intermédiaires réactionnels de la formation du BD, pourrait introduire un biais dans la représentation de la réaction principale. Parmi les pistes de réflexion à ce stade, le regroupement des constantes cinétiques des réactions MPV et de déshydratation impliquées dans la formation de produits secondaires avec celles des réactions équivalentes mises en jeu dans les voies de Gorin-Jones et d'Inoue (réactions 3 et I de la Figure 4-24) devra être reconsidérée.

Les composés impairs sont issus de la voie faisant appel à la rétro-aldolisation (réaction 5), permettant la formation d'acétone et de formaldéhyde. Ce dernier n'est néanmoins pas détecté par le détecteur FID. Les comparaisons entre résultats simulés et expérimentaux ne pourront donc pas être réalisées sur ce composé.

Les débits de l'acétone uniquement sont présentés dans la Figure 4-36. Ces débits sont correctement reproduits, ce qui tend à valider l'hypothèse d'un passage par l'intra-MPV pour expliquer à la fois la formation des composés impairs mais également la nécessité de la voie d'Inoue.

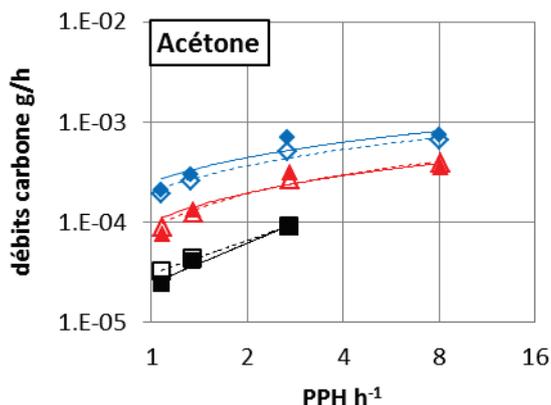


Figure 4-36 – Débits de l'acétone pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Les hydrocarbures C3 et C5 sont donc issus de l'acétone et/ou du formaldéhyde (réactions II, III et IV). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4-37. Les ordres de grandeur des débits de ces composés sont cohérents. Les tendances des débits des C3 ne sont pas simulées avec justesse mais n'excèdent pas une erreur de 20 %. Inversement, les tendances et les ordres de grandeur des débits simulés des C5 sont en accord avec les résultats expérimentaux bien que l'erreur soit supérieure à 20 %. De par les nombreuses réactions successives (aldolisation, réduction MPV et déshydratation), représentées par une seule réaction globale, les résultats obtenus ici seront considérés pertinents.

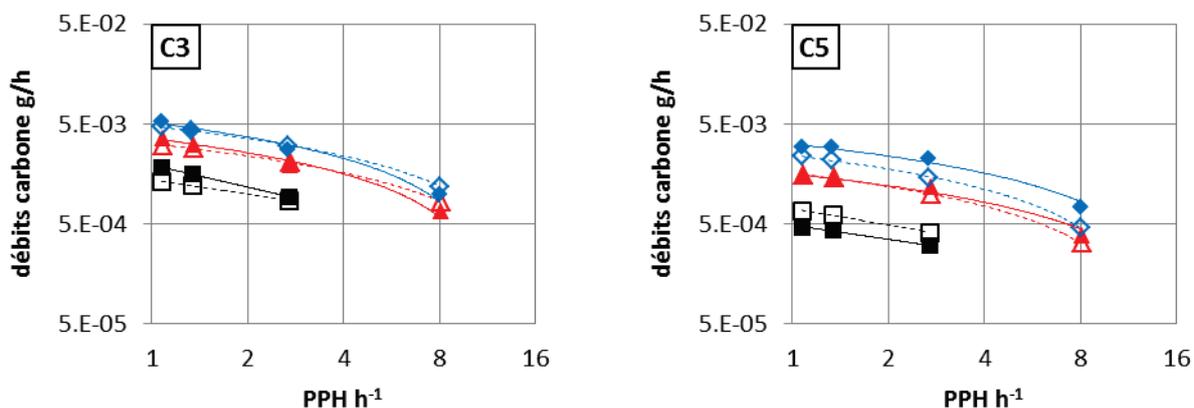


Figure 4-37 – Débits du propylène et des C5 pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Pour résumer, ce premier modèle cinétique permet de simuler avec précision la majorité des composés de l'effluent à 340 °C. En effet, pour les trois ratios testés, les produits majoritaires correctement simulés (EtOH, AcH, BD, éthylène, éther diéthylique et AcOEt) représentent au

minimum 90 % massique carbone de l'effluent. L'intérêt de la voie d'Inoue, voie inexistante dans la littérature, a été démontré car, selon ce premier modèle, elle représente environ 20 % de la production du butadiène et est indispensable pour la synthèse de différents composés secondaires. De plus, le modèle a montré l'importance de tenir compte de la présence d'EtOH pour la synthèse de l'acétate d'éthyle.

Les facteurs pré-exponentiels étant estimés pour une température donnée, il est nécessaire d'estimer les énergies d'activation associées afin de prédire le comportement des composés à d'autres températures. Ces deux paramètres cinétiques obtenus, il est alors possible de calculer les constantes cinétiques à n'importe quelle température via la loi d'Arrhenius.

5.2 Effet de température

Le Tableau 4-3 présente les énergies d'activation obtenues pour les réactions impliquées dans la formation du butadiène, de l'éthylène, de l'éther diéthylique et de l'acétate d'éthyle.

Tableau 4-3 – Energies d'activation du premier modèle cinétique estimées à un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	<i>E_a</i> kJ/mol
1	<i>Aldolisation/crotonisation</i>	40
2	<i>Aldolisation + intra-MPV</i>	40
3	<i>Réactions MPV</i>	45
7	<i>Formation de l'acétate d'éthyle</i>	41
8	<i>Formation de l'éther diéthylique</i>	103
I	<i>Déshydratation</i>	55
VI	<i>Formation de l'éthylène</i>	157

Les réactions dont les facteurs pré-exponentiels n'ont pu être estimés sans produire une erreur importante, n'ont pas fait l'objet d'une estimation des énergies d'activation. Elles ne sont donc pas présentées dans le Tableau 4-3. Il s'agit des réactions d'isomérisation (4), de formation du VEE (6) et de formation des C6+ (V). Les réactions de formation des hydrocarbures C3 et C5 ont également été écartées car le comportement de l'acétone dont ils sont issus, n'a pu être prédit avec précision. Dans ce cas, les valeurs de ces énergies d'activation ont été arbitrairement fixées à 50 kJ/mol, soit un même ordre de grandeur que les énergies d'activation du Tableau 4-3.

5.2.1 Formation du butadiène

Le diagramme de parité du butadiène est exposé dans la Figure 4-38. Les débits simulés du butadiène correspondent aux résultats expérimentaux et ce, pour toutes les températures et PPH. En effet, l'écart le plus important observé, à PPH 1,1 $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ et ratio EtOH/AcH de 7, est seulement de 16 %.

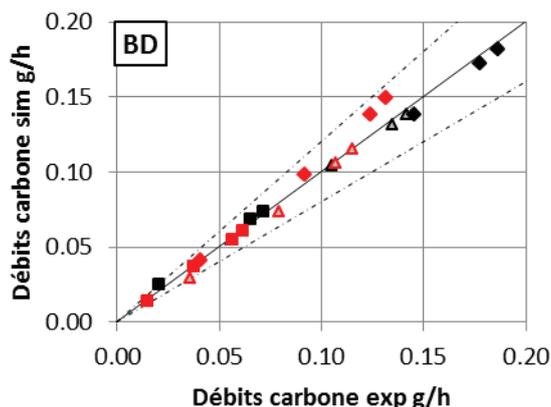


Figure 4-38 – Diagramme de parité du BD pour différentes PPH à 320 °C (rouge) et 370 °C (noir)
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Les diagrammes de parité des réactifs sont présentés dans la Figure 4-39. Les résultats relatifs à l'EtOH sont conformes pour tous les ratios et toutes les températures. Concernant l'AcH, les résultats sont plus mitigés. En effet, aux deux PPH les plus faibles, les débits simulés sont sous-estimés de 27 % à 370 °C, et surestimés de 22 % à 320°C. Ces différences peuvent notamment s'expliquer par la production des produits secondaires. Comme annoncé précédemment, les débits de certains produits secondaires ne sont pas correctement estimés. C'est notamment le cas pour les produits à nombre de carbones impairs pour lesquels les débits sont surestimés à 370 °C, entraînant une surestimation de la conversion d'AcH et, par conséquent, une sous-estimation du débit associé. Le phénomène inverse a lieu à 320 °C.

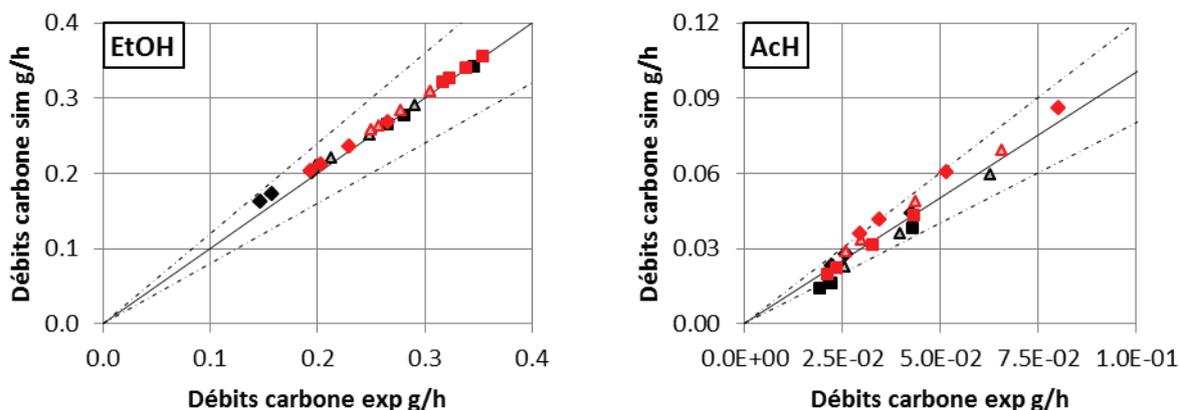


Figure 4-39 – Diagrammes de parité de l'EtOH et de l'AcH pour différentes PPH à 320 °C (rouge) et 370 °C (noir)
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Concernant les intermédiaires réactionnels des voies Gorin-Jones et Inoue, les résultats des buténols ne sont pas détaillés ici. Seules les tendances des débits des buténols étaient pertinentes à 340 °C, il en va de même à 320 et 370 °C. Les résultats relatifs au crotonaldéhyde et à la buténone sont présentés dans la Figure 4-40.

Les débits simulés du crotonaldéhyde respectent les tendances des débits expérimentaux bien que l'écart relatif puisse dépasser 20 % dans certains cas. Le même comportement est observé pour la buténone. Cependant, la valeur estimée dans la présente étude, soit 40 kJ/mol, est cohérente car proche de celle obtenue par Inoue *et al.* [117], soit 45 kJ/mol, pour la réaction d'aldolisation/crotonisation sur un catalyseur similaire à celui de cette étude.

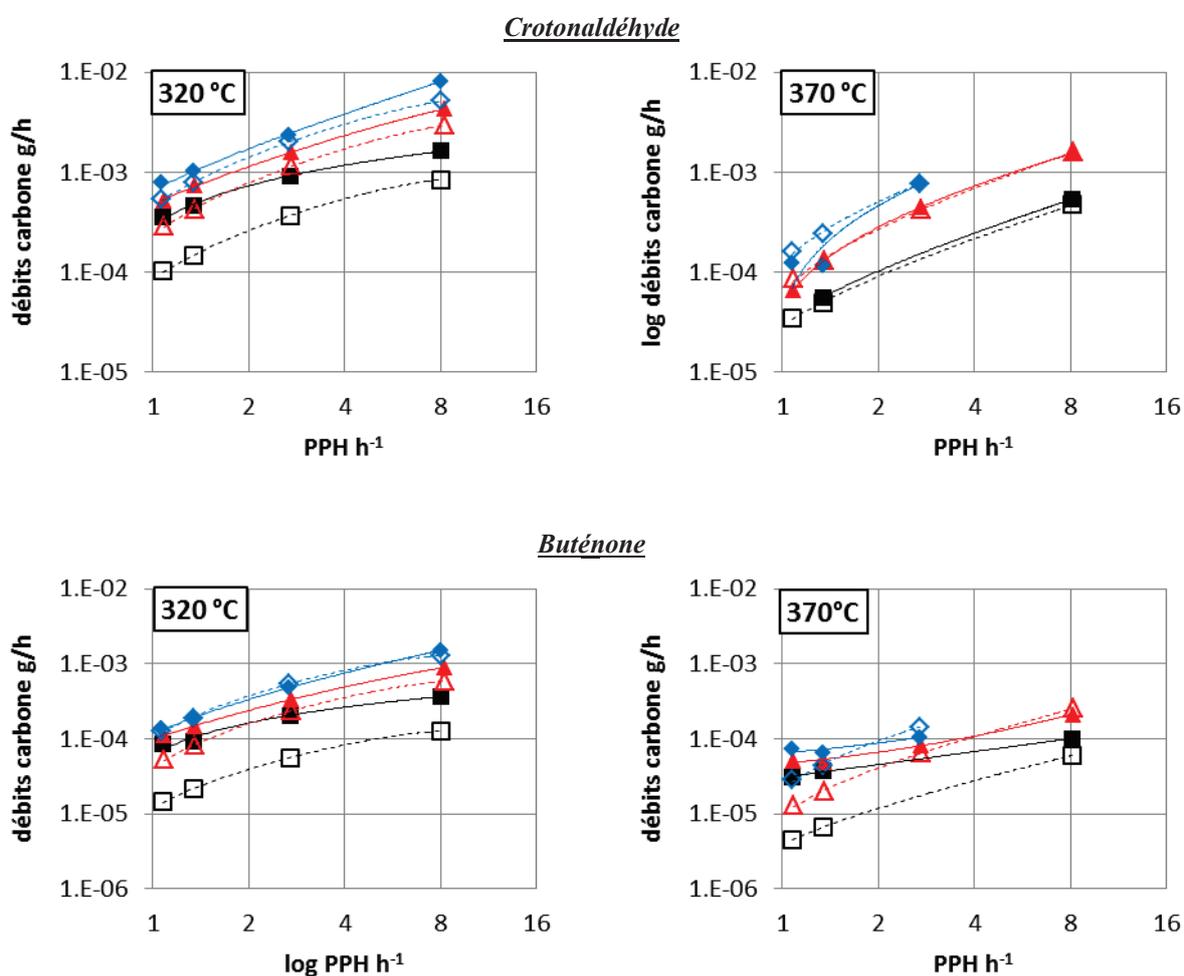


Figure 4-40 – Débits du crotonaldéhyde et de la buténone pour différentes PPH à 320 et 370 °C
ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

5.2.2 Formation des produits secondaires principaux

Seuls les résultats concernant l'éthylène, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle sont discutés. Les autres produits n'ayant pu faire l'objet d'une estimation correcte, leurs comportements ne vont pas être présentés dans le cadre de ce premier modèle cinétique.

Les comportements de l'éthylène et de l'éther diéthylique sont présentés dans la Figure 4-41. Les débits de l'éthylène sont correctement simulés sur la gamme de ratios et de PPH de l'étude. Le comportement d'éther diéthylique est correctement représenté dans pratiquement toutes les conditions. En effet, un décalage systématique pour le ratio EtOH/AcH de 2,5 et à 320 °C (erreur jusqu'à 30 %) est observé, mais la tendance est respectée.

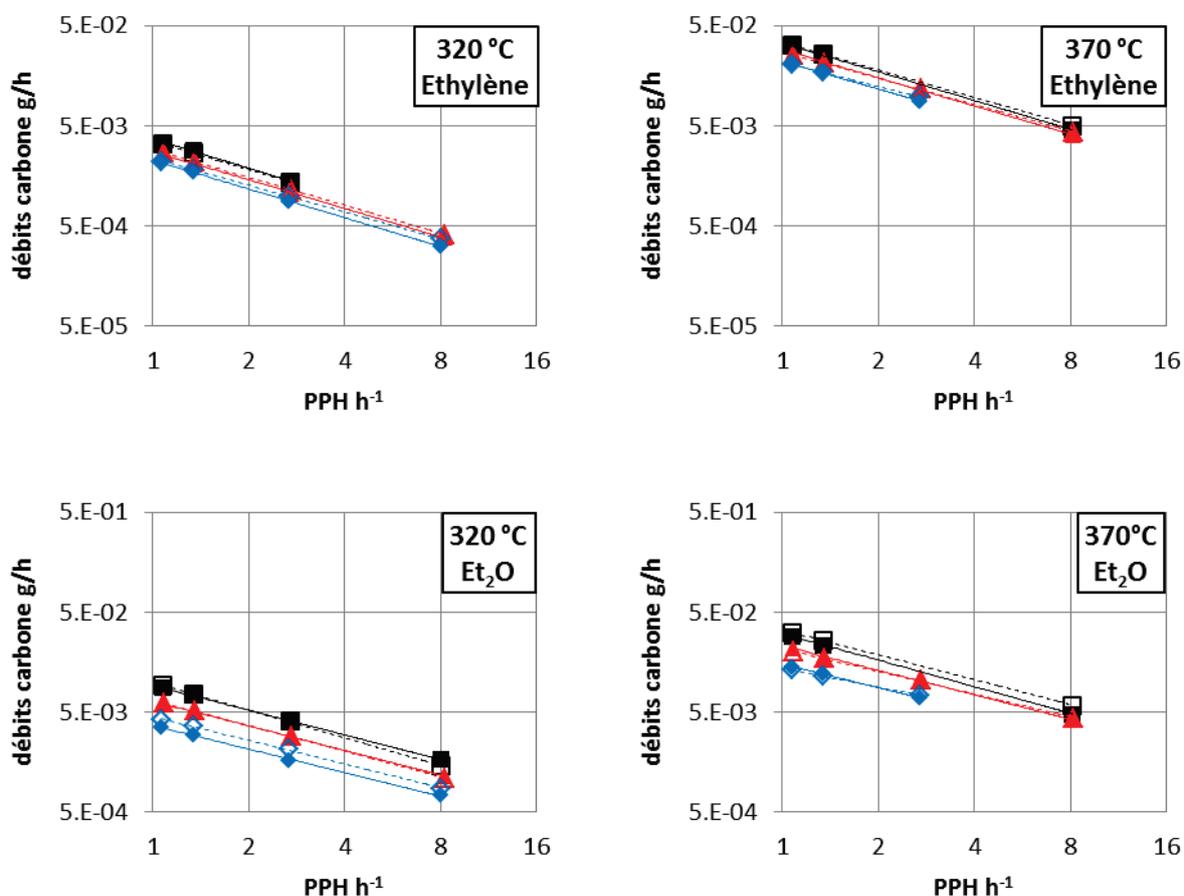


Figure 4-41 – Débits de l'éthylène et de l'éther diéthylique pour différentes PPH à 320 et 370 °C
ratio EtOH/AcH de 7 (■), ratio EtOH/AcH de 3,6 (▲), ratio EtOH/AcH de 2,5 (◆)
symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Les énergies d'activation obtenues sont nettement supérieures à celles obtenues sur catalyseur massique par Legendre et Cornet [118], dans leur étude sur catalyseur massique (cf. Tableau 4-4). Cependant, la bonne représentation de débits expérimentaux permet de valider les énergies

d'activation estimées dans la présente étude. Ceci souligne la différence de réactivité entre un catalyseur massique et un catalyseur supporté, présentant des conformations de sites actifs différentes.

Tableau 4-4 – Comparaison des énergies d'activation de la formation d'éthylène et d'éther diéthylique

Réaction étudiée	Energies d'activation <i>kJ/mol</i>	
	Présente étude	Legendre et Cornet [118]
Formation d'éthylène	157	84
Formation d'éther diéthylique	103	88

Enfin, les débits d'acétate d'éthyle sont présentés dans la Figure 4-42. A 320 °C, les débits expérimentaux sont correctement représentés, ce qui n'est pas le cas à 370 °C où la tendance n'est plus respectée. Ceci est cohérent avec les observations à 340°C (cf. Paragraphe 5.1.2) et la suggestion de l'existence d'une voie supplémentaire de formation de l'acétate d'éthyle, dont l'impact serait plus significatif aux hautes températures.

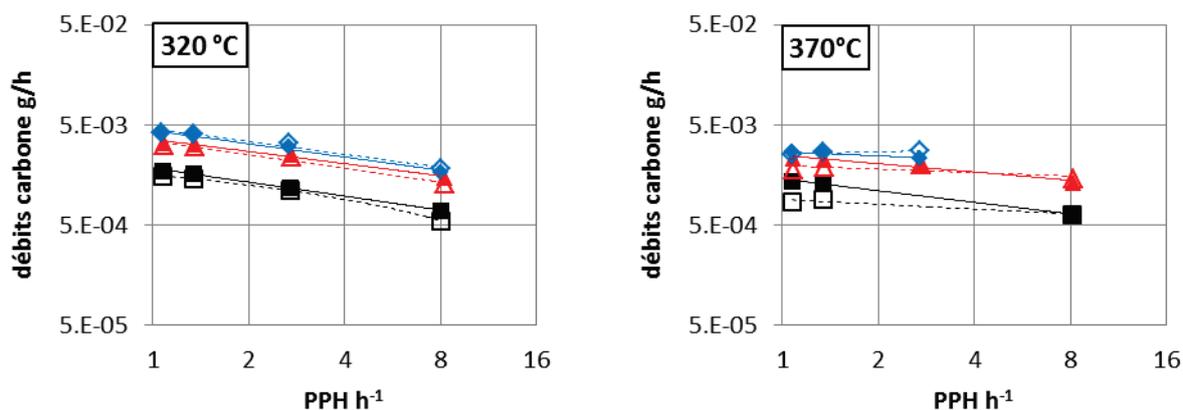


Figure 4-42 – Débits de l'acétate d'éthyle pour différentes PPH à 320 et 370 °C
ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Les énergies d'activation sont, dans leur ensemble, difficiles à estimer dans cette étude. En effet, une étude de sensibilité indique qu'une variation de 20 % de toutes les énergies d'activation n'induit une variation maximale des débits d'EtOH, d'AcH et de BD que de 5 %, 6 % et 7 % respectivement. Une variation de 20 % de l'énergie d'activation de la réaction d'aldolisation/crotonisation uniquement (réaction limitante de la voie Gorin-Jones, *i.e.* la voie principale de formation du butadiène) n'entraîne qu'une variation maximale des débits d'EtOH,

d'AcH et de BD de 7 %, 4 % et 2 % respectivement. Selon le modèle de regroupement des réactions choisi, il apparaît que les énergies d'activation sont peu sensibles et ne peuvent être aisément estimées.

Un ordre de grandeur raisonnable des énergies d'activation a néanmoins pu être estimé pour les réactions impliquant les principaux composés de l'effluent et les produits intermédiaires de la formation du butadiène. Le comportement de ces composés ayant pu être correctement représenté par le modèle, l'utilisation de la loi d'Arrhenius est validée.

6 Conclusion

Un premier schéma réactionnel SR1 a été élaboré en se basant sur l'analyse de la littérature (cf. Figure 4-43). Des tests dédiés ont été réalisés afin d'analyser les réactions principales de la synthèse du butadiène. Ainsi la réversibilité de la réaction d'aldolisation/crotonisation a été confirmée mais le passage par une réaction intra-MPV pour la production de buténone n'a pu être validé expérimentalement. De plus, l'étude de la réaction MPV a démontré que la déshydratation était une réaction dont la vitesse ne pouvait être considérée comme nettement supérieure face aux autres réactions impliquées dans la formation de butadiène.

Partie 4. Premier modèle cinétique

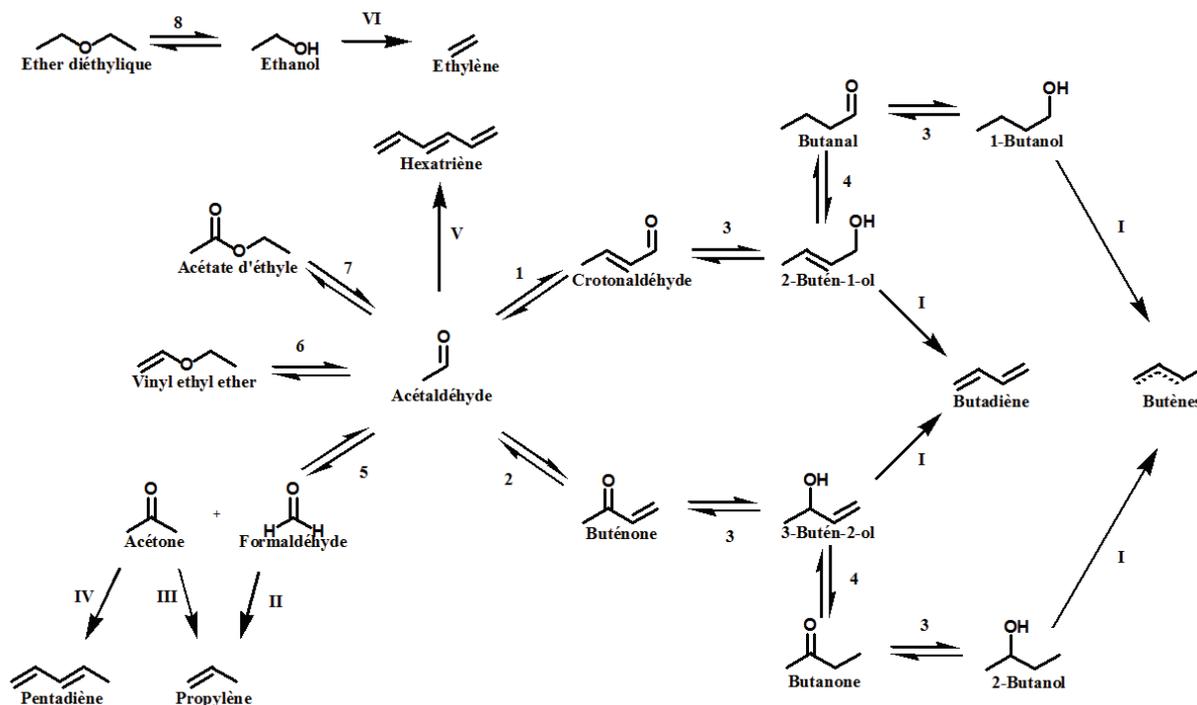


Figure 4-43 – Schéma réactionnel SR1 avec regroupement des réactions

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 8, II (v = -2), III, IV et V
- AcH : 1, 2, 5, 6, 7 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- AcH : 3 et III
- Eau : 1, 2, 5, 7, 8, I, II, III, IV (v = 2), V (v = 3) et VI

L'analyse des résultats expérimentaux issus de l'EHD a confirmé la cohérence du schéma réactionnel SR1, en particulier l'identification des produits intermédiaires de la réaction principale de formation du butadiène. Elle a également permis de valider les voies réactionnelles parallèles prises en compte dans le schéma réactionnel SR1 pour la synthèse d'autres hydrocarbures.

Une stratégie de regroupement des constantes cinétiques a ensuite été proposée. L'utilisation de blocs a notamment été mise en place pour traiter séparément les différentes voies réactionnelles.

Un premier modèle cinétique a ainsi été proposé et ses paramètres cinétiques estimés. Les facteurs pré-exponentiels ont été estimés à 340 °C et à un ratio EtOH/AcH de 3,6 puis le modèle cinétique a été extrapolé aux deux autres ratios EtOH/AcH. A 340 °C, le modèle cinétique démontre déjà sa performance avec une prédiction correcte d'au minimum 86 % du débit de l'effluent. Ainsi, en moyenne, les débits expérimentaux de l'EtOH, l'AcH et le BD, principaux composés de l'effluent, ont respectivement un écart de 2 %, 2 % et 4 % par rapport aux débits expérimentaux. Certains produits

Partie 4. Premier modèle cinétique

secondaires, et notamment les C4 (butanal, butanone, butanols, butènes), n'ont pourtant pas pu être correctement représentés.

Des énergies d'activation ont été estimées pour prédire des résultats à 320 et 370 °C. Les résultats sont plus mitigés, si les comportements du BD et de l'EtOH sont modélisés avec précision, ceux des autres composés ne sont pas systématiquement dans la marge d'erreur acceptée. Les résultats sont néanmoins encourageants et permettent d'obtenir un premier ordre de grandeur des énergies d'activation pour les différentes réactions mises en jeu.

Les comparaisons des vitesses de réaction des voies de Gorin-Jones et d'Inoue ont montré que, dans les deux cas, les formations des intermédiaires carbonylés, *i.e.* respectivement le crotonaldéhyde et la buténone, étaient les réactions limitantes de chaque voie. De plus, la voie d'Inoue ne peut être considérée comme négligeable face à la voie de Gorin-Jones, voie pourtant généralement considérée comme unique dans la littérature, pour la formation du butadiène.

Afin de mieux comprendre la production de butadiène, des tests dédiés vont être réalisés. Ces tests auront pour but d'étudier les déshydratations, mais également la voie d'Inoue. Les produits secondaires feront également l'objet d'une étude afin de mieux prédire leur comportement.

La stratégie de regroupement des paramètres cinétiques devra également être remise en question. En effet, il semble que certains des composés, comme les buténols par exemple, présentent une différence de réactivité non-négligeable. Une distinction devra donc être apportée quand cela sera nécessaire.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

Table des matières de la partie 5

1	Introduction.....	161
2	Etude des voies de formation du butadiène	161
2.1	Déshydratation des buténols et interconversion	161
2.1.1	Déshydratation des alcools allyliques en butadiène et interconversion.....	162
2.1.2	Réactivité des alcools primaires et secondaires : des buténols aux butanols	165
2.1.3	Evolution du schéma réactionnel	167
2.2	Intérêt de la voie d'Inoue	169
2.2.1	Résultats expérimentaux.....	171
2.2.2	Comparaison des modèles avec/sans la voie d'Inoue	176
2.2.3	Conclusion.....	181
2.3	Schéma réactionnel intermédiaire.....	182
2.4	Conclusions de la voie BD	187
3	Etude des voies secondaires.....	187
3.1	Formation des C6+	187
3.1.1	Formation des C6+ selon le schéma réactionnel SR2	188
3.1.2	Evolution de la modélisation des composés C6+.....	189
3.2	Formation des butanal/butanone.....	192
3.2.1	Voies proposées pour la formation des composés carbonylés saturés	192
3.2.2	Résultats expérimentaux.....	194
3.2.3	Comparaison des modèles	198
4	Schéma réactionnel final	206
5	Etude des phénomènes d'inhibition de la réaction de déshydratation.....	207
5.1	Inhibitions possibles	207
5.2	Résultats expérimentaux	208
5.2.1	Compétition d'adsorption : alcool vs carbonyle	208
5.2.2	Compétition d'adsorption : alcool saturé VS insaturé.....	209
5.3	Modèle cinétique	210
5.3.1	Loi d'inhibition.....	211
5.3.2	Stratégie d'estimation des facteurs pré-exponentiels	211
5.3.3	Résultats	212
6	Conclusion	213

1 Introduction

Afin de s'assurer de la validité du schéma réactionnel et de le perfectionner, des expériences dédiées vont être réalisées afin de simplifier le système chimique, découpler les réactions et mettre en évidence les chemins réactionnels menant à la formation de butadiène et de certains composés secondaires tels les différents C4.

2 Etude des voies de formation du butadiène

Parmi les réactions menant au butadiène, les réactions d'aldolisation/crotonisation et MPV ont déjà fait l'objet d'expériences dédiées (cf. Partie 4 – Paragraphe 2). L'étude de la réaction MPV a mis évidence que cette réaction devait faire l'objet d'une étude dédiée, la vitesse de déshydratation des buténols ne pouvant être considérée comme négligeable face à celle de la réaction MPV. D'autre part, l'étude de la réaction d'aldolisation/crotonisation n'a pu confirmer l'existence d'une isomérisation de l'acétaldol en 4-hydroxy-butanone. Bien que le premier modèle cinétique intégrant la voie d'Inoue ait présenté une modélisation cohérente de la production de la buténone (cf. Partie 4 – Paragraphe 5), une étude dédiée a été réalisée afin de discuter de la pertinence de cette voie réactionnelle.

2.1 Déshydratation des buténols et interconversion

Les buténols sont des composés dont est directement issu le butadiène par déshydratation (cf. Figure 5-1).

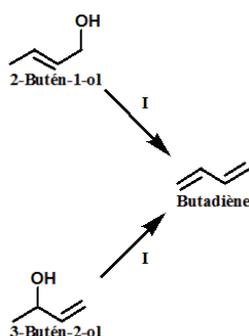


Figure 5-1 – Déshydratation des buténols selon le schéma réactionnel SRI

Le comportement du 2-butén-1-ol et du 3-butén-2-ol a fait l'objet d'expériences spécifiques pour chaque composé. Les expériences ont été menées sous pression constante de 2,5 bara et à une température de 350 °C. La gamme de PPH s'étend de 3 à 25 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹. La charge comprenait le buténol étudié, dilué à 50 % dans du méthanol. Cette dilution est nécessaire afin de vaporiser le 3-butén-2-ol dans l'unité tout en évitant une importante polymérisation pouvant boucher le système de

vaporisation. Le méthanol a été choisi comme diluant car conduisant à une chimie du C1 facilement distinguable des réactions d'intérêt. De plus, la réduction du méthanol par réaction MPV forme du formaldéhyde qui ne peut se condenser sur lui-même, réduisant la possibilité de réactions secondaires.

Un exemple de chromatogramme pour une charge de {2-butén-1-ol + méthanol} à une PPH de $6 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ est présenté dans la Figure 5-2. Singulièrement, le 3-butén-2-ol est présent en quantité non-négligeable dans l'effluent. La raison de la présence de cet isomère sera discutée après comparaison des vitesses de déshydratations des deux buténols (cf. Paragraphe 2.1.1 ci-après). Enfin, aucun produit présent ne semble issu de la conversion du méthanol (pour rappel, le méthane observé dans le chromatogramme ci-dessous correspond à l'étalon externe de cet essai).

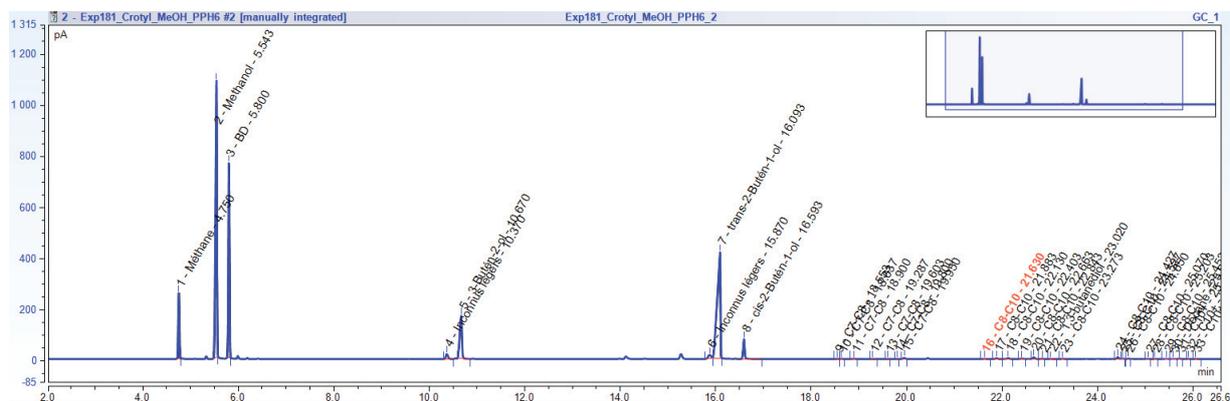


Figure 5-2 – Chromatogramme d'un test pour une charge {2-butén-1-ol + méthanol}

2.1.1 Déshydratation des alcools allyliques en butadiène et interconversion

L'évolution des conversions en 2-butén-1-ol et 3-butén-2-ol est présentée dans la Figure 4-35. Une différence de réactivité entre les deux types de buténols est observée, le 2-butén-1-ol présentant une conversion nettement supérieure aux plus faibles PPH.

Le produit majoritaire de l'effluent est bien le butadiène dont les sélectivités sont présentées dans la Figure 4-35. Le test 3-butén-2-ol présente des sélectivités en butadiène supérieure au test 2-butén-1-ol. Il apparaît donc que le 3-butén-2-ol est un meilleur réactif pour la synthèse de butadiène.

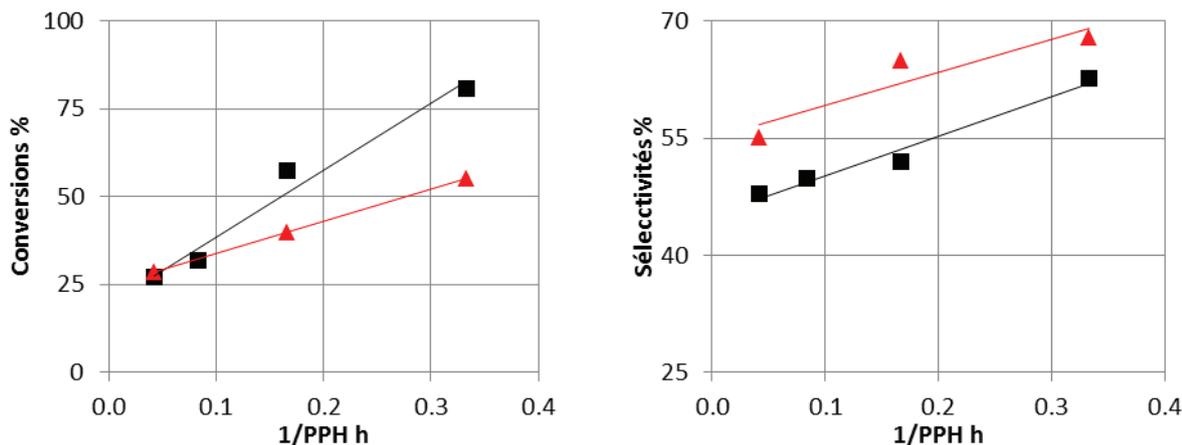


Figure 5-3 – Conversions et sélectivités en BD à 350 °C : 2-butén-1-ol (■), 3-butén-2-ol (▲)
Les lignes servent à guider les yeux.

Le produit secondaire majoritaire obtenu dans les deux expériences est l'isomère du réactif initial, avec des sélectivités atteignant 16% et 29% respectivement pour le 2-butén-1-ol et le 3-butén-2-ol comme réactif initial. Les productions de ces composés pour chacune des expériences sont présentées dans la Figure 5-4. Cette production d'isomère ne peut être due à une réhydratation du butadiène car, à 350 °C, l'équilibre thermodynamique indique que la conversion des buténols en butadiène est totale. Cela est confirmé expérimentalement car, lorsque la conversion du buténol augmente, la production en butadiène augmente plus rapidement que celle de l'isomère (cf. ratio des débits de la Figure 5-5).

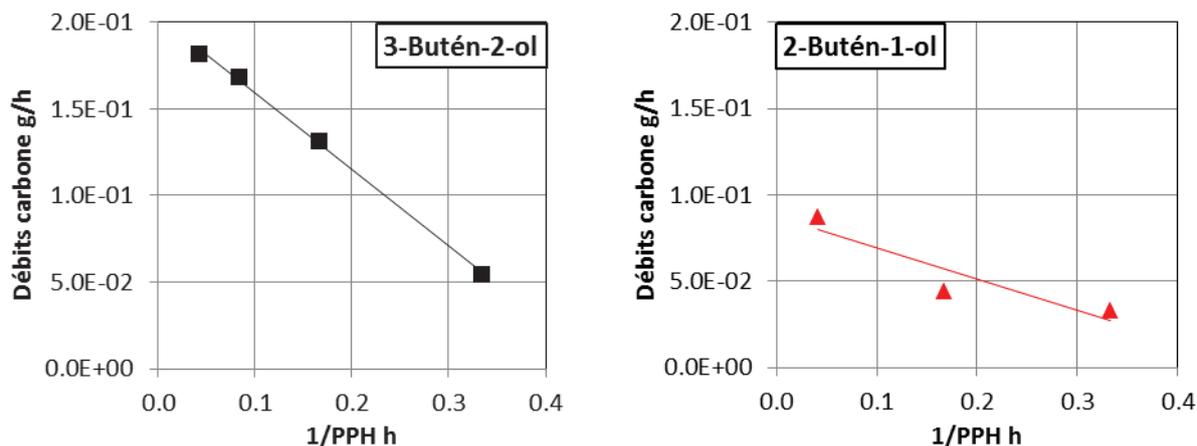


Figure 5-4 – Débits des isomères à 350 °C
Charge : 2-butén-1-ol (■), 3-butén-2-ol (▲)

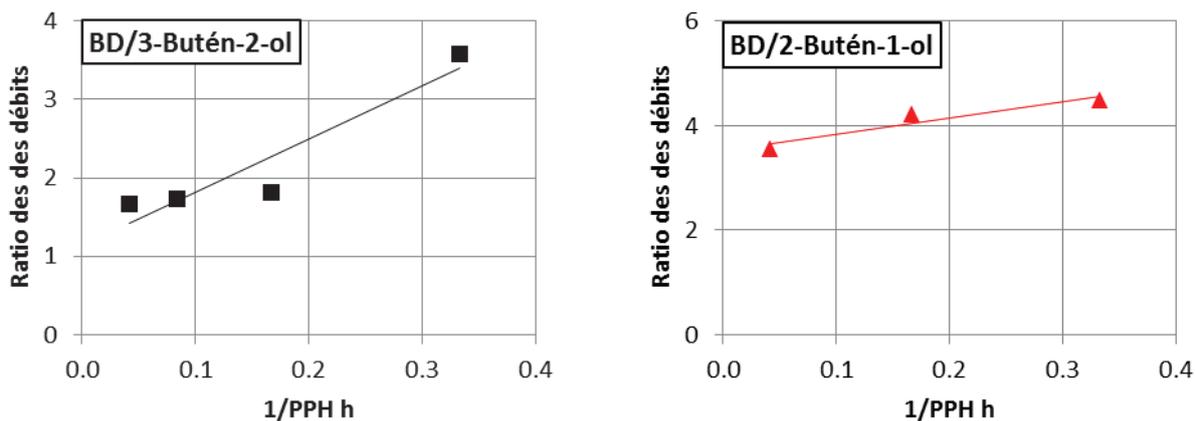


Figure 5-5 – Ratios des débits BD/isomères à 350 °C
Charge : 2-butén-1-ol (■), 3-butén-2-ol (▲)

Ainsi, pour la seule source pour la production de 3-butén-2-ol est le 2-butén-1-ol et inversement. Il existe donc une réaction d'isomérisation entre les buténols qui sera nommée « interconversion » afin de la différencier des autres réactions d'isomérisation du schéma réactionnel. Cependant, les buténols ne sont pas à l'équilibre thermodynamique, la réaction d'interconversion n'est donc sous contrôle cinétique (cf. Figure 5-6).

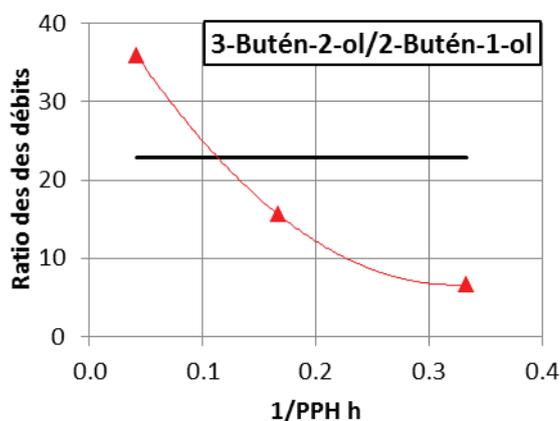


Figure 5-6 – Ratios des débits 3-butén-2-ol/2-butén-1-ol à 350 °C
Charge : 3-butén-2-ol (▲) ; ligne noire continue : équilibre thermodynamique

Les résultats présentés ici ne permettent pourtant pas de conclure quant à la réaction la plus favorable à la synthèse de butadiène. En implémentant cette interconversion dans le schéma réactionnel, le modèle pourra fournir les informations nécessaires pour identifier une éventuelle voie préférentielle.

Ces résultats permettent, en revanche, de soumettre un mécanisme réactionnel expliquant à la fois la déshydratation des buténols en butadiène et leur interconversion, inspiré des propositions de

Morrill *et al.* [134] et de Wang *et al.* [135] (cf. Figure 5-7). Bien que ces deux études aient été réalisées dans des conditions opératoires différentes de celles de la présente étude, à savoir un milieu homogène liquide à basse température, le même type de réaction est observé avec un catalyseur à base d'oxyde de rhénium. Ceci permet de proposer un mécanisme pour la déshydratation et l'interconversion sur Ta₂O₅-SiO₂ inspiré de ceux établis sur le catalyseur d'oxyde de rhénium (cf. Figure 2-2).

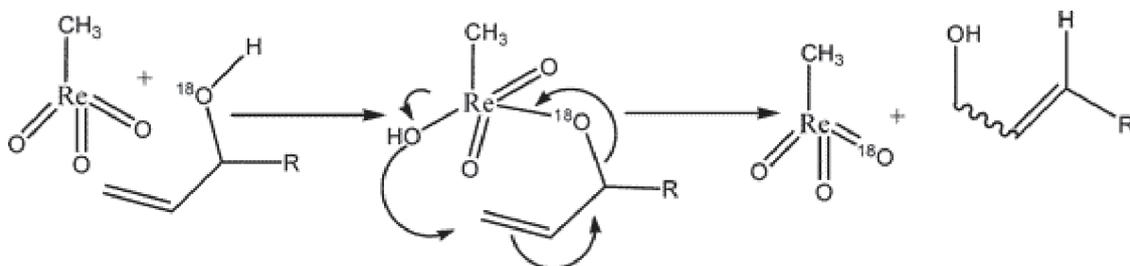


Figure 5-7 – Mécanisme proposé par Wang [135]

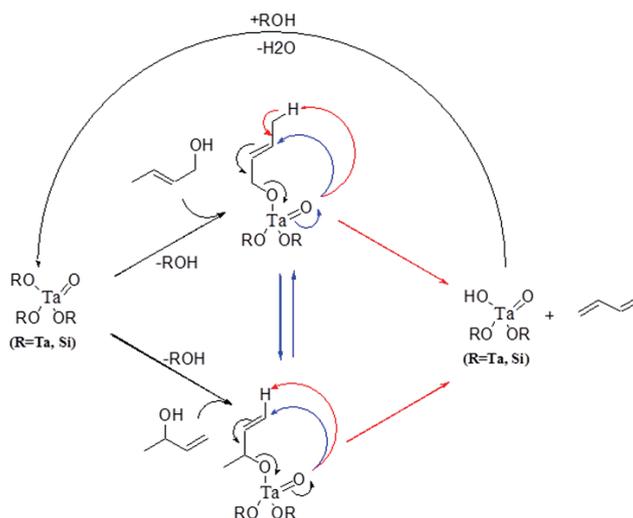


Figure 5-8 – Mécanismes de la **déshydratation** et de l'**interconversion** des buténols

2.1.2 Réactivité des alcools primaires et secondaires : des buténols aux butanols

La différence de réactivité entre les alcools primaires, de la forme R-CH₂-OH, et les alcools secondaires, de la forme (R,R')-CH-OH, ne peut être aisément discutée avec les expériences dédiées aux buténols, l'interconversion intervenant. Des tests dans des conditions opératoires similaires ont été mis en œuvre en utilisant des butanols dans la charge, permettant de s'affranchir de l'interconversion et mettre en évidence les vitesses de déshydratation.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

Les expériences ont été menées sous pression constante de 2,5 bara et à une température de 350 °C pour une gamme de PPH de 1 à 25 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. La charge est constituée de 1 ou 2-butanol uniquement.

L'évolution des conversions est présentée dans la Figure 5-9. Le 2-butanol présente une vitesse de déshydratation nettement supérieure à celle du 1-butanol. En effet, le 2-butanol est totalement converti pour des PPH inférieures à 14 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ quand le 1-butanol n'est jamais totalement converti sur la gamme de PPH de l'étude. Cette étude met donc en évidence une différence significative des vitesses de déshydratation des alcools primaires et secondaires. Il sera donc supposé qu'une différence de réactivité existe également pour les buténols.

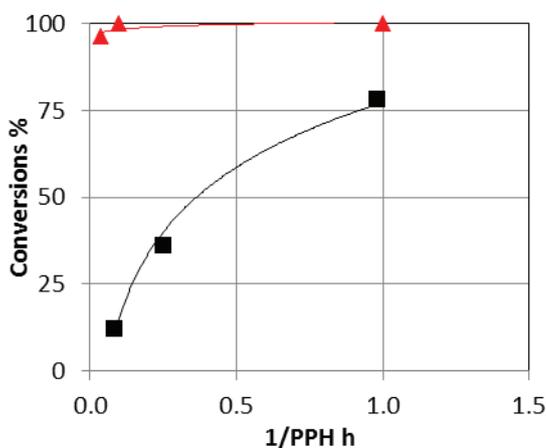


Figure 5-9 – Conversions des butanols à 350 °C
Charge : 1-butanol (■), 2-butanol (▲)

Ainsi, imposer une réactivité identique sur les réactions de déshydratation, comme supposé dans le premier modèle cinétique, n'est pas valable. Désormais les déshydratations des alcools primaires et secondaires seront considérées comme des réactions avec leurs paramètres cinétiques propres, comme illustré par le cas des buténols dans la Figure 5-10.



Figure 5-10 – Déshydratation des buténols : schéma réactionnel SR1 VS schéma réactionnel actualisé

Cependant la présence de cette nouvelle réaction induit de nouveaux questionnements. La formation des produits d'interconversion est environ deux fois plus importante dans le cadre du test 2-butén-1-ol que dans celui du test 3-butén-2-ol (cf. Figure 5-4). De plus, comme la buténone peut être obtenue à partir du 3-butén-2-ol, via la réaction MPV, cela pourrait remettre en question sa voie de formation à partir de l'acétaldéhyde. La discussion autour de la formation de la buténone, soulevée par la présence de cette voie d'interconversion des buténols, non-répertoriée dans la littérature, sera donc abordée dans le paragraphe 2.2.

2.1.3 Evolution du schéma réactionnel

Le premier schéma réactionnel SR1, étudié dans la Partie 4, a été réadapté en un nouveau schéma SR2 (cf. Figure 5-11). Les modifications sont indiquées en rouge.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

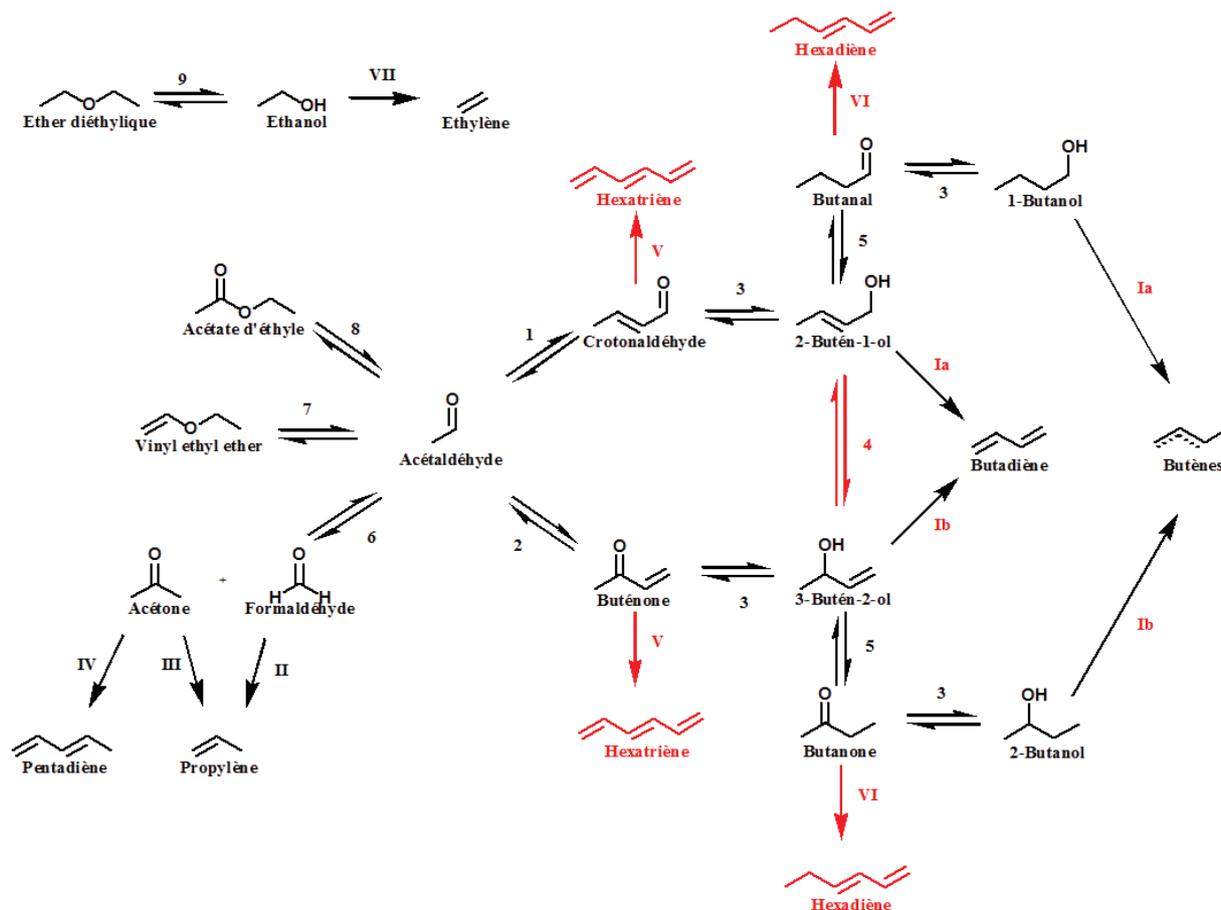


Figure 5-11 – Schéma réactionnel SR2

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 9, II (v = -2), III, IV, V et VI
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7 et 8

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV (v = 2), V (v = 2), VI (v = 2) et VII

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant alcools I et II

D'une part, des modifications sont issues des conclusions de l'étude des buténols (et butanols) :

- L'ajout de la voie d'interconversion des buténols ;
- Les paramètres cinétiques des réactions de déshydratation des alcools primaires et secondaires ont été distingués comme proposé dans la Figure 5-10. Les mêmes paramètres cinétiques ont été appliqués aux réactions de déshydratation du 2-butén-1-ol et du 1-butanol, ces deux composés C4 comportant une fonction alcool primaire. Le même raisonnement a été appliqué aux réactions de déshydratation du 3-butén-2-ol et du 2-butanol.

D'autre part, une voie de consommation de la buténone a été ajoutée afin d'étudier avec plus de précision son comportement. En effet, la buténone est susceptible de réagir par aldolisation et donc de former un hexatriène, via un chemin réactionnel similaire à celui de la formation du butadiène (cf. Figure 5-12). La réaction globale, exploitée dans le schéma réactionnel SR2 est donnée dans la Figure 5-13. L'ajout de cette voie va permettre de considérer la consommation de la buténone, non considérée jusqu'alors.

La même voie réactionnelle a également été appliquée crotonaldéhyde par symétrie. Dans un souci de cohérence, une voie de formation des C6 à partir des composés C4 carbonylés saturés, *i.e.* le butanal et la butanone, a également été mise en place. Par la suite, hexadiènes et hexatriènes seront regroupés sous l'appellation C6+.

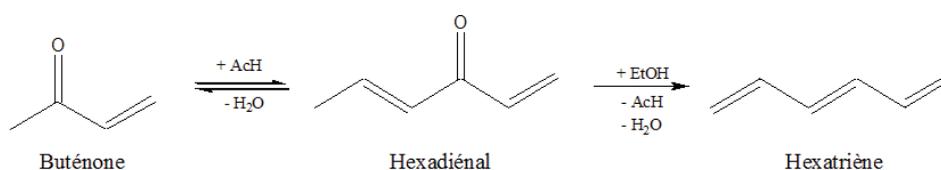


Figure 5-12 – Formation d'hexatriène à partir de la buténone

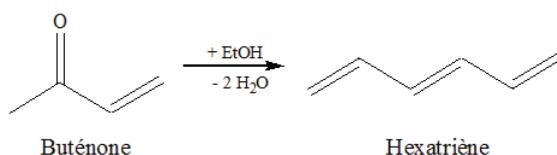


Figure 5-13 – Réaction globale de la formation d'hexatriène à partir de la buténone

2.2 Intérêt de la voie d'Inoue

La voie d'Inoue, proposée dans le premier schéma réactionnel (SR1), permettait d'expliquer la présence de buténone mais également des produits C3 et C5, issu de la rétro-aldolisation de la 4-hydroxy-butanone. Pour rappel, cette voie suggérait la formation de buténone à partir d'AcH en supposant une réaction de type intra-MPV de l'acétaldol en 4-hydroxy-butanone, ces deux derniers composés n'étant jamais observés expérimentalement. La formation de la buténone et des composés C3 et C5 était donc proposée dans le schéma réactionnel SR1 comme dans la Figure 2-35.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

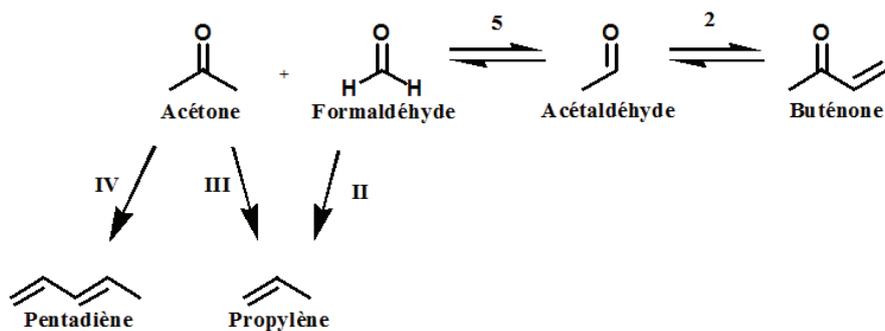


Figure 5-14 – Formation de la buténone et des composés C3 et C5 selon le schéma réactionnel SR2

- Réactions consommant de l'AcH : 2 et 5
- Réactions produisant de l'eau : II, III et IV

Depuis, la production de 3-butén-2-ol à partir du 2-butén-1-ol par interconversion a été mise en évidence. Ainsi, la buténone peut être formée à partir de 3-butén-2-ol par réaction MPV, et l'acétone et le formaldéhyde à partir de buténone par réaction de rétro-aldolisation. Par conséquent, les composés C3 et C5 peuvent être formés à partir du 3-butén-2-ol, ce qui peut remettre en cause la voie réactionnelle proposée dans le schéma réactionnel SR2 (cf. Figure 2-35).

Un schéma réactionnel concurrent est ainsi proposé pour la production des composés C3 et C5, illustré par la Figure 5-15. Une étude dédiée de la formation de la buténone et/ou de l'acétone, et donc des composés C3 et C5, à partir de l'acétaldéhyde spécifiquement a donc été menée afin de valider ou de rejeter cette nouvelle voie réactionnelle.

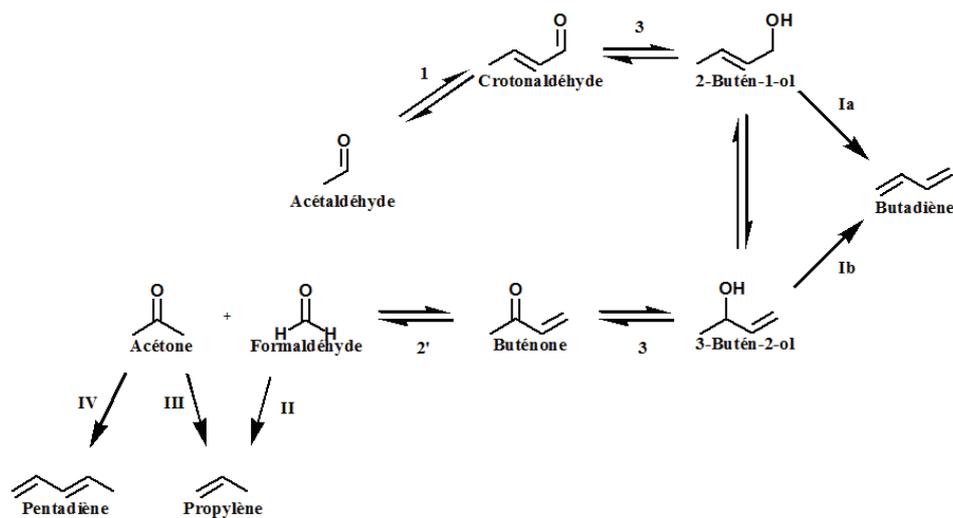


Figure 5-15 – Formation de la buténone et des composés C3 et C5 à partir du 3-butén-2-ol

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs impliqués :

- Ethanol : 3
- Acétaldéhyde : 1
- Eau : 2'

Produits impliqués :

- Acétaldéhyde : 3 et III
- Eau : 1, I, II, III et IV

Deux voies sont donc susceptibles d'expliquer la présence de buténone et d'acétone :

- la voie d'Inoue : transformation direct d'AcH en buténone ou acétone (schéma SR2) ;
- la formation de 3-butén-2-ol par interconversion : avec formation de buténone par réaction MPV et d'acétone par rétro-aldolisation de la buténone.

2.2.1 Résultats expérimentaux

Afin de mettre en évidence la formation de la buténone et/ou de l'acétone à partir d'acétaldéhyde, différentes expériences ont été mises en place.

Une étude de la réaction d'aldolisation/crotonisation a été menée auparavant (cf. Partie 4 – Paragraphe 2.1) sur la base d'un test utilisant une charge de crotonaldéhyde et eau (1:9) afin de favoriser la réaction de rétro-aldolisation. La formation d'acétaldéhyde a été observée induisant la formation de l'intermédiaire réactionnel acétaldol. Ce dernier, via une réaction de type intra-MPV aurait dû entraîner la formation de buténone et/ou acétone, mais ces composés n'ont pas été observés (cf. Figure 4-2). Il en a été conclu que les conditions opératoires d'une telle expérience n'étaient pas favorables à la formation desdits composés mais n'excluait pas pour autant la possibilité de cette réaction intra-MPV.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

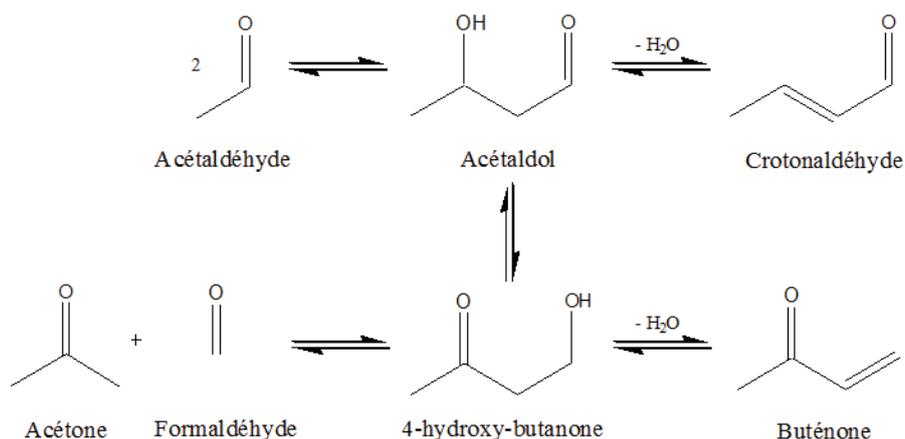


Figure 5-16 – Formation de crotonaldéhyde, buténone et acétone à partir d'AcH

- Etude expérimentale de la voie d'Inoue à partir d'AcH

Afin d'approfondir l'étude, une série d'expériences a été menée en utilisant une charge {AcH + eau} dans de nouvelles conditions opératoires exposées dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 – Expériences avec charge {AcH + eau}

Nom du test	Réactifs <i>masse/masse</i>	PPH* <i>g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹</i>	Pression <i>bara</i>	Température <i>°C</i>	Pression partielle* <i>bara</i>	Conversion* <i>%</i>	Sélectivité <i>%</i>	
							Buténone	Acétone
AcH1	AcH / eau 7:3	15	2,5	350	0,2	19	0 %	0 %
AcH2	AcH / eau 7:3	6	2,5	350	0,4	36	< 0,5 %	< 0,5 %
AcH3	AcH / eau 7:3	6	2,5	450	0,4	49	0 %	2,7 %

* de l'AcH

Les produits majoritaires sont le crotonaldéhyde et des composés C6+ issus de polycondensation. Les sélectivités de ces derniers ne sont pas présentées ici car ces composés ne sont pas l'objet de l'étude.

Les tests ont été opérés avec une charge {AcH + eau}, la présence d'eau devant permettre de favoriser la réaction intra-MPV de l'acétaldol au détriment de la crotonisation (réaction réversible). Néanmoins, aucun des composés recherchés n'a pu être mis en évidence lors du premier test AcH1.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

De nouvelles conditions opératoires ont donc été employées pour le test AcH2 afin de favoriser les conditions de production de buténone :

- Diminution de la PPH afin de permettre à la réaction de s'opérer si elle était lente ;
- Augmentation de la pression partielle d'AcH pour augmenter les vitesses des réactions impliquées.

La formation de buténone et d'acétone est observée, mais à des sélectivités si faibles (< 0,5 %) qu'il n'est pas raisonnable d'affirmer que la transformation AcH vers buténone, C3 et C5 est possible.

Le test AcH3 a donc été mené à une température plus importante, 450°C au lieu de 350°C, afin d'activer la réaction. Même si aucune trace de buténone n'est observée dans l'effluent, la sélectivité en acétone est significative en atteignant 2,7 %. En modifiant donc considérablement les conditions opératoires, un des produits recherchés est observé à une concentration raisonnable. Si la voie de formation de l'acétone à partir de l'acétaldéhyde paraît donc crédible, il serait intéressant de la mettre en évidence dans des conditions opératoires plus proches des conditions de référence, soient des températures comprises entre 320 et 370 °C.

- Etude expérimentale de la voie d'Inoue à partir de buténone

Il a donc été décidé de démontrer les voies de formation de la buténone et des C3/C5 avec une stratégie inversée, soit en partant des composés recherchés pour identifier la formation des composés initiaux. Ainsi une série de tests impliquant une charge buténone ou 4-hydroxy-butanone, avec ou sans eau, dans différentes conditions opératoires a été mise en place avec, pour objectif, de détecter la présence d'AcH ou de crotonaldéhyde (cf. Tableau 5-2 et Tableau 5-3 pour les tests sous charge buténone et 4-hydroxy-butanone respectivement).

Aucun test n'a pu être réalisé avec de l'acétaldol dans la charge, composé directement concerné par la réaction intra-MPV supposée, car ce produit n'est pas disponible à la vente en quantité suffisante.

Tableau 5-2 – Expériences avec charge {buténone + eau}

Nom du test	Réactifs <i>masse/masse</i>	PPH* <i>g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹</i>	Température <i>°C</i>	Pression partielle* <i>bar</i>	Conversion* <i>%</i>	Sélectivité <i>%</i>	
						AcH	Acétone
Buténone1	Buténone / eau 9:1	8	350	0,05	13	0	15
Buténone2	Buténone / eau 3:97	3	350	0,02	11	< 0,5	6

* de la buténone

Tous les tests sont réalisés sous une pression totale de 2,5 bara.

Les sélectivités en crotonaldéhyde étant systématiquement nulles, elles ne sont pas présentées dans ce Tableau 5-2. Les produits majoritaires sont les C6+, issus de polycondensation.

Le test Buténone1 a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires que le test crotonaldéhyde/eau (cf. Partie 4 – Paragraphe 2.1) en remplaçant le crotonaldéhyde par la buténone, alors que le test Buténone2 a été mis en œuvre avec un ratio Buténone/eau nettement inférieur afin de réduire la vitesse de la réaction d'aldolisation subie par la buténone.

Ces tests montrent que l'AcH n'est formé qu'en faibles quantités. Cependant, sa sélectivité étant très basse par rapport aux autres composés, il ne peut être conclu avec certitude que l'AcH provient de la réaction intra-MPV de la 4-hydroxybutanone. Par ailleurs, il est remarquable que l'acétone représente une si faible sélectivité avec une charge excédentaire en eau sensée favorisée sa formation. Il apparaît donc que la rétro-aldolisation n'est pas favorisée face à l'aldolisation dans les conditions opératoires présentées. Cette constatation ne vient pas étayer la voie de production d'acétone à partir de la buténone (cf. Figure 5-15).

- Etude expérimentale de la voie d'Inoue à partir de la 4-hydroxy-butanone

Les tests avec charge 4-hydroxy-butanone, avec ou sans eau, sont présentés dans le Tableau 5-3 à une PPH de 4-hydroxy-butanone de $8 \text{ g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Tableau 5-3 – Expériences avec charge 4-hydroxy-butanone, avec ou sans eau

Nom du test	Réactifs <i>masse/masse</i>	Pression partielle* <i>bar_g</i>	Température °C	Conversion* %	Sélectivité %		
					AcH	Buténone	Acétone
OHButanone1	4-hydroxy- butanone / eau 9:1	0,04	350	100	< 0,5	61	35
OHButanone2	4-hydroxy- butanone / eau 9:1	0,04	250	100	0	84	10
OHButanone3	4-hydroxy- butanone	0,06	350	100	0,5	54	43
OHButanone4	4-hydroxy- butanone	0,4	350	100	1,3	55	37

* de la 4-hydroxy-butanone

Tous les tests sont réalisés sous une pression totale de 2,5 bara.

Les sélectivités en crotonaldéhyde étant systématiquement nulles, elles ne sont pas présentées dans le Tableau 5-3.

Le test OHButanone1 a été mis en œuvre dans les mêmes conditions opératoires que les tests crotonaldéhyde/eau (cf. Partie 4 – Paragraphe 2.1) et Buténone1. Le test OHButanone2 a été réalisé à une température inférieure mais la présence d'AcH n'a été pas détectée. De plus, il peut être constaté que la sélectivité en buténone a augmenté par rapport à celle d'acétone, induisant que l'énergie d'activation de la crotonisation (= formation de la buténone) est inférieure à celle de la rétro-aldolisation (= formation de l'acétone).

Le test OHButanone3, mis en œuvre sans eau dans la charge, permet la production d'AcH, mais en quantité toujours négligeable. La pression partielle de réactif a été augmentée lors du test OHButanone4 afin d'accélérer les vitesses de réaction. Une augmentation de la sélectivité en AcH est observée, en passant de 0,5 à 1,3 %. La formation d'AcH à partir de 4-hydroxy-butanone est donc possible dans ces conditions opératoires.

- Conclusion

Les résultats présentés, notamment ceux des expériences AcH3 (cf. Tableau 5-1) et OHButanone4 (cf. Tableau 5-3), montrent que la voie de transformation d'AcH en buténone est possible. Néanmoins, cette réaction a été mise en évidence dans des conditions expérimentales différentes de celles du procédé Ostromislensky.

Les résultats expérimentaux exposés appuient donc l'hypothèse d'une voie de formation de la buténone directement de l'AcH. Il est cependant nécessaire de s'assurer de la pertinence de l'extrapolation de cette conclusion au procédé Ostromislensky. Une étude a donc été réalisée en opposant un modèle supposant la réaction intra-MPV du schéma SR2 avec un modèle ne la supposant pas afin de sélectionner le système adapté.

2.2.2 Comparaison des modèles avec/sans la voie d'Inoue

Deux schémas réactionnels ont été élaborés et les résultats de modélisation associés comparés. Le premier des deux schémas réactionnels correspond au schéma SR2 présenté dans le paragraphe 2.1.3 et représenté dans la Figure 4-43 ci-dessous. Il comprend donc la voie d'Inoue comme initialement proposée. Le second schéma implique une formation de buténone à partir de 3-butén-2-ol et d'acétone par rétro-aldolisation de la buténone. Afin d'alléger la lecture, ce second schéma sera appelé schéma « Rétro-aldol » (cf. Figure 5-18). Cette appellation s'appliquera uniquement à ce paragraphe 2.2 et ne sera plus utilisée ultérieurement.

Les chemins réactionnels appelés à être modifiés entre les deux schémas ont été identifiés en rouge afin de mettre en évidence les différences de réactivité.

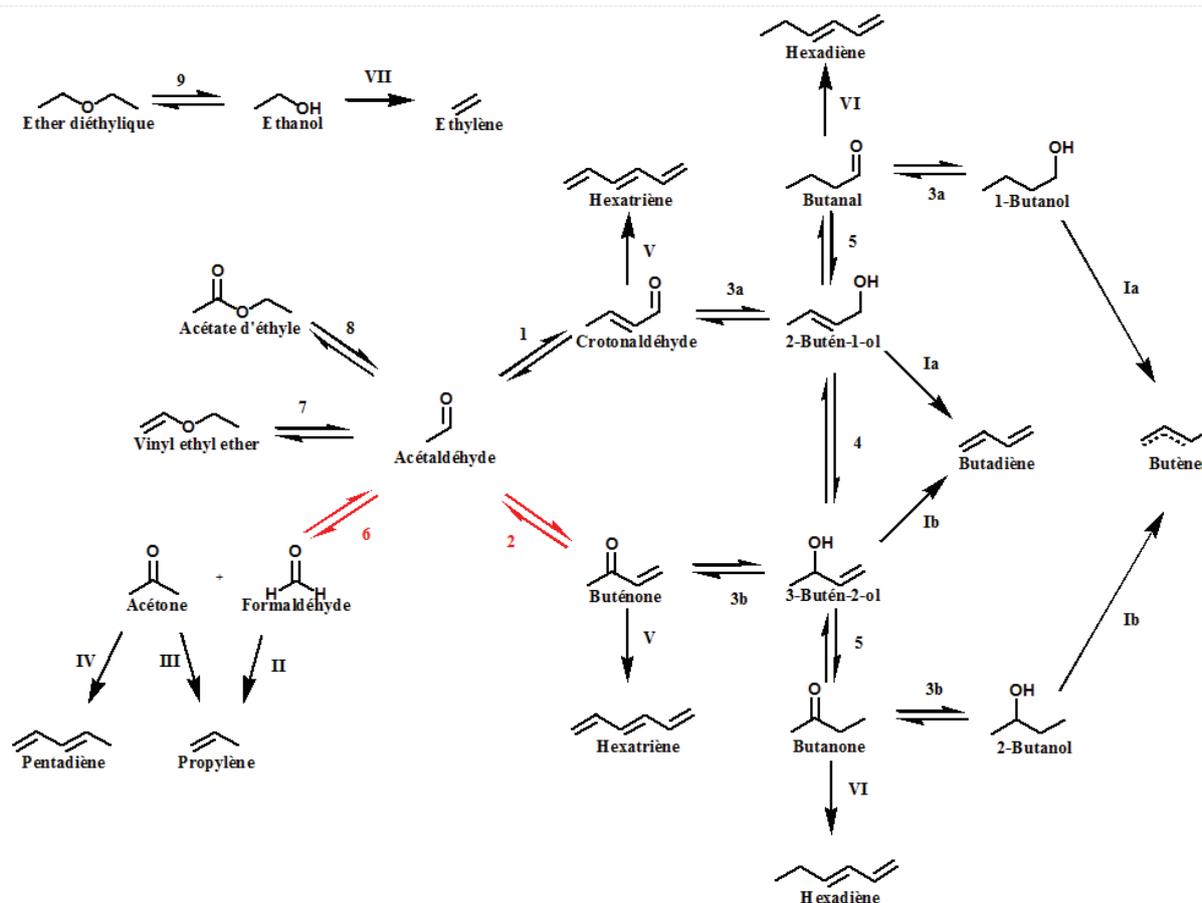


Figure 5-17 – Schéma SR2

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 9, II (v = -2), III, IV, V et VI
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7 et 8

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV (v = 2), V (v = 2), VI (v = 2) et VII

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant alcools I et II

Le second schéma réactionnel dit « Rétro-aldol » est basé sur le schéma réactionnel SR2 pour lequel les voies de formation de la buténone et l'acétone/formaldéhyde à partir de l'acétaldéhyde ont été supprimées (cf. Figure 5-18). La buténone est ainsi produite uniquement à partir du 3-butén-2-ol par réaction MPV et l'acétone/formaldéhyde sont issus de la rétro-aldolisation de la buténone. Les paramètres cinétiques des réactions MPV ont été distingués pour les réactions impliquant d'une part les fonctions aldéhydes et alcools primaires et d'autre part les fonctions cétones et alcools secondaires. En effet, une différence de réactivité des vitesses d'oxydation est attendue, hypothèse supportée par des vitesses de déshydratation des alcools primaires et secondaires différentes (cf. Paragraphe 2.1.2). Cette distinction des réactions MPV ayant été appliquée au schéma « Rétro-aldol », elle a aussi été intégrée dans le schéma SR2.

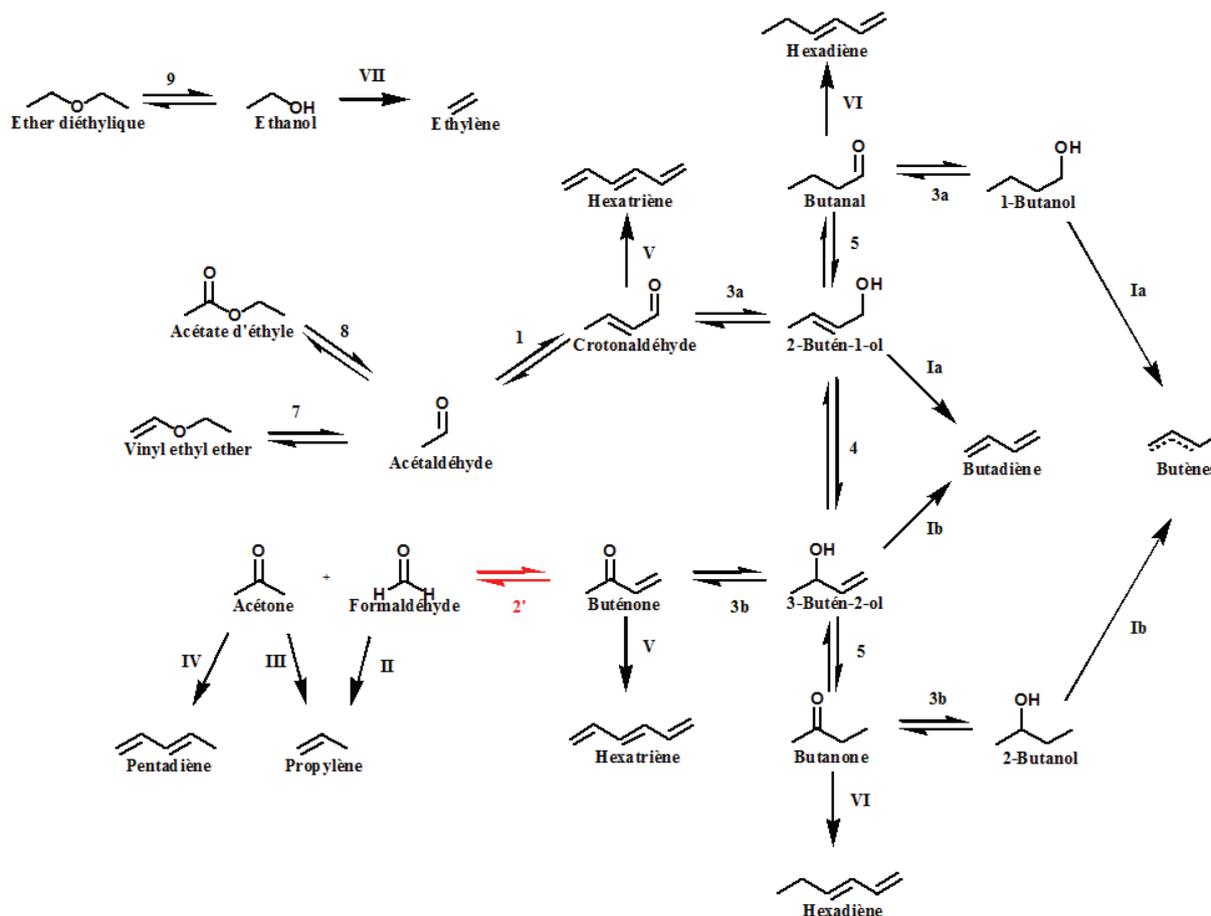


Figure 5-18 – Schéma « Rétro-aldol »

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 9, II ($\nu = -2$), III, IV et V
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7 et 8

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3 et III
- Eau : 1, 8, 9, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V ($\nu = 2$), VI ($\nu = 2$) et VII

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant alcools I et II

La méthode d'estimation des paramètres cinétiques pour les deux modèles est la même que précédemment. L'estimation des paramètres a été réalisée sur l'expérience Exp2, soit un ratio EtOH/AcH de 3,6. Seuls les facteurs-pré-exponentiels ont été optimisés à 340°C car il n'a pas été jugé nécessaire d'estimer les énergies d'activation pour discriminer les deux schémas réactionnels proposés.

Les résultats des simulations pour des ratios EtOH/AcH de 2,5 ; 3,6 et 7 sont exposés ci-dessous. Ceux concernant l'EtOH ne sont pas présentés car étant toujours correctement prédits (en excès dans l'effluent).

Les diagrammes de parité concernant les débits d'AcH des deux schémas réactionnels sont présentés dans la Figure 4-26. Tous les débits d'AcH sont simulés pour le schéma SR2 avec un écart maximal de 20 % par rapport aux valeurs expérimentales. En revanche, des écarts de 30 % sont obtenus pour trois tests en appliquant le schéma « Rétro-aldol » (ratio 3,6 à PPH 1,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et ratio 2,5 aux PPH 1,3 et 1,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

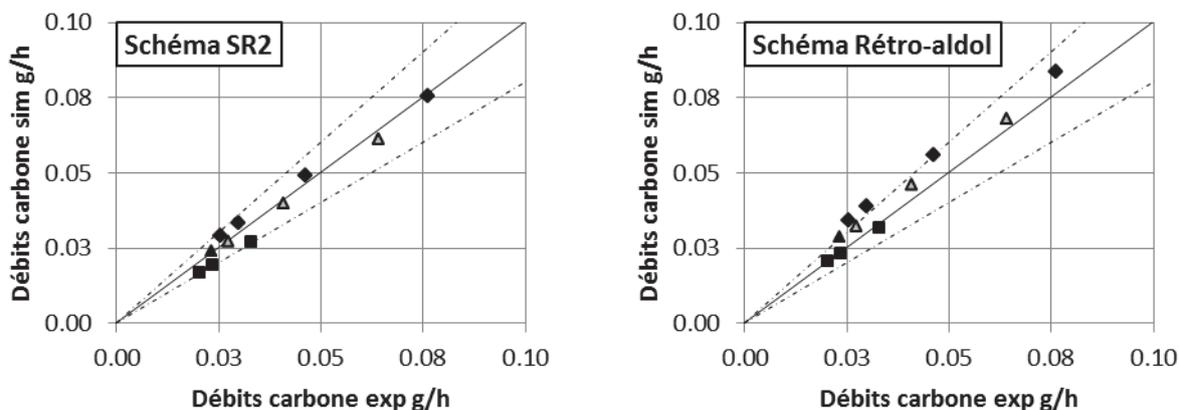


Figure 5-19 – Diagramme de parité de l'AcH pour différents PPH à 340 °C

ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)

symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Les résultats de simulations concernant les débits du BD ne permettent pourtant pas d'écarter directement le schéma « Rétro-aldol » (cf. Figure 5-20). Les écarts avec le schéma « Rétro-aldol » n'excèdent pas 10 % par rapport aux valeurs expérimentales. Avec le schéma SR2, les écarts sont inférieurs à 20 % sauf pour un jeu de conditions opératoires (ratio 2,5 à PPH 8 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

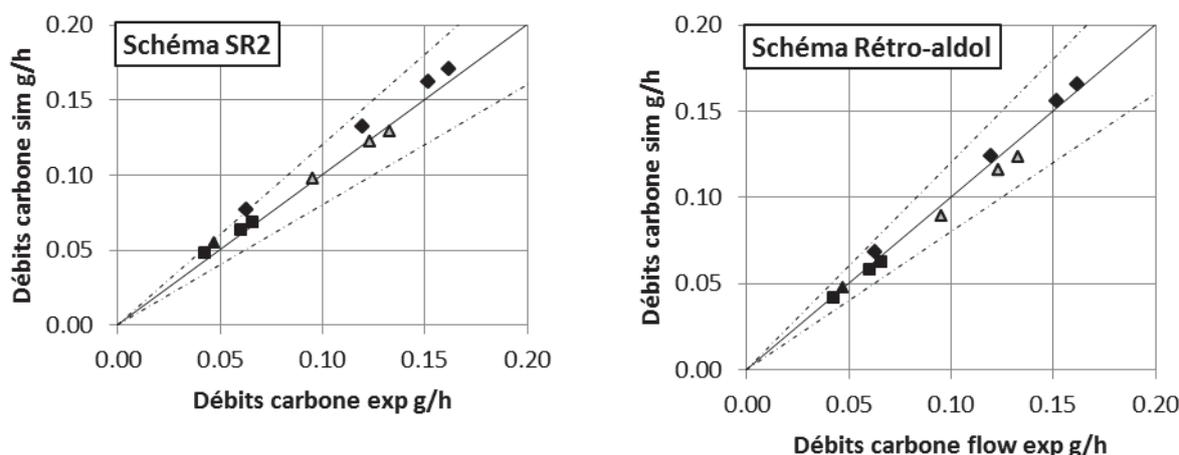


Figure 5-20 – Diagramme de parité du butadiène pour différents PPH à 340 °C

ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)

symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

L'analyse des résultats de simulation concernant la représentation de l'AcH et du BD ne permet pas d'écarter l'un ou l'autre des schémas réactionnels. Le comportement des composés impliqués dans les réactions modifiées, soient les buténols, la buténone et l'acétone, doit donc être observé.

L'étude de la réactivité de la buténone permet en revanche de différencier les deux schémas (cf. Figure 5-21) : les débits de buténone sont nettement sous-estimés en appliquant le schéma « Rétro-aldol », contrairement au schéma SR2. En effet, l'éthanol étant en large excès dans le milieu, la réaction de MPV est davantage dans le sens de la réduction. Le 3-buten-2-ol présent en faible quantité est donc insuffisant pour alimenter seul la production de buténone. **La présence d'une autre voie de production de la buténone est donc nécessaire comme illustré dans le modèle SR2.**

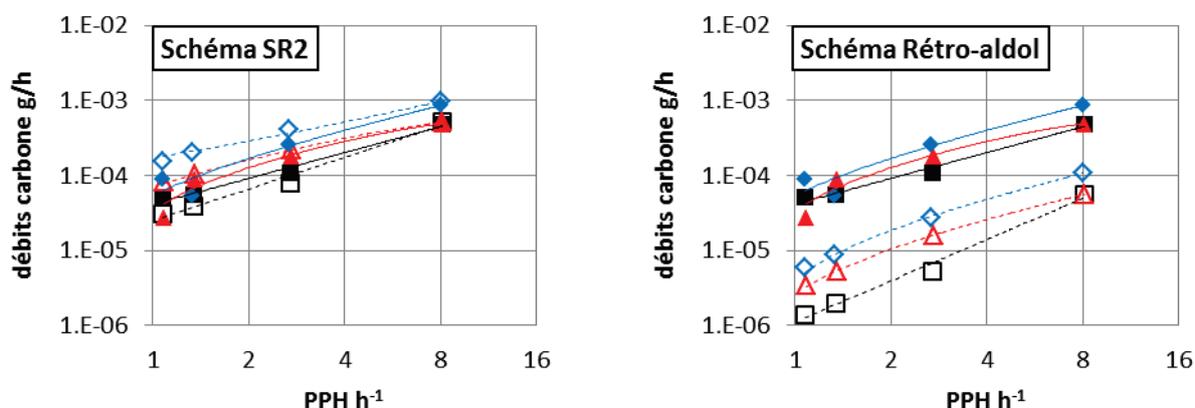


Figure 5-21 – Débits de la buténone pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés
 Représentation logarithmique des abscisses et ordonnées

Les débits de l'acétone, issue de la rétro-aldolisation de la buténone, sont également mieux représentés avec le schéma SR2 (cf. Figure 5-22) : comme dans le cas de la buténone, les débits d'acétone sont significativement sous-estimés avec le schéma « Rétro-aldol ». Ces résultats sont cohérents avec ceux de la buténone. **L'acétone doit donc être directement produite par transformation d'acétaldéhyde selon le modèle.**

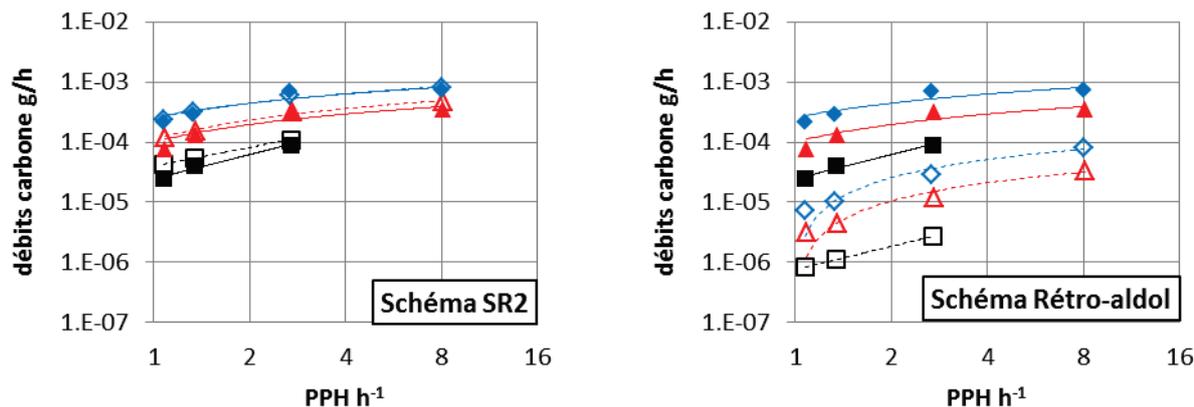


Figure 5-22 – Débits de l'acétone pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

2.2.3 Conclusion

Des expériences, dans des conditions opératoires différentes du procédé Ostromislensky, ont démontré qu'une voie réversible permettant de transformer directement l'AcH en buténone ou en acétone existait. Le premier test s'est déroulé avec une charge {AcH + eau} à 450°C (sélectivité en acétone de 2,7 %) ; le second test avec une charge 4-hydroxy-butanone à forte pression partielle (0,4 barg) à 350°C (sélectivité en acétone de 1,3 %). Néanmoins des résultats similaires n'ont pu être obtenus dans des conditions opératoires plus proches de celles du procédé Ostromislensky.

Les tests dédiés avec une charge buténone ont également démontré que la rétro-aldolisation de la buténone n'était pas aussi favorisée que celle du crotonaldéhyde dans les mêmes conditions opératoires, n'étayant pas la possibilité d'une voie unique de production de l'acétone à partir de la buténone.

Des simulations ont été réalisées afin de comparer les prédictions des schémas SR2 et « Rétro-aldol ». Le modèle intégrant le schéma SR2 a permis de représenter correctement les débits de buténone et d'acétone, alors que le modèle intégrant le schéma « Rétro-aldol » les a systématiquement sous-estimés.

Le modèle démontre que les voies de transformation d'acétaldéhyde en buténone et composés impairs doivent donc être prises en compte dans le modèle. Une hypothèse justifiant la difficulté de mettre en évidence cette voie avec les tests dédiés serait liée à l'absence d'éthanol dans ces tests (pour éviter de développer l'ensemble du schéma réactionnel) mais sa présence dans les tests EHD. A l'instar de la formation d'acétate d'éthyle, l'éthanol pourrait être utilisé au cours de ces transformations, par exemple en stabilisant des intermédiaires comme l'acétaldol ou en intervenant

comme réducteur. La compréhension chimique de cette réactivité sera complexe étant donné la difficulté à observer les intermédiaires réactionnels et à sélectionner ces étapes.

2.3 Schéma réactionnel intermédiaire

Le schéma réactionnel SR2, présenté dans la Figure 5-23, est donc bien établi. Il n'a pas subi d'évolution car les voies de formation de l'acétone et de la buténone, en rouge, ont été validées. Pour rappel, **le modèle SR2 permet de représenter de façon satisfaisante l'ensemble des produits et réactifs participant aux voies principales de production du butadiène (cf. Figure 5-18 à Figure 5-21).**

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

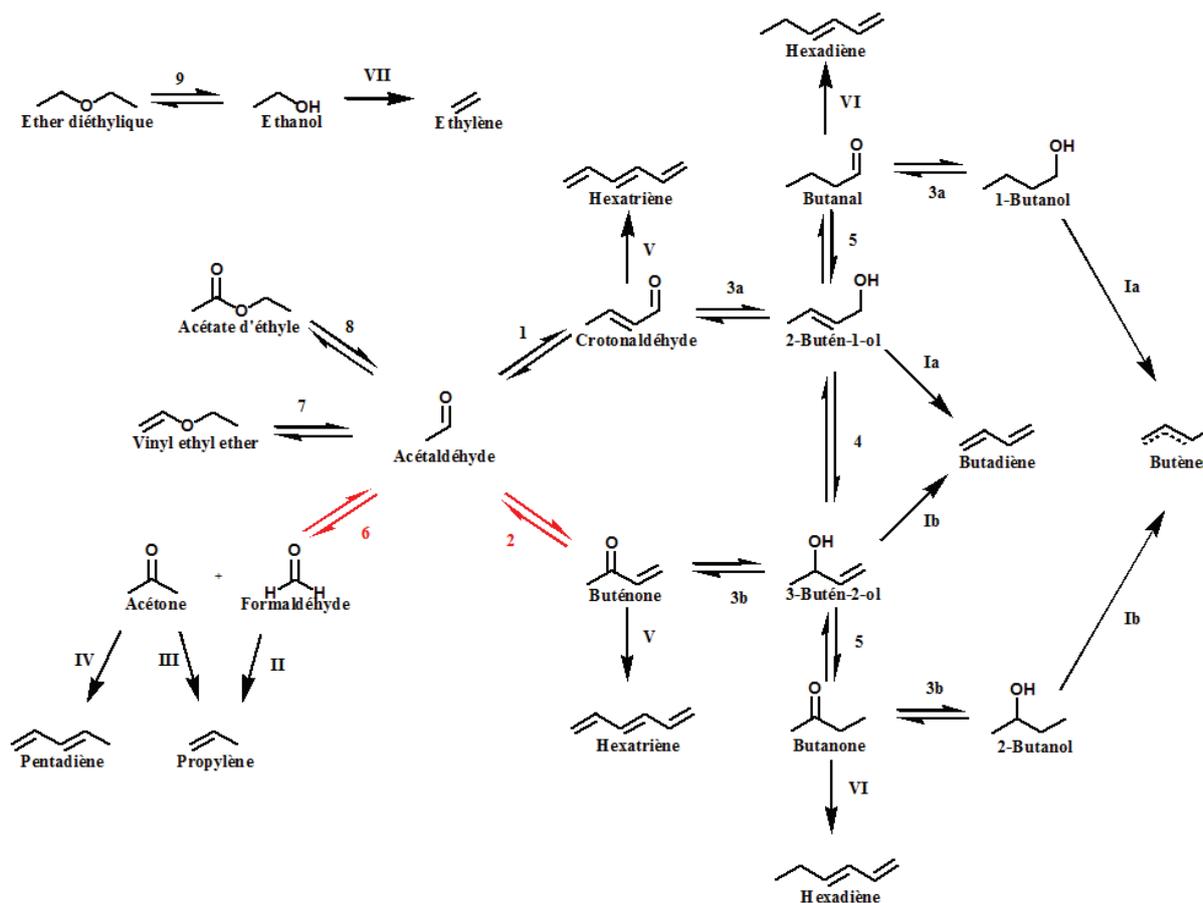


Figure 5-23 – Schéma réactionnel SR2

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 9, II (v = -2), III, IV, V et VI
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7 et 8

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV (v = 2), V (v = 2), VI (v = 2) et VII

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant alcools I et II

Les résultats relatifs au crotonaldéhyde non étudiés dans le paragraphe précédent ainsi qu'à la buténone sont présentés dans la Figure 5-24. Les débits simulés sont mieux représentés avec le schéma SR2 qu'avec le SR1, soulignant l'intérêt de la voie d'interconversion. L'ajout de leur consommation par la formation d'hexatriène n'a que peu influencé leur comportement.

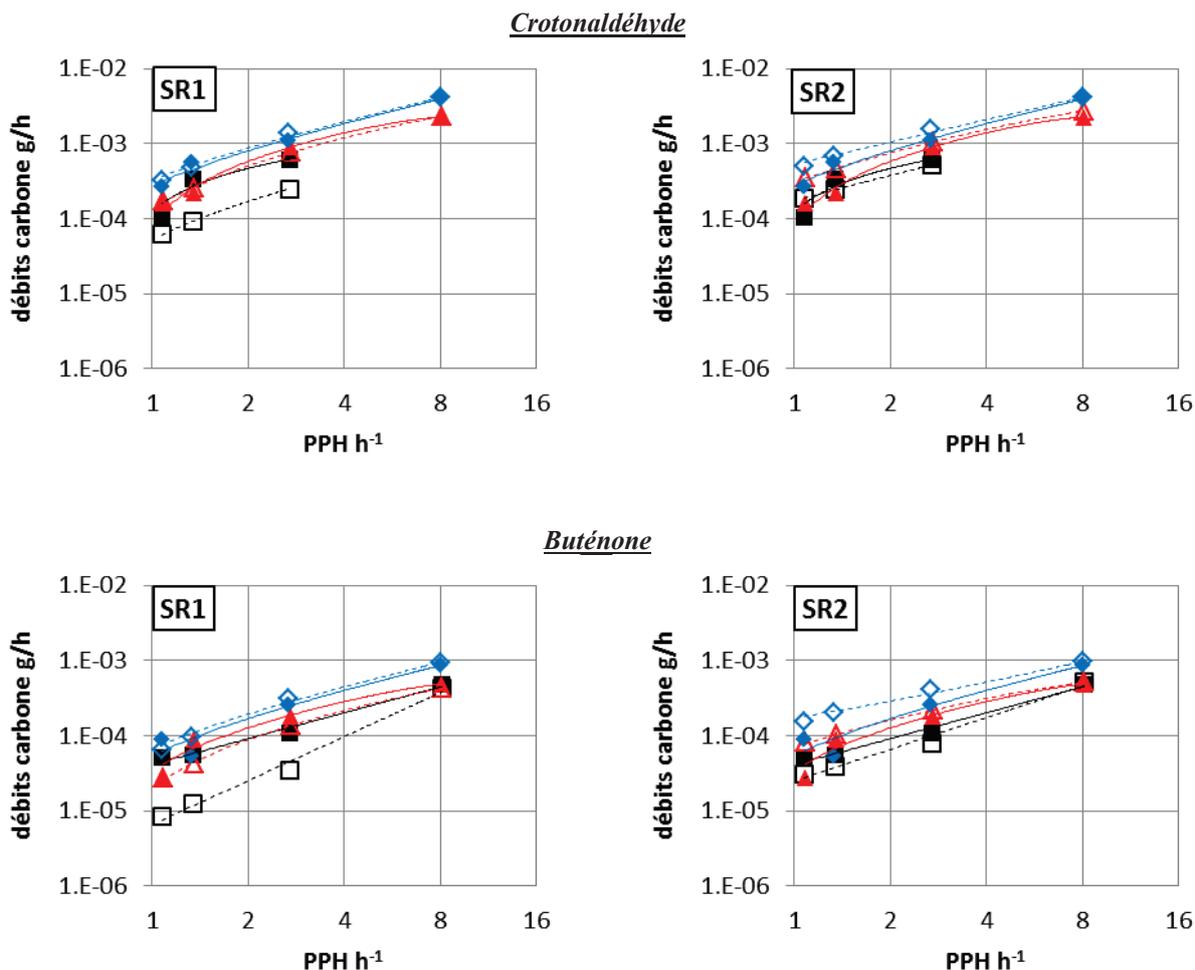


Figure 5-24 – Débits du crotonaldéhyde et de la buténone pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Les débits simulés et expérimentaux des buténols, impliqués dans l'interconversion – le 3-butén-2-ol l'étant également dans la formation de buténone – sont présentés dans la Figure 5-25. Il peut être remarqué que les tendances et ordre de grandeur des débits simulés des buténols respectent les tendances expérimentales, et ce pour les deux schémas exploités. L'interconversion apporte une amélioration considérable concernant la représentation des buténols par rapport au schéma réactionnel SR1 basé sur la littérature (cf. Partie 4 – Paragraphe 5). **Cette réaction doit donc être intégrée au schéma réactionnel.**

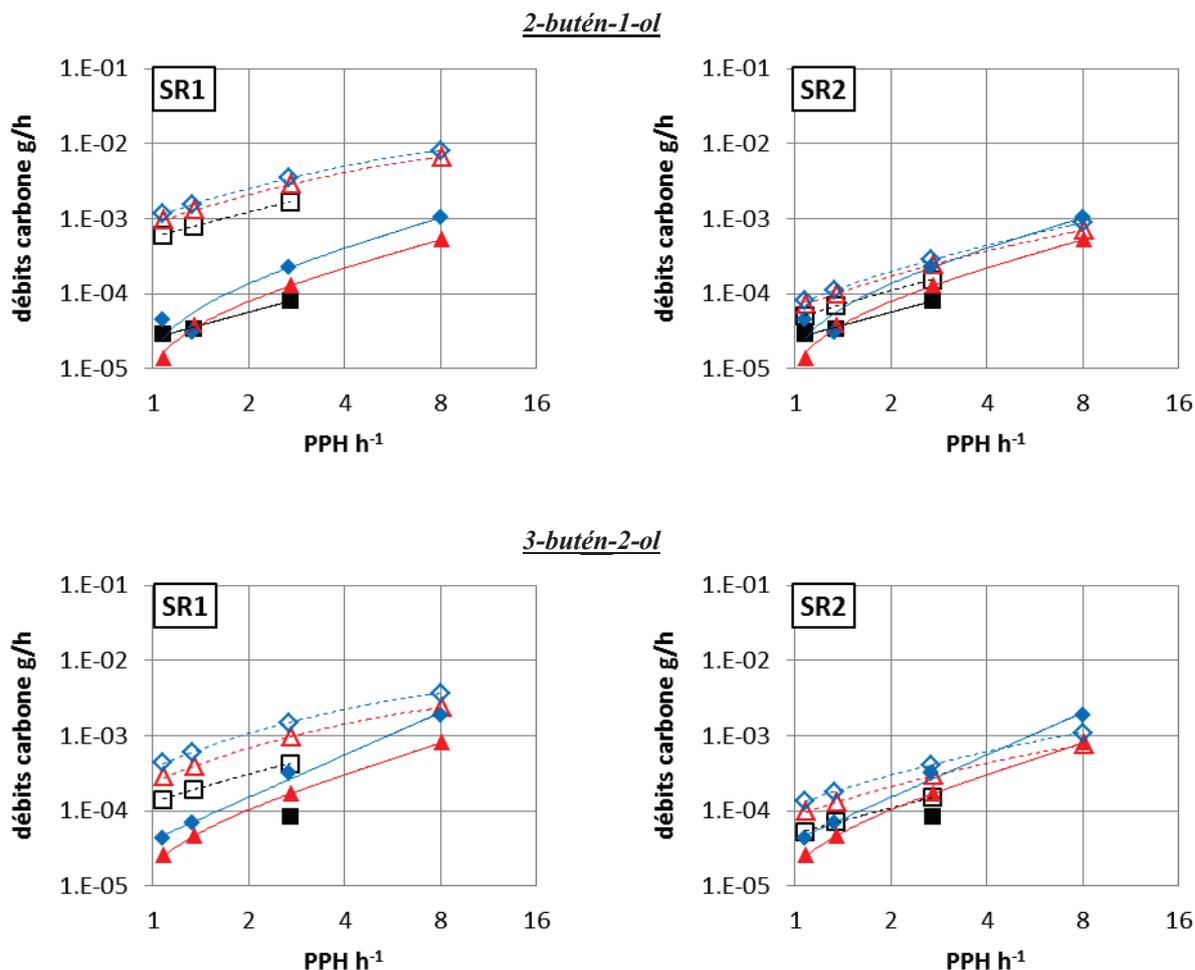


Figure 5-25 – Débits des buténols pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Les résultats expérimentaux et simulés relatifs au butanal et de la butanone, formés par isomérisation des buténols sont présentés dans la Figure 5-26. Les débits de ces composés sont tous deux clairement sous-estimés par le modèle, mettant en défaut la voie d'isomérisation des buténols. Ceci est corroboré par la simulation des débits des butanols, issus de la réaction MPV du butanal et de la butanone, qui sont également nettement sous-estimés (cf. Annexe 7). Afin de modéliser ces voies avec plus de justesse, une étude sera présentée dans le paragraphe 3.2.

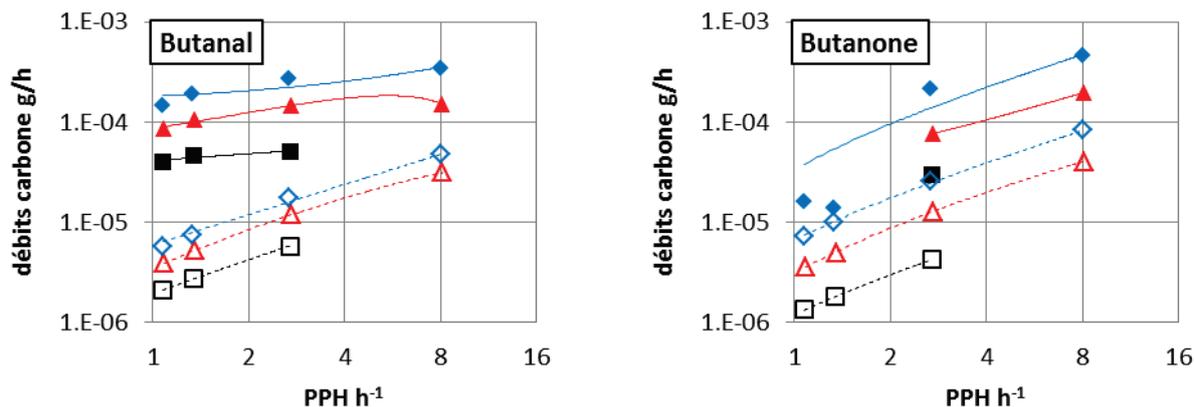


Figure 5-26 – Débits du butanal et de la butanone pour différentes PPH à 340 °C
ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Enfin, il a été démontré que ce modèle, basé sur le schéma SR2, prédisait correctement le comportement de l'acétone (cf. Figure 5-22). Les débits des C3 et C5, issus de l'acétone et du formaldéhyde sont présentés dans la Figure 5-27. Comme attendu, les débits de ces composés sont correctement simulés. Les débits des composés impairs étaient déjà correctement estimés pour le schéma réactionnel SR1 et ces résultats sont retrouvés avec le schéma réactionnel SR2, dénotant le peu d'influence de l'ajout de la réaction d'interconversion sur leurs comportements.

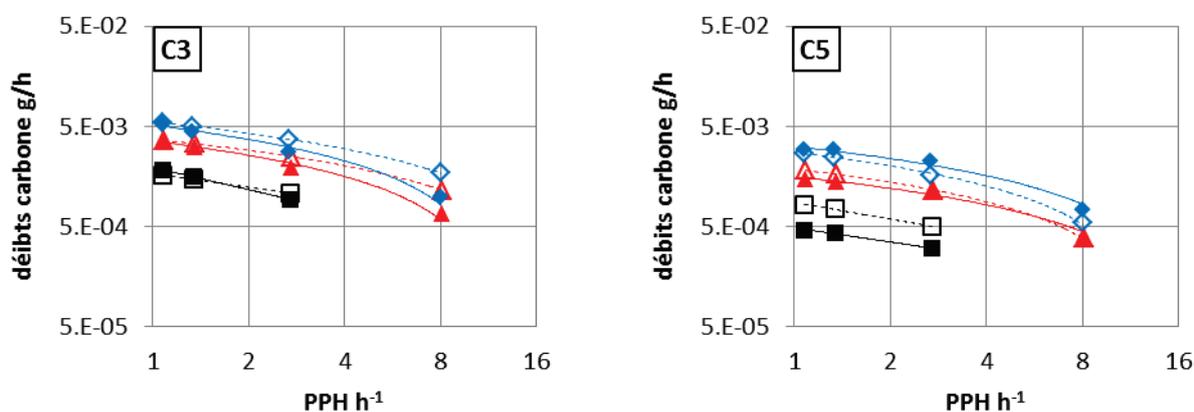


Figure 5-27 – Débits des C3 et des C5 pour différentes PPH à 340 °C
ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Le modèle SR2 est donc supérieur au modèle SR1 en améliorant la qualité de prédiction des intermédiaires des deux voies principales tout en maintenant une qualité similaire sur les autres sous-produits.

2.4 Conclusions de la voie BD

L'étude expérimentale de la déshydratation des buténols a mis en avant une interconversion des buténols, remettant en cause la voie de Gorin-Jones, communément acceptée comme voie de formation du butadiène dans la littérature, mais également le schéma réactionnel SR1 proposé initialement dans la présente étude (cf. Partie 4 – Paragraphe 4). Le modèle cinétique basé sur le schéma SR2 incluant cette interconversion permet de mieux représenter les intermédiaires de la formation du BD.

Une étude spécifique concernant la voie de formation de la buténone et de l'acétone à partir de l'acétaldéhyde a donc été mise en place. Des tests réalisés dans les conditions opératoires dédiées n'ont pas permis de valider expérimentalement l'existence de cette voie, remettant en cause le mécanisme réactionnel initialement envisagé (réaction de type intra-MPV de l'intermédiaire acétaldol). La nécessité de la présence d'alcool a été proposée en tant que catalyseur de la réaction mais n'a pu être vérifié expérimentalement, la présence d'alcool induisant la génération d'un effluent complexe.

L'étude des résultats de simulation des modèles basés sur les schémas réactionnels incluant ou excluant les voies en question a néanmoins permis de conclure que cette voie était indispensable pour la synthèse de différents produits (buténone, acétone, C3 et C5). Cependant la représentation des sous-produits peut être améliorée et mérite donc un examen plus approfondi.

3 Etude des voies secondaires

Les voies réactionnelles faisant l'objet de modification dans ce paragraphe sont :

- les voies de synthèse des composés C6+ : le choix du type de réaction employée pour modéliser leur formation sera notamment discuté ;
- la formation des composés carbonylés saturés, soient le butanal et la butanone : différentes voies réactionnelles pour expliquer leur formation seront confrontées.

3.1 Formation des C6+

La formation des C6+, qui représentent moins de 3 %massique carbone de l'effluent dans toutes les conditions opératoires, est redéfinie dans ce paragraphe 3.1. Cette redéfinition permettra de modéliser la consommation des composés carbonylés C4 en fonction de la concentration d'AcH, le réactif initial limitant.

Ces composés C6+ sont modélisés comme un regroupement d'hexatriènes et d'hexadiènes alors qu'ils représentent le regroupement de l'ensemble des composés lourds de l'effluent expérimental, constitué d'hydrocarbures saturés et insaturés mais également de composés oxygénés.

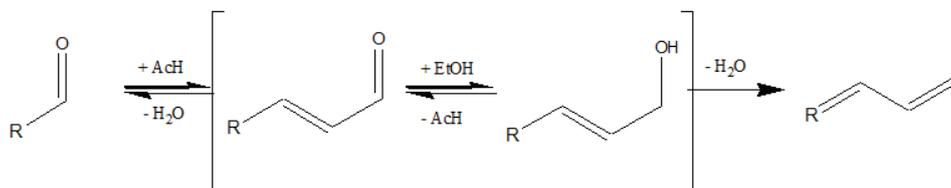
Les réactions qui leur sont associées au sein du modèle ont un double intérêt. Elles permettent, sous une forme simplifiée, de maintenir un débit de carbone simulé en cohérence avec les résultats expérimentaux en tenant compte des éléments lourds non discernés de l'effluent. Il est donc nécessaire de respecter leurs ordres de grandeur plutôt que de modéliser parfaitement leurs débits (qui nécessiterait un niveau de détail supérieur). Elles permettent également de considérer une voie supplémentaire de consommation des intermédiaires carbonylés, qui ne sont pas transformés uniquement par réduction MPV mais également par aldolisation.

Il est entendu que, pour toutes les voies réactionnelles impliquant des composés avec une fonction aldéhyde présentées dans ce paragraphe 3.1, l'analogie est faite pour les composés avec une fonction cétone.

3.1.1 Formation des C6+ selon le schéma réactionnel SR2

Dans le schéma SR2 (cf. Figure 5-23), les C6+ sont représentés par des composés hexatriènes et hexadiènes, issus de la réaction des composés carbonylés C4 avec un éthanol et produisant de l'eau, via une réaction globale analogue à la formation de butadiène (cf. Figure 2-12). Les composés entre crochets de cette Figure 2-12 comprennent les composés non représentés dans le modèle.

Les réactions globales de formation des hexatriènes et hexadiènes, telles que développées dans le schéma réactionnel SR2, sont données dans les Figure 5-29 – i et Figure 5-29 – ii respectivement.



Avec R une chaîne de 3 carbones (insaturée ou saturée)

Figure 5-28 – Voie de formation des hydrocarbures C6

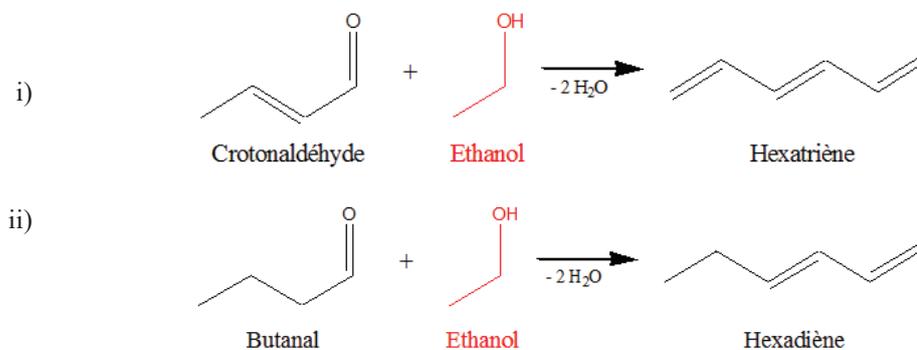


Figure 5-29 – Formation des hexatriène et hexadiène selon le schéma intermédiaire

3.1.2 Evolution de la modélisation des composés C6+

L'étude du schéma réactionnel SR1 (cf. Partie 4 – Paragraphe 5) indique que les formations du crotonaldéhyde et de la buténone, soient la condensation d'AcH sur eux-mêmes, sont les réactions limitantes de la synthèse du butadiène. Ainsi, en généralisant, la vitesse de formation d'hydrocarbures C_n est limitée par la vitesse de condensation de composés carbonylés C_{n-2} et C_2 .

Par analogie, cette constatation permet de formuler l'hypothèse suivante : la vitesse de formation des hexatriènes et hexadiènes dépend de la vitesse de formation des composés C6 par condensation d'AcH sur le composé carbonylé C4 correspondant (cf. Figure 5-30). Cette hypothèse est une approximation car la formation d'hydrocarbures ne peut être modélisée en tenant compte uniquement de la vitesse de condensation des composés carbonylés. Cependant, elle sera considérée comme suffisante pour modéliser le comportement de composés C6+, non-distingués par l'analyse et regroupés en un seul lot.

La formation des C6+ a donc été redéfinie cinétiquement comme étant la formation d'hexadiénal ou hexénal selon la nature du carbonylés C4 d'origine (cf. Figure 5-31 – i et Figure 5-31 – ii respectivement). Ce type de modèle permet de considérer comme réactif l'AcH, réactif en défaut par rapport à l'EtOH. La vitesse de consommation des composés carbonylés C4 dépend donc, selon ce nouveau modèle, de l'évolution le long du réacteur de la concentration d'AcH et non plus de celle de l'EtOH ce qui va induire une modification du profil des vitesses de production.

La voie de formation des composés C6+ a été considérée comme irréversible. Bien que la réaction d'aldolisation soit réversible, cette hypothèse a été formulée afin de représenter le comportement de l'ensemble des composés C6+. En effet, les hexadiénal et hexénal vont, en effluent réel, être transformés en alcools puis hydrocarbures, produits qui ne pourront pas subir de rétro-aldolisation. Comme ces composés, majoritaires au sein des C6+, sont regroupés avec les hexadiénal et hexénal au sein du modèle, la non-réversibilité est imposée par association.

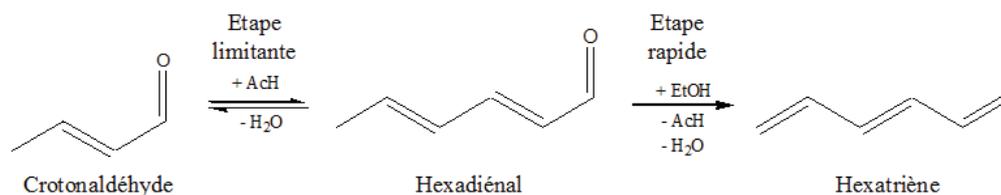


Figure 5-30 – Approximation des vitesses de formation des hexatriènes

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

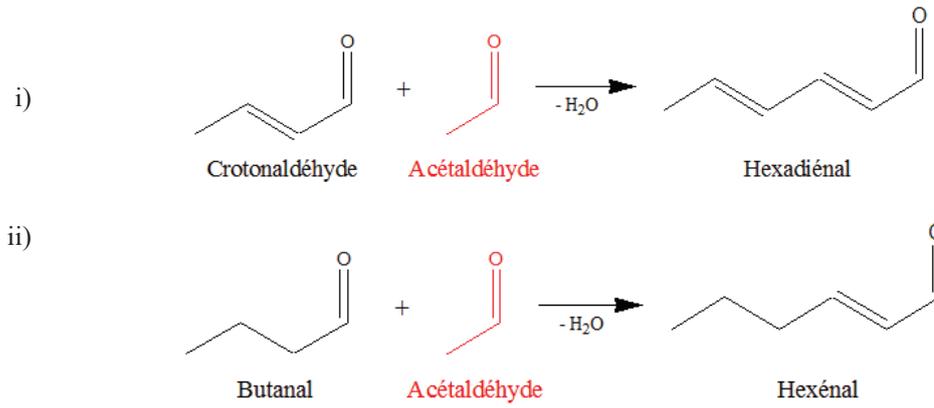


Figure 5-31 – Formation des hexadiénal et hexénal

Ce choix de modélisation des C6+ induit la transformation du schéma réactionnel comme présenté dans la Figure 5-32 (SR3). Les modifications sont indiquées en rouge. Désormais, la consommation des intermédiaires réactionnels pour la formation des C6+ dépendra de la concentration d'AcH le long du réacteur, réactif initial en défaut.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

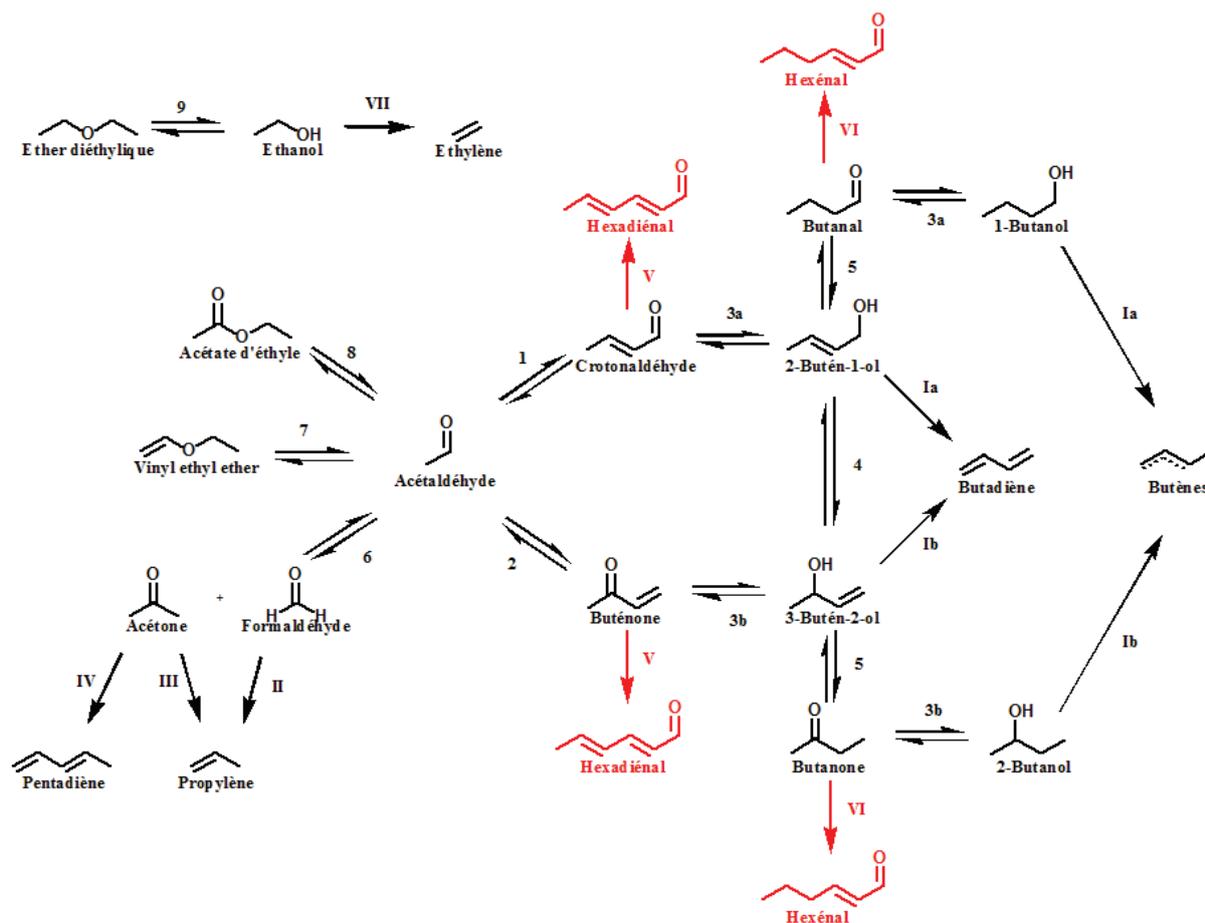


Figure 5-32 – Schéma réactionnel SR3 avec mise à jour des voies C6+

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : hydrocarbures et assimilés

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 9, II ($\nu = -2$), III, IV et VI
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7, 8 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V et VII

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant alcools I et II

3.2 Formation des butanal/butanone

Le dernier modèle cinétique, basé sur le schéma réactionnel SR2, est dans l'incapacité de simuler correctement le comportement des composés carbonylés saturés, soient le butanal et la butanone. Les voies de formation de ces composés ont donc fait l'objet d'une étude expérimentale et numérique. Trois propositions ont été élaborées pour expliquer leur formation :

- L'isomérisation des buténols [103] : voie utilisée jusqu'à présent mais remise en question ;
- La réduction des carbonyles insaturés en carbonyles saturés [104] : deux mécanismes réactionnels peuvent expliquer cette transformation, et sont détaillés dans le paragraphe 3.2.1 ;
- La réduction des buténols en butanols [12] : la formation des carbonylés saturés seraient alors due à l'oxydation des butanols par réaction MPV.

Des expériences ont été menées afin de mettre en évidence les différentes voies proposées. Néanmoins, la difficulté de l'étude expérimentale des voies en question réside dans l'impossibilité de découpler ces réductions des autres réactions, engendrant un effluent complexes.

Seuls les composés possédant des fonctions aldéhyde et alcool primaire sont représentés dans ce paragraphe 3.2. Le lecteur comprendra que les composés possédant des fonctions cétone et alcool secondaire subissent des voies et mécanismes réactionnelles analogues.

3.2.1 Voies proposées pour la formation des composés carbonylés saturés

Trois voies ont donc été proposées.

- Voie 1 : Isomérisation du 2-butén-1-ol/3-butén-2-ol

La première voie (voie 1) est la voie qui a été présentée jusqu'à présent dans les différents modèles. Cette voie suppose l'isomérisation de la double liaison des buténols pour créer un composé de type énol, isomère du composé carbonylé (cf. Figure 5-33).

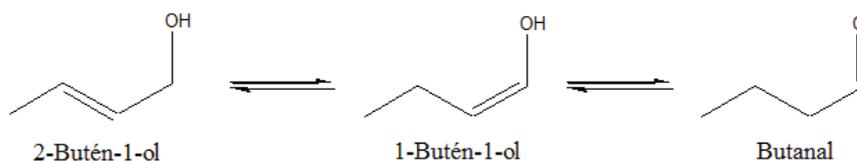


Figure 5-33 – Isomérisation des buténols

Le modèle basé sur le schéma SR2, incluant cette voie 1, ne peut représenter les débits de butanal et de butanone qui sont tous deux sous-estimés, entraînant une sous-estimation des butanols (cf. Figure 5-26). Une isomérisation de la double liaison C=C paraît donc insuffisante pour expliquer

la production de l'ensemble des sous-produits oxygénés C4. **Cette voie n'est donc plus la voie préférée.**

- Voie 2 : Réduction du crotonaldéhyde/buténone

Le système crotonaldéhyde/buténone pourrait être directement réduit en butanal/butanone via la réduction de la double liaison C=C (cf. Figure 5-34) [104]. L'apport d'un équivalent d'hydrogène, nécessaire à cette réaction, serait alors issu de l'EtOH, à l'instar de la réaction MPV. En effet, la présence d'H₂ est définitivement exclue, le catalyseur ne présentant pas d'activité d'hydro/déshydrogénation.

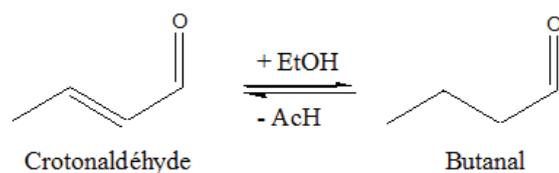


Figure 5-34 – Réduction du crotonaldéhyde en butanal

- Voie 3 : Réduction du 2-butén-1-ol/3-butén-2-ol

Cette troisième et dernière voie permet d'expliquer indirectement la formation du butanal/butanone. Il s'agit dans ce cas de réduire la double liaison C=C des buténols, via un mécanisme analogue à la réaction MPV, pour former les butanols correspondants [12]. Ces composés sont alors à même de réduire l'AcH présent en solution pour être oxydé en butanal/butanone (cf. Figure 5-35).

Cette voie réactionnelle induit que l'oxydation des butanols via la réaction MPV est en concurrence avec leur déshydratation. Cette hypothèse est étayée par l'étude expérimentale consacrée à la réaction MPV indiquant que les vitesses de ces deux réactions sont du même ordre de grandeur (cf. Partie 4 – Paragraphe 2.2).

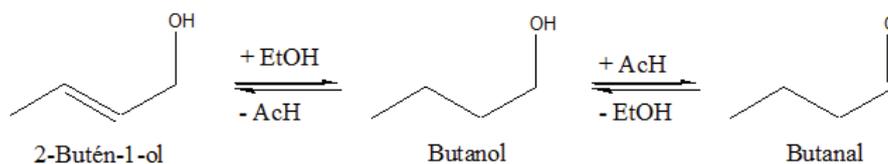


Figure 5-35 – Réduction du 2-butén-1-ol en butanol puis oxydation en butanal

3.2.2 Résultats expérimentaux

Ces expériences ont pour objectif de discriminer les deux voies proposées pour la synthèse des composés carbonylés saturés. Chaque expérience présentée dans ce paragraphe 3.2.2 a été réalisée à une pression de 2,5 bara et à une température de 350 °C.

- Discrimination des voies 2 et 3

Dans un premier temps, les tests ont été réalisés avec une charge 2-butén-1-ol et soit du méthanol (test Butanal1) soit du crotonaldéhyde (test Butanal2). Les conditions opératoires, ainsi que la somme des sélectivités maximales en butanal et 1-butanol, issu de sa réduction, sont présentées dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-4 – Conditions opératoires des tests avec charge 2-butén-1-ol

Nom des tests	Réactifs <i>masse/masse</i>	Gamme de PPH* <i>g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹</i>	Pression partielle* <i>bara</i>	S _{max} ({butanal + 1-butanol + butènes}) %
Test Butanal1	méthanol / 2-butén-1-ol 1:1	3 à 24	0,2	< 0,5
Test Butanal2	Crotonaldéhyde / 2-butén-1-ol 1:1	5 à 24	0,2	2,3

* de 2-butén-1-ol

Le test Butanal1 a été réalisé initialement dans un but d'étude de la déshydratation des buténols (cf. paragraphe 2.1), les composés majoritaires obtenus sont le BD et le 3-butén-2-ol. Il permet cependant de constater que le butanal, et les produits dérivés (butanol et butène) ne sont produits qu'à l'état de trace. Dans les conditions opératoires utilisées, il apparaît donc que l'isomérisation des buténols (voie 1) n'est donc pas favorisée, comme annoncé par le modèle.

Ce test remet également en cause la voie 3, soit la réduction de la double liaison C=C des buténols. Le milieu est majoritairement composé d'alcools, soient les buténols et le méthanol, la réduction de la double liaison devrait donc y être favorisée ce qui n'apparaît pas ici.

- Etude de la voie 2

Le test Butanal2 a donc été mis en place. Il a pour but de mettre en évidence la faisabilité de la réduction de la double liaison du crotonaldéhyde. L'alcool réducteur est le 2-butén-1-ol, choisi à des fins de réduction de la complexité de l'effluent. En effet, un agent réducteur est nécessaire selon la voie 2 pour la formation de butanal. Or la voie majoritaire de réduction du crotonaldéhyde est la formation de 2-butén-1-ol, induisant sa présence dans l'effluent. L'utilisation de ce dernier permet, a priori, à la fois de réduire le nombre de composés dans l'effluent et de régénérer du crotonaldéhyde par oxydation du 2-butén-1-ol (cf. Figure 5-36 – Réduction du crotonaldéhyde en 2-butén-1-ol).

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

Les composés majoritairement obtenus pour ce test Butanal2 sont le butadiène, le 3-butén-2-ol, et des produits C6+, issus de la polyaldolisation. La sélectivité en {butanal + 1-butanol} augmente sensiblement par rapport à celle du test Butanal1 pour atteindre 2,3 % (cf. Tableau 5-4). Ces résultats sont en faveur de la voie 2, *i.e.* la réduction de la double liaison des composés carbonyles insaturés, ce d'autant que la proportion alcool réducteur/crotonaldéhyde est bien plus élevée dans un test charge réelle.

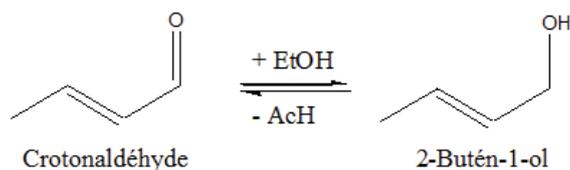


Figure 5-36 – Réduction du crotonaldéhyde en 2-butén-1-ol

Des tests permettant de révéler cette voie ont donc été mis en place afin d'observer l'influence de différents alcools sur la vitesse de réduction du crotonaldéhyde (cf. Tableau 5-5). Le butanal et le butanol ont été regroupés car le butanal formé ne peut pas être considéré comme un produit final, il réagit aussi rapidement en présence d'un réducteur pour donner le butanol par MPV.

Tableau 5-5 – Conditions opératoires des tests avec charge crotonaldéhyde

Nom des tests	Réactifs <i>masse/masse</i>	Gamme de PPH* <i>g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹</i>	Pression partielle* <i>bara</i>	Production en {butanal + 1-butanol + butènes} à PPH* 24 <i>g_{carbone}·h⁻¹</i>
Test Butanal2	Crotonaldéhyde / 2 -butén-1-ol 1:1	5 à 24	0,2	5.10 ⁻³
Test Butanal3	Crotonaldéhyde / 1-propanol 1,1:1	12 à 24	0,2	4.10 ⁻³
Test Butanal4	Crotonaldéhyde / eau 1:9	0,5 à 16	0,04	8.10 ⁻³ **
Test Butanal5	Crotonaldéhyde / alcool benzylique 1,3:1	4 à 24	0,2	2.10 ⁻²

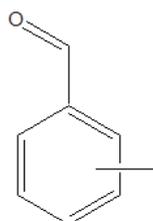
* de crotonaldéhyde

** ce test n'ayant pas été réalisé à PPH 24, la donnée fournie ici est une extrapolation.

Dans le test Butanal3, l'agent réducteur choisi est le 1-propanol. Cet alcool a été utilisé car son oxydation entraîne la formation de propanal. Ce dernier est plus susceptible de produire des composés C6+ par aldolisation que des composés C2 ou C4, résultats d'un chemin réactionnel complexe (succession de réactions d'aldolisation, intra-MPV et de rétro-aldolisation), réduisant le nombre de

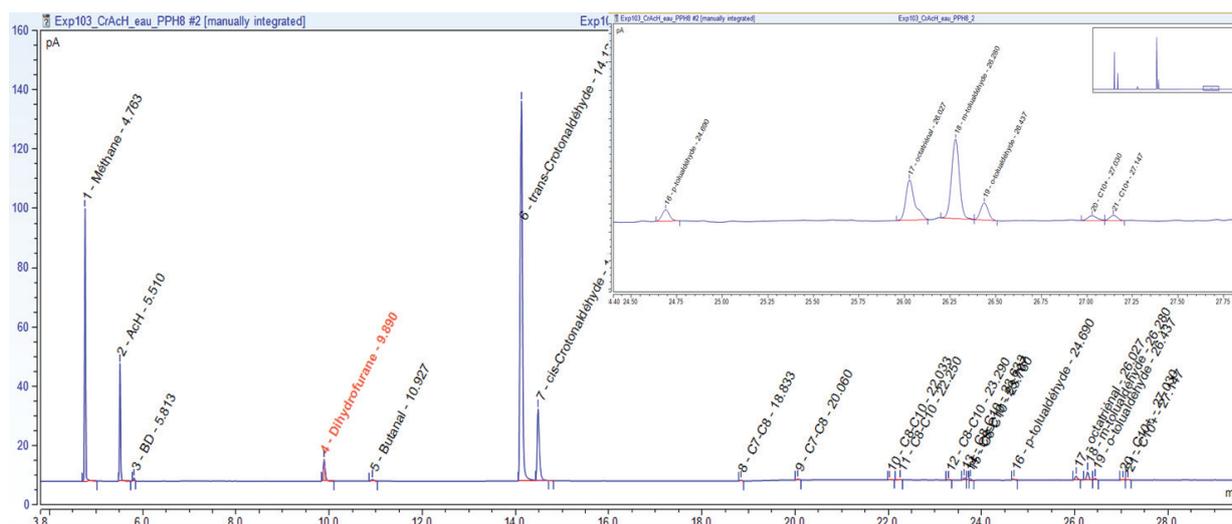
réactions secondaires. Ce test ne s'est pas révélé particulièrement concluant quant à la formation de butanal, la production de {butanal + 1-butanol} étant faible et sensiblement similaire à celle du test Butanal2, ne permettant pas de discriminer les deux voies (réduction des carbonyles VS réduction des buténols). On peut néanmoins supposer que l'EtOH présente le même type de réactivité.

Le test Butanal4 a été initialement utilisé pour étudier la réaction d'aldolisation/crotonisation (cf. Partie 4 – Paragraphe 2.1). Ce test a été réétudié étant donné que des formations de butanal et 1-butanol ont été observées. Il s'est avéré que ces produits ont été effectivement identifiés dans l'effluent, à des niveaux de production similaires aux tests Butanal2 et Butanal3. Pourtant, la charge ne contient pas d'agent réducteur, nécessaire à la formation de butanal. La présence d'un tel agent a donc été recherchée au sein des composés lourds générés, induisant une identification plus poussée de ces composés lourds jusqu'alors non-caractérisés. Des composés de type tolualdéhyde (cf. Figure 5-37) ont été identifiés (cf. Figure 5-38), pouvant être issus de l'oxydation d'alcool méthyl-benzylique, issu de la dimérisation de crotonaldéhyde (cf. Figure 5-39). L'alcool méthyl-benzylique est un agent réducteur susceptible de réduire le crotonaldéhyde, justifiant la présence de butanal dans l'effluent.



Tolualdéhyde

Figure 5-37 – Tolualdéhyde

Figure 5-38 – Chromatogramme d'un test Butanal4 à PPH $8 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

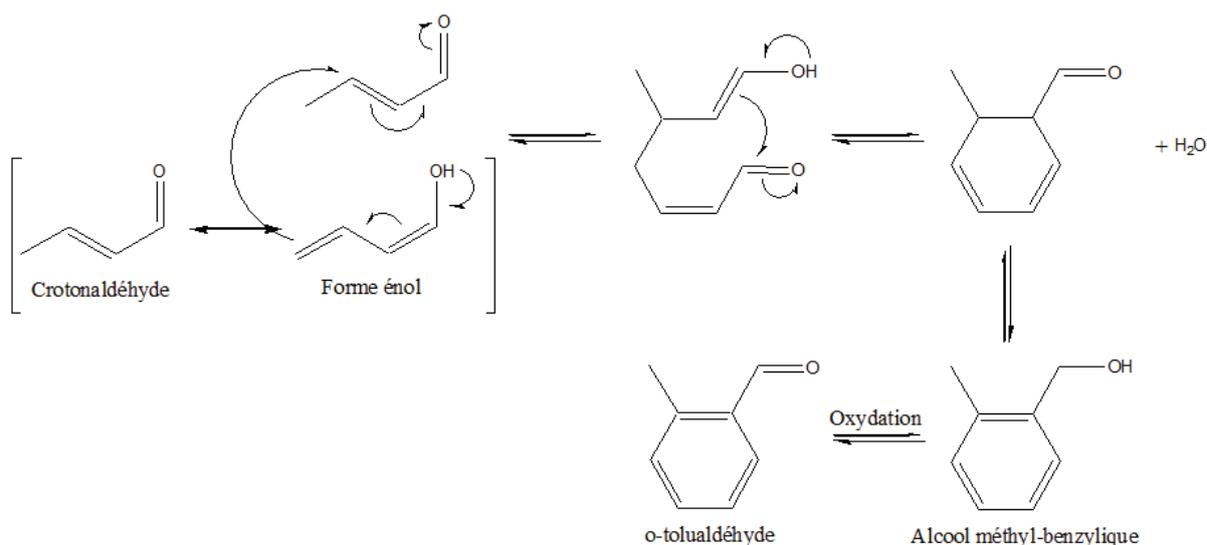


Figure 5-39 – Formation du tolualdéhyde via l'oxydation d'un dimère de crotonaldéhyde

Un dernier test, Butanal5, a donc été mis en place, avec de l'alcool benzylique (cf. Figure 5-40), analogue à l'alcool méthyl-benzylique, en tant qu'agent réducteur dans la charge. Une production de {butanal + 1-butanol} plus élevée que celles des autres tests (cf. Tableau 5-5) est observée. Il semble donc que la voie à privilégier soit la voie 2 de réduction des crotonaldéhyde/buténone. De plus, cela démontre que l'encombrement stérique de l'alcool (agent réducteur) a une influence sur les vitesses des différentes réactions de réduction MPV, la formation de butanal étant stimulée face à la formation de 2-butén-1-ol avec un alcool benzylique.

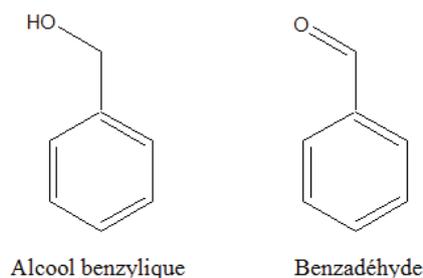


Figure 5-40 – Alcool benzylique et sa forme oxydée benzaldéhyde

Parmi toutes les différentes charges et conditions opératoires testées, Il apparaît que seul le test avec charge {crotonaldéhyde + alcool benzylique} a permis de favoriser la production de butanal (et de 1-butanol). Si la voie 2 (réduction des crotonaldéhyde/buténone) est plus plausible que la voie 3 (réduction des buténols), une comparaison des modèles tenant compte de ces deux voies va néanmoins être réalisée.

3.2.3 Comparaison des modèles

Deux modèles ont été employés et comparés pour la discrimination des voies de formation du butanal/butanone. Pour rappel, trois voies ont été proposées :

- voie 1 : isomérisation des buténols, déjà écartée par le modèle ;
- voie 2 : réduction des carbonyles insaturés en carbonyles saturés, *e.g.* le crotonaldéhyde réduit en butanal ;
- voie 3 : réduction des buténols en butanols.

Le schéma réactionnel basé sur la voie 2 est présentée dans la Figure 5-41. Les voies comparées sont en rouge.

Il est à noter que, dans une optique d'homogénéité, les paramètres cinétiques des voies de formation du butanal et de la butanone ont été différenciées. En effet, les réactions de réduction des composés aldéhyde, *e.g.* le butanal, et cétone, *e.g.* la butanone, pour la formation d'alcools étaient déjà différenciées. Le même raisonnement est donc appliqué aux réductions de ces mêmes composés menant à la formation de composés carbonylés. Toujours par souci de cohérence, cette différenciation d'activité des composés aldéhyde et cétone a également été appliquée à la formation des hexatriènal et hexadiènal.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

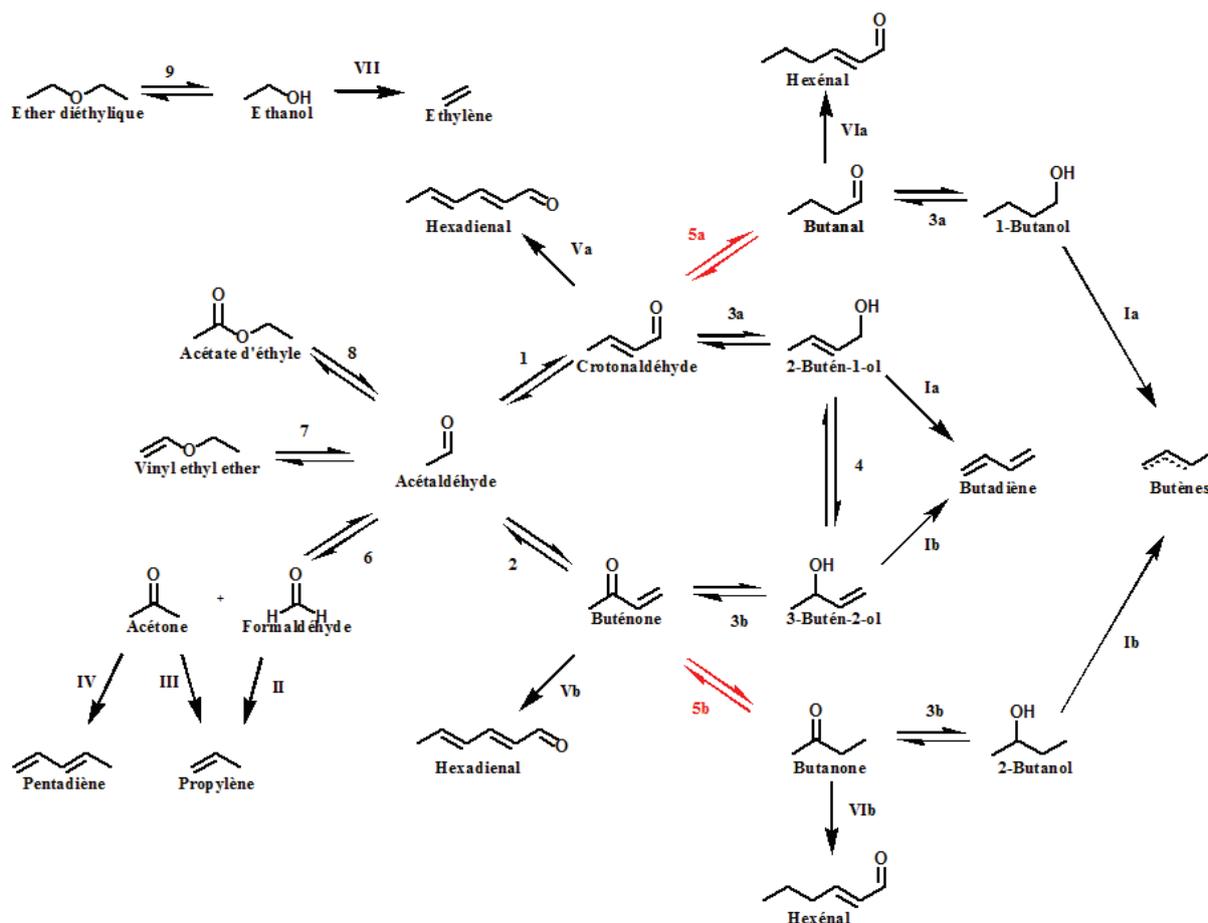


Figure 5-41 – Schéma réactionnel basé sur la voie 2

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 5, 9, II ($\nu = -2$), III, IV et VI
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7, 8 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3, 5 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V et VII

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant aldéhyde/alcools I et cétone/alcool II

Le schéma réactionnel basé sur la voie 3 est présentée dans la Figure 5-42.

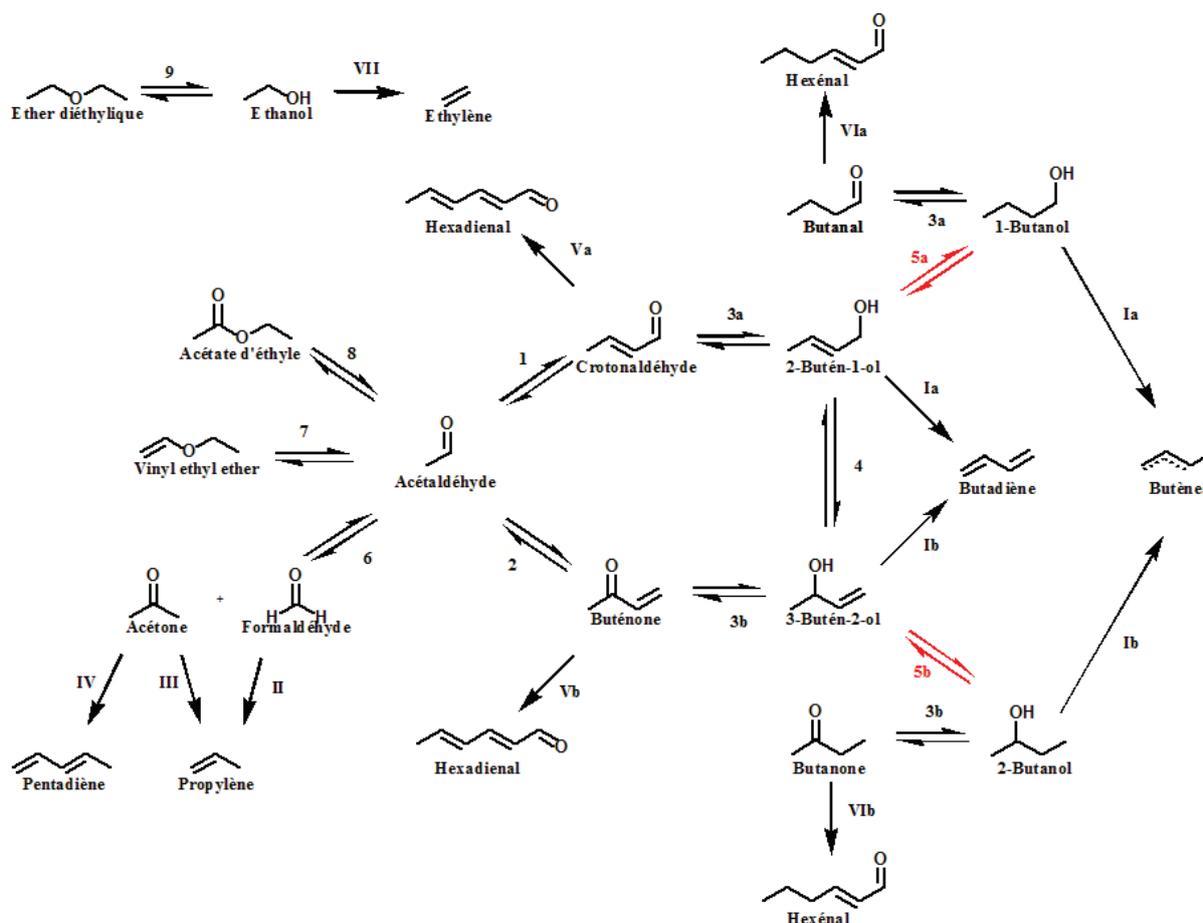


Figure 5-42 –Schéma réactionnel basé sur la voie 3

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 5, 9, II ($\nu = -2$), III, IV et VI
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7, 8 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3, 5 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V et VII

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant aldéhyde/alcools I et cétone/alcool II

La méthode d'optimisation de ces deux modèles est la même que précédemment. Le calage des paramètres a été réalisé sur l'expérience Exp2, soit un ratio EtOH/AcH de 3,6. Toutes les simulations présentées ici sont à 340 °C. Seuls les facteurs-pré-exponentiels ont donc été optimisés. Il n'a pas été nécessaire d'estimer les énergies d'activation pour discuter de la pertinence des deux schémas réactionnels proposés.

Les résultats des simulations pour des ratios EtOH/AcH de 2,5 ; 3,6 et 7 sont exposés ci-dessous. Seuls les composés issus de la formation des voies étudiées seront présentés ici, soient le butanal, la butanone et les butanols.

Les résultats de simulation du butanal et de la butanone sont présentés dans la Figure 5-43. Les débits du butanal sont nettement sous-estimés pour toutes les conditions opératoires et ce, pour les deux schémas réactionnels proposés. Néanmoins, cette sous-estimation est moins marquée dans le cadre du schéma Voie 2 qui prédit des débits de butanal plus élevés de 50 % à 200 % que ceux prédits via le schéma Voie 3.

Les débits simulés de la butanone sont, en revanche, nettement plus satisfaisants. Les ordres de grandeur et les tendances de ce composé sont respectés pour les deux schémas, rendant difficile une conclusion quant aux deux voies et l'étude du comportement des butanols indispensables.

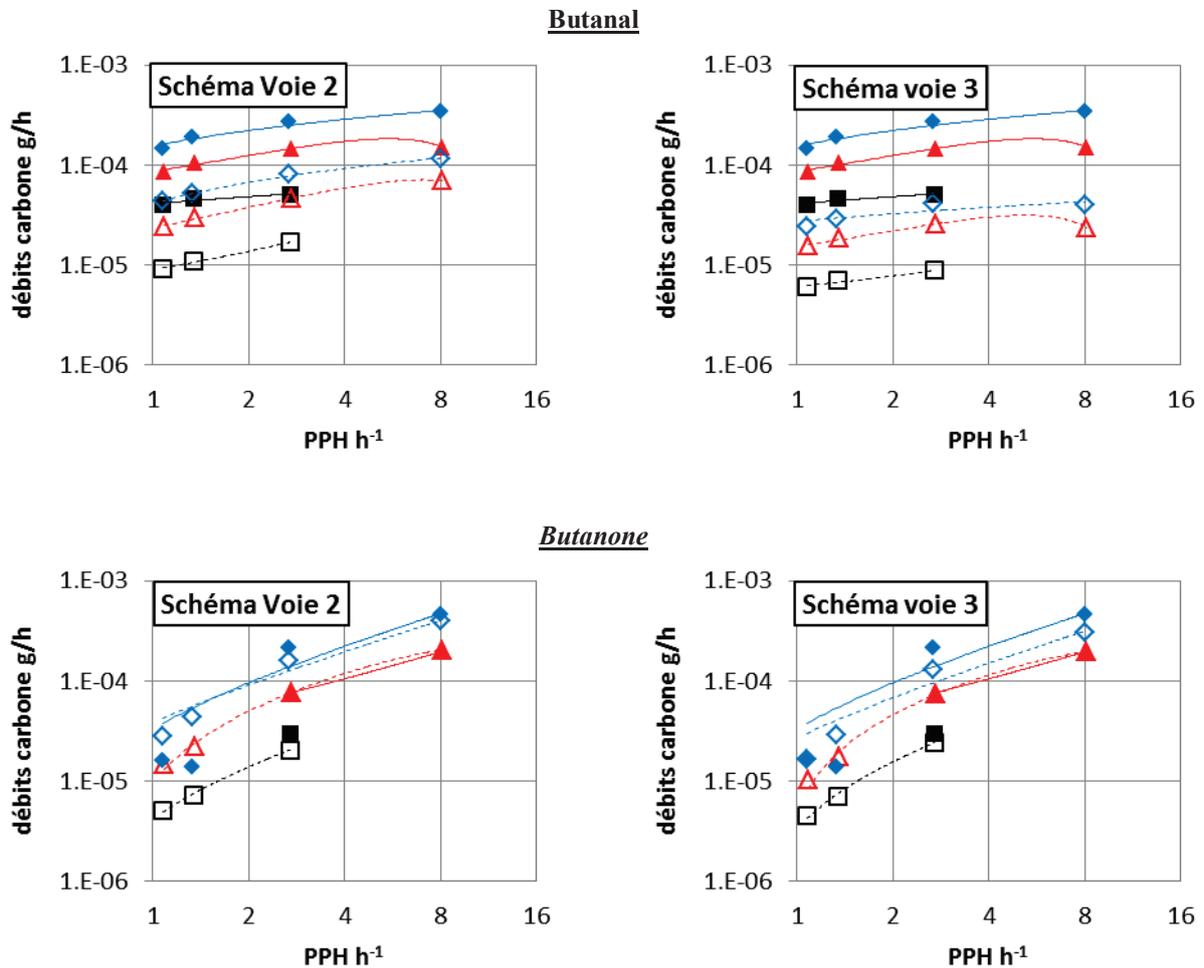


Figure 5-43 – Débits des composés carbonylés saturés pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Les résultats des butanols sont présentés dans la Figure 5-44. Il peut être observé que le 1-butanol prédit via le schéma Voie 2 est plus pertinent que celui du schéma Voie 3, particulièrement pour les ratios EtOH/AcH 2,5 et 7. En effet, toutes les valeurs prédites via le schéma Voie 2 sont comprises dans l'intervalle de 20 %, parmi lesquelles 8 valeurs sur les 11 estimées sont écartés de moins de 10 % de la valeur expérimentale. Les débits prédits via le schéma Voie 3 ne respectent pas l'écart des 20 % pour près de la moitié des valeurs de débits de 1-butanol.

Un comportement similaire peut être observé pour les débits de 2-butanol. Pour les ratios EtOH/AcH de 3,6 et 7, la comparaison entre les débits prédits obtenus via le schéma Voie 2 et les débits expérimentaux non-nuls de 2-butanol montrent que l'erreur n'excède pas 15 % lorsqu'elle est systématiquement supérieure à 15 % pour les débits prédits via le schéma Voie 3. Enfin, pour le ratio EtOH/AcH de 2,5, les débits sont sous-estimés pour toutes les PPH et les deux modèles. Néanmoins, les écarts sont moins importants pour le schéma Voie 2, étant d'environ 40 %. Les écarts obtenus pour le schéma Voie 3 sont de l'ordre de 60 %.

Les résultats des butènes ne sont pas discutés ici car, le 1-butène n'étant pas distingué dans l'effluent, la prédiction des débits des butènes est nécessairement systématiquement supérieure aux valeurs expérimentales.

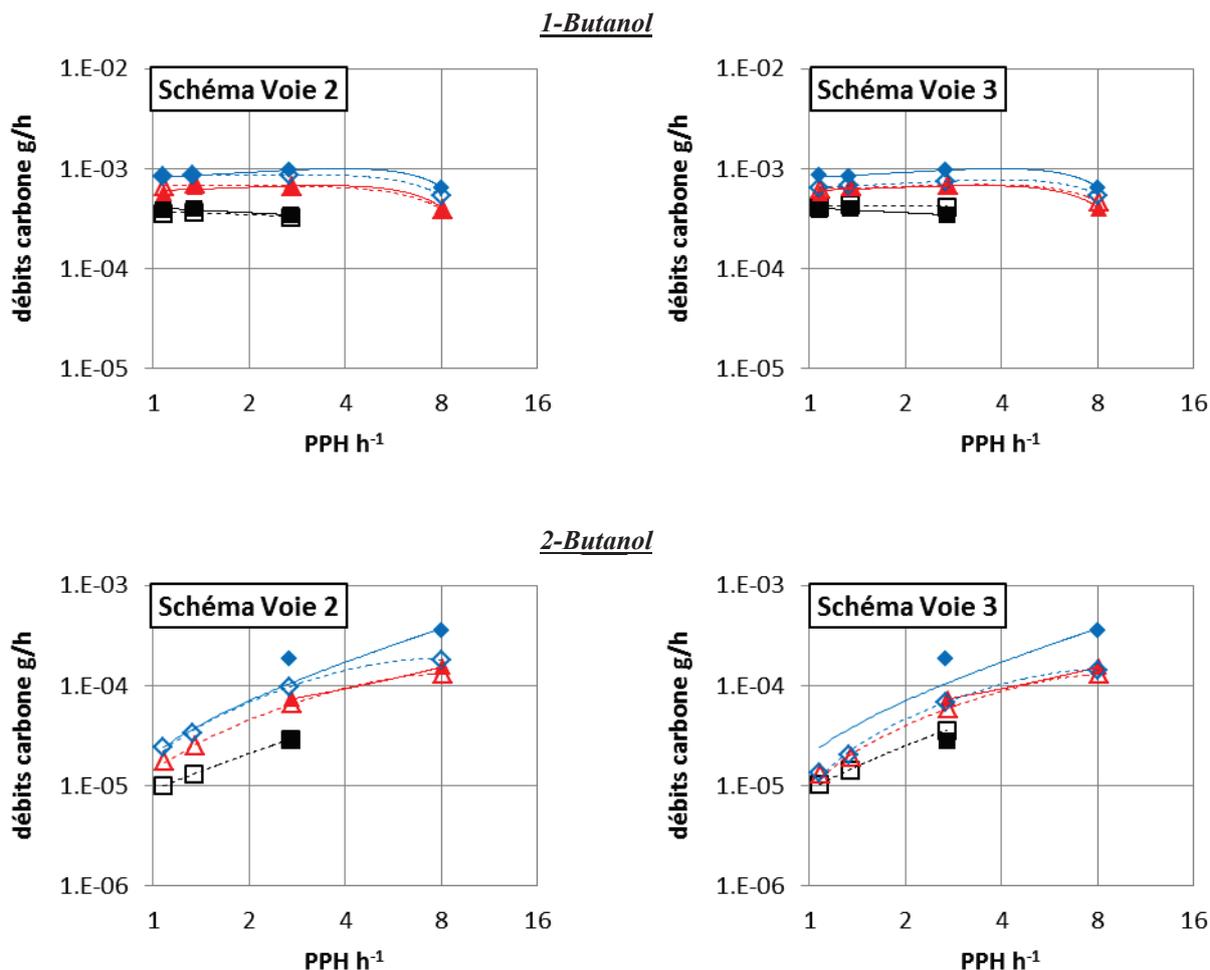


Figure 5-44 – Débits des butanols pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Il sera conclu de ces comparaisons de modèles que, si les débits des composés carbonylés saturés C4 ne sont pas mieux représentés par l'une ou l'autre des voies, il apparaît que le schéma réactionnel Voie 2 est sensiblement plus pertinent pour la synthèse des butanols que le schéma Voie 3, amenant à préférer ce schéma réactionnel pour la modélisation de l'effluent. Néanmoins, il est possible qu'une autre réaction non révélée par ce travail se produise et améliore l'adéquation modèle/expérience.

En l'état, la réduction du système crotonaldéhyde/buténone selon la Voie 2 peut s'expliquer via deux mécanismes réactionnels qui ne pourront être discernés :

- Une réduction de la double liaison directement par un mécanisme de type MPV. Dans ce cas, la double liaison C=C est assimilée à la fonction carbonyle et est réduite en liaison C-C avec l'oxydation de l'EtOH en AcH ;

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

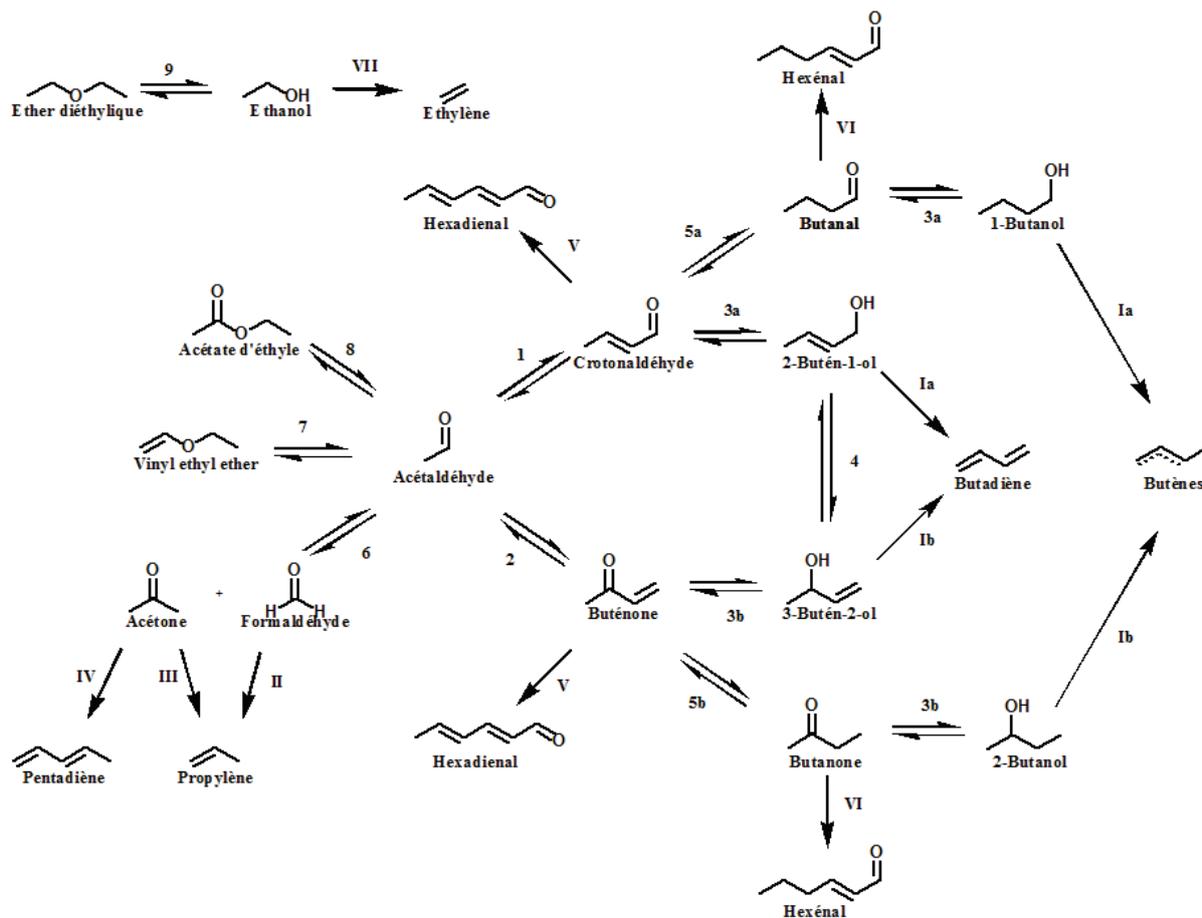


Figure 5-46 –Schéma réactionnel SR4 avec réduction des crotonaldéhyde et buténone

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 5, 9, II ($\nu = -2$), III, IV et VI
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7, 8 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3, 5 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V et VII

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant aldéhyde/alcools I et cétone/alcool II

4 Schéma réactionnel final

Les dernières modifications des voies réactionnelles ont amené à élaborer le dernier schéma réactionnel SR4 présenté dans la Figure 5-47. Les résultats de prédiction des débits de chacun des composés du schéma seront présentés dans la partie finale (cf. Partie 6).

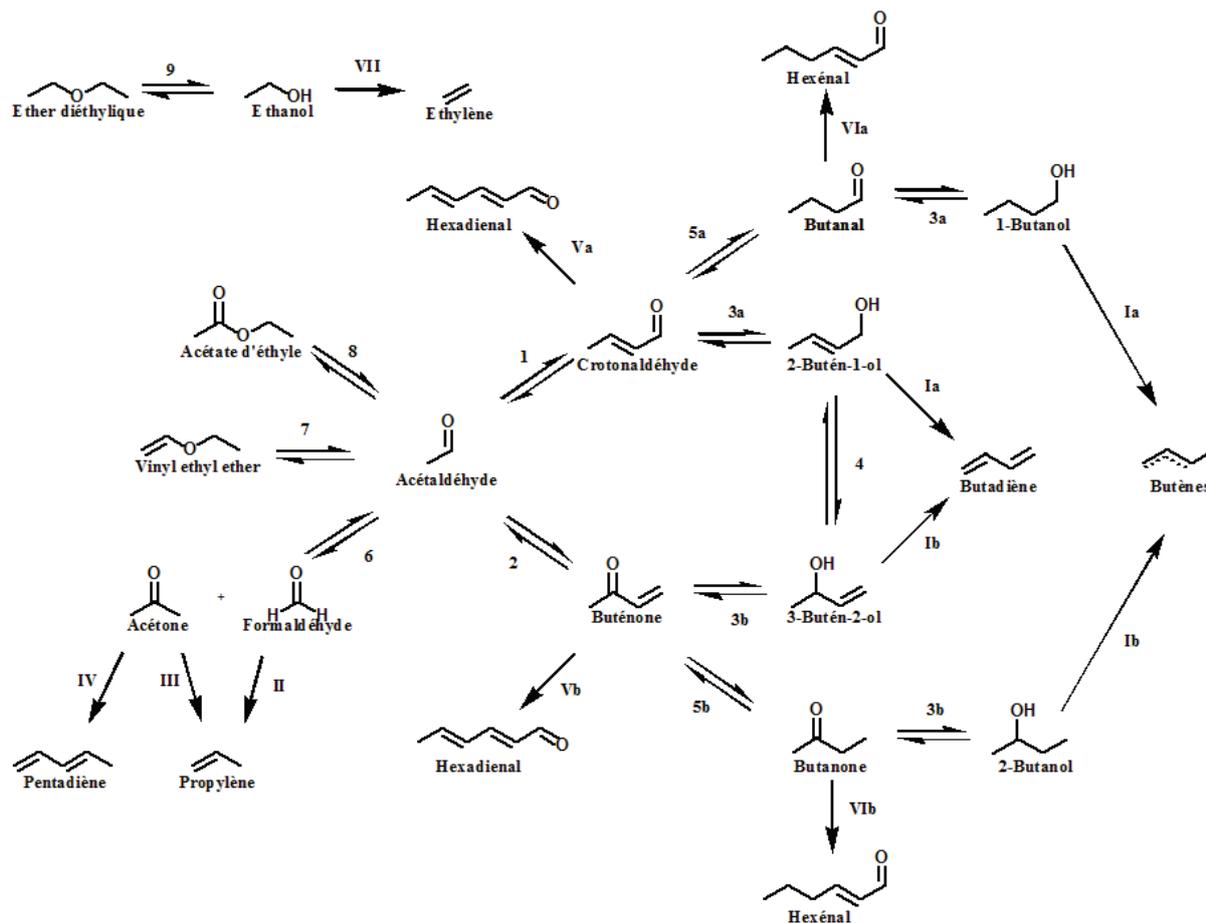


Figure 5-47 – Schéma réactionnel SR4

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 5, 9, II ($\nu = -2$), III, IV et VI
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7, 8 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3, 5 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V et VII

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant aldéhyde/alcools I et cétone/alcool II

Le schéma réactionnel est désormais fixé et ne sera plus amené à être modifié dans la suite de ce rapport.

L'étude des phénomènes d'inhibition présentée ci-après va permettre de présenter des pistes de réflexion quant aux lois cinétiques.

5 Etude des phénomènes d'inhibition de la réaction de déshydratation

L'étude des phénomènes d'inhibition a été réalisée via des tests expérimentaux, mettant en concurrence différents types de composés supposés inhibiteur. Des lois cinétiques tenant compte d'effets d'inhibition ont été également implémentées dans le cas où des effets d'inhibition ont été observés expérimentalement.

5.1 Inhibitions possibles

La majorité de composés de l'effluent contiennent au moins l'une des fonctions chimiques suivantes :

- Alcool : notamment l'EtOH, composé majoritaire. Les alcools peuvent être divisés entre alcool saturés (*e.g.* EtOH, butanols) et alcools insaturés (*e.g.* buténols) dont les affinités avec le catalyseur peuvent être différentes de par la présence de la double liaison ;
- Carbonyle : notamment l'AcH. Ils peuvent également être divisés entre composés carbonylés saturés (*e.g.* AcH, butanal, butanone) et insaturés (*e.g.* crotonaldéhyde, buténone) ;
- Insaturation non-oxygénée : notamment le BD. Il s'agit des hydrocarbures insaturés (*e.g.* BD, butènes).

Des expériences ont été menées afin d'évaluer la compétition d'adsorption des composés présentant les fonctions ci-dessus. Ainsi, des tests, avec une charge comprenant un mélange soit d'un composé carbonylé et d'un alcool saturé, soit d'alcools saturé et insaturé, ont été mis en œuvre.

Les hydrocarbures ne peuvent présenter que des interactions faibles avec le catalyseur, du type liaison de van der Waals (cf. Paragraphe 5.2.1). Il est donc supposé qu'ils ne peuvent pas inhiber l'adsorption des composés oxygénés. De plus, les hydrocarbures n'étant jamais impliqués comme réactifs dans une réaction réversible, l'éventuelle inhibition de leur adsorption par des composés oxygénés n'a pas d'impact sur le modèle. Ils seront donc écartés de toutes considérations d'inhibition.

5.2 Résultats expérimentaux

5.2.1 Compétition d'adsorption : alcool vs carbonyle

Des tests ont été réalisés afin de comparer la vitesse de déshydratation d'un alcool en présence ou non d'un composé carbonylé dans la charge.

Les expériences se sont déroulées à 350 °C et 2,5 bara, avec un mélange {2-butanol + butanone} comme charge {alcool + carbonyle}. Trois réactions sont impliquées :

- La déshydratation du 2-butanol ;
- L'aldolisation/crotonisation du butanone sur lui-même : la comparaison avec un test avec une charge en butanone uniquement a été écartée car la présence d'eau générée par la déshydratation du 2-butanol active fortement la rétro-aldolisation, la conversion serait diminuée de fait et une inhibition ne pourrait donc être observée.
- La réduction MPV : Le pendant carbonylé de l'alcool a été choisi car la réaction MPV entre ces deux composés génère des produits identiques aux réactifs, n'induisant pas de modification de l'effluent via cette réaction. Cette réaction n'est donc pas étudiée.

Les compositions des charges et les résultats sont présentés dans le Tableau 5-6. A 350 °C, le même niveau de conversion de 2-butanol est obtenu avec les deux types de charge. La conversion étant quasiment totale, un phénomène d'inhibition ne peut être perceptible dans ces conditions opératoires.

Tableau 5-6 – Expériences de compétition d'adsorption : alcool VS carbonyle

Charge	PPH $g \cdot g_{cata}^{-1} \cdot h^{-1}$	Conversion du 2-butanol %
2-Butanol	24	96
	12	100
2-Butanol / butanone 50:50	24	96
	12	100

Des expériences ont donc été menées à plus faible température, soit à 320 °C, afin de diminuer la conversion du 2-butanol et donc mettre en évidence des effets d'inhibition de la part de la butanone. Ces tests ont été menés à même pression et mêmes charges que précédemment, sur une gamme de PPH étendue de 1 à 25 $g \cdot g_{cata}^{-1} \cdot h^{-1}$. Les conversions en 2-butanol sont présentées dans la Figure 5-48. Le même niveau de conversion en 2-butanol est obtenu, avec ou sans présence de butanone dans la charge, impliquant l'absence d'effet d'inhibition des carbonyles sur les alcools. Des mécanismes d'adsorption de ces composés, sans compétition, ont pu être proposés (cf. Figure 5-49 et Figure 5-50)

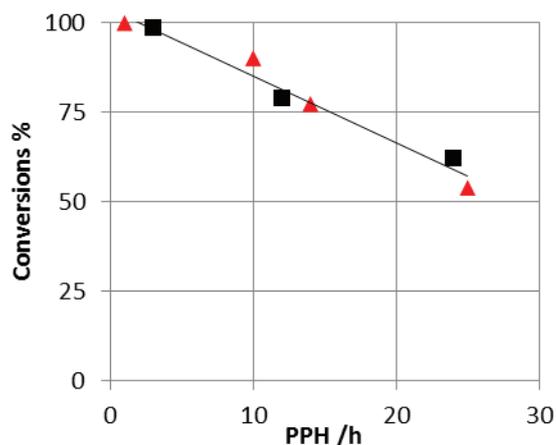


Figure 5-48 – Conversions à 320 °C du 2-butanol
Charge {2-butanol + Butanone} (■), 2-butanol (▲)

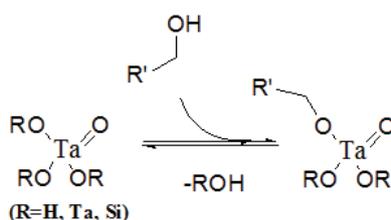


Figure 5-49 – Proposition de mécanisme d'adsorption des alcools saturés

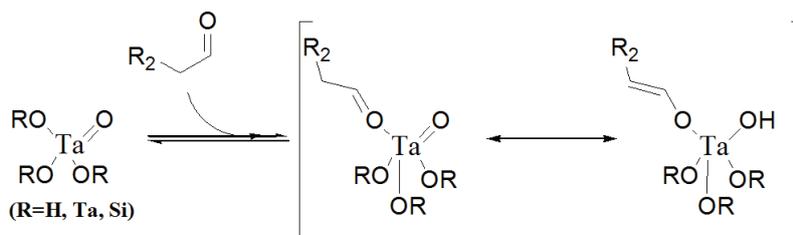


Figure 5-50 – Proposition de mécanisme d'adsorption des composés carbonyles

5.2.2 Compétition d'adsorption : alcool saturé VS insaturé

Les alcools saturés et insaturés présentent probablement le même type de liaison de l'oxygène avec le catalyseur. Néanmoins, la présence ou absence de la double liaison peut engendrer des différences d'affinité avec le catalyseur via des liaisons faibles.

Des tests ont donc été réalisés afin de comparer la vitesse de déshydratation d'un alcool saturé en présence ou non d'un alcool insaturé, *i.e.* un buténol, dans la charge. Les expériences ont été

effectuées à 350 °C, 2,5 bara et à deux PPH de 2-butanol : 10 et 24 $\text{g}_{2\text{-butanol}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. La charge est constituée de 2-butanol et de 2-butén-1-ol avec des concentrations en 2-butanol dans la charge variables 50, 85, 99 et 100 % massique. La pression partielle de 2-butanol est maintenue constante à 0,2 bara pour tous les tests.

Le niveau de conversion de 2-butanol, présentée dans la Figure 5-51, diminue ostensiblement avec l'augmentation de la concentration de 2-butén-1-ol, qui se révèle donc être un inhibiteur de la déshydratation du 2-butanol.

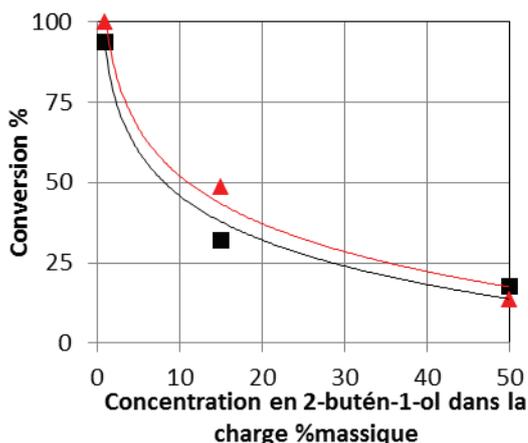


Figure 5-51 – Conversions du 2-butanol pour différentes charges {2-butanol + 2-butén-1-ol} à iso-PPH de 2-butanol ($\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) : 24 (■), 10 (▲)

5.3 Modèle cinétique

Un modèle cinétique spécifique a été mis en place afin de simuler le phénomène d'inhibition des alcools saturés par les alcools insaturés en les intégrant au niveau des lois cinétiques. L'objectif de ce modèle cinétique est de modéliser la déshydratation du 2-butanol en appliquant des lois cinétiques d'inhibition pour ensuite les intégrer au sein du modèle cinétique associé au schéma réactionnel SR4.

Les résultats expérimentaux exploités pour le développement de ce modèle sont ceux des tests avec une charge {2-butanol + 2-butén-1-ol}, avec 50 % et 85 % massique de 2-butanol (cf. Paragraphe 5.2.2). Les tests avec 99 % et 100 % de 2-butanol, présentant des conversions totales, ont été écartés car non appropriés pour une estimation des paramètres cinétiques correspondants.

Les schémas réactionnels exploités dans le cadre de ces réactions tiennent compte de la déshydratation des buténols et de celle du 2-butanol soient les seules réactions présentes dans le mélange réactionnel (cf. Figure 5-52).

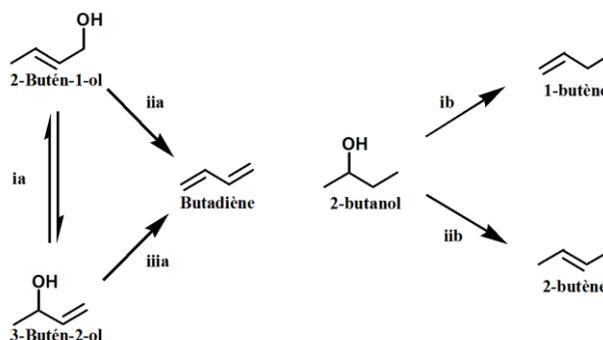


Figure 5-52 – Schéma réactionnel utilisé pour le modèle d'inhibition du 2-butanol

5.3.1 Loi d'inhibition

Le type de lois cinétiques appliquées à la déshydratation des buténols reste inchangé (lois d'ordre). En revanche, les lois cinétiques appliquées à la déshydratation du 2-butanol sont des lois d'inhibition de type loi de décomposition, basé sur Langmuir-Hinshelwood. Inoue *et al.* [136] utilisaient des lois de type Langmuir-Hinshelwood dans leur modèle (cf. Partie 2 – Paragraphe 5.1.1). Les constituants considérés comme inhibiteurs sont le 2-butén-1-ol, présent dans la charge d'entrée, et le 3-butén-2-ol, issu de l'interconversion. L'expression de la vitesse de la réaction de déshydratation du 2-butanol est présentée ci-dessous (cf. équation (5-1)).

$$r_j = \frac{k_j b_A C_A}{1 + b_B C_B + b_C C_C} \quad (5-1)$$

avec j les réactions de déshydratation du 2-butanol en butènes, les indices A le 2-butanol, B le 2-butén-1-ol et C le 3-butén-2-ol

5.3.2 Stratégie d'estimation des facteurs pré-exponentiels

L'estimation a été réalisée sur toutes les conditions opératoires utilisées, la base de données expérimentale étant restreintes. Il s'agit en effet, dans un premier temps, d'analyser la performance d'un modèle d'inhibition. Le cas échéant, cette base de données devra être complétée afin d'éprouver le modèle cinétique en prédiction selon différentes conditions opératoires.

Dans un premier temps, les facteurs pré-exponentiels des lois d'ordre associées aux réactions de conversion des buténols ont été estimés. Ensuite, ceux des lois d'inhibition associées aux réactions de formation des butènes ont été identifiés : facteurs pré-exponentiels et constantes d'adsorption des buténols.

5.3.3 Résultats

Les facteurs pré-exponentiels et les constantes d'adsorption estimés sont présentés dans le Tableau 5-7. Les diagrammes de parité du 2-butanol et des butènes obtenus avec ces paramètres sont présentés dans la Figure 5-53. Les résultats relatifs aux buténols sont présentés dans l'Annexe 6.

Tableau 5-7 – Facteurs pré-exponentiels et constantes d'adsorption estimés à 350 °C et une charge {2-butanol + 2-butén-1-ol}

Réactions	Type de réaction	k°/b^*
ib	<i>Formation du 1-butène</i>	29×10^{-2}
iib	<i>Formation du 2-butène</i>	72×10^{-2}
	<i>Adsorption du 2-butén-1-ol</i>	40
	<i>Adsorption du 3-butén-2-ol</i>	40

* k° est utilisé pour les facteurs pré-exponentiels, b pour les constantes d'adsorption des composés

Le modèle, intégrant les effets d'inhibition, ne permet pas de représenter correctement la composition de l'effluent issu des tests spécifiques {2-butanol – 2-buténol}, en particulier le comportement des butènes. Ceci peut s'expliquer par le type d'adsorption mono-site présupposé lors de l'établissement des lois d'inhibition. Une autre piste envisagée est la possibilité de co-adsorption de plusieurs espèces sur un même type de site.

Ce modèle, ne permettant pas de reproduire le comportement le comportement des espèces lors de tests dédiés, il n'a pas été appliqué au système réactionnel complet faisant intervenir différents types de réactions (aldolisation, réduction MPV, déshydratation) et de molécules (carbonylés, alcools, éthers et esters).

En l'état, un modèle d'ordre sera donc préféré à un modèle d'inhibition pour l'étude de la transformation d'une charge {EtOH + AcH} en BD.

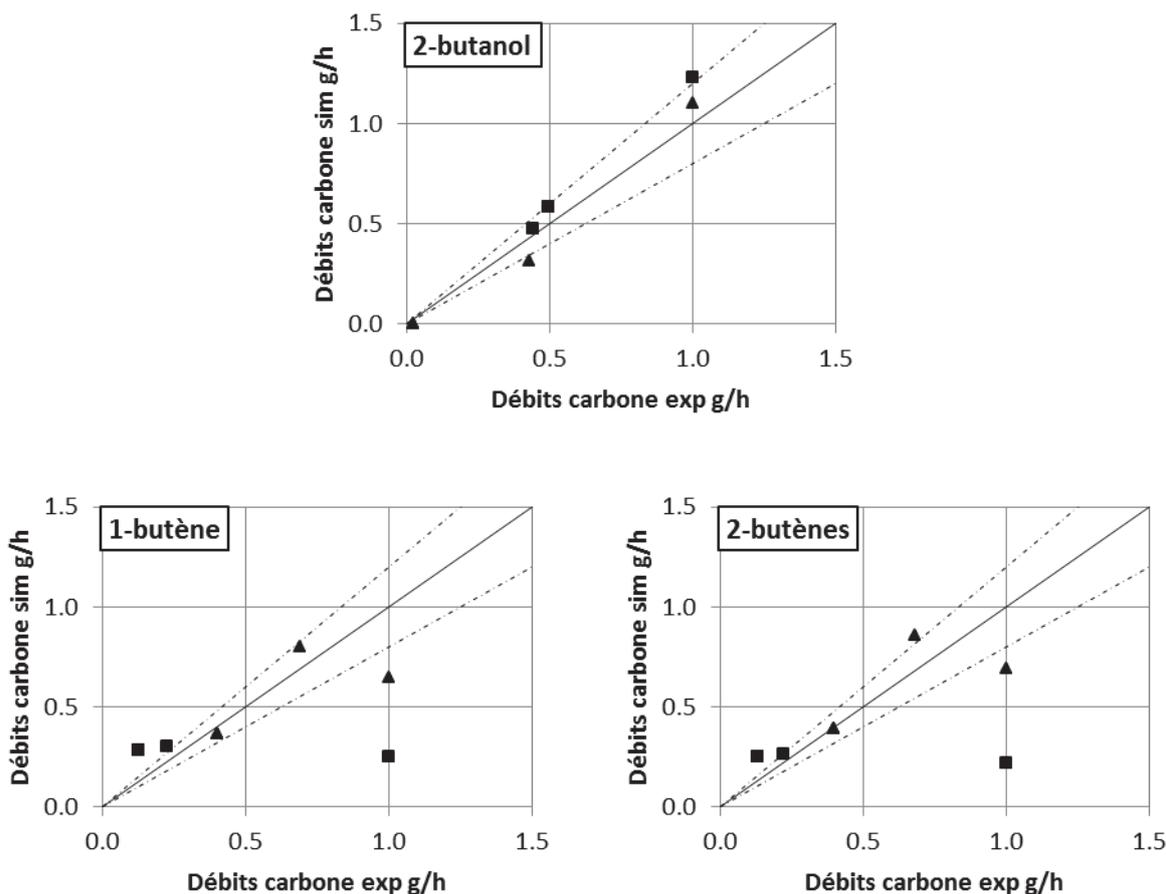


Figure 5-53 – Diagrammes de parité normalisés du 2-butanol et des butènes pour une charge {2-butanol + 2-butén-1-ol} à 350 °C
Concentration massique du 2-butanol dans la charge : 50 % (■) ; 85 % (▲)

6 Conclusion

Ce chapitre a permis de faire évoluer le schéma réactionnel SR1, proposé initialement en se basant sur la littérature.

Ainsi, l'étude expérimentale de la conversion des buténols a apporté un complément à la voie de Gorin-Jones, voie la communément acceptée dans la littérature, en mettant en avant un important phénomène d'interconversion entre les buténols.

La présence de l'interconversion a également permis de reconsidérer la voie d'Inoue qui permettait jusqu'alors d'expliquer en particulier la formation de la buténone et des composés impairs. La présence de cette voie réactionnelle n'a pas pu être validée expérimentalement. Cependant, la modélisation du système réactionnel, incluant ou excluant cette voie d'Inoue, confirme la nécessité d'en tenir compte afin de prédire les débits de la buténone et des composés impairs de manière satisfaisante. La voie d'Inoue a donc été conservée au sein du schéma réactionnel (SR2).

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

La modélisation des composés lourds C6+ a été modifiée, en passant d'une production d'hexatriène et hexadiène à une production d'hexadiénal et d'hexénal afin de tenir compte de l'évolution le long du réacteur de la concentration de l'AcH, le réactif initial (SR3).

La dernière modification du schéma réactionnel concerne les voies de formation des butènes. Les composés carbonylés, *i.e.* le butanal et la butanone, initialement formés par isomérisation des buténols selon le schéma réactionnel SR1 sont devenus des produits de la réduction des composés carbonylés insaturés, *i.e.* le crotonaldéhyde et la buténone. Cette modification fait suite à une étude expérimentale et de modélisation du système.

L'étude de la déshydratation des butanols n'a pas entraîné de modification du schéma réactionnel. Elle a néanmoins permis d'améliorer la compréhension des réactions mises en jeu avec la présence d'une interconversion des alcools.

Enfin, l'application d'un modèle d'inhibition basé sur l'isotherme de Langmuir et sur des réactions de déshydratation n'a pas permis d'obtenir des résultats de simulation valides. Ceci révèle que le mode d'adsorption des composés est plus complexe qu'une adsorption mono-site telle que supposée par le modèle et ne peut être appliqué au schéma SR4. Un modèle d'ordre sera donc préféré pour l'étude de la transformation d'une charge {EtOH + AcH} en BD.

Dans la dernière partie, les comparaisons des résultats expérimentaux et simulés vont être présentées en appliquant des lois d'ordre au schéma réactionnel élaboré tout au long de la présente partie.

Partie 6. Exploitation du modèle cinétique

Table des matières de la partie 6

1	Introduction.....	219
2	Rappel des hypothèses du modèle.....	220
3	Stratégie d'estimation des paramètres cinétiques.....	220
4	Effet de charge	222
4.1	Voies de formation du butadiène.....	222
4.2	Comparaison des vitesses de réaction.....	225
4.3	Voies secondaires	227
4.3.1	Formation de l'éthylène, éther diéthylique et acétate d'éthyle.....	227
4.3.2	Formation des composés impairs.....	229
4.3.3	Voies des butènes.....	230
4.3.4	Formations des C6+	233
4.4	Conclusion	234
4.5	Etude de sensibilité de la variation des facteurs pré-exponentiels.....	235
4.5.1	Principe de l'étude	235
4.5.2	Résultats et discussions	235
5	Effet de température	238
5.1	Voies de formation du butadiène.....	238
5.2	Voies secondaires	243
5.2.1	Formation de l'éthylène, éther diéthylique et acétate d'éthyle.....	243
5.2.2	Formation des composés impairs.....	245
5.2.3	Voies des butènes et C6+	246
5.3	Conclusion	249
5.4	Etude de sensibilité de la variation des énergies d'activation	250
5.4.1	Principe de l'étude	250
5.4.2	Résultats et discussion.....	250
6	Conclusion	253

1 Introduction

Le schéma réactionnel SR4 (cf. Figure 6-1) a été établi dans la Partie 5. Le modèle cinétique intègre des lois d'ordre pour chacune des réactions de ce schéma. Dans un premier temps, la performance du modèle quant à la reproduction des effets de charge sera analysée suite à l'estimation des facteurs pré-exponentiels à 340 °C. Dans un second temps, la modélisation des effets de température, sur la gamme de 320 et 370 °C, via le modèle intégrant des énergies d'activation, sera présentée et discutée.

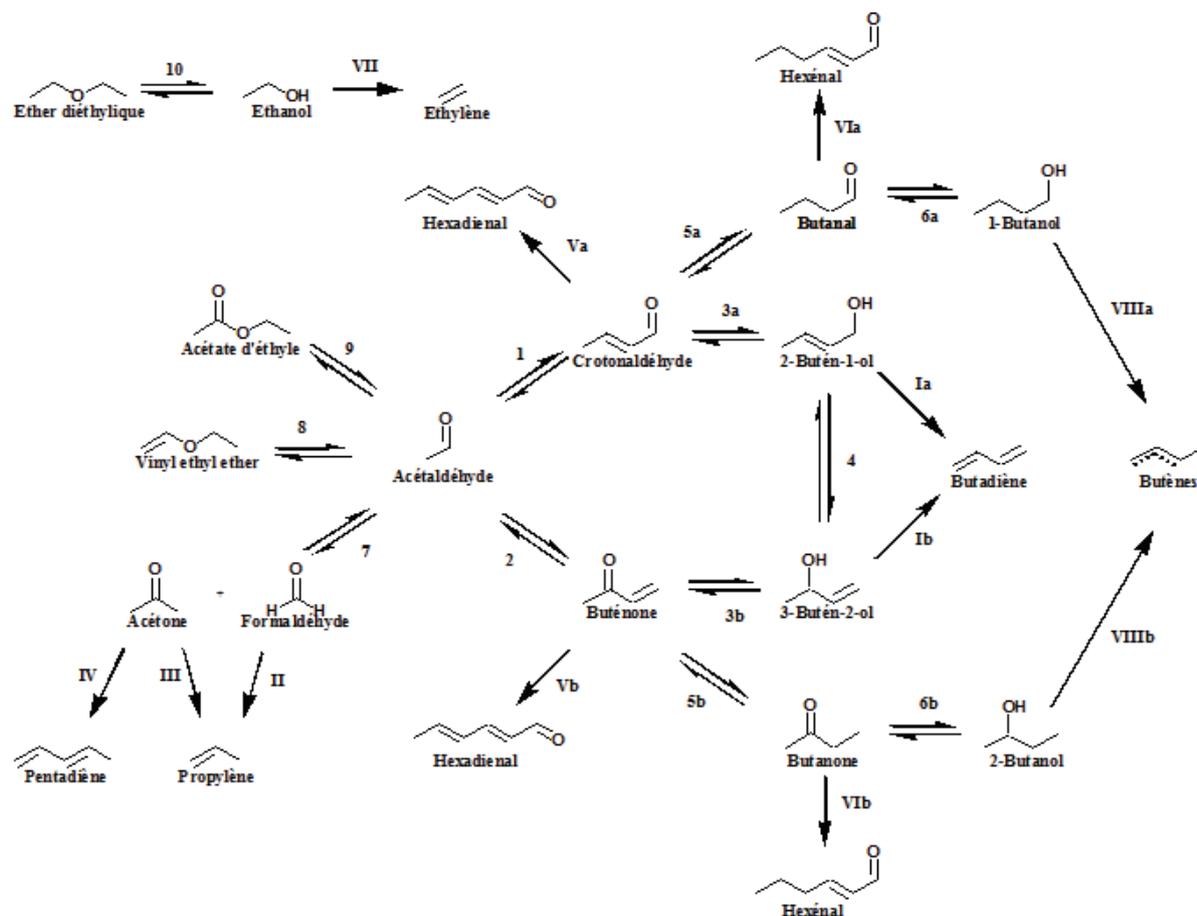


Figure 6-1 – Schéma réactionnel SR4

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : oléfines

Réactifs supplémentaires impliqués :

- EtOH : 3, 5, 6, 10, II ($\nu = -2$), III, IV et VI
- AcH : 1, 2, 7, 8, 9 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- AcH : 3, 5, 6 et III
- Eau : 1, 2, 7, 9, 10, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V, VII et VIII

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant aldéhyde/alcools I et cétone/alcool II

N.B. : Pour rappel, lorsqu'il sera fait mention de sélectivité dans la suite de ce rapport, il s'agira de sélectivité totale, *i.e.* par rapport aux deux réactifs, dont le calcul est présenté dans le paragraphe 3.4.3 de la Partie 3. De même, lorsqu'il sera fait mention de débit, il s'agira de débit massique carbone, dont le calcul est présenté dans le paragraphe 3.4.2 de la Partie 3 et le terme PPH définira la somme des PPH des réactifs, soit la PPH totale.

2 Rappel des hypothèses du modèle

Le modèle est basé sur différentes hypothèses énoncées dans ce rapport dont les principales sont compilées ici :

- Le modèle de réacteur est de type piston dispersif sans limitations diffusionnelles, isobare et isotherme ;
- Les constantes cinétiques obéissent à la loi d'Arrhenius ;
- L'agent réducteur de la réduction MPV est l'éthanol (EtOH), induisant la production d'acétaldéhyde (AcH) ;
- Les réactions de déshydratation pour la formation d'hydrocarbure sont irréversibles ;
- Les composés C6+ sont modélisés par la production d'hexadiénal et d'hexénal, considérée comme non-réversible.

Chaque réaction est distinguée, il n'y a pas donc plus de regroupement de paramètres cinétiques.

3 Stratégie d'estimation des paramètres cinétiques

Au total, cinquante-quatre paramètres cinétiques doivent être estimés, soit vingt-sept facteurs pré-exponentiels et autant d'énergies d'activation. Les valeurs initiales des paramètres cinétiques sont les valeurs présentées dans le premier schéma réactionnel SR1 (cf. Partie 4). Les valeurs des paramètres cinétiques des réactions inexistantes dans le schéma SR1 sont celles obtenues dans les évolutions progressives présentées dans ce rapport (*e.g.* l'interconversion des buténols – cf. Partie 5). Lorsqu'aucune valeur n'a été estimée via l'un des modèles précédents, un ordre de grandeur arbitraire a été choisi comme valeur initiale (*e.g.* l'énergie d'activation initiale de l'interconversion a été arbitrairement fixée à 50 kJ/mol).

Les facteurs pré-exponentiels ont été estimés pour un ratio EtOH/AcH de 3,6 à 340 °C, la température de référence. Les énergies d'activation ont été ensuite estimées sur un intervalle de température de 320 à 370 °C, au même ratio.

L'estimation des paramètres a été réalisée sur trois des quatre PPH expérimentées, la valeur la plus faible ($1,1 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) permettant d'éprouver la justesse du modèle lors de la phase de validation.

Partie 6. Exploitation du modèle cinétique

L'estimation paramétrique a été, dans un premier temps, menée afin que le modèle soit le plus performant sur la production des composés présents dans la voie de formation du butadiène. Dans un second temps, les autres voies de production, influençant peu la production de butadiène, ont été étudiées.

La performance du modèle a ensuite été évaluée en extrapolation aux ratios EtOH/AcH de 7 et 2,5 (cf. Exp1 et Exp3). Les conditions opératoires utilisées pour l'estimation des paramètres et celles utilisées en prédiction sont récapitulées dans la Figure 6-2. Seules trois PPH sont représentées au ratio 7 à 340 °C et 370 °C, les PPH 8,1 et 2,7 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivement ayant été écartées.

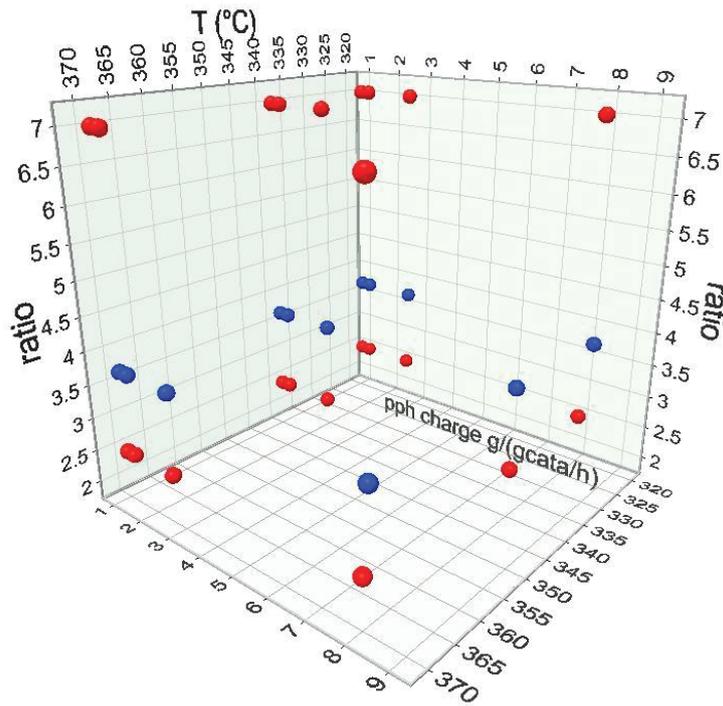


Figure 6-2 – Tests utilisés pour l'optimisation et la prédiction
Bleu : base de données d'estimation ; Rouge : base de données de validation

La confrontation entre les résultats expérimentaux et simulés est présentée dans les paragraphes suivants (cf. Paragraphes 4 et 5), permettant une discussion sur la performance du modèle.

4 Effet de charge

La capacité du modèle à reproduire les effets de charge, *i.e.* les différents ratios EtOH/AcH, est présentée dans une première analyse à 340 °C et discutée via les diagrammes de parité et les courbes de production des différents composés.

4.1 Voies de formation du butadiène

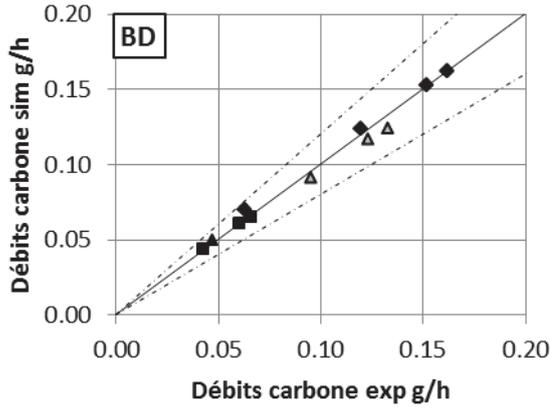
Les facteurs pré-exponentiels estimés lors du calage des paramètres du modèle cinétique à une température de 340 °C sont donnés dans le Tableau 6-1. Pour rappel, ces paramètres sont estimés aux trois PPH les plus élevées du ratio massique EtOH/AcH 3,6. Les débits sont prédits à PPH 1,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ du ratio 3,6 et toutes les PPH des ratios 2,5 et 7.

Tableau 6-1 – Facteurs pré-exponentiels des réactions menant au butadiène du dernier modèle cinétique estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	$k^{\circ} \times 10^3$	unité
1	<i>Aldolisation/crotonisation</i>	0,24	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
2	<i>Formation de buténone</i>	$7,9 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
3a	<i>Réduction du crotonaldéhyde (réduction MPV)</i>	1,5	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
3b	<i>Réduction de la buténone (réduction MPV)</i>	4,0	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
4	<i>Interconversion des buténols</i>	117	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Ia	<i>Déshydratation du 2-butén-1-ol</i>	7,6	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Ib	<i>Déshydratation du 3-butén-2-ol</i>	119	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

- Butadiène

Le diagramme de parité comparant les débits simulés et expérimentaux du butadiène (BD) est donné dans la Figure 4-25. Les débits du BD de tous les tests sont compris dans un écart maximal de 11 %. Les moyennes des écarts pour chaque ratio sont présentées dans le Tableau 6-2. Le modèle restitue le plus fidèlement les valeurs du butadiène pour les trois plus faibles PPH, avec un écart maximum de 6 % avec l'expérience. L'écart le plus élevé, soit 11 %, est atteint pour le ratio EtOH/AcH de 2,5 à PPH 8 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, une borne du domaine de prédiction.



Ratio massique EtOH/AcH	Ecart %
2,5	4
3,6	-2
7	1

Figure 6-3 – Diagramme de parité du BD pour différents PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles ouverts : base de données pour l'estimation –
 symboles pleins : base de données de prédiction

Tableau 6-2 – Moyennes des écarts entre les débits simulés et expérimentaux du BD

- EtOH et AcH

Les diagrammes de parité comparant les conversions d'EtOH et d'AcH simulées et expérimentales sont présentés dans la Figure 4-26. Les débits de l'EtOH de l'AcH de tous les tests sont compris dans un écart maximal de 11 % et 12 % respectivement. Les moyennes des écarts pour chaque ratio sont présentées dans le Tableau 6-3.

Les trois principaux composés de l'effluent, représentant au minimum 80 % de son débit, sont correctement représentés.

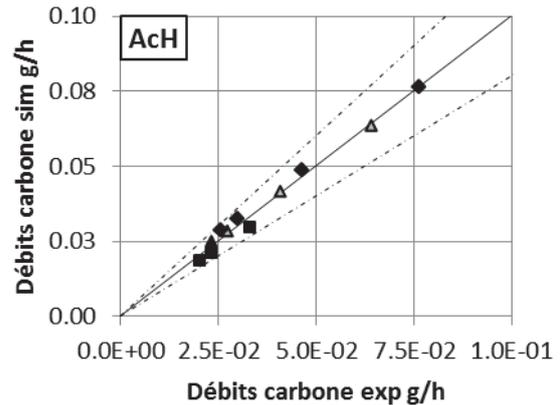
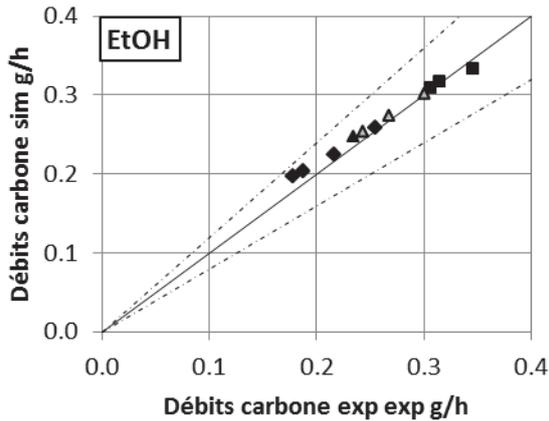


Figure 6-4 – Diagramme de parité de l'EtOH et de l'AcH pour différents PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Tableau 6-3 – Moyennes des écarts relatifs entre les débits simulés et expérimentaux de l'EtOH et de l'AcH

Ratio massique EtOH/AcH	Ecart (EtOH) %	Ecart (AcH) %
2,5	6	7
3,6	3	3
7	-1	-9

- Intermédiaires réactionnels des voies de formation du butadiène

Les débits des composés carbonylés issus de la voie de Gorin-Jones et d'Inoue, soient respectivement le crotonaldéhyde et la buténone, sont présentés dans la Figure 4-27. Les débits simulés du crotonaldéhyde représentent correctement les valeurs expérimentales. Les débits de la buténone sont reproduits de manière satisfaisante pour les ratios EtOH/AcH de 3,6 et 7. Néanmoins, même si la tendance expérimentale est respectée, ils sont surévalués pour le ratio de 2,5.

Une analyse chiffrée des écarts entre les valeurs simulées et expérimentales n'est pas présentée car jugée non pertinente du fait des très faibles débits de ses composés. Il en ira de même pour tous les composés en faibles quantités.

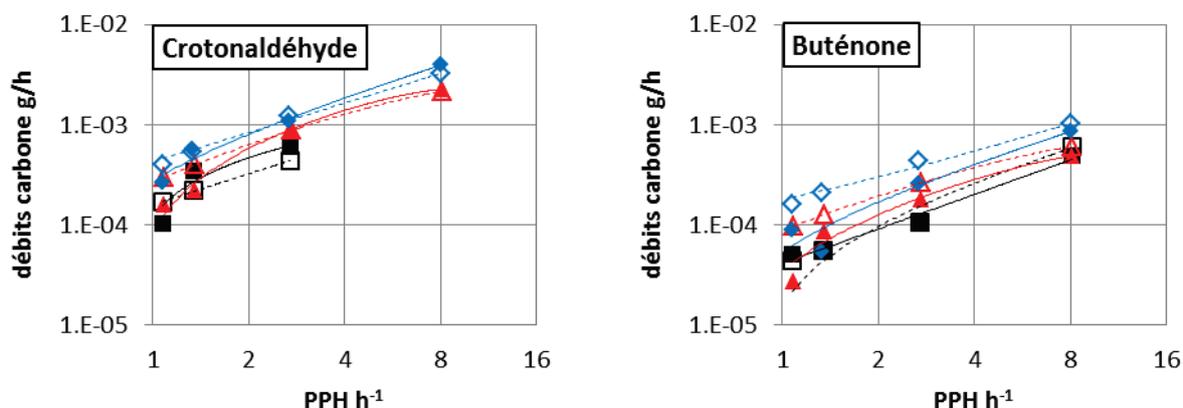


Figure 6-5 – Débits simulés et expérimentaux des intermédiaires carbonylés de la formation de butadiène (crotonaldéhyde et buténone) pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés
 Représentation logarithmique des abscisses et ordonnées
 Les lignes servent à guider les yeux.

Les débits des composés buténols issus de la voie de Gorin-Jones et d'Inoue, soient respectivement le 2-butén-1-ol et le 3-butén-2-ol, sont présentés dans la Figure 4-28. Les débits des buténols sont restitués avec des tendances cohérentes et des valeurs du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. Cependant, pour la plus forte PPH, les valeurs simulées sont sous-estimées pour les ratios EtOH/AcH de 3,6 et 2,5 respectivement. Ces écarts montrent les limites du modèle en

fonction de la PPH. La capacité limitée du modèle à reproduire les valeurs expérimentales sur l'ensemble des conditions opératoires pourrait être expliquée par la présence de phénomènes d'inhibition influençant les cinétiques de déshydratation (cf. Partie 5 – Paragraphe 5).

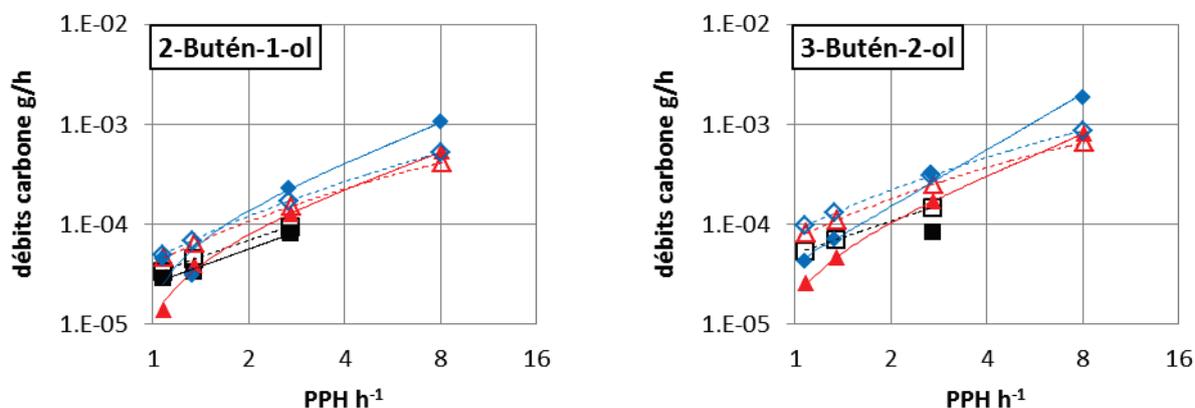


Figure 6-6 – Débits simulés et expérimentaux des intermédiaires buténols de la formation de butadiène (2-butén-1-ol et 3-butén-2-ol) pour différentes PPH à 340 °C

ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)

Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

4.2 Comparaison des vitesses de réaction

Le modèle est suffisamment performant pour reproduire les débits des composés principaux de l'effluent, l'étude des vitesses de réactions peut donc fournir des informations pertinentes sur les différentes voies de production.

Une analyse de l'évolution au sein du réacteur des vitesses des réactions menant à la formation de butadiène est présentée dans la Figure 4-29, pour le ratio EtOH/AcH 3,6 et à PPH = 2,7 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹. Les mêmes comportements de vitesses sont obtenus pour les autres ratios (cf. Annexe 8). Au-delà de 0,02 m au sein du réacteur, les formations des carbonylés deviennent des réactions limitantes. En effet, la vitesse de formation de la buténone contrôle la vitesse de sa réduction. De même, la vitesse de formation du crotonaldéhyde contrôle la vitesse de sa réduction mais également la vitesse d'interconversion des buténols.

La formation de buténone ne peut être négligée face à la formation du crotonaldéhyde (cf. Tableau 6-4). L'écart entre les vitesses de ces réactions est maximal en entrée de réacteur où le ratio maximal atteint seulement 2,3 (ratios EtOH/AcH de 3,6 et 7). Le ratio minimal de vitesse est en sortie de réacteur où il atteint 1,0, soit une vitesse de formation du crotonaldéhyde égale à celle de la formation de la buténone.

Les mêmes constatations sur les comportements et les ratios de vitesse pouvant être formulées dans le cas des autres PPH, les conclusions sont identiques.

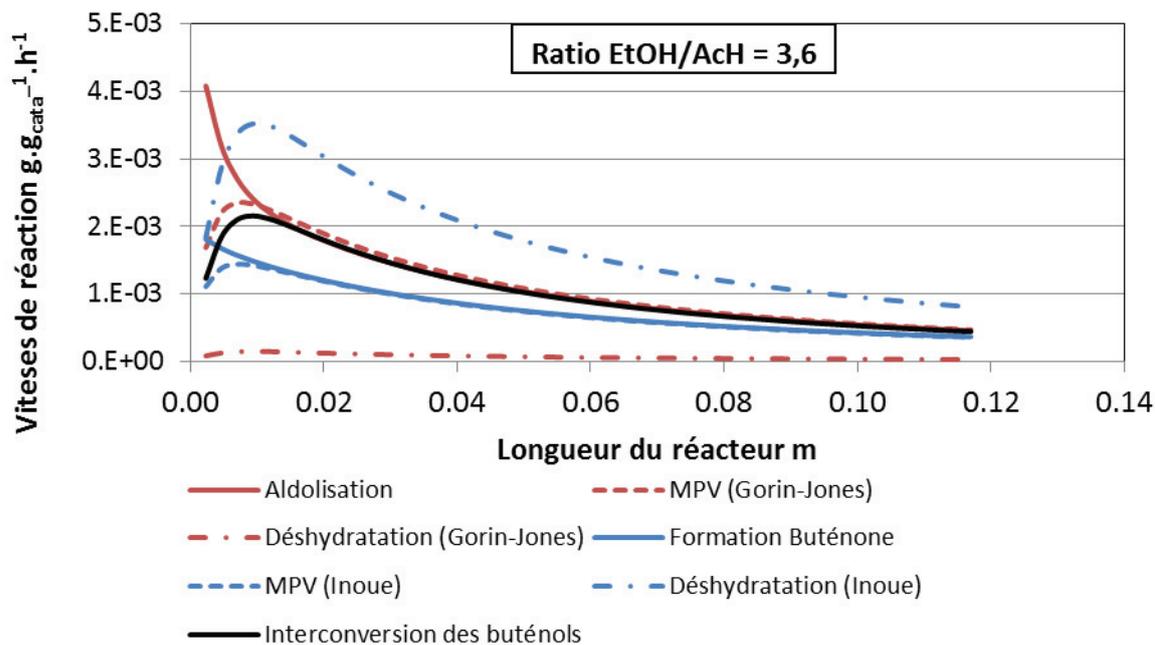


Figure 6-7 – Vitesses des réactions menant au butadiène à 340 °C et PPH 2,7 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹

Tableau 6-4 – Ratio des vitesses d'aldolisation et de formation de buténone en sortie de réacteur à PPH 2,7 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹

Ratio massique EtOH/AcH	$r(\text{aldolisation})/r(\text{formation buténone})$
2,5	1,0
3,6	1,3
7	1,6

D'après ces résultats, la déshydratation du 3-butén-2-ol est indubitablement la réaction la plus rapide (cf. Figure 4-29), en particulier en comparaison avec la réaction de déshydratation du 2-butén-1-ol. Cet intermédiaire se transforme majoritairement en 3-butén-2-ol dont la déshydratation est 23 fois plus rapide que celle du 2-butén-1-ol et représente donc environ 96 % de la formation de butadiène en tout point du réacteur et pour tous les ratios.

Il peut donc être conclu que la voie prépondérante de formation du butadiène, pour la plupart des conditions opératoires, est la voie de formation du crotonaldéhyde, suivie par sa réduction en 2-butén-1-ol, qui est converti en 3-butén-2-ol avant de se déshydrater en butadiène (cf. Figure 6-8 – voie en rouge). Pour les très faibles PPH, la formation de la buténone devient équivalente à celle du crotonaldéhyde, attestant de la nécessité de tenir compte de cette transformation dans le schéma réactionnel.

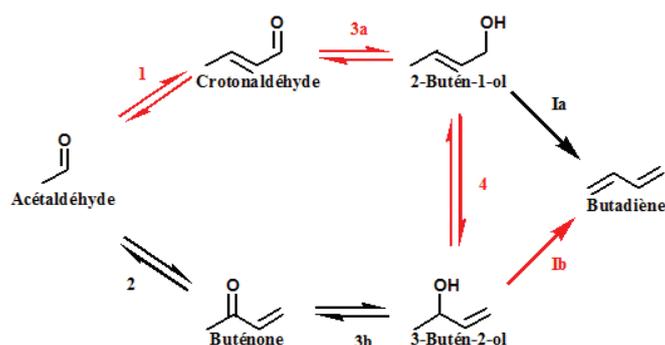


Figure 6-8 – Chemin principal de formation du BD (en rouge)

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation des oléfines

Réactifs supplémentaires impliqués :

- EtOH : 3
- AcH : 1 et 2

Produits supplémentaires impliqués :

- AcH : 3
- Eau : 1, 2 et I

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant aldéhyde/alcools I et cétone/alcool II

4.3 Voies secondaires

La modélisation des voies secondaires est présentée par ordre d'importance des composés au sein de l'effluent. Tout d'abord, l'éthylène, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle vont être présentés, suivis par les composés impairs parmi lesquels le propylène. Les composés concernés par les voies de formation des butènes seront ensuite exposés pour finir par les composés C6+.

4.3.1 Formation de l'éthylène, éther diéthylique et acétate d'éthyle

Ces trois composés représentent jusqu'à 6 % massique carbone de l'effluent. Les facteurs pré-exponentiels estimés pour la formation de ces composés sont présentés dans le Tableau 6-5.

Tableau 6-5 – Facteurs pré-exponentiels des voies de formation de l'éthylène, de l'éther diéthylique et de l'acétate d'éthyle du dernier modèle cinétique estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	$k^o \times 10^3$	unité
9	Formation d'AcOEt	$3,4 \times 10^{-4}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
10	Formation d'éther diéthylique	$3,9 \times 10^{-4}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
VII	Formation d'éthylène	$7,1 \times 10^{-3}$	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
8	Formation du VEE	$7,5 \times 10^{-5}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La comparaison entre les débits simulés et expérimentaux sont exposés dans la Figure 6-9. Pour ces trois composés, les écarts relatifs maximaux entre les valeurs simulés et expérimentales sont de 13 %, 12 % et 13 % pour les débits d'éthylène, d'éther diéthylique et d'acétate d'éthyle respectivement. Les tendances expérimentales sont parfaitement respectées pour tous les ratios. Les

comportements de ces trois composés secondaires principaux de l'effluent sont donc prédits de manière très satisfaisante pour les trois ratios, et ce pour toutes les PPH. Pour ces espèces, un modèle de lois d'ordre tel que défini est donc suffisant.

Le VEE, composé C4 oxygéné, est également présenté dans cette Figure 6-9. Comme expliqué dans le paragraphe 5.1.2 de la Partie 4, les résultats de simulation sont en désaccord avec la tendance expérimentale, probablement car une voie de consommation de cette espèce n'a pas été prise en compte. Cette consommation n'a fait l'objet d'aucune étude, néanmoins, ce composé étant en très faible quantité, la correction du biais n'a pas été considérée comme indispensable pour modéliser le comportement des autres composés.

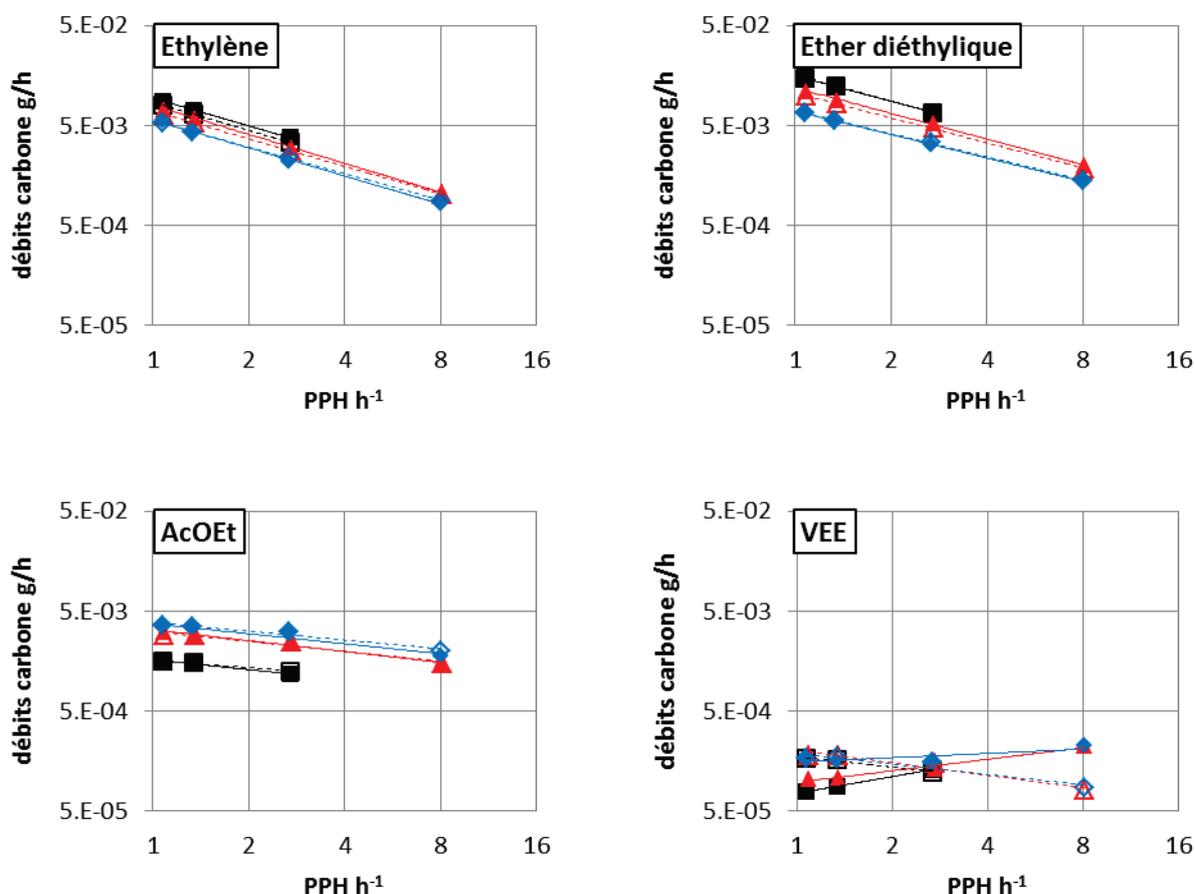


Figure 6-9 – Débits de l'éthylène, l'éther déthylique, l'AcOEt et le VEE pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

4.3.2 Formation des composés impairs

Les composés impairs sont issus de la formation d'acétone et de formaldéhyde à partir d'acétaldéhyde (cf. Figure 6-1 – Schéma réactionnel SR4), ils représentent jusqu'à 2 % massique carbone de l'effluent. Le propylène est le composé majoritaire, alors que le formaldéhyde n'est pas inclus dans ces 2 % car non détectable avec le détecteur FID utilisé.

Les facteurs pré-exponentiels estimés pour la formation de ces composés sont présentés dans le Tableau 6-6.

Tableau 6-6 – Facteurs pré-exponentiels des voies de formation des composés impairs du dernier modèle cinétique estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	$k^0 \times 10^3$	unité
7	<i>Formation d'acétone et formaldéhyde</i>	$3,8 \times 10^{-3}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
II	<i>Formation de propylène à partir de formaldéhyde</i>	$3,0 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
III	<i>Formation de propylène à partir d'acétone</i>	0,10	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
IV	<i>Formation de pentadiène</i>	$9,0 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Les débits simulés et expérimentaux de ces composés sont présentés dans la Figure 6-10. Le propylène, qui représente au maximum 1,3 % massique carbone de l'effluent, présente un écart relatif maximal de 23 % entre les débits simulés et expérimentaux. Deux critères permettent néanmoins de remettre cet écart en perspective : ce composé est en faible teneur et sa formation est représentée par une réaction globale comprenant une succession d'aldolisation, réduction MPV et déshydratation. Il sera donc considéré que son comportement est modélisé avec fiabilité, les tendances des courbes les ordres de grandeur des débits étant respectés.

Les débits d'acétone et de pentadiène sont considérés comme correctement modélisés. En effet, malgré de faibles valeurs de débits (< 1 % du débit total), les ordres de grandeur et les tendances expérimentales sont respectées.

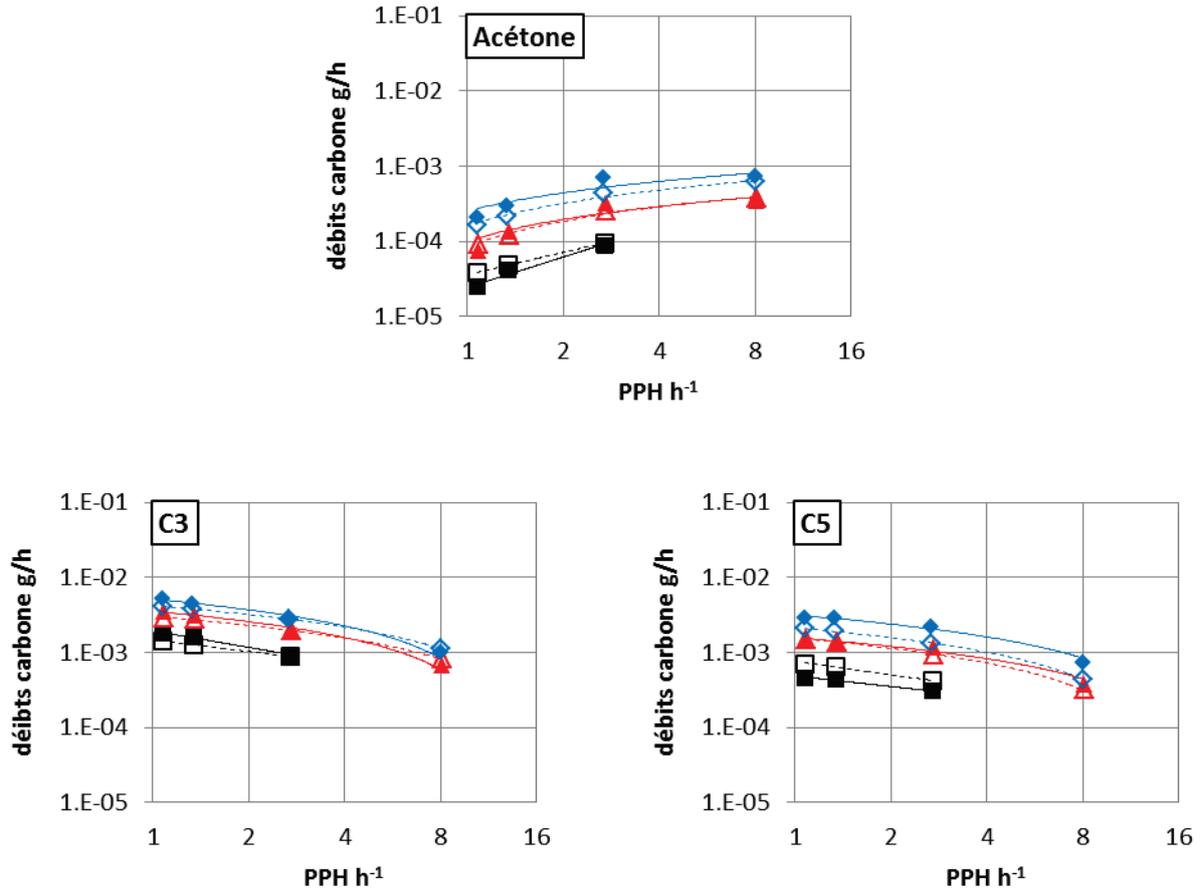


Figure 6-10 – Débits de l'acétone, le propylène et le pentadiène pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

4.3.3 Voies des butènes

Ces composés présentant des concentrations systématiquement inférieures à 1 % du débit de l'effluent, la performance du modèle sera évaluée sur sa capacité à reproduire les tendances et ordres de grandeur.

Les facteurs pré-exponentiels estimés pour la formation de ces composés sont présentés dans le Tableau 6-7.

Tableau 6-7 – Facteurs pré-exponentiels des voies de formation des butènes du dernier modèle cinétique estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	$k^o \times 10^3$	unité
5a	<i>Formation du butanal</i>	$2,0 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
5b	<i>Formation du butanone</i>	0,12	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
6a	<i>Réduction du butanal</i>	1,0	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
6b	<i>Réduction de la butanone</i>	6,4	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
VIIIa	<i>Déshydratation du 1-butanol</i>	0,22	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
VIIIb	<i>Déshydratation du 2-butanol</i>	8,9	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Les débits simulés et expérimentaux de ces composés sont présentés dans la Figure 6-11. Les ordres de grandeur et les tendances de tous les composés concernés par les voies de formation des butènes sont reproduits avec cohérence, sauf pour le cas du butanal.

En effet, les débits de ce dernier sont nettement sous-estimés, et ce à tous les ratios EtOH/AcH testés. Il n'a pas été possible de reproduire correctement les débits de butanal sans entraîner une surestimation de la formation du 1-butanol. Afin de pallier ce phénomène, une réflexion devrait être menée sur la voie de transformation du butanal en hexadiénal, qui devrait permettre de modéliser les débits de butanal sans surestimer ceux du 1-butanol.

L'étude expérimentale de la formation du butanal n'a pas permis de mettre clairement en évidence les voies de production et de consommation de ce dernier (cf. Partie 5). Une étude spécifique plus approfondie de sa formation permettrait une compréhension plus détaillée des mécanismes ayant lieu dans le mélange réactionnel.

Partie 6. Exploitation du modèle cinétique

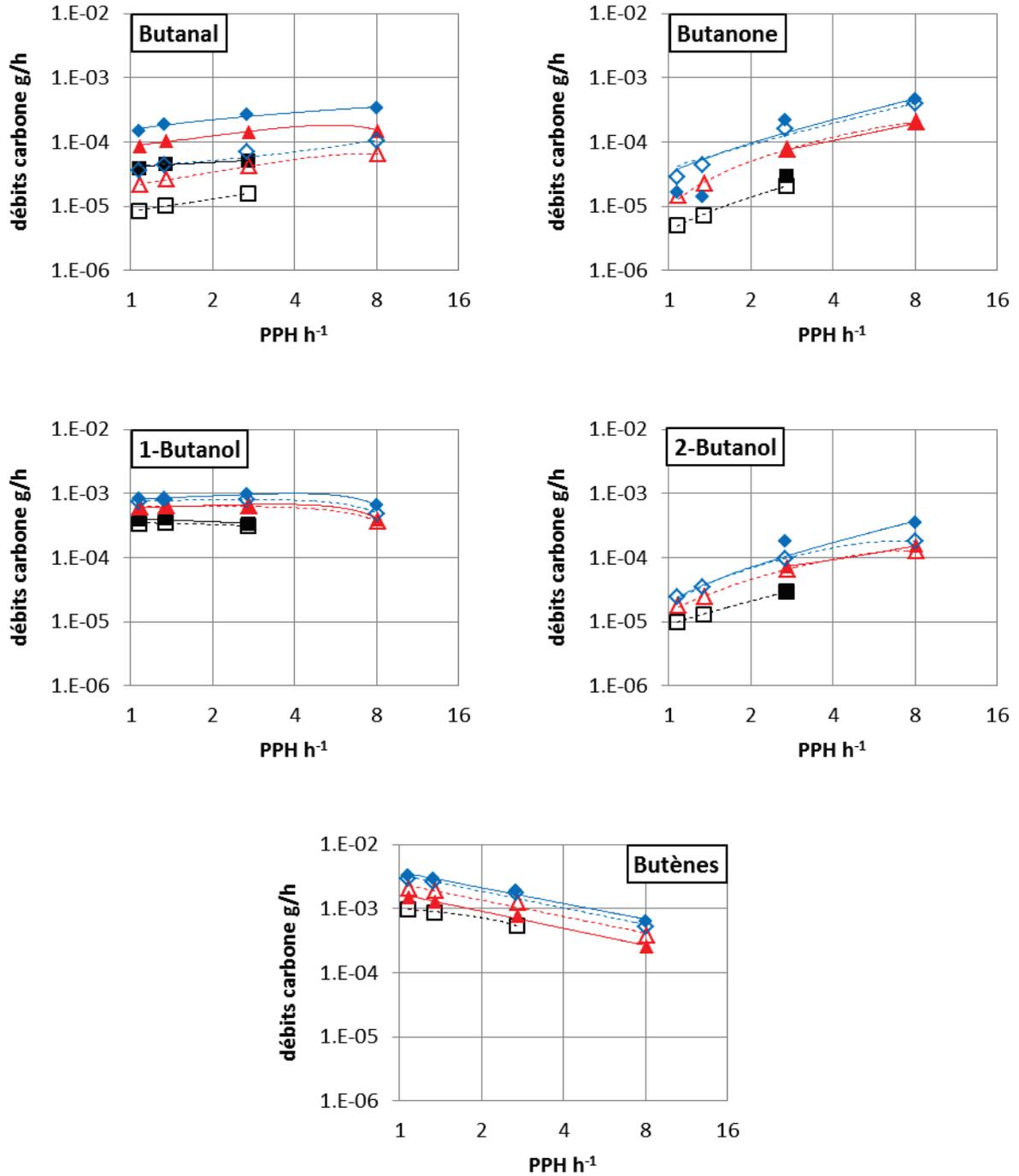


Figure 6-11 – Débits des composés des voies de formation des butènes pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

4.3.4 Formations des C6+

Les C6+, regroupement de tous les composés lourds non-identifiés des effluents expérimentaux, sont modélisés par un regroupement des hexadiénals et des hexénals. L'objectif est ainsi d'obtenir des ordres de grandeur de débits cohérents dans le but de modéliser la quantité de carbone qu'ils représentent au sein de l'effluent. Etant donné les approximations faites sur la nature, le nombre et la nature des réactions amenant à ces composés, une estimation très précise peut à priori difficilement être attendue.

Les facteurs pré-exponentiels estimés pour la formation de ces composés sont présentés dans le Tableau 6-8.

Tableau 6-8 – Facteurs pré-exponentiels des voies de formations des C6+ du dernier modèle cinétique estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	$k^o \times 10^3$	unité
Va	Formation d'hexadiénal à partir du crotonaldéhyde	0,23	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Vb	Formation d'hexadiénal à partir de la buténone	0,50	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Vla	Formation d'hexénal à partir du butanal	$1,1 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Vlb	Formation d'hexénal à partir de la butanone	$1,1 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Les résultats expérimentaux et simulés sont présentés dans la Figure 6-12. Les ordres de grandeur des débits sont respectés. La modélisation de ces composés, qui représentent moins de 3 % massique carbone de l'effluent, correspond donc aux attentes quant à ce regroupement de composés.

Il peut être remarqué que les débits expérimentaux de C6+ à ratio 3,6 sont surprenamment faibles et devraient être compris entre les résultats des ratios 2,5 et 7. Ces résultats expérimentaux à ratio 3,6 peuvent être remis en question et ne peuvent donc être comparés à ceux de la simulation.

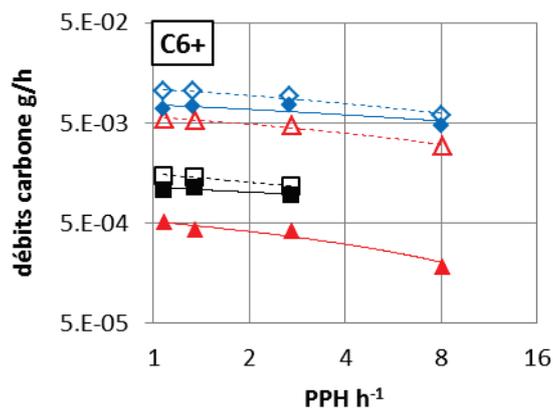


Figure 6-12 – Débits des C6+ pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

4.4 Conclusion

Ce dernier modèle cinétique permet de simuler avec précision les trois composés principaux de l'effluent, soient l'EtOH, l'AcH et le BD, pour les trois ratios ($\pm 12\%$ maximum).

Parmi les quatre produits secondaires majoritaires, trois d'entre eux, soient l'éthylène, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle, le sont également ($\pm 15\%$ maximum). Le quatrième, le propylène, présente des écarts de débits plus élevés ($\pm 23\%$ maximum), néanmoins, les approximations du schéma réactionnel concernant sa formation permettent de considérer que son comportement est modélisé avec cohérence (cf. Figure 3-13).

Les débits des autres composés, en faible quantité dans l'effluent ($< 1\%$), sont modélisés selon des ordres de grandeurs et des tendances pertinentes par rapport aux résultats expérimentaux. Seul le VEE présente des tendances non-cohérentes et devrait faire l'objet d'une étude ultérieurement.

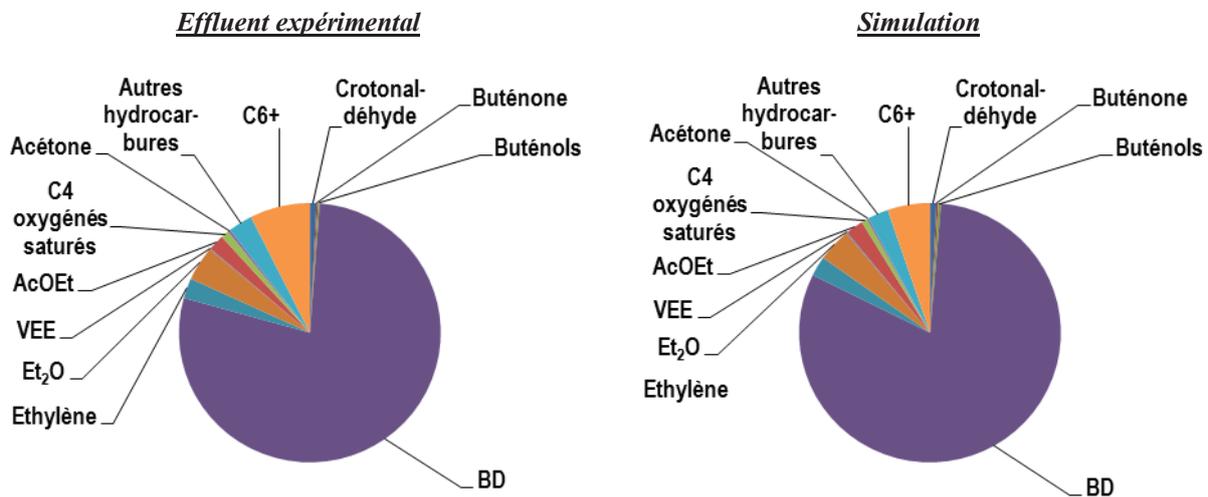


Figure 6-13 – Sélectivités des produits dans un effluent type de l'Exp2 à PPH $2,7 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ et $340 \text{ }^\circ\text{C}$

Le modèle est donc performant à $340 \text{ }^\circ\text{C}$, sur la gamme de PPH de $8,1$ à $1,1 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ car il est en capacité de simuler les débits des composés ou leurs tendances pour les trois ratios EtOH/AcH.

4.5 Etude de sensibilité de la variation des facteurs pré-exponentiels

Une étude de sensibilité de la variation des facteurs pré-exponentiels a été menée. Cette étude permet de mettre en évidence l'impact de la variation d'un facteur pré-exponentiel sur la formation des différents composés présents dans le milieu.

4.5.1 Principe de l'étude

L'étude a consisté à étudier l'impact de la variation de + 50 % de chacun des vingt-sept facteurs pré-exponentiels, pris séparément, sur l'ensemble des composés de l'effluent. La sensibilité paramétrique normalisée a été calculée pour chaque composé selon l'équation (6-1).

$$S_{ij,l} = \left(\frac{\dot{m}_i(k_j^\circ + \beta) - \dot{m}_i(k_j^\circ)}{\beta} * \frac{k_j^\circ}{\dot{m}_i(k_j^\circ)} \right)_l \quad (6-1)$$

Avec $\beta = 0,5 * k_j^\circ$

L'indice i correspond aux composés, l'indice j aux réactions et l'indice l aux expériences à 340 °C. Le terme $\dot{m}_i(k_j^\circ)$ correspond au débit du composé i sans variation du facteur pré-exponentiel. Le terme $\dot{m}_i(k_j^\circ + \beta)$ correspond au débit du composé i avec augmentation de 50 % du facteur pré-exponentiel.

Lorsque le terme S_{ij} est supérieur à 0,1, l'influence de la variation de k_j° est considérée comme significative sur la formation du composé i .

L'influence de la variation de k_j° a été étudiée pour toutes les PPH et les trois ratios EtOH/AcH à 340 °C. Le paramètre k_j° a été considéré comme influent lorsque le terme S_{ij} maximal était supérieur à 0,1.

4.5.2 Résultats et discussions

Le schéma réactionnel est présenté pour rappel dans la Figure 6-14. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6-9. Une croix est présente lorsque k_j° influence le débit en sortie du composé observé (ligne).

Tableau 6-9 – Sensibilité des débits des composés en fonction d’une variation de + 50 % des facteurs pré-exponentiels

	1	2	3 a	3 b	4	I a	I b	5 a	5 b	6 a	6 b	VIII a	VIII b	7	II	III	IV	8	9	10	VII	V a	V b	VI a	VI b	
EtOH																										
AcH	X	X	X																							
BD	X	X	X																							
Crotonaldéhyde		X	X																							
Buténone		X	X	X																						
2-butén-1-ol		X	X		X																					
3-butén-2-ol							X																			
Ethylène																						X				
Ether diéthylique																					X					
AcOEt																				X						
Acétone	X	X	X											X		X	X									
Propylène														X	X											
Pentadiène														X		X	X									
Butanal		X	X					X		X		X														
Butanone	X	X	X	X					X				X													
1-butanol	X	X	X					X				X														
2-butanol		X	X	X					X				X													
Butènes		X		X								X	X													
C6+			X																			X	X			

Il apparaît que l’EtOH n’est significativement influencé par aucune des réactions mises en jeu. La conversion d’EtOH n’excédant pas les 41 %, le débit d’EtOH ne subissant donc pas de variation significative, il était attendu que la variation d’une réaction n’eût pas une grande influence sur le débit de ce composé en excès.

La réaction d’aldolisation/crotonisation (réaction 1), la formation de buténone (réaction 2) et la réduction MPV du crotonaldéhyde (réaction 3a) sont les réactions influençant la production du plus grand nombre de composés: les intermédiaires de la formation du butadiène, l’acétone et les intermédiaires des voies butènes. Ces trois réactions sont également celles qui influencent le plus la conversion d’AcH et la formation de butadiène. Il s’agit donc des réactions clefs du système et celles qui permettront d’optimiser le procédé.

Les réactions de formation des produits secondaires majoritaires (éthylène, éther diéthylique et acétate d’éthyle) fonctionnent isolément du reste du système. Elles n’influencent significativement d’autres composés que ceux qu’elles génèrent. Ainsi, par exemple, la réaction de formation d’éthylène (réaction VII) n’influence que le débit d’éthylène.

Par ailleurs, la production des butènes est significativement dépendante des composés carbonylés saturés dont ils sont issus.

Enfin, il peut être noté que les réactions de synthèse de C6+ à partir de composés carbonylés saturés, soient le butanal et la butanone, n'impactent significativement la formation d'aucun composé.. Les réactions de formation des C6+ à partir des composés carbonylés saturés (crotonaldéhyde et buténone) quant à elles, n'affectent significativement aucun autre composé que les C6+. Il peut en être conclu que la consommation principale des composés carbonylés est la réduction MPV en l'alcool correspondant.

5 Effet de température

La capacité du modèle à reproduire les effets de températures, sur la gamme de 320 à 370 °C est présentée et discutée pour les différents ratios EtOH/AcH via les diagrammes de parité et les courbes de production des différents composés. Elles sont déterminées via l'ensemble des données acquises pour le ratio massique EtOH/AcH 3,6 à 320 et 370 °C, les résultats sont prédits pour les ratios 2,5 et 7 ce qui permettra d'estimer si le modèle est suffisamment fiable pour gérer les effets de charge et de température.

5.1 Voies de formation du butadiène

Les valeurs des énergies d'activation estimées lors du calage des paramètres du modèle cinétique à des températures de 320 et 370 °C sont détaillées dans le Tableau 6-10. L'énergie d'activation de l'aldolisation/crotonisation est similaire à celle d'Inoue *et al.* [117] qui proposent une valeur de 45 kJ/mol sur même catalyseur (cf. Partie 4).

Tableau 6-10 – Energies d'activation de réactions menant au butadiène du dernier modèle cinétique estimés à 320 et 370 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	E_a kJ/mol
1	<i>Aldolisation/crotonisation</i>	40
2	<i>Formation de buténone</i>	40
3a	<i>Réduction du crotonaldéhyde (réduction MPV)</i>	61
3b	<i>Réduction de la buténone (réduction MPV)</i>	101
4	<i>Interconversion des buténols</i>	102
Ia	<i>Déshydratation du 2-butén-1-ol</i>	106
Ib	<i>Déshydratation du 3-butén-2-ol</i>	155

- Butadiène

Le diagramme de parité du butadiène est présenté dans la Figure 6-15. Vingt-et-un débits de BD simulés des vingt-trois conditions opératoires étudiées, sont compris dans l'écart de 20 %. En effet, les débits de BD sont représentés avec un écart relatif maximal de 16 %, excepté pour deux conditions opératoires, toutes deux à PPH 8,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et au ratio EtOH/AcH de 7 à 370 °C (écart de 32 %) et celui de 2,5 et 320 °C (écart de 35 %). Néanmoins, ce manque de précision est à nuancer car ces points sont modélisés dans les conditions opératoires expérimentales limites où le modèle prédit les résultats.

Les moyennes des écarts sont représentées dans le Tableau 6-11, avec spécification des moyennes comprenant les points surestimés. Pour toutes les autres conditions opératoires, le débit du butadiène est représenté avec une précision comprise entre -5 et 16 %. Les moyennes des écarts sont proches de zéro.

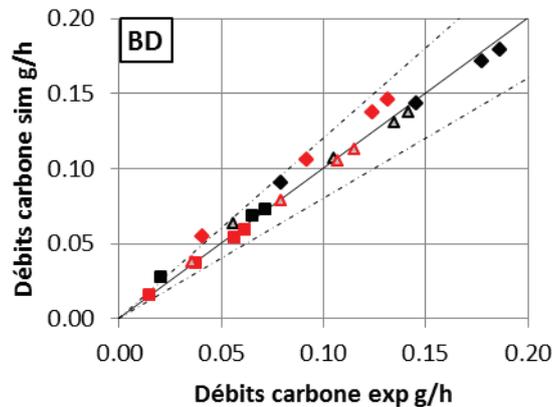


Figure 6-15 – Diagramme de parité du BD pour différentes PPH à 320 °C (rouge) et 370 °C (noir)
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Tableau 6-11 – Moyennes des écarts entre les débits simulés et expérimentaux du BD

Ratio massique EtOH/AcH	Ecart (320 °C) %	Ecart (370 °C) %
2,5	18*	2
3,6	1	3
7	-1	13*

* moyennes comprenant un débit hors de l'erreur de 20 % acceptée

Partie 6. Exploitation du modèle cinétique

- EtOH et AcH

Les diagrammes de parité de l'EtOH et l'AcH sont présentés dans la Figure 6-16. Les débits de l'EtOH sont représentés avec précision dans toutes les conditions opératoires (cf. Tableau 6-12 pour les moyennes des écarts) avec un écart maximal de 14 %, dans le cas d'un ratio EtOH/AcH de 7 à 370 °C.

Les débits de l'AcH sont correctement représentés bien qu'une dérive (sous-estimation) soit observée pour le ratio EtOH/AcH de 7. Ceci peut être expliqué par l'énergie d'activation élevée d'une réaction non prise en compte au sein du modèle associé au schéma SR4 (cf. Tableau 6-12 pour les moyennes des écarts). L'écart maximal obtenu pour les débits de l'AcH est de 19 %, atteint pour un ratio EtOH/AcH de 7 à 370 °C. Cette observation est à mettre en corrélation avec les résultats du BD, présenté ci-dessus, dont la simulation présentait une dérive dans les mêmes conditions opératoires.

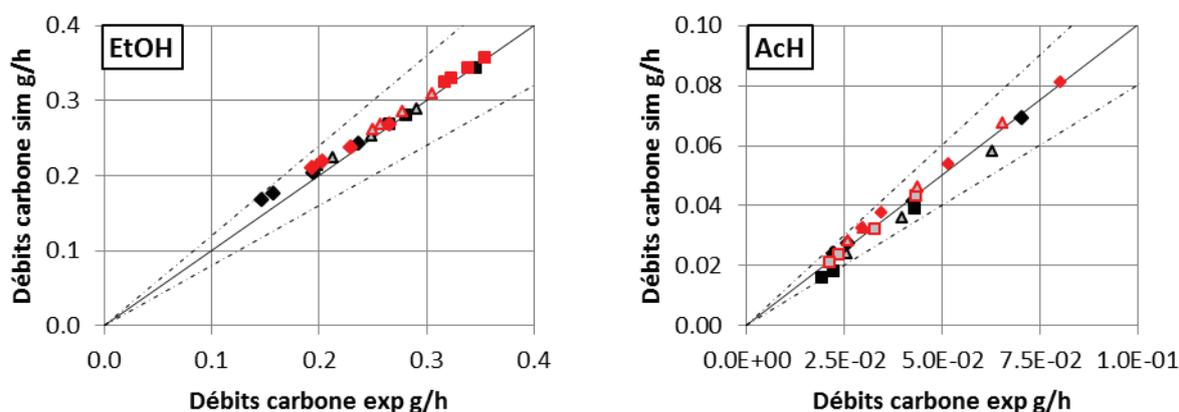


Figure 6-16 – Diagramme de parité de l'EtOH et de l'AcH pour différentes PPH à 320 °C (rouge) et 370 °C (noir)
ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Tableau 6-12 – Moyennes des écarts entre les débits d'EtOH et d'AcH simulés et expérimentaux

Ratio massique EtOH/AcH	EtOH		AcH	
	Ecart (320 °C) %	Ecart (370 °C) %	Ecart (320 °C) %	Ecart (370 °C) %
2,5	5	8	6	3
3,6	3	3	7	-6
7	1	0	0	-15

- Crotonaldéhyde, buténone et buténols

Les débits des composés carbonylés issus de la voie de Gorin-Jones et d'Inoue, soient respectivement le crotonaldéhyde et la buténone, sont présentés dans la Figure 6-17. Les débits de buténone sont généralement surestimés pour les différents températures aux ratios 3,6 et 2,5, mais cohérents au ratio 7. Ceux du crotonaldéhyde sont surestimés à 370 °C mais sous-estimés à 320 °C. Néanmoins, les ordres de grandeur et les tendances des intermédiaires carbonylés, présents en faible quantité, sont respectés pour toutes les conditions opératoires. Le modèle se révèle donc en capacité de reproduire le comportement de ces composés.

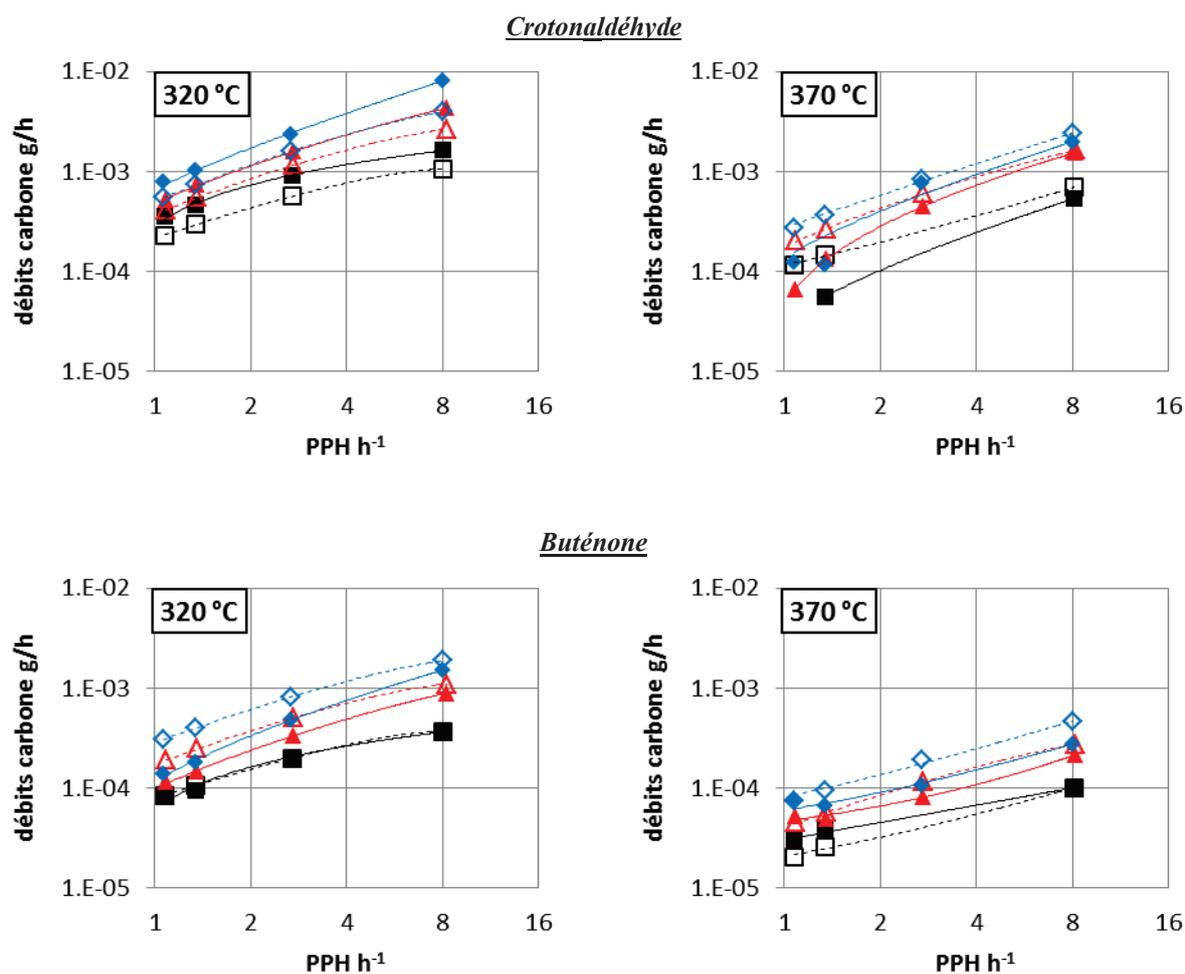


Figure 6-17 – Débits simulés et expérimentaux des intermédiaires carbonylés de la formation de butadiène pour différents PPH à 320 et 370 °C
ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Les débits des buténols issus de la voie de Gorin-Jones et d'Inoue, soient respectivement le 2-butén-1-ol le 3-butén-2-ol, sont présentés dans la Figure 6-18. A l'instar des intermédiaires

carbonylés, les ordres de grandeur et les tendances des débits des buténols sont respectés pour toutes les conditions opératoires, attestant de la performance du modèle.

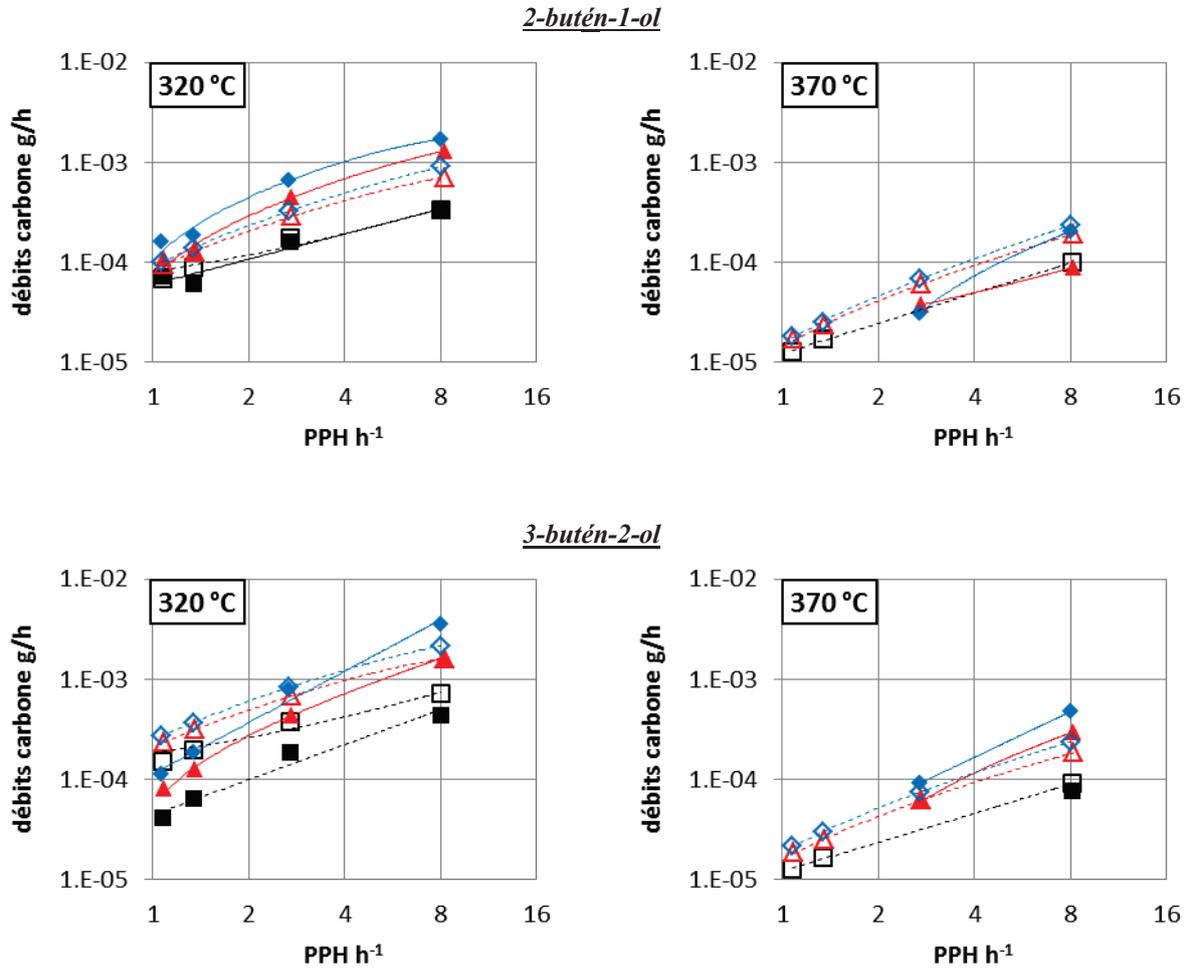


Figure 6-18 – Débits simulés et expérimentaux des intermédiaires buténols de la formation de butadiène (2-butén-1-ol et 3-butén-2-ol) pour différentes PPH à 320 et 370 °C
ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

- Conclusions

Le modèle représente avec cohérence les trois composés principaux dans la quasi-totalité des conditions opératoires testées, en termes de ratio EtOH/AcH et de température. Seuls deux débits de butadiène, acquis dans des conditions opératoires limites du domaine exploré, n'ont pu être correctement prédits. Les ordres de grandeur et tendances des débits des intermédiaires réactionnels sont simulés avec cohérence.

Ces résultats attestent donc de la qualité du modèle et de sa capacité à simuler les débits expérimentaux des composés directement impliqués dans la synthèse du butadiène sur une large gamme de température, de débits et de ratios EtOH/AcH.

5.2 Voies secondaires

A l'instar du paragraphe 4.3, les voies secondaires sont présentées par ordre d'importance des composés au sein de l'effluent. Tout d'abord, les résultats de l'éthylène, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle vont être décrits, puis ceux des composés impairs parmi lesquels le propylène. Les composés concernés par les voies de formation des butènes et des C6+ seront brièvement exposés ensemble.

5.2.1 Formation de l'éthylène, éther diéthylique et acétate d'éthyle

Les énergies d'activation obtenues pour les réactions de formation de ces composés sont présentées dans le Tableau 6-13.

Tableau 6-13 – Energies d'activation estimées des réactions de formation de l'éthylène, de l'éther diéthylique et de l'acétate d'éthyle (ratio EtOH/AcH de 3,6 à 320 °C et 370 °C)

Réactions	Type de réaction	E_a kJ/mol
9	<i>Formation d'AcOEt</i>	37
10	<i>Formation d'éther diéthylique</i>	105
VII	<i>Formation d'éthylène</i>	157

Les résultats modélisés en appliquant ces énergies d'activation sont présentés dans la Figure 6-19.

Les débits de l'éthylène sont représentés dans toutes les conditions opératoires avec une grande précision, les écarts entre valeurs expérimentales et simulées n'excédant jamais 13 %.

Concernant l'éther diéthylique, les débits modélisés sont systématiquement compris dans un écart aux valeurs expérimentales inférieur à 20 % sauf à PPH 8,1 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ et 370 °C, soit aux bornes de la gamme de conditions opératoires testées. Néanmoins, la moyenne des écarts des débits sur toutes les conditions opératoires est de -1 % et les tendances des courbes sont respectées.

Les conditions opératoires (PPH 8,1 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ et 370 °C) sont celles pour lesquelles le BD n'a également pu être correctement représentées, suggérant une inadéquation du modèle dans ces conditions.

Les débits de l'acétate d'éthyle sont modélisés avec précision à 320 °C (écart relatif moyen de 2 %, écart maximal de 15 %). En revanche, à 370 °C, les débits simulés présentent une dérive par rapport aux débits expérimentaux, plus prononcée aux faibles PPH. En effet, le rendement en acétate d'éthyle modélisé diminue, alors qu'une augmentation est constatée expérimentalement. Ces différences de résultats peuvent s'expliquer par l'absence d'une voie de production supplémentaire d'acétate d'éthyle du schéma réactionnel SR4, comme suggéré dans le paragraphe 5.1.2 de la Partie 4. Il est probable que les effets de température associée à cette supposée nouvelle voie de production d'acétate d'éthyle soit significatif, avec une contribution devenant élevée à 370 °C.

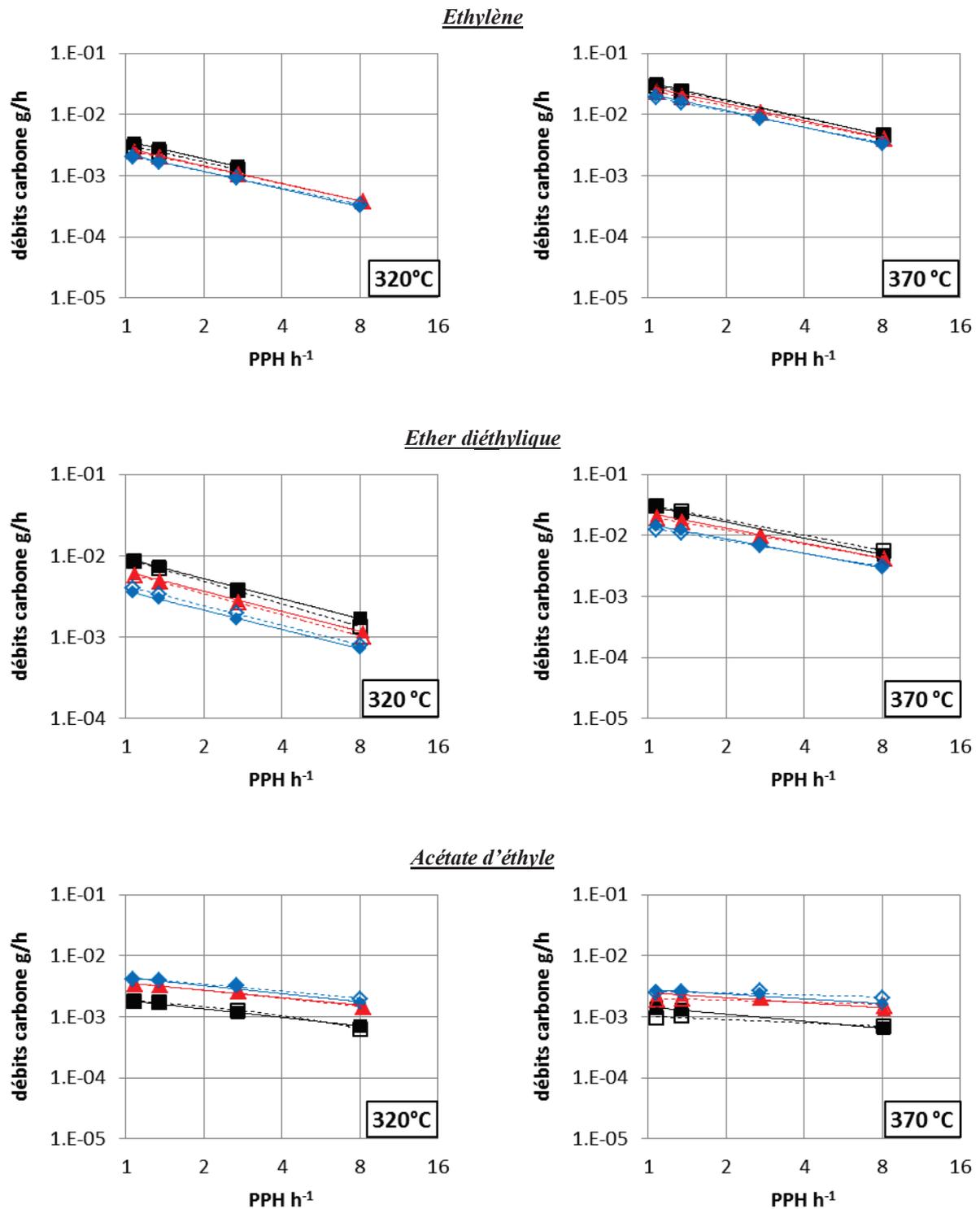


Figure 6-19 – Débits de l'éthylène, l'éther déthylique et l'AcOEt pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

5.2.2 Formation des composés impairs

Les énergies d'activation estimées pour la formation des composés impairs sont présentées dans le Tableau 6-14. L'énergie d'activation de la formation du pentadiène est de 35 kJ/mol soit un ordre de grandeur similaire à celui de l'aldolisation/crotonisation, soit 40 kJ/mol (cf. Tableau 6-10). L'estimation d'une énergie d'activation similaire est cohérente. En effet, la formation des composés impairs est représentée par une réaction globale, issue de réactions successives parmi lesquelles une réaction l'aldolisation/crotonisation, identifiée comme réaction limitante.

Tableau 6-14 – Energies d'activation des voies de formation des composés impairs du dernier modèle cinétique estimés à 320 et 370 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	E_a kJ/mol
7	<i>Formation d'acétone et formaldéhyde</i>	75
II	<i>Formation de propylène à partir de formaldéhyde</i>	174
III	<i>Formation de propylène à partir d'acétone</i>	115
IV	<i>Formation du pentadiène</i>	35

Les débits d'acétone et de propylène sont présentés dans la Figure 6-20. La représentation du pentadiène, produit en faible concentration dans l'effluent (< 1 %) et dont la formation a une influence moindre sur les autres réactions du système, est disponible dans l'Annexe 9.

Les ordres de grandeur et tendances des débits simulés de l'acétone sont cohérents avec les résultats expérimentaux pour les deux températures données. Il en va de même pour les débits du propylène à 320 °C. Les tendances sont respectées avec moins de précision à 370 °C et à la plus forte PPH des différents ratios, les débits étant significativement surestimés (jusqu'à 62 % d'écart).

En effet, la synthèse de propylène est modélisée par un regroupement de réactions, dont les intermédiaires réactionnels ne sont pas considérés. A plus forte température, il peut être supposé que d'autres composés pourraient être formés à partir de ces intermédiaires, et associer à l'absence de voies de consommation de ces intermédiaires dans le schéma réactionnel, engendrerait alors une surestimation du débit de propylène. Ces voies secondaires non pas été explorées car elles complexifieraient nettement le modèle dont l'objectif est la modélisation du butadiène et non pas des produits secondaires en très faibles concentrations.

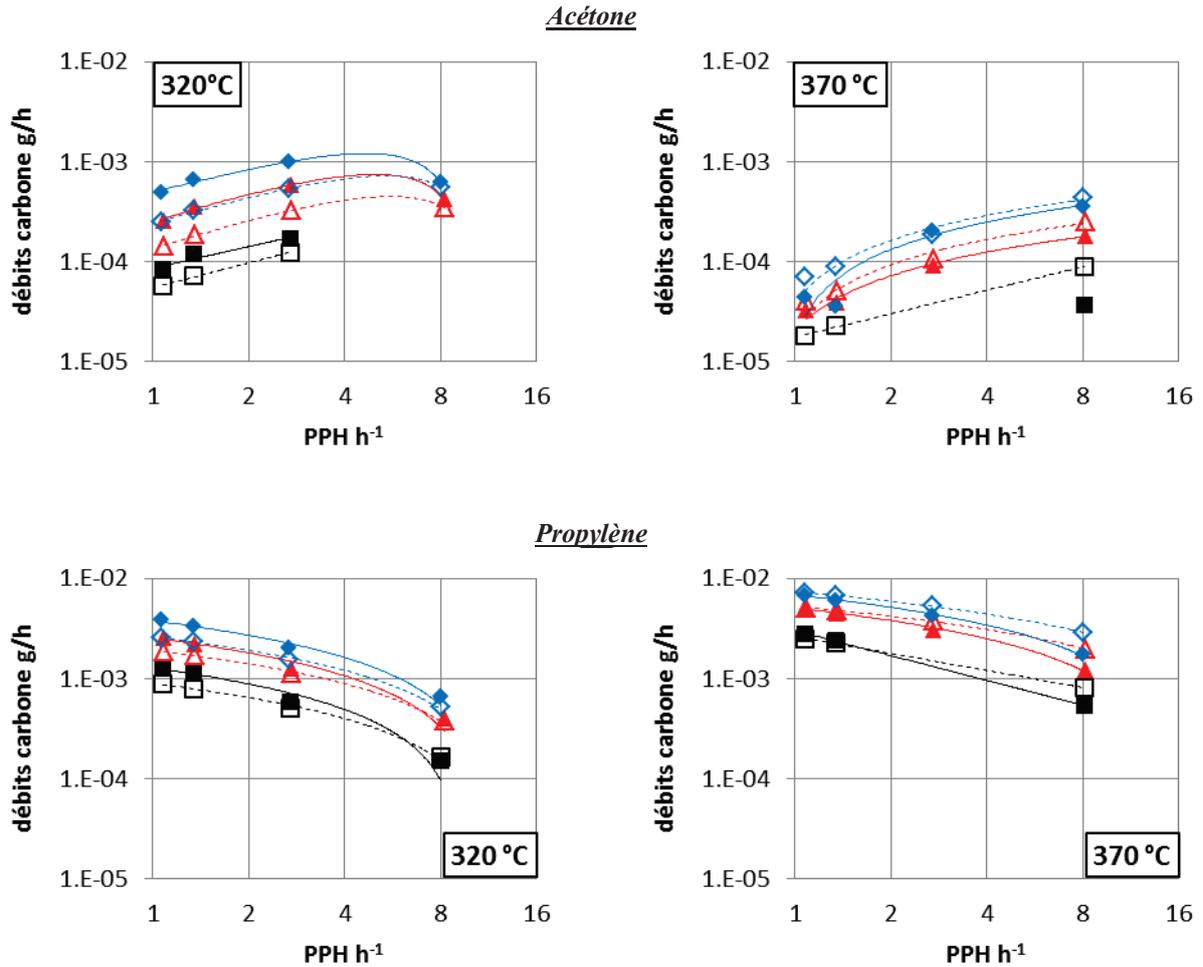


Figure 6-20 – Débits de l'acétone et du propylène pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

5.2.3 Voies des butènes et C6+

Les énergies d'activation estimées pour les voies de synthèse des butènes et des C6+ sont présentées dans le Tableau 5-7. Aucune comparaison n'a été faite avec la littérature, aucune énergie d'activation sur catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ n'étant disponible.

Tableau 6-15 – Energies d’activation des voies de formation des butènes du dernier modèle cinétique estimés à 320 et 370 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	E_a kJ/mol
5a	<i>Formation du butanal (réduction MPV d’aldéhyde)</i>	60
5b	<i>Formation du butanone (réduction MPV de cétone)</i>	100
6a	<i>Réduction du butanal (réduction MPV d’aldéhyde)</i>	60
6b	<i>Réduction de la butanone (réduction MPV de cétone)</i>	100
VIIIa	<i>Déshydratation du 1-butanol</i>	157
VIIIb	<i>Déshydratation du 2-butanol</i>	157
Va	<i>Formation d’hexadiénal à partir du crotonaldéhyde (aldolisation/crotonisation)</i>	40
Vb	<i>Formation d’hexadiénal à partir de la buténone (aldolisation/crotonisation)</i>	40
VIa	<i>Formation d’hexénal à partir du butanal (aldolisation/crotonisation)</i>	40
VIb	<i>Formation d’hexénal à partir de la butanone (aldolisation/crotonisation)</i>	40

Les débits des composés non-présentés ici sont dans l’Annexe 10, les exemples présentés dans la Figure 6-21 étant suffisants pour illustrer les propos ci-dessous.

Concernant la voie de production des butènes, les énergies d’activation n’ont pas été estimées à cause du manque de sensibilité du système. Les énergies d’activation sont fixées arbitrairement, par analogie avec les ordres de grandeurs de réactions impliquant les composés correspondants insaturés. Par exemple, l’énergie d’activation de la réduction MPV du butanal est fixée à 60 kJ/mol par analogie avec celle de la réduction MPV du crotonaldéhyde (61 kJ/mol). Il s’avère que, via cette démarche, les tendances et ordres de grandeurs des débits de la plupart des composés impliqués dans la formation des butènes ont pu être reproduits, à l’exception du butanal, composé déjà non reproduit à 340°C. Il ressort principalement que cette méthode de regroupement des énergies d’activation en fonction des réactions mises en jeu, permet d’obtenir un jeu d’énergies d’activation reproduisant avec cohérence le comportement des composés, présents en faible teneur, impliqués dans la voie de production des butènes.

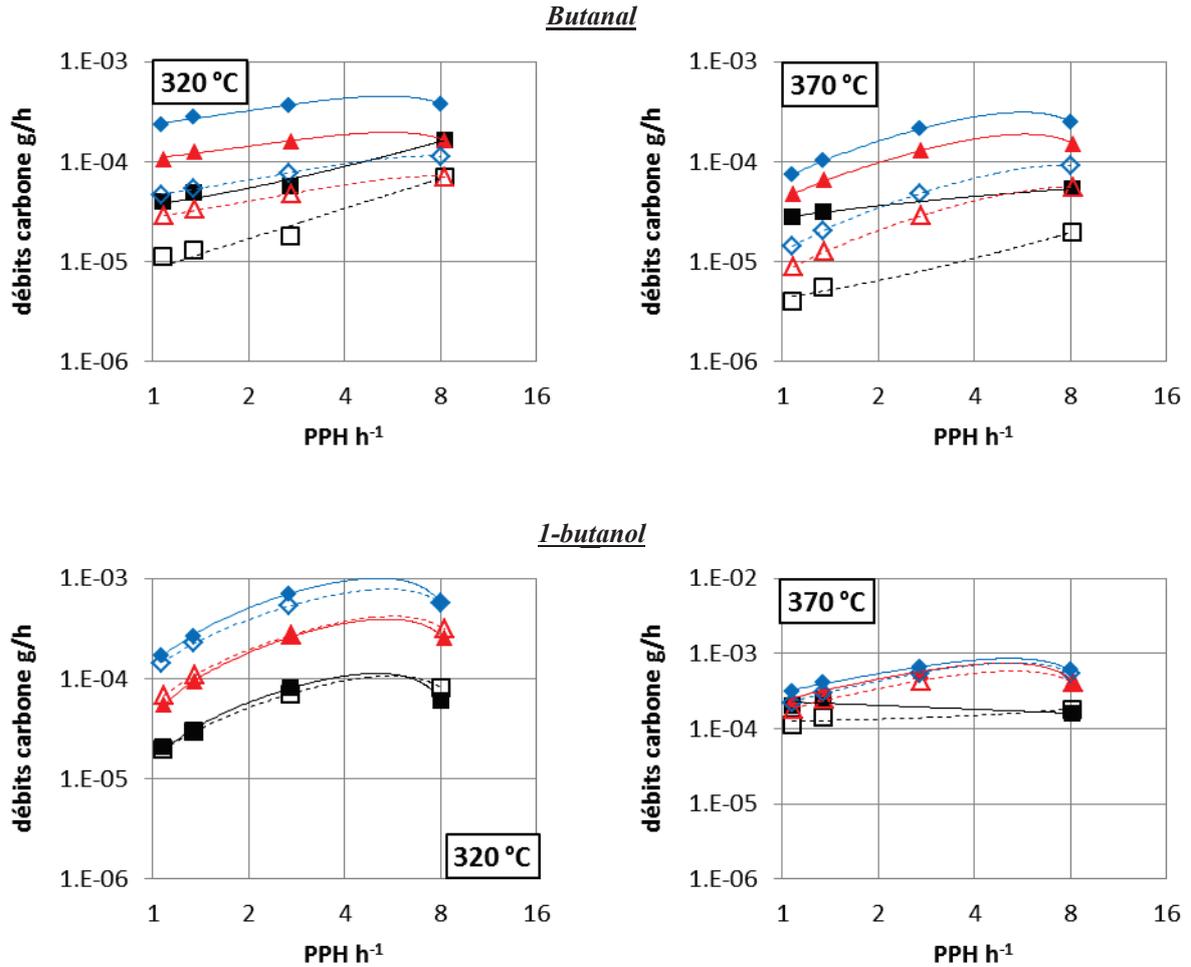


Figure 6-21 – Débits des composés carbonyles des voies de formation des butènes pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Les C6+ sont un regroupement de composés lourds de l'effluent expérimental, modélisés par un regroupement d'hexénals et hexadiénals produits par aldolisation/crotonisation (cf. Figure 6-22). Les énergies d'activation de ces réactions ont donc été basées sur l'énergie d'activation obtenue pour la formation de crotonaldéhyde à partir d'acétaldéhyde. Les ordres de grandeur des débits ont été correctement reproduits. La consommation des carbones via les C6+ est donc cohérente et permet de valider cette approche.

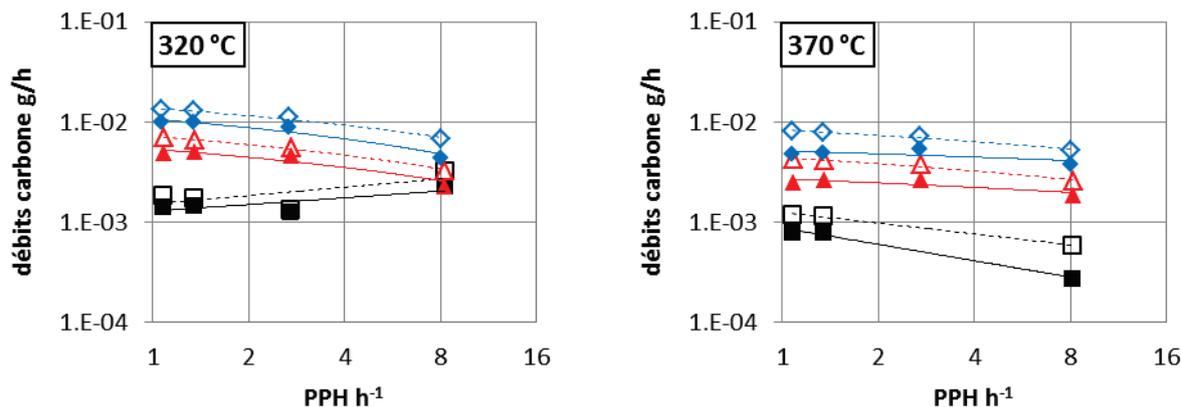


Figure 6-22 – Débits des C6+ pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

5.3 Conclusion

Les énergies d'activation estimées ont permis de reproduire le comportement des composés impliqués dans la formation de butadiène sur la plage de travail 320 – 370 °C. Les trois composés principaux sont reproduits avec précision pour toutes les conditions opératoires testées avec un écart maximal de 16, 14 et 19 % pour le BD, l'EtOH et l'AcH respectivement (les points à PPH 8,1 $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ et aux ratios EtOH/AcH de 2,5 et 7, soient les limites du domaine exploré, sont exclus ici). Les tendances et ordres de grandeur des débits des intermédiaires réactionnels sont représentés de manière cohérente.

Parmi les produits secondaires majoritaires, l'éthylène, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle, seul ce dernier n'a pu être parfaitement représenté à 370 °C, bien que sa représentation soit pertinente à 320 et 340 °C. Les débits des deux autres composés ont été modélisés avec précision quelles que soient les conditions opératoires.

Les composés impairs – acétone, propylène, pentadiènes – ont également été représentés avec pertinence.

Enfin, les énergies d'activation des réactions des voies de formation des butènes et des C6+, présentant peu de sensibilité au modèle, ont été approximées en se basant sur les énergies estimées selon les voies de formation du butadiènes. L'incertitude de leur prédiction est similaire à celle obtenue à la température de référence (340 °C).

5.4 Etude de sensibilité de la variation des énergies d'activation

Une étude de sensibilité de la variation des énergies d'activation a été menée. Cette étude permet de mettre en évidence l'impact de la variation de + 50 % d'une énergie d'activation sur la formation des différents composés présents dans le milieu.

5.4.1 Principe de l'étude

Le principe est le même que celui développé dans le paragraphe 4.5.1, transposé aux énergies d'activation (cf. équation (6-2)).

$$S_{ij,l} = \left(\frac{\dot{m}_i(E_{a,j} + \beta) - \dot{m}_i(E_{a,j})}{\beta} * \frac{E_{a,j}}{\dot{m}_i(E_{a,j})} \right)_l \quad (6-2)$$

Avec $\beta = 0,5 * E_{a,j}$

L'indice i correspond aux composés, l'indice j aux réactions et l'indice l aux expériences à 340 °C. Le terme $\dot{m}_i(E_{a,j})$ correspond au débit du composé i sans variation de l'énergie d'activation. Le terme $\dot{m}_i(E_{a,j} + \beta)$ correspond au débit du composé i avec augmentation de 50 % du facteur pré-exponentiel.

Lorsque le terme S_{ij} est supérieur à 0,1, l'influence de la variation de $E_{a,j}$ est significative sur la formation du composé i.

L'influence de la variation de $E_{a,j}$ a été étudiée pour toutes PPH et les trois ratios EtOH/AcH à 340 °C. Le paramètre $E_{a,j}$ a été considéré comme influent lorsque le terme S_{ij} maximal était supérieur à 0,1.

5.4.2 Résultats et discussion

Pour rappel, le schéma réactionnel est présenté dans la Figure 6-23. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6-16. Une croix est présente lorsque la variation de E_a d'une réaction j a entraîné un impact significatif sur le composé i, soit un $S_{ij,l}$ maximal supérieur à 0,1.

Partie 6. Exploitation du modèle cinétique

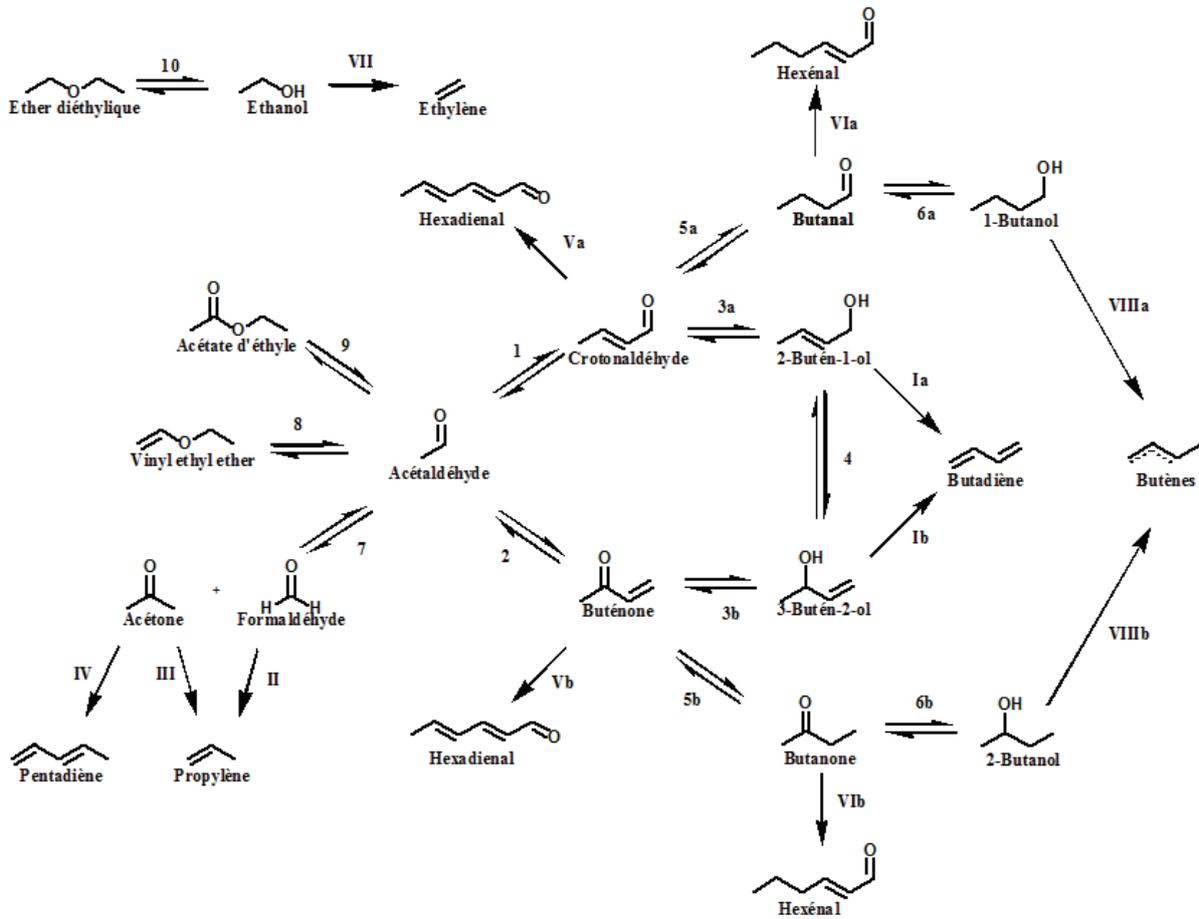


Figure 6-23 – Dernier schéma réactionnel (SR4)

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : oléfines

Réactifs supplémentaires impliqués :

- EtOH : 3, 5, 6, 10, II (v = -2), III, IV et VI
- AcH : 1, 2, 7, 8, 9 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- AcH : 3, 5, 6 et III
- Eau : 1, 2, 7, 9, 10, I, II, III, IV (v = 2), V, VII et VIII

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant aldéhyde/alcools I et cétone/alcool II

Tableau 6-16 – Sensibilité des débits des composés en fonction d’une variation de + 50 % des énergies d’activation

	1	2	3 a	3 b	4	I a	I b	5 a	5 b	6 a	6 b	VIII a	VIII b	7	II	III	IV	8	9	10	VII	V a	V b	VI a	VI b	
EtOH																										
AcH																										
BD							X																			
Crotonaldéhyde			X																							
Buténone				X			X																			
2-butén-1-ol					X																					
3-butén-2-ol							X																			
Ethylène																						X				
Ether diéthylique																					X					
AcOEt																										
Acétone														X	X											
Propylène														X	X	X										
Pentadiène														X	X											
Butanal			X					X		X		X														
Butanone				X		X			X				X													
1-butanol			X					X				X														
2-butanol				X		X			X				X													
Butènes				X		X			X			X	X													
C6+			X	X			X																			

La réaction qui influence principalement la formation de butadiène lorsque les énergies d’activation varient est la déshydratation du 3-butén-2-ol. Comme vu précédemment, cette réaction semble importante dans le schéma de production du butadiène (cf. Paragraphe 4.2), donc accélérer uniquement cette étape doit provoquer un déplacement des « équilibres » de réactions vers le BD dans le cas où la réaction de MPV est plus rapide que la réaction de déshydratation. Ainsi, il est normal de voir la buténone affectée (augmentation de la consommation) ainsi que les C6+ dont une partie provient de la buténone.

Selon le modèle, les réactions de formation de crotonaldéhyde et de la buténone, via la condensation d’AcH, n’ont que peu d’influence sur la formation de butadiène et la conversion d’AcH. Cela est en accord avec l’analyse des résultats expérimentaux, présentant une conversion expérimentale d’AcH peu influencée par les variations de température (cf. Partie 4 – Paragraphe 3.1). Les estimations des énergies d’activation des réactions de consommation de l’AcH, soient la formation de crotonaldéhyde, de la buténone et de l’acétate d’éthyle (réactions 1, 2 et 9 respectivement) sont donc réalisées dans une gamme de températures où le système est peu sensible. Les énergies d’activation ne pourront donc être estimées qu’avec une forte incertitude.

Les réactions impliquées dans la formation des composés impairs (réactions 7, II et III) n'ont d'influence que sur la production de ces derniers. Il en va de même pour la formation d'éthylène et d'éther diéthylique (réactions VII et 10 respectivement).

La formation des composés C6+ est principalement influencée par la consommation des composés carbonylés insaturés via la réduction MPV (réactions 3a et 3b) et la déshydratation du 3-butén-2-ol. Ces composés sont donc significativement dépendants des intermédiaires réactionnels de la formation du butadiène. En revanche, leur production a une influence très limitée sur la consommation des composés carbonylés étant donné qu'ils ne sont pas le débouché principal de ces produits.

6 Conclusion

Cette Partie 6 a fait l'objet d'une étude du modèle cinétique basé sur le schéma réactionnel SR4. L'objectif de ce modèle était de reproduire les débits expérimentaux des composés impliqués dans la synthèse du butadiène mais également de ceux impliqués dans les voies secondaires.

Les facteurs pré-exponentiels ont d'abord été estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6 sur une gamme de PPH de 8,1 à 1,3 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹. Les débits des composés principaux de l'effluent, *i.e.* l'EtOH, l'AcH, le BD, mais également l'éthylène, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle, sont reproduits avec précision (écart < 20 %) sur la gamme de PPH de 8,1 à 1,1 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ et pour les trois ratios EtOH/AcH.

Les débits des composés secondaires, en concentration inférieure à celles des composés listés ci-dessus, sont prédits avec cohérence sur la gamme de conditions opératoires testée, en terme d'ordres de grandeur et de tendances expérimentales.

Le modèle est donc performant à 340 °C, 3 bara, sur la gamme de PPH de 8,1 à 1,1 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ et pour des ratios EtOH/AcH de 2.5 à 7, étant en capacité de reproduire les débits des composés ou leurs tendances.

L'étude des vitesses de réaction à 340 °C a montré que les réactions limitantes sont les réactions de formation du crotonaldéhyde et de la buténone, *i.e.* les réactions impliquant a priori une condensation aldolique. Un chemin principal pour la production du butadiène a pu être mis en évidence (cf. Figure 6-24). Cependant, la vitesse de formation de la buténone n'étant pas négligeable, la voie de production de butadiène via la buténone doit être prise en compte dans le modèle. Ce sont également ces voies, ainsi que la réduction du crotonaldéhyde, qui influencent le plus la production de butadiène (à T = 340 °C). Elles seront donc critiques pour une optimisation future du procédé.

Partie 6. Exploitation du modèle cinétique

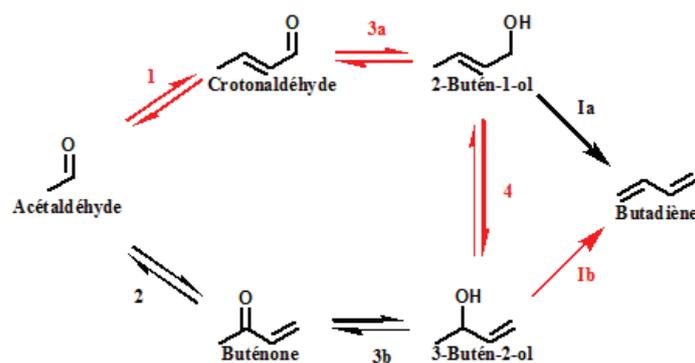


Figure 6-24 – Chemin principal de formation du BD (en rouge)

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés
Chiffres romains : Formation des oléfines

Réactifs supplémentaires impliqués :

- EtOH : 3
- AcH : 1 et 2

Produits supplémentaires impliqués :

- AcH : 3
- Eau : 1, 2 et I

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant aldéhyde/alcools I et cétone/alcool II

Les énergies d'activation ont été estimées pour des températures de 320 et 370 °C à un ratio EtOH/AcH de 3,6, sur une gamme de PPH de 8,1 à 1,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Les débits simulés du butadiène sont reproduits dans une limite d'écart de 16 %, excepté pour deux conditions limites, ceux de l'EtOH et de l'AcH, en revanche, prédisent les résultats expérimentaux dans la limite de la marge d'erreur.

Concernant les produits secondaires principaux, les débits d'éthylène sont reproduits avec une erreur n'excédant pas 13 %. Les résultats simulés de l'éther diéthylique respectent également la marge d'erreur, sauf pour une condition limite (PPH 8,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et 370 °C). Les débits de l'acétate d'éthyle sont correctement prédits à 320 °C mais présentent une dérive à 370 °C. L'hypothèse d'une voie de formation supplémentaire de ce composé, absente du schéma SR4, a été formulée.

Le modèle est donc performant sur la gamme de température étudiée car il peut prédire les débits expérimentaux des composés principaux de l'effluent pour les trois ratios EtOH/AcH, excepté dans certaines conditions opératoires limites isolées.

Enfin, l'étude de sensibilité des énergies d'activation du système a permis de démontrer que la réaction clef du système en cas de variation de température, *i.e.* celle ayant le plus d'influence sur la production du butadiène, est la déshydratation du 3-butén-2-ol. Dans le cadre d'une optimisation des conditions opératoires impliquant la température, une attention particulière doit être portée sur les réactions de déshydratations au sein du schéma réactionnel.

Partie 7. Conclusion générale

Partie 7. Conclusion générale

1 Conclusions de l'étude

Le butadiène est un monomère utilisé dans la synthèse de différents polymères tels le styrène-butadiène (SBR) et l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS). C'est le seul composé de l'ensemble des hydrocarbures C4 à être utilisé exclusivement dans la production pétrochimique, et en particulier dans la synthèse de caoutchouc synthétique, en faisant un élément clef de l'industrie du pneu.

A l'échelle industrielle, le butadiène est traditionnellement produit dans des unités de vapocraquage. Cependant les besoins du marché et la volonté de limiter la dépendance au pétrole constituent les moteurs des efforts de recherche pour trouver une solution alternative. Parmi les solutions explorées, les procédés Lebedev et Ostromislensky qui utilisent du bioéthanol comme matière première ont été retenues.

Le procédé Lebedev est un procédé de transformation d'éthanol en butadiène au sein d'un unique réacteur tandis que le procédé Ostromislensky est constitué d'un enchaînement de deux réacteurs. Dans le premier réacteur, l'éthanol est partiellement converti en acétaldéhyde. Dans un second réacteur, le mélange {EtOH + AcH} est transformé en butadiène. **Cette thèse s'est focalisée exclusivement sur cette dernière transformation.** Le choix du procédé Ostromislensky permet de s'affranchir de la réaction de déshydrogénation, inhérente à la réaction Lebedev, qui complexifie le réseau réactionnel.

La formation de butadiène à partir d'éthanol et d'acétaldéhyde nécessite une succession de réactions pour passer de réactifs à deux atomes de carbone et un atome d'oxygène à un produit à quatre atomes de carbone et aucun atome d'oxygène. Cette transformation complexe génère un effluent constitué de très nombreux composés secondaires de type oxygénés et hydrocarbures. La teneur en butadiène modélisée à l'équilibre thermodynamique, au sein du système réactionnel intégrant ces composés secondaires, est très faible alors qu'une sélectivité de l'ordre de 75 % est observée expérimentalement, confirmant que le système est sous contrôle cinétique (cf. Partie 1).

L'objectif de l'étude est le développement d'un modèle cinétique de la transformation d'un mélange éthanol/acétaldéhyde afin d'identifier les voies de formation du butadiène et des principaux sous-produits via la compréhension du schéma réactionnel mis en jeu.

L'état de l'art a mis en évidence la voie décrite par Gorin et Gorn [74] et adaptée par Jones *et al.* [65] sur catalyseur Ta₂O₅-SiO₂. Cette voie, la plus communément acceptée dans la littérature, implique des réactions de condensation aldolique de deux acétaldéhydes suivie de crotonisation (= déshydratation), puis de réduction de type Meerwein-Ponndorff-Verley et enfin de déshydratation (cf. Figure 7-1). D'autres voies (via la réaction de Prins ou le passage par le 1,3-butanediol) ont été écartées. De plus, des chemins de production de la plupart des produits secondaires ont été proposés, permettant l'élaboration d'un schéma réactionnel global (SR1) (cf. Partie 2 et Figure 4-24).

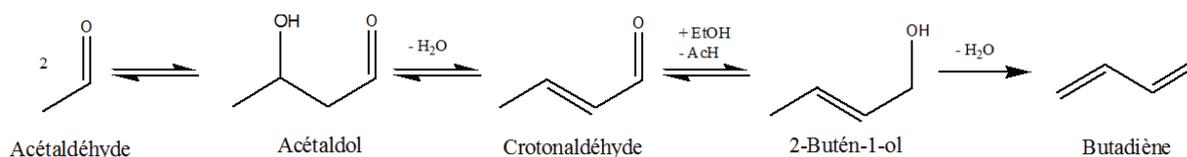


Figure 7-1 – Voie réactionnelle de Gorin-Jones

Cette étude propose une voie supplémentaire, nommée « voie d'Inoue », impliquant la formation de buténone à partir de deux acétaldéhydes, cette molécule subissant les mêmes réactions que le crotonaldéhyde pour aboutir au butadiène. De plus, des chemins de production de la plupart des produits secondaires ont été proposés, permettant l'élaboration d'un schéma réactionnel global (SR1) (cf. Partie 2).

Une stratégie de recherche a alors été mise en place afin d'éprouver la pertinence de ce schéma réactionnel SR1 (cf. Partie 3 – Paragraphe 2). Un modèle de réacteur, intégrant un schéma réactionnel et des lois cinétiques associées, a été développé afin d'estimer les paramètres cinétiques d'après les résultats expérimentaux. La capacité du modèle obtenu a servi d'indicateur pour l'évolution du schéma réactionnel et des lois cinétiques associées. La complexité du réseau réactionnel et donc de l'effluent généré étant un obstacle majeur à la compréhension des mécanismes, différents outils ont dû être exploités ou développés parmi lesquels :

- une unité EHD via laquelle une base de données expérimentale a été générée et une unité de laboratoire ayant permis la réalisation de tests dédiés ;
- un modèle de réacteur dans lequel étaient implémentées les lois cinétiques, utilisé pour estimer les paramètres cinétiques et modéliser les résultats.

Concernant les unités expérimentales, celles-ci étaient toutes deux composées d'un réacteur lit fixe de type gaz/solide, isobare et isotherme, (cf. Partie 3 – Paragraphe 3).

La base de données générée par l'EHD a permis d'étudier les effets de PPH, de charge (trois ratios EtOH/AcH) et de température (conditions opératoires : P = 3 bara ; T = de 320 à 370 °C ; ratios massiques EtOH/AcH : 2,5 ; 3,6 et 7 ; PPH : 1,1 à 8,1 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹) en présence d'un catalyseur unique à base de Ta₂O₅-SiO₂.

L'unité de laboratoire a permis d'étudier en détail certaines parties du schéma réactionnel via la réalisation de tests dédiés utilisant des produits de la réaction en tant que charge afin d'étudier leur réactivité, vérifier la justesse des voies réactionnelles proposées et d'ajuster le schéma réactionnel au besoin.

Afin de modéliser les résultats expérimentaux, un modèle de réacteur de type piston dispersif sans limitations diffusionnelles, isobare et isotherme, incluant les lois cinétiques associées aux

Partie 7. Conclusion générale

réactions du schéma, a été développé. La résolution des équations différentielles aux dérivés partielles, représentant le modèle de réacteur, a été mise en œuvre à l'aide du solveur LSODE. Les paramètres cinétiques ont été estimés sur la base de données expérimentale via un optimiseur basé sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Les facteurs pré-exponentiels ont été obtenus à une température de référence (340 °C), puis les énergies d'activation ont été déterminées à des températures de 320 à 370 °C (cf. Partie 3 – Paragraphes 4 et 5).

Les principales réactions proposées, l'aldolisation/crotonisation, la réduction MPV et la déshydratation, ont fait l'objet d'études expérimentales dédiées, validant une partie des hypothèses effectuées lors de la mise du modèle cinétique SR1. Ce dernier, confronté à la base de données expérimentale, a été capable d'estimer correctement les débits des composés principaux soient le BD, l'EtOH, l'AcH (soit plus de 80 % massique carbone de l'effluent) et d'une partie des produits secondaires (éthylène, l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle et le propylène). Parmi les intermédiaires des voies de production du butadiène, les débits des espèces carbonylés (crotonaldéhyde et buténone) ont été reproduits avec cohérence mais les buténols ont été nettement surestimés. De plus, le modèle n'a pas pu reproduire les résultats expérimentaux des autres composés C4 : butanal, butanone, butanols, butènes (cf. Partie 4).

Différentes études expérimentales et de modélisation ont été menées afin d'améliorer la compréhension du réseau réactionnel. Une réaction d'interconversion des buténols a par exemple été identifiée, implémentée dans le schéma et a considérablement amélioré le modèle quant à sa capacité à reproduire les débits des buténols (cf. Partie 5 – Paragraphe 2.1). Une étude spécifique combinant expériences et modélisation a mis en évidence la nécessité de conserver la réaction de formation de la buténone à partir d'acétaldéhyde (appelée voie d'Inoue dans ce rapport). Le mécanisme réactionnel n'a cependant pu être formellement élucidé.

Les voies réactionnelles secondaires de formation des composés C4 carbonylés tels que le butanal et la butanone ont été étudiées (cf. Partie 5 – Paragraphe 2.2). L'hypothèse initiale d'une réaction d'isomérisation de la double liaison des buténols pour la formation des carbonylés butanal et butanone a été écartée. En effet, une étude couplée expériences/modélisation a démontré que ces composés sont au moins en partie issus de la réduction du crotonaldéhyde et de la buténone respectivement (cf. Partie 5 – Paragraphe 3).

Enfin, l'étude des phénomènes d'inhibition concernant la réaction de déshydratation d'alcools aliphatiques saturés (butanol) a montré le caractère passif des composés carbonylés contrairement aux alcools allyliques (buténols). La modélisation de ce comportement, par le biais de lois d'inhibition basées sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood, n'a pas été en capacité de reproduire les résultats expérimentaux. Des lois d'inhibition, impliquant un modèle d'adsorption mono-site, ne peuvent être appliquées aux réactions s'opérant sur catalyseur Ta₂O₅-SiO₂. Le modèle appliquant des lois d'ordre a

donc été conservé (cf. Partie 5 – Paragraphe 5).

Le dernier modèle cinétique intègre un schéma réactionnel basé sur les conclusions et hypothèses mentionnées précédemment (cf. Figure 7-2 – Schéma réactionnel SR4) et des lois d'ordre associées à chacune des réactions. L'effet de charge (variation du ratio EtOH/AcH) a été modélisé via l'estimation des facteurs pré-exponentiels et l'effet de température via celle des énergies d'activation (cf. Partie 6).

La confrontation du modèle cinétique développé dans cette thèse aux résultats expérimentaux démontre la pertinence de ce schéma réactionnel SR4 inédit.

Le modèle se révèle performant pour reproduire correctement les débits des composés principaux ou les tendances des produits secondaires sur l'ensemble de la base de données. Les influences de la température, de la charge et des débits sont donc bien intégrées. Une certaine dérive est néanmoins observée aux bornes du domaine ainsi que pour certains produits.

Partie 7. Conclusion générale

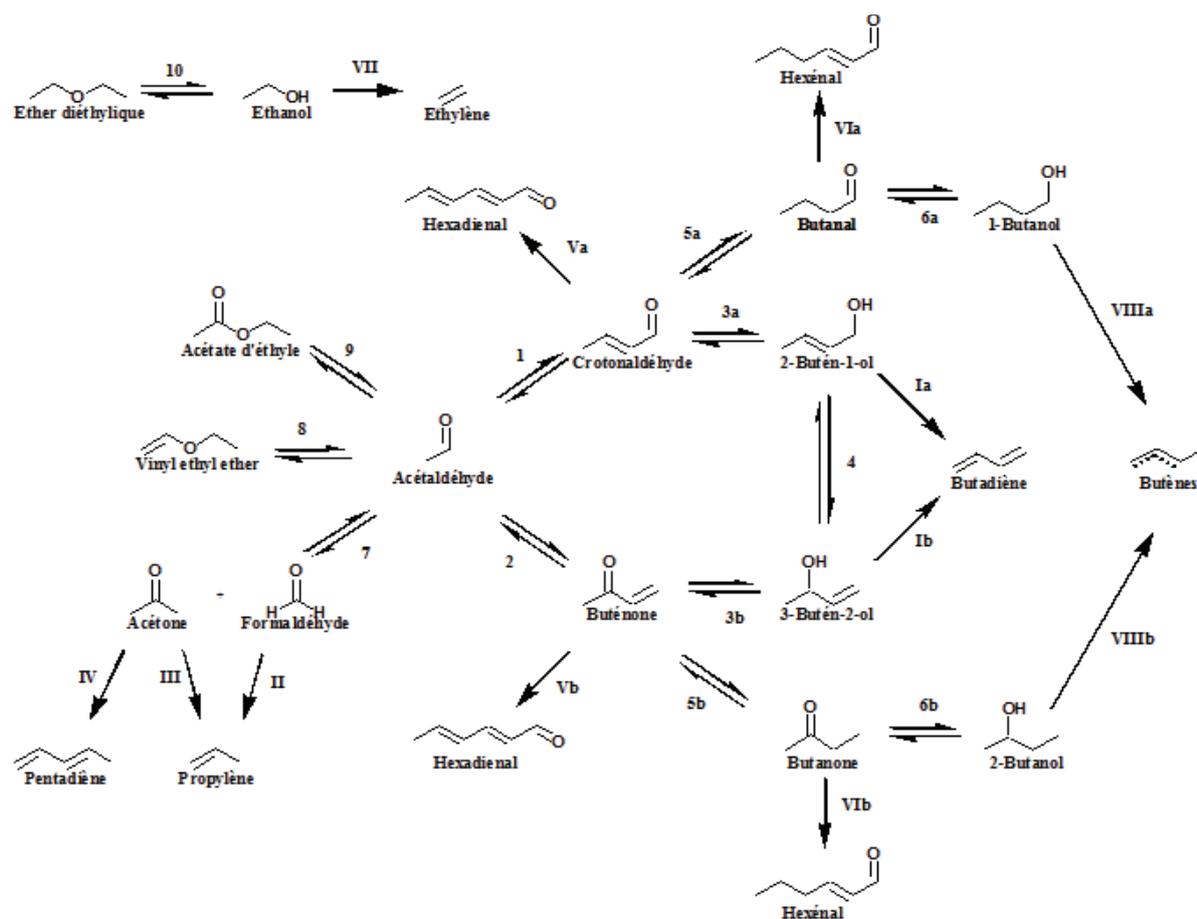


Figure 7-2 – Schéma réactionnel SR4

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : oléfines

Réactifs supplémentaires impliqués :

- EtOH : 3, 5, 6, 10, II ($\nu = -2$), III, IV et VI
- AcH : 1, 2, 7, 8, 9 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- AcH : 3, 5, 6 et III
- Eau : 1, 2, 7, 9, 10, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V, VII et VIII

a/b : distinction des paramètres cinétiques impliquant aldéhyde/alcools I et cétone/alcool II

2 Perspectives

De nombreuses perspectives s'ouvrent suite au développement de ce modèle cinétique. D'une part, la compréhension du système réactionnel peut être améliorée car le modèle n'a pas été en capacité de reproduire la formation de certains composés minoritaires (*e.g.* VEE ou butanal). D'autre part, la capacité prédictive du modèle doit être exploitée pour optimiser la performance du procédé via l'identification des conditions opératoires optimales pour la formation du butadiène.

2.1 Schéma réactionnel

Dans le cas du VEE ou butanal, une étude expérimentale spécifique à chacun de ces composés permettrait de mieux comprendre les réactions mises en jeu au sein de l'effluent, notamment la présence éventuelle de réactions supplémentaires (pour le VEE).

Le modèle a aussi permis de justifier l'existence d'une réaction permettant la formation de buténone à partir d'acétaldéhyde sans qu'une preuve expérimentale claire puisse être apportée. Une réflexion doit être menée pour identifier le mécanisme. Une étude combinant tests expérimentaux/modélisation cinétique et modélisation moléculaire semble être la solution la plus appropriée : la combinaison tests expérimentaux/modélisation cinétique permettrait d'identifier les conditions expérimentales (charge, température, pression, etc.) les plus favorables à la formation de ce produit. Des hypothèses de mécanismes seraient à proposer puis à valider via la modélisation moléculaire.

Un autre développement du schéma réactionnel élaboré dans ces travaux pourrait être son intégration dans un schéma élargi pour pouvoir être mis en œuvre pour une étude cinétique de la réaction de transformation en une étape d'éthanol en butadiène (procédé Lebedev). En effet, les composés présents dans l'effluent sont similaires pour différents catalyseurs basiques [28, 29, 75] ou acides [53, 66, 137], suggérant des réactions similaires mises en jeu. Des réactions d'hydro/déshydrogénation présents sur ces catalyseurs seraient alors à implémenter dans le modèle cinétique préexistant.

Enfin, si le butadiène a été considéré comme un produit final dans ce modèle, sa consommation via des réactions de type réaction de Diels Alder (ou autres) serait à envisager dans d'autres conditions opératoires. La banque de données expérimentale devrait dans ce cas être enrichie de tests à des PPH inférieures à celles des tests présentés.

2.2 Lois cinétiques

Un modèle d'inhibition de type Langmuir-Hinshelwood a été envisagé. Néanmoins, de telles lois cinétiques n'ont pas été en capacité de reproduire les effets d'inhibition pour un système simple (déshydratation de butanol). Les hypothèses d'adsorption présupposées par ce modèle, parmi lesquelles le caractère mono-site de l'adsorption, sont probablement à remettre en cause.

Zhu *et al.* [138] proposent dans leur modèle cinétique de conversion d'éthanol par déshydratation et déshydrogénation, de tenir compte de l'influence de la co-adsorption des composés sur un même site. Un tel modèle induirait la présence de nombreux paramètres cinétiques (énergies d'activation, constantes d'adsorption et constantes cinétiques en fonction de l'adsorption d'un certain nombre de composés sur un même site) impliquant la nécessité d'une banque de données élargie. Cette dernière pourrait notamment être complétée en réalisant des expériences dont la charge serait dopée en un réactif susceptible d'être co-adsorbé (exemple : une partie de l'éthanol pourrait être substitué par un autre alcool saturé tel le butanol).

De plus, des calculs *ab initio* permettraient d'analyser le comportement d'adsorption des composés à l'échelle atomique et de décomposer chaque réaction en étapes élémentaires, affinant donc la compréhension des mécanismes réactionnels. Cela permettrait d'éprouver les hypothèses de mécanismes proposées dans ce manuscrit. Des modèles plus complets, tenant éventuellement compte du type de site catalytique, pourraient ainsi être développés.

2.3 Optimisation du procédé

Les études de sensibilité du modèle en fonction des paramètres cinétiques ont montré que la production de butadiène dépendait des réactions d'aldolisation/crotonisation et MPV à température fixe, la variation de température ayant un impact significatif sur la déshydratation de buténols. Ainsi, de par sa capacité à prendre en compte les conditions opératoires, dans les limites du domaine exploré, ce modèle cinétique devrait permettre d'identifier les conditions opératoires optimales pour maximiser la production en butadiène.

Enfin, ce modèle cinétique devrait être intégré à un modèle de réacteur complet, devant aussi tenir compte des effets thermiques, hydrodynamiques et de limitations diffusionnelles, afin de participer à des études de dimensionnement de réacteur.

Partie 7. Conclusion générale

Bibliographie

Bibliographie

Bibliographie

- [1] S. Lebedev, *Zh. Obshch. Khim.*, vol. 3, pp. 698-717, 1933.
- [2] M. Bender, «An Overview of Industrial Processes for the Production of Olefins - CH₄ Hydrocarbons,» *ChemBioEng Rev*, n° 14, pp. 136-147, 2014.
- [3] J. A. Posada, A. D. Patel, A. Roes, K. Blok, A. P. C. Faaij et M. K. Patel, «Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products,» *Bioresource technology*, vol. 135, pp. 490-499, 2013.
- [4] W. White, «Butadiene production process overview,» *Chemico-Biological Interactions*, vol. 166, pp. 10-14, 2007.
- [5] J. S. Plotkin, «The Continuing Quest for Butadiene,» 20 06 2016. [En ligne].
- [6] R. Pelletier, «Cadre économique de la pétrochimie,» 2013.
- [7] A. Budholiya, «Market Size of On Purpose Technologies (Impact of Shale Gas), Forecast Report 2015-2025,» 2017. [En ligne]. Available: <http://www.satprnews.com/2017/04/04/market-size-of-on-purpose-technologies-impact-of-shale-gas-forecast-report-2015-2025/>. [Accès le 04 2017].
- [8] C. Dupraz, «Evolution du Raffinage et de la Pétrochimie,» 14 01 2013. [En ligne]. Available: <https://docplayer.net/48101665-Evolution-du-raffinage-et-de-la-petrochimie.html>. [Accès le 09 2019].
- [9] A. D. Patel, K. Meesters, H. den Uil, E. d. Jong, K. Blok et M. K. Patel, «Sustainability assessment of novel chemical processes at early stage,» *Energy & Environmental Science*, vol. 5, p. 8430, 2012.
- [10] M. Delamarche, «Michelin augmente les prix de ses pneumatiques en raison de la hausse des cours des matières premières,» *Usine Nouvelle*, 02 2017. [En ligne]. Available: <http://www.usinenouvelle.com/article/michelin-augmente-les-prix-de-ses-pneumatiques-en-raison-de-la-hausse-des-cours-des-matieres-premieres.N496814>.
- [11] N. Lal, «Propylene & Butadiene,» *Platts*, McGraw Hill Financial, 2014.
- [12] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, S. Tolborg et E. Taarning, «Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer reaction of crotonaldehyde with ethanol over Zr-containing,» *Journal of Catalysis*, vol. 316, pp. 121-129, 2014.

Bibliographie

- [13] ICIS, «Twitter,» 2018. [En ligne]. Available: <https://twitter.com/hashtag/butadiene?f=images&vertical=default> . [Accès le 2019].
- [14] T. H. Hunter, «Twitter,» 2017. [En ligne]. Available: <https://twitter.com/hashtag/butadiene?f=images&vertical=default>. [Accès le 2019].
- [15] G. O. Ezinkwo, V. P. Tretyakov, A. Aliyu et A. M. Ilolov, «Fundamental Issues of Catalytic Conversion of Bio-Ethanol into Butadiene,» *ChemBioEng Rev*, vol. 1, n° 15, p. 194–203, 2014.
- [16] E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreve, P. A. Jacobs et B. F. Sels, «Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene,» *Chemical Society reviews*, vol. 43, pp. 7917-7953, 2014.
- [17] E. V. Makshina, W. Janssens, B. F. Sels et P. A. Jacobs, «Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene,» *Catalysis Today*, vol. 198, pp. 338-344, 2012.
- [18] V. Zacharopoulou et A. A. Lemonidou, «Olefins from Biomass Intermediates: A Review,» *Catalysts*, vol. 8, n° 11, p. 2, 2018.
- [19] Agence internationale de l'énergie, «Oil Market Report: 11 April 2019,» 04 2019. [En ligne]. Available: <https://www.iea.org/oilmarketreport/reports/2019/0419/>. [Accès le 05 2019].
- [20] H. Duan, Y. Yamada et S. Sato, «Future Prospects of the Production of 1,3-Butadiene from Butanediols,» *Chem. Lett.*, vol. 45, pp. 1036-1047, 2016.
- [21] Transparencymarketresearch, «Butadiene (Synthetic and Bio-based) Market for Styrene Butadiene Rubber, Butadiene Rubber, Styrene Butadiene Latex, Acrylonitrile Butadiene Styrene, Adiponitrile and Other Applications,» 2015 - 2023. [En ligne]. Available: <http://www.transparencymarketresearch.com/synthetic-and-bio-based-butadiene-market.html>.
- [22] B. B. Corson, H. E. Jones, C. E. Welling, J. A. Hinckley et E. E. Stahly, «Butadiene from ethyl alcohol - Catalysis in the one- and two-step processes,» *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 42, pp. 359-373, 1950.
- [23] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, V. V. Ordonsky et E. Taarning, «Design of a metal-promoted oxide catalyst for the selective synthesis of butadiene from ethanol,» *ChemSusChem*, vol. 7, pp. 2527-2536, 2014.
- [24] H.-J. Chae, T.-W. Kim, Y.-K. Moon, H.-K. Kim, K.-E. Jeong, C.-U. Kim et S.-Y. Jeong, «Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported ordered mesoporous silica catalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 150, pp. 596-604, 2014.

Bibliographie

- [25] S. Kvisle, A. Agüero et R. Sneed, «Transformation of ethanol into 1,3-butadiene over magnesium oxide/silica catalysts,» *Applied Catalysis*, vol. 43, pp. 117-131, 1988.
- [26] H. Niiyama, S. Morii et E. Echigoya, «Butadiene from ethanol over Silica-magnesium catalysts,» *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 45, pp. 655-659, 1972.
- [27] S. Da Ros, M. D. Jones, D. Mattia, M. Schwaab, E. Barbosa-Coutinho, R. C. Rabelo-Neto, F. B. Noronha et J. C. Pinto, «Microkinetic analysis of ethanol to 1,3-butadiene reactions over MgO-SiO₂ catalysts based on characterization of experimental fluctuations,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, pp. 988-1000, 2017.
- [28] G. O. Ezinkwo, V. F. Tretjakov, R. M. Talyshinky, A. M. Ilolov et T. A. Mutombo, «Creation of a continuous process for bio-ethanol to butadiene conversion via the use of a process initiator,» *Catalysis Communications*, vol. 43, pp. 207-212, 2014.
- [29] R. Ohnishi, T. Akimoto et K. Tanabe, «Pronounced catalytic activity and selectivity of MgO-SiO₂-Na₂O for synthesis of butadiene from ethanol,» *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 1613-1614, 1985.
- [30] M. D. Jones, C. G. Keir, C. Di Iulio, R. A. M. Robertson, C. V. Williams et D. C. Apperley, «Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene,» *Catalysis Science & Technology*, vol. 1, p. 267, 2011.
- [31] M. Lewandowski, G. S. Babu, M. Vezzoli, M. D. Jones, R. E. Owen, D. Mattia, P. Plucinski, E. Mikolajska, A. Ochendusko et D. C. Apperley, «Investigations into the conversion of ethanol to 1,3-butadiene using MgO,» *Catalysis Communications*, vol. 49, pp. 25-28, 2014.
- [32] V. Gruver, A. Sun et J. J. Fripiat, «Catalytic properties of aluminated sepiolite in ethanol conversion,» *Catalysis Letters*, vol. 34, pp. 359-364, 1995.
- [33] T. Baerdemaeker, M. Feyen, U. Müller, B. Yilmaz, F.-S. Xiao, W. Zhang, T. Yokoi, X. Bao, H. Gies et D. E. Vos, «Bimetallic Zn and Hf on Silica Catalysts for the Conversion of Ethanol to 1,3-Butadiene,» *ACS Catalysis*, vol. 5, p. 3393-3397, 2015.
- [34] S. K. Bhattacharyya et S. K. Sanyal, «Kinetic study on the mechanism of the catalytic conversion of ethanol to butadiene,» *Journal of Catalysis*, vol. 7, pp. 152-158, 1967.
- [35] J. Ostromislenky, *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.*, vol. 47, p. 1472, 1915.
- [36] G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio et E. Santacesaria, «Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based,» *Catalysis Today*, vol. 203, pp. 202-210, 2013.

Bibliographie

- [37] J. Ob-eye, P. Praserthdam et B. Jongsomjit, «Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Different Metals Supported on Carbon Catalysts,» *Catalysts*, vol. 9, pp. 66-79, 2019.
- [38] K. Weissermel et H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, 2003.
- [39] T. L. Bezerra et A. J. Ragauskas, «A review of sugarcane bagasse for second-generation bioethanol and biopower production,» *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 10, pp. 634-647, 2016.
- [40] M. Balat, «Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review,» *Energy conversion and management*, vol. 52, pp. 858-875, 2011.
- [41] S. Alfano, F. Berruti, N. Denis et A. Santagostino, «The future of second-generation biomass,» McKinsey, 11 2016. [En ligne]. Available: <https://www.mckinsey.com/business-functions/sustainability/our-insights/the-future-of-second-generation-biomass>. [Accès le 2019].
- [42] W. E. Team, «Bio-ethanol plants planned for India,» World Construction Network, 12 2016. [En ligne]. Available: <https://www.worldconstructionnetwork.com/news/bio-ethanol-plants-planned-for-india>. [Accès le 2019].
- [43] «<https://www.projetfuturool.com/>,» [En ligne]. [Accès le 02 2018].
- [44] J. Sun et Y. Wang, «Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals,» *ACS Catalysis*, vol. 4, pp. 1078-1090, 2014.
- [45] M. Balat et H. Balat, «Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel,» *Applied Energy*, vol. 86, pp. 2273-2282, 2009.
- [46] M. Dohy et E. Poitrat, «Bilan énergétique et émissions de GES des carburants et biocarburants conventionnels - Convergences et divergences entre les principales études reconnues (citées),» 2006.
- [47] Q. Nguyen, J. Bowyer, J. Howe, S. Bratkovich, H. Groot, E. Pepke et K. Fernholz, «Global Production of Second Generation Biofuels: Trends and Influences,» Dovetail Partners, Inc., 2017.
- [48] Y. Matsumura, K. Hashimoto et S. Yoshida, «Selective dehydrogenation of ethanol over highly dehydrated silica,» *Journal of catalysis*, vol. 117, pp. 135-143, 1989.
- [49] J. Ob-eye, P. Praserthdam et B. Jongsomjit, «Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Different Metals Supported on Carbon Catalysts,» *Catalysts*, vol. 9, p. 66, 2019.
- [50] A. Talalay et L. Talalay, «The russian synthetic rubber from alcohol,» *Rubber Chemistry and*

Bibliographie

- Technology*, vol. 15, pp. 403-429, 1942.
- [51] Y. A. Gorin, «The investigations of side reactions in the process of contact synthesis of divinyl from alcohol by the method of S. V. Lebedev,» *Zhurnal Obshchei Khimii*, vol. 20, pp. 1657-1674, 1950.
- [52] J. L. M. I. L. Marsh, «Process for making butadiene». USA Brevet US2403741 A, 1946.
- [53] W. J. Toussaint, J. T. Dunn et D. R. Jackson, «Production of butadiene from alcohol,» *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 39, pp. 120-125, 1947.
- [54] W. M. Quattlebaum, W. J. Toussaint et J. T. Dunn, «Deoxygenation of Certain Aldehydes and Ketones: Preparation of Butadiene and Styrene,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 69, pp. 593-599, 1947.
- [55] B. B. Corson, E. E. Stahly, H. E. Jones et H. D. Bishop, «Butadiene from Ethyl Alcohol - Study of the variables of operation,» *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 41, pp. 1012-1017, 1949.
- [56] R. Inoue, K. Furukawa et A. Ichikawa, «On the activity of the Ta₂O₅-SiO₂ catalyst for the Synthesis of Butadiene from Acetaldehyde and Ethyl alcohol,» *Kobunshi Kagaku*, vol. 15, pp. 564-570, 1958.
- [57] P. Gaval, «Catalyseurs pour la synthèse du butadiène via le procédé Ostromislensky développés par Chimie organométallique de surface,» Université Lyon 1, 2018.
- [58] J. T. Grant, C. A. Carrero, A. M. Love, R. Verel et I. Hermans, «Enhanced Two-Dimensional Dispersion of Group V Metal Oxides on Silica,» *ACS Catal.*, vol. 5, pp. 5787-5793, 2015.
- [59] M. D. Jones, «Catalytic transformation of ethanol into 1,3-butadiene,» *Chemistry Central journal*, vol. 8, p. 53, 2014.
- [60] I. E. Wachs, Y. Chen, J.-M. Jehng, L. E. Briand et T. Tanaka, «Molecular structure and reactivity of the Group V metaloxides,» *Catalysis Today*, vol. 78, pp. 13-24, 2003.
- [61] T. Ushikubo et K. Wada, «Catalytic properties of hydrated tantalum oxide,» *Applied Catalysis*, vol. 67, pp. 25-38, 1990.
- [62] M. Baltés, A. Kytokivi, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, P. Van Der Voort et E. F. Vansant, «Supported Tantalum Oxide and Supported Vanadia-tantalum Mixed Oxides: Structural Characterization and Surface Properties,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 6211-6220, 2001.
- [63] T.-W. Kim, J.-W. Kim, S.-Y. Kim, H.-J. Chae, J.-R. Kim, S.-Y. Jeong et C.-U. Kim, «Butadiene

Bibliographie

- production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported spherical silica catalysts for circulating fluidized bed,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 278, pp. 217-223, 2015.
- [64] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova et E. Taarning, «Ethanol conversion into butadiene over Zr-containing molecular sieves doped with silver,» *Green Chemistry*, vol. 17, pp. 2552-2559, 2015.
- [65] H. E. Jones, E. E. Stahly et B. B. Corson, «Butadiene from alcohol. Reaction mechanism,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 71, pp. 1822-1828, 1949.
- [66] P. I. Kyriienko, O. V. Larina, S. O. Soloviev, S. M. Orlyk et S. Dzwigaj, «High selectivity of TaSiBEA zeolite catalysts in 1,3-butadiene production from ethanol and acetaldehyde,» *Catalysis Communications*, vol. 77, pp. 123-126, 2016.
- [67] P. M. Kampmeyer et E. E. Stahly, «Butadiene from alcohol - Improved production processes,» *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 41, pp. 550-555, 1949.
- [68] R. Inoue, A. Ichikawa et K. Furukawa, «The yield of Butadiene from Ethyl alcohol and Acetaldehyde,» *Kobunshi Kagaku*, vol. 15, pp. 136-142, 1958.
- [69] M. L. Z. Z. M. Gao, «Study on the Mechanism of Butadiene Formation from Ethanol,» *Catal. Lett.*, vol. 144, pp. 2071-2079, 2014.
- [70] E. B. Poling, J. M. Prausnitz et J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids - 5th Edition*, 2001.
- [71] C. Angelici, B. M. Weckhuysen et P. C. A. Bruijninx, «Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals,» *ChemSusChem*, vol. 6, n° 19, pp. 1595-1614, 2013.
- [72] G. Natta et R. Rigamonti, «Sintesi del butadiene da alcool etilico,» *La chimica e l'industria*, vol. 29, pp. 195-201, 1947.
- [73] M. Y. Kagan, G. D. Lyubarskii et O. M. Podurovskaya, «Mechanism of the catalytic synthesis of bivinyl from ethyl alcohol,» *Seriya Khimicheskaya*, pp. 173-181, 1947.
- [74] Y. A. Gorin et I. K. Gorn, «Catalytic conversions of alcohols into bivinyl hydrocarbons. XIV. Catalytic conversion of tertiary butyl alcohol and its binary mixtures with methyl alcohol and with formaldehyde,» *Zhurnal Obshchei Khimii*, vol. 19, pp. 664-668, 1949.
- [75] A. Chiericato, J. Velasquez Ochoa, C. Bandinelli, G. Fornasari, F. Cavani et M. Mella, «On the chemistry of ethanol on basic oxides: revising mechanisms and intermediates in the Lebedev and Guerbet reactions,» *ChemSusChem*, vol. 8, pp. 377-388, 2014.

Bibliographie

- [76] Z. D. Young, S. Hanspal et R. J. Davis, «Aldol Condensation of Acetaldehyde over Titania, Hydroxyapatite, and Magnesia,» *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 3193-3202, 2013.
- [77] Y. A. Gorin, «Catalytic conversion of alcohols into hydrocarbons of the bivinyl series. II. Process of formation of bivinyl from ethyl alcohol,» *Zhurnal Obshchei Khimii*, vol. 16, pp. 283-294, 1946.
- [78] Y. A. Gorin, «Catalytic conversions of alcohols into bivinyl hydrocarbons. XV. General laws of formation of diethylenic hydrocarbons with a conjugate bond system,» *Zhurnal Obshchei Khimii*, vol. 19, pp. 877-883, 1949.
- [79] G. Guiu et P. Grange, «Acidic and Catalytic Properties of SiO₂-Ta₂O₅ Mixed Oxides Prepared by the Sol-Gel method,» *Journal of Catalysis*, vol. 156, pp. 132-138, 1995.
- [80] C. R. Ho, S. Shylesh et A. T. Bell, «Mechanism and Kinetics of Ethanol Coupling to Butanol over Hydroxyapatite,» *ACS Catalysis*, vol. 6, pp. 939-948, 2016.
- [81] P. Moggi et G. Albanesi, «Methylation and Aldol Condensation in Gas Phase by Heterogeneous Catalysis,» *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 22, n° 1-2, pp. 247-251, 1983.
- [82] J. Weijie, Y. Chen et H. Kung, «Vapor phase aldol condensation of acetaldehyde on metal oxidized catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 161, pp. 93-104, 1997.
- [83] S. Malinowski et S. Basinski, «Kinetics of aldolic reactions in the gaseous phase on solid catalysts of basic character,» *Journal of Catalysis*, vol. 2, pp. 203-207, 1963.
- [84] J. D. Lewis, S. Van de Vyver et Y. Roman-Leshkov, «Acid-Base Pairs in Lewis Acidic Zeolites Promote Direct Aldol Reactions by Soft Enolization,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, pp. 9835-9838, 2015.
- [85] D. Palagin, V. L. Sushkevich et I. I. Ivanova, «C–C Coupling Catalyzed by Zeolites: is Enolization the Only Possible Pathway for Aldol Condensation?,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 141, p. 23566–23575, 2016.
- [86] V. A. Ivanov, J. Bachelier, F. Audry et J. C. Lavalley, «Study of the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction between ethanol and acetaldehyde on various metal oxides,» *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 91, pp. 45-59, 1994.
- [87] Y. Zhu, S. Jaenicke et G. K. Chuah, «Supported zirconium propoxide - a versatile heterogeneous catalyst for the MPV reduction,» *Journal of Catalysis*, vol. 218, pp. 396-404, 2003.
- [88] J. C. van der Waal, P. J. Kunkeler, K. tan et H. van Bekkum, «Zeolite Titanium Beta: A

Bibliographie

- Selective Catalyst for the Gas-Phase Meerwein–Ponndorf–Verley, and Oppenauer Reactions,» *Journal of Catalysis*, vol. 173, pp. 74-83, 1998.
- [89] C. Coperet, «Surfaces, C-H Bond Activation and Organometallic Intermediates on Isolated Metal Centers on Oxide,» *Chem. Rev.*, vol. 110, pp. 656-680, 2010.
- [90] J. I. Di Cosimo, A. Acosta et C. R. Apesteguia, «Gas-phase hydrogen transfer reduction of unsaturated ketones on Mg-based catalysts,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 222, pp. 87-96, 2004.
- [91] M. D. Jones, C. G. Keir, C. Di Iulio, R. A. M. Robertson, C. V. Williams et D. C. Apperley, «Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene,» *Catalysis Science & Technology*, vol. 1, pp. 267-272, 2011.
- [92] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi et T. Sodesawa, «Catalytic reaction of 1,3-butanediol over solid acids,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 256, p. 106–112, 2006.
- [93] V. V. Ordonsky, V. L. Sushkevich et I. I. Ivanova, «Study of acetaldehyde condensation chemistry over magnesia and zirconia supported on silica,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 333, pp. 85-93, 2010.
- [94] M. Gines et E. Iglesia, «Bifunctional condensation reactions of alcohols on basic oxides modified by copper and potassium,» *Journal of Catalysis*, vol. 176, pp. 155-172, 1998.
- [95] M. Araujo Ferreira e Santos, I. Pinheiro Lobo et R. Serpa da Cruz, «Synthesis and Characterization of Novel ZrO₂-SiO₂ Mixed Oxides,» *Materials Research*, vol. 17, n° 13, 2014.
- [96] Z. Han, X. Li, M. Zhang, Z. Liu et M. Gao, «Sol–gel synthesis of ZrO₂–SiO₂ catalysts for the transformation of bioethanol and acetaldehyde into 1,3-butadiene,» *RSC Advances*, vol. 5, pp. 103982-103988, 2015.
- [97] R. Inoue, A. Ichikawa et K. Furukawa, «Synthesis of Butadiene from 4-hydroxy-2-butanone and alcohol,» *Kogyo Kagaku Zasshi*, vol. 61, pp. 566-569, 1958.
- [98] F. A. H. Al-Qallaf, R. A. W. Johnstone, J.-Y. Liu, L. Lu et D. Whittaker, «Metal(IV) phosphate catalysed retro-Prins reaction involving an oxetane intermediate,» *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pp. 1421-1423, 1999.
- [99] R. Inoue, A. Ichikawa et K. Furukawa, «Reaction of Ethyl alcohol on Ta₂O₅-SiO₂ gel catalyst,» *Kogyo Kagaku Zasshi*, vol. 60, pp. 37-40, 1957.

Bibliographie

- [100] M. Zhang et Y. Yu, «Dehydration of ethanol to ethylene,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, pp. 9505-9514, 2013.
- [101] J. V. Ochoa, C. Bandinelli, O. Vozniuk, A. Chierigato, A. Malmusi, C. Recchi et F. Cavani, «An analysis of the chemical, physical and reactivity features of MgO-SiO₂ catalysts for butadiene synthesis with the Lebedev process,» *Green Chem.*, vol. 18, p. 1653, 2016.
- [102] A. J. Kresge et Y. Chiang, «The Hydrolysis of Ethyl Vinyl Ether. Part I. Reaction Mechanism,» *J. Chem. Soc. B*, pp. 53-57, 1967.
- [103] A. H. S. L. E. G. J. E. Andrist, «Thermal Isomerization of Allylic Alcohols to Saturated Ketones,» *J. Org. Chem.*, vol. 43, n° 14, pp. 634-637, 1978.
- [104] J. T. Kozlowski et J. D. Davis, «Heterogeneous catalysts for the Guerbet coupling of alcohols,» *ACS Catalysis*, vol. 3, pp. 1588-1600, 2013.
- [105] L. Kürti et B. Csakó, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier, 2005.
- [106] D. Gabriëls, W. Y. Hernandez, B. Sels, P. Van Der Voort et A. Verberckmoes, «Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization,» *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, p. 3876, 2015.
- [107] J. Cymerman Craig et E. C. Horning, «Preparation of Esters by Hemiacetal Oxidation,» *J. Org. Chem.*, vol. 25, n° 12, pp. 2098-2102, 1960.
- [108] E. E. Stahly, H. E. Jones et B. B. Corson, «Butadiene from ethanol,» *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 40, pp. 2301-2303, 1948.
- [109] Y. A. Gorin et N. A. Kalinicheva, «Side reactions in contact synthesis of bivinyl from alcohol by the S. V. Lebedev method. II. The schemes of formation of compounds with an odd number of carbon atoms (C₁ and C₃),» *Zhurnal Obshchei Khimii*, vol. 22, pp. 1256-1266, 1952.
- [110] Y. A. Gorin et I. K. Gorn, «Catalytic transformations of alcohols into hydrocarbons of the bivinyl series. X. Formation of piperylene in the process of production of bivinyl from alcohol,» *Zhurnal Obshchei Khimii*, vol. 18, pp. 646-655, 1948.
- [111] G. M. Sinaiskii, T. V. Ratner, V. P. Makarova, Y. A. Gorin, V. S. Ivanov et L. V. Alferova, «Study of the composition of C₆ hydrocarbons, by-products of catalytic synthesis of butadiene from alcohol,» *Zhurnal Obshchei Khimii*, vol. 27, pp. 2927-2931, 1957.
- [112] A.-V. Brosteanu, I. Banu et G. Bozga, «Recent Progresses in Ethanol Conversion to 1,3-

Bibliographie

- Butadiene,» *Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society*, vol. 5, n° 11, 2018.
- [113] R. Inoue, A. Ichikawa et K. Furukawa, «Synthesis of Butadiene from Ethyl alcohol and Acetaldehyde,» *Kobunshi Kagaku*, vol. 14, pp. 367-374, 1957.
- [114] M. E. Tuckerman. [En ligne]. Available: http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/pchem/lectures/lecture_23.pdf.
- [115] V. L. Sushkevich et I. I. Ivanova, «Mechanistic study of ethanol conversion into butadiene over silver promoted zirconia catalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 215, pp. 36-49, 2017.
- [116] V. Nagarajan, «Kinetics of a Complex Reaction System - Preparation of n-Butanol from Ethanol in One Step,» *Indian Journal of Technology*, vol. 9, pp. 380-386, 1971.
- [117] R. Inoue, A. Ichikawa et K. Furukawa, «Polycondensation of acetaldehyde,» *Kobunshi Kagaku*, vol. 14, pp. 277-282, 1957.
- [118] M. Legendre et D. Cornet, «Catalytic oxidation of Ethanol over Tantalum oxide,» *Journal of Catalysis*, vol. 25, pp. 194-203, 1972.
- [119] A. A. Balandin, N. P. Sokolova et Y. P. Simanov, «The Pentoxides of Niobium and Tantalum as Dehydration Catalysts,» *Russ. Chem. Bull.*, vol. 10, n° 13, pp. 383-391, 1961.
- [120] J. Jaubert et G. Maurer, «The Journal of Chemical Thermodynamics,» vol. 68, pp. 332-342, 2014.
- [121] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H. M. Bolt et K. Golka, «Acetaldehyde,» chez *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, vol. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 191-207.
- [122] M. León, E. Díaz, A. Vega, S. Ordóñez et A. Auroux, «Consequences of the iron–aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, pp. 590-599, 2011.
- [123] J. Ragot et M. Aubrun, «Application de la régression orthogonale sous contrainte,» *Revue de statistique appliquée*, vol. 30, n° 12, pp. 45-56, 1982.
- [124] D. Schweich, *Génie de la réaction chimique*, 2001.
- [125] D. J. Gunn, «Axial and radial dispersion in fixed beds,» *Chemical Engineering Science*, vol. 42, n° 12, pp. 363-373, 1987.

Bibliographie

- [126] E. N. Fuller, P. D. Schettler et J. C. Giddings, «A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients,» *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 58, n° 15, pp. 19-27, 1966.
- [127] K. Radhakrishnan et A. C. Hindmarsh, «Description and Use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations,» 1993.
- [128] M. Parisot et J.-P. Vila, «Numerical scheme for multilayer shallow-water model in the low-Froude number regime,» *Comptes Rendus Mathématique*, vol. 352, n° 111, pp. 953-957, 2014.
- [129] K. Levenberg, «A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares,» *Quart. Appl. Math.*, vol. 2, pp. 164-168, 1944.
- [130] D. Marquardt, «An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters,» *SIAM J. Appl. Math.*, vol. 11, pp. 431-441, 1963.
- [131] O. V. Larina, P. I. Kyriienko et S. O. Soloviev, «Ethanol Conversion to 1,3-Butadiene on ZnO/MgO–SiO₂ Catalysts: Effect of ZnO Content and MgO:SiO₂ Ratio,» *Catal Lett*, vol. 145, pp. 1162-1168, 2016.
- [132] S. Ogo, A. Onda et K. Yanagisawa, «Selective synthesis of butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 402, pp. 188-195, 2011.
- [133] T. Komanoya, K. Nakajima, M. Kitano et M. Hara, «Synergistic Catalysis by Lewis Acid and Base Sites on ZrO₂ for Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 26540-26546, 2015.
- [134] C. Morill, G. L. Beutner et R. H. Grubbs, «Rhenium-Catalyzed 1,3-Isomerization of Allylic Alcohols: Scope and Chirality Transfer,» *J. Org. Chem.*, vol. 71, pp. 7813-7825, 2006.
- [135] G. Wang, A. Jimtaisong et R. L. Luck, «Allylic Alcohols Isomerization and Mechanistic Considerations with CH₃ReO₃,» *Organometallics*, vol. 23, pp. 4522-4525, 2004.
- [136] R. Inoue, A. Ichikawa et K. Furukawa, «Synthesis of Butadiene from Ethyl alcohol and Acetaldehyde,» *Journal of the Chemical Society of Japan*, vol. 14, pp. 367-374, 1957.
- [137] A. Klein, K. Keisers et R. Palkovits, «Formation of 1,3-butadiene from ethanol in a two-step process using modified zeolite- β catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 514, pp. 192-202, 2016.
- [138] H. Zhu, R. V. Chaudhari, B. Subramaniam, A. Ramanathan et J.-F. Wu, «Effects of Tunable Acidity and Basicity of Nb-KIT-6 Catalysts on Ethanol Conversion: Experiments and Kinetic Modeling,» *AIChE Journal*, vol. 63, n° 17, pp. 2888-2899, 07 2017.

Bibliographie

Nomenclature

Nomenclature

Nomenclature

Unités SI

b	Constante d'adsorption
C	Concentration
C_p	Capacité thermique molaire ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
D	Coefficient de dispersion (m^2 d'aire offerte au fluide $\cdot s^{-1}$)
D_{ax}	Coefficient de dispersion axial
D'_e	Diffusivité effective incluant la convection
D_e	Moyenne de D'_e
d_p	Diamètre de particule
d_{pore}	Diamètre de pore
d_R	Diamètre du réacteur
E_a	Energie d'activation
f	Facteur d'Ergun
h	Hauteur
J^*	Terme diffusif de la densité de flux molaire
k	Constante cinétique
k°	Facteur préexponentiel de la loi d'Arrhénius
$K_{\acute{e}q}$	Constante d'équilibre
k_{gs}	Coefficient de transfert de masse externe
k_{gs}°	Coefficient standard de transfert de masse externe ($m \cdot s^{-1}$)
L	Longueur caractéristique ($=V_p/S_p$)
\dot{m}	Débit massique
N	Densité de flux molaire
N_{es}	Nombre de rotations moléculaires invisibles
N_{is}	Nombre de rotations atomiques invisibles
N_k	Nombre de groupes de type k
N_{oi}	Nombre d'isomères structuraux
N_{ts}	Nombre total de symétrie
P	Pression
Pe_a	Nombre de Peclet axial
R	Constante des gaz parfaits
r	Cinétique de réaction ($mol \cdot s^{-1} \cdot kg_{cata}^{-1}$)
\bar{r}	Cinétique de réaction apparente ($mol \cdot s^{-1} \cdot kg_{cata}^{-1}$)
R	Débit de production chimique ($mol \cdot s^{-1} \cdot kg_{cata}^{-1}$)
Re	Nombre de Reynolds
S	Sélectivité
S°	Entropie absolue
S°_{el}	Entropie absolue des éléments élémentaires du composé
S°_s	Entropie de symétrie
t	Temps
T	Température
u	Vitesse de fluide
u_v	Vitesse de fluide en fût vide
V_p	Volume de la particule
x_f	Facteur de film
y	Fraction massique
z	Abscisse axiale

Lettres grecques

$\Delta_f H^\circ$	Enthalpie de formation standard (298 K, 1 bar)
$\Delta_f S^\circ$	Entropie de formation standard (298 K, 1 bar)
$\Delta_r G^\circ$	Energie libre de réaction standard (298 K, 1 bar)
$\Delta_r H$	Enthalpie de réaction
$\Delta_r H^\circ$	Enthalpie de réaction standard (298 K, 1 bar)
$\Delta_r S^\circ$	Entropie de réaction standard (298 K, 1 bar)
β_k	Variation du facteur pré-exponentiel ($= 0,5 * k^\circ$)
β_{Ea}	Variation de l'énergie d'activation ($= 0,5 * E_a$)
β_p	Porosité du grain
ε	Rétention
Σ_c	Bilan carbone
ε_p	Rétention des pores ($= \beta_p * \varepsilon_s$)
ϕ'_{su}	Module de Weisz-Prater
ν	Coefficient stœchiométrique
ρ_s	Masse volumique de la particule ($kg_{cata} \cdot m_{cata}^{-3}$)
Σ_v	Volume de diffusion moléculaire
τ_p	Tortuosité du grain

Indices et exposants

g	Relative à la phase gaz
i	Relative au composé i
j	Relative à la réaction j
s	Relative à la phase solide
su	Relative à la surface de particule
T	Total

Abréviations

AcH	Acétaldéhyde
AcOEt	Acétate d'éthyle
BD	Butadiène
BM	Bilan matière
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CrAcH	Crotonaldéhyde
EHD	Expérimentation haut débit
EtOH	Ethanol
FID	Flame ionization detector (détecteur à ionisation de flamme)
LHSV	Liquid hourly space velocity
MPV	Meerwein-Ponndorf-Verley
PP	Pression partielle
PPH	Vélocité massique horaire ($g \cdot g_{cata}^{-1} \cdot h^{-1}$)
SOMC	Chimie organométallique de surface
VEE	Ether vinylique d'éthyle
VVH	Vitesse volumétrique horaire

Les Annexes

Annexe 1 – Molécules dont les données thermodynamiques sont issues de la base DIPPR ou construites via la méthode de Benson

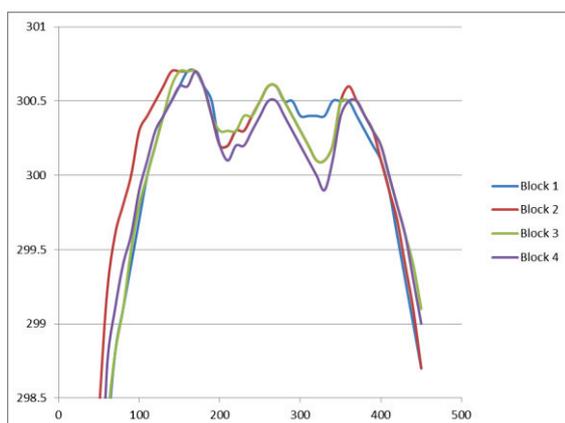
Base de données DIPPR	Méthode de Benson
Azote	2-butén-1-ol
Ethanol	3-butén-2-ol
Acétaldéhyde	1,3-Pentadiène
Eau	Hexadiénal
Heptane	Hexatriène
Butadiène	Hexadiène
Ether diéthylique	
Ethylène	
Acide acétique	
Formaldéhyde	
Acétone	
1-Propanol	
Propéno	
Propylène	
VEE	
Acétate d'éthyle	
Acétaldol	
Crotonaldéhyde	
Buténone	
Butanal	
Butanone	
1-Butanol	
2-Butanol	
1-Butène	
2-trans-Butène	
Hexénal	

Annexe 2 – Profil thermique axial des réacteurs

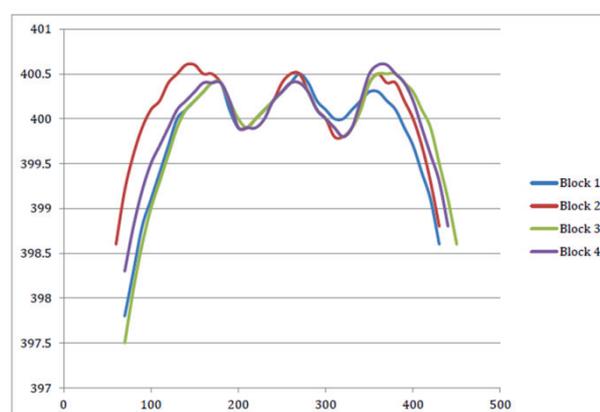
- Réacteurs EHD

Les 16 réacteurs sont chauffés par groupe de 4. Ici, les profils de chaque bloc sont représentés. Les températures varient de ± 1 °C dans la zone du lit catalytique.

Profil thermique à 300 °C



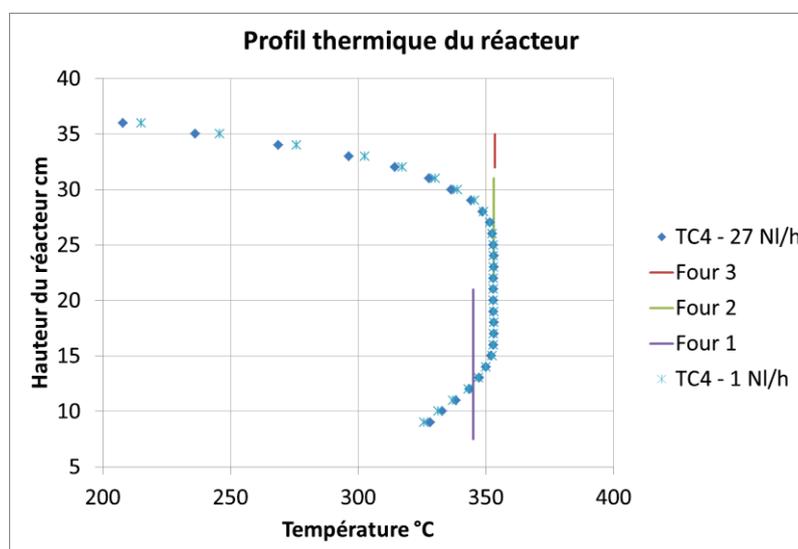
Profil thermique à 400 °C



Abscisses : hauteur de lit en mm ; Ordonnées : Température en °C

- Réacteur de laboratoire

Ce profil thermique axial a été tracé pour deux débits d'azote : 1 et 27 NL/h. La zone située entre 17 et 25 cm de hauteur est isotherme.



Annexe 3 – Discrétisation du bilan de matière du modèle piston dispersif sans limitations diffusionnelles

- Discrétisation du bilan de matière du modèle piston dispersif sans limitations diffusionnelles (cf. éq. (3-10))

$$\frac{dC^g(l)}{dt} = \frac{1}{(\varepsilon_g(l) + \varepsilon_p(l))} \left(-\frac{(u_v(l)C^g(l) - u_v(l-1)C^g(l-1))}{dz} + \rho_s \varepsilon_s(l) \sum_j v_j r_j(l) \right. \\ \left. + \frac{\varepsilon_g(l+1)D_{ax}(l+1)(C^g(l+1) - C^g(l))}{dz} - \frac{\varepsilon_g(l)D_{ax}(l)(C^g(l) - C^g(l-1))}{dz} \right)$$

Conditions limites :

$$C(1)^g = C_{inlet}^g$$

- Pour $l=2$: $\frac{dC^g(l)}{dt} = \frac{1}{(\varepsilon_g(l) + \varepsilon_p(l))} \left(-\frac{(u_v(l)C^g(l) - u_v(l-1)C^g(l-1))}{dz} + \rho_s \varepsilon_s(l) \sum_j v_j r_j(l) + \frac{(\varepsilon_g(l+1)D_{ax}(l+1)(C^g(l+1) - C^g(l)))}{dz} \right)$

- Pour $l=L_R$:

$$\frac{dC^g(l)}{dt} = \frac{1}{(\varepsilon_g(l) + \varepsilon_p(l))} \left(-\frac{(u_v(l)C^g(l) - u_v(l-1)C^g(l-1))}{dz} + \rho_s \varepsilon_s(l) \sum_j v_j r_j(l) - \frac{\varepsilon_g(l)D_{ax}(l)(C^g(l) - C^g(l-1))}{dz} \right)$$

Annexe 4 – Discrétisation de la vitesse du gaz du modèle piston dispersif sans limitations diffusionnelles

- Discrétisation du modèle de vitesse du gaz (cf. éq. (3-11))

$$u_v(l) = \frac{u_v(l-1)P_T(l-1)}{P_T(l)} + \frac{dz}{P_T(l)} \left(RT(l)\rho_s\varepsilon_s(l) \sum_i \sum_j v_{ij}r_j(l) + \frac{\left(\frac{\varepsilon_g(l+1)\sum_i D_{ax,i}(l+1)(P_T(l+1) - P_T(l))}{dz} - \frac{\varepsilon_g(l)\sum_i D_{ax,i}(l)(P_T(l) - P_T(l-1))}{dz} \right)}{dz} \right)$$

Conditions limites :

$$u_v(1)^g = v_{inlet}^g$$

- Pour $l=2$: $u_v(l) = \frac{u_v(l-1)P_T(l-1)}{P_T(l)} + \frac{dz}{P_T(l)} \left(RT(l)\rho_s\varepsilon_s(l) \sum_i \sum_j v_{ij}r_j(l) + \frac{\left(\frac{\varepsilon_g(l+1)\sum_i D_{ax,i}(l+1)(P_T(l+1) - P_T(l))}{dz} \right)}{dz} \right)$

- Pour $l=L_R$:

$$u_v(l) = \frac{u_v(l-1)P_T(l-1)}{P_T(l)} + \frac{dz}{P_T(l)} \left(RT(l)\rho_s\varepsilon_s(l) \sum_i \sum_j v_{ij}r_j(l) - \frac{\left(\frac{\varepsilon_g(l)\sum_i D_{ax,i}(l)(P_T(l) - P_T(l-1))}{dz} \right)}{dz} \right)$$

Annexe 5 – Tableaux de conversions et sélectivités

Les conversions de l'EtOH et l'AcH sont données pour une PPH de $1,3 \text{ g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ dans le tableau 1.

Pour rappel, le terme PPH définit la somme des PPH des réactifs, soit la PPH totale.

Tableau 1 – Conversions de l'EtOH et de l'AcH pour les tests EHD à PPH $1,3 \text{ g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

	Ratio EtOH/AcH	Température °C	Conversions (%)		BM %
			EtOH	AcH	
Exp1	2,5	320	32	73	95
		340	37	76	98
		370	47	79	101
Exp2	3,6	320	23	69	98
		340	27	72	100
		370	36	74	101
Exp3	7	320	12	57	101
		340	15	58	101
		370	23	60	103

Pour comparaison, les conversions de l'EtOH et l'AcH sont données pour une PPH plus élevé, soit $8,1 \text{ g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ dans le Tableau 2.

Tableau 2 – Conversions de l'EtOH et de l'AcH pour les tests EHD à PPH $8,1 \text{ g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

	Ratio EtOH/AcH	Température °C	Conversions (%)		BM %
			EtOH	AcH	
Exp1	2,5	320	11	36	100
		340	15	39	101
		370	21	44	91
Exp2	3,6	320	8	32	100
		340	10	34	100
		370	13	35	100
Exp3	7	320	3	20	101
		340	7	29	122
		370	6	22	100

Les sélectivités des produits principaux sont présentées dans le Tableau 3 à une PPH de $1,3 \text{ g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et dans le Tableau 4 à une PPH de $8,1 \text{ g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Tableau 3 – Sélectivités des produits des tests EHD à PPH 1,3 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹

	Ratio EtOH/AcH	Température °C	Sélectivités (%)						
			BD	Intermédiaires	C ₂ H ₄	Et ₂ O	AcOEt	C ₃ H ₆	Autres
Exp1	2,5	320	70,4	0,9	1	1,7	2,2	1,9	21,9
		340	74,9	0,4	2,1	2,7	1,7	2,2	16,1
		370	73,4	0,1	6,9	5	1,1	2,5	10,9
Exp2	3,6	320	76,4	3,1	1,5	3,6	2,3	1,6	13,9
		340	77,1	2,1	3,7	5,7	1,8	1,9	9,6
		370	69,5	1,3	11,1	9,3	1,2	2,3	6,5
Exp3	7	320	74,3	0,4	3,7	9,8	2,2	1,6	7,2
		340	68,8	0,5	8,1	13,4	1,2	1,9	5,7
		370	53,6	0,2	20,5	19	1,1	2,1	3,9

Tableau 4 – Sélectivités des produits des tests EHD à PPH 8,1 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹

	Ratio EtOH/AcH	Température °C	Sélectivités (%)						
			BD	Intermédiaires	C ₂ H ₄	Et ₂ O	AcOEt	C ₃ H ₆	Autres
Exp1	2,5	320	51,8	18,9	0,4	0,9	2,2	0,8	25,0
		340	66,5	7,3	0,9	1,5	1,9	1,0	21,1
		370	74,5	2,8	3,1	2,8	1,5	1,7	13,8
Exp2	3,6	320	61,7	16,7	0,7	2,0	2,6	0,7	18,3
		340	72,1	8,6	1,6	3,1	2,3	1,0	13,6
		370	74,0	4,6	5,3	5,5	1,8	1,6	8,9
Exp3	7	320	63,4	11,4	2,1	6,2	2,9	0,7	13,3
		340	71,1	2,4	6,1	8,2	2,1	1,7	8,4
		370	60,2	2,8	13,1	15,4	1,8	1,5	5,0

Annexe 6 – Diagrammes de parité des buténols dans l'étude du modèle d'inhibition de la déshydratation du 2-butanol

Cette annexe est relative à l'étude du modèle d'inhibition de la déshydratation du 2-butanol en présence de buténols, présentée dans le paragraphe 5 de la Partie 5.

Tableau 1 – Facteurs pré-exponentiels et constantes d'adsorption estimés à 350 °C et une charge {2-butanol + 2-butén-1-ol}

Réactions	Type de réaction	$k^{\circ} \times 10^3$
ia	<i>Interconversion des buténols</i>	8
iiia	<i>Déshydratation du 2-butén-1-ol</i>	20
iiia	<i>Déshydratation du 3-butén-2-ol</i>	30

Les constantes cinétiques obtenues de déshydratation obtenues dans ce modèle ne correspondent pas aux constantes cinétiques du schéma réactionnel SR4.

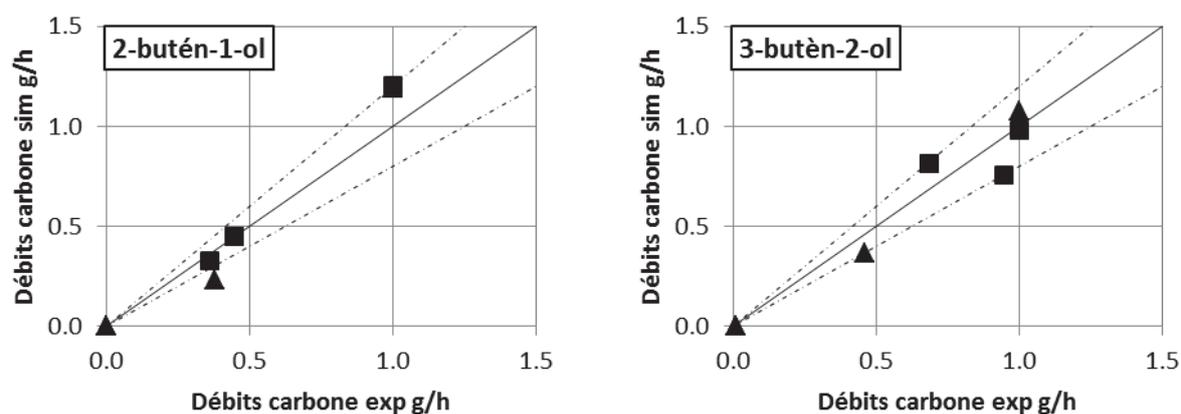


Figure 1 – Diagramme de parité des buténols pour une charge {2-butanol + 2-butén-1-ol} à 350 °C
Concentration massique du 2-butanol dans la charge : 50 % (■) ; 85 % (▲)

Annexe 7 – Débits expérimentaux et simulés du butanal et de buténone selon le schéma SR2

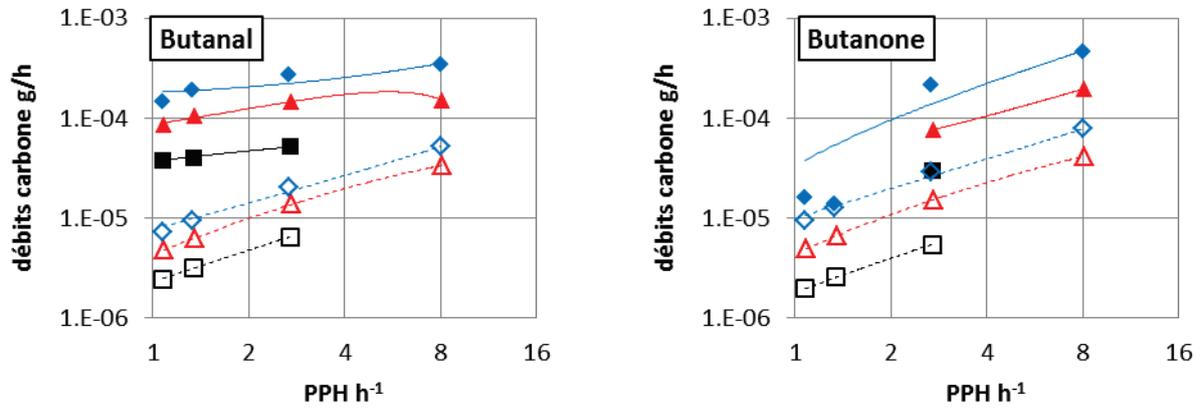


Figure 1 – Débits du butanal et de la buténone pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Annexe 8 – Vitesses des réactions impliquées dans la formation du butadiène basé sur le dernier schéma réactionnel

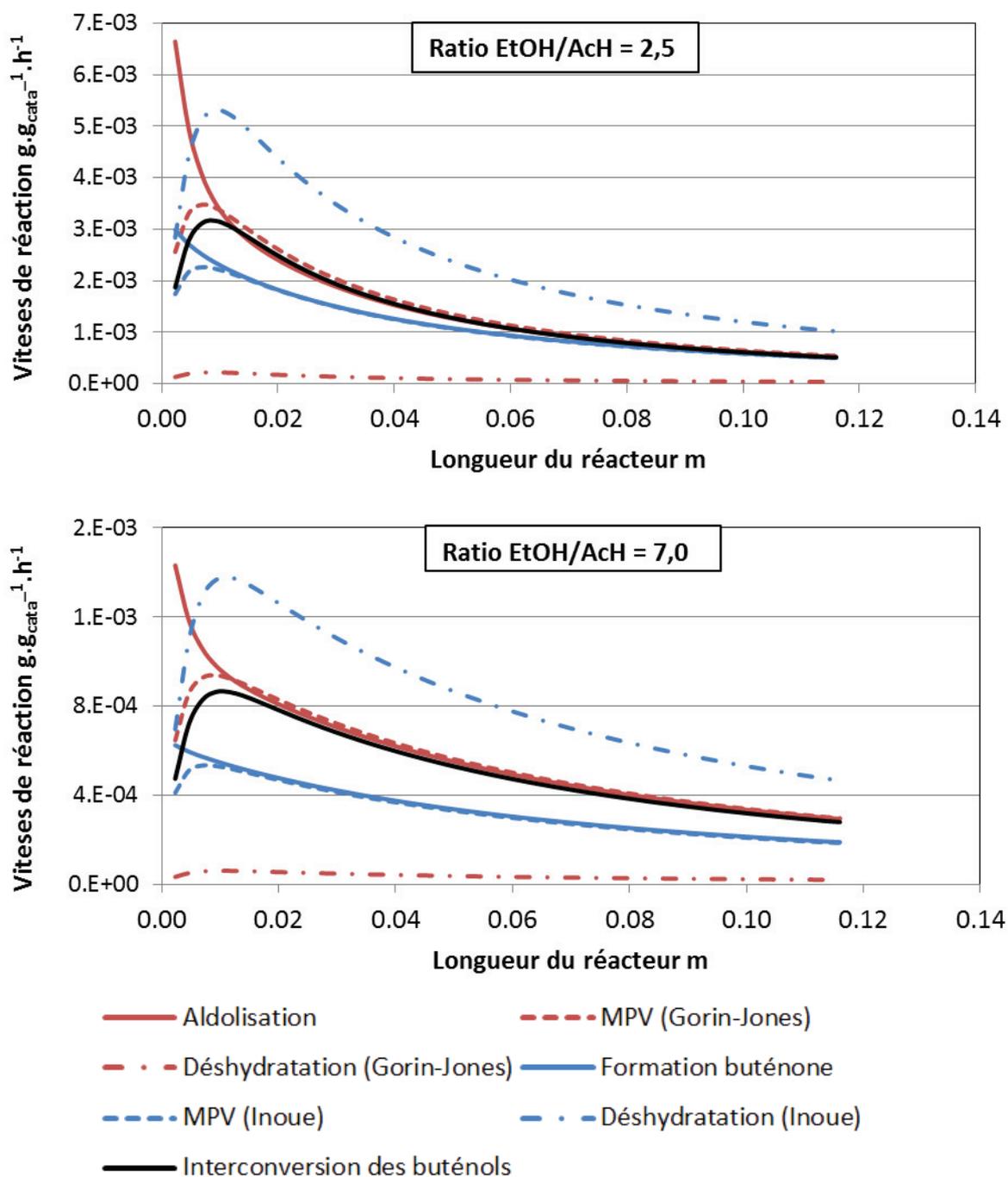


Figure 1 – Vitesses des réactions menant au butadiène à 340 °C et PPH $2,7 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

Annexe 9 – Débits expérimentaux et simulés finaux des pentadiènes selon l'évolution de la température

Les énergies d'activation utilisées pour la génération des résultats de simulation sont présentées dans le paragraphe 5.2.2 de la Partie 6.

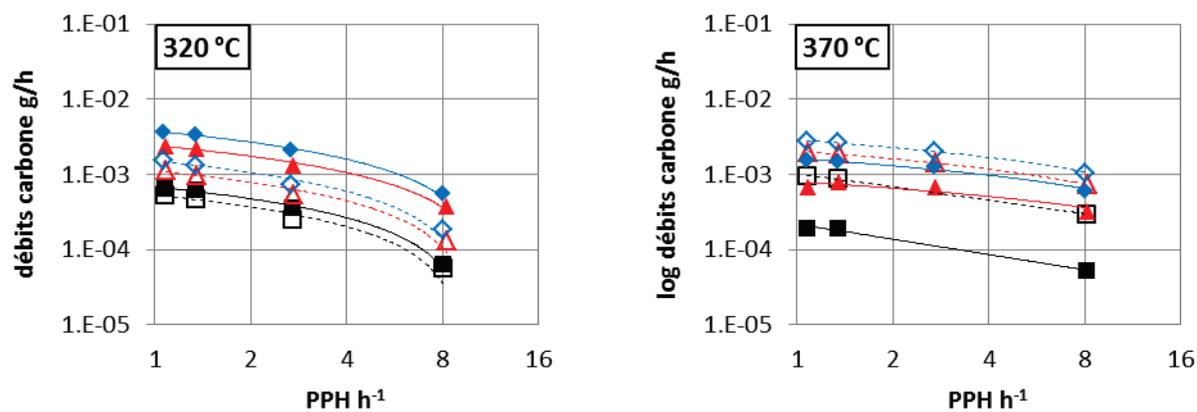


Figure 1 – Débits du pentadiène pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Annexe 10 – Débits expérimentaux et simulés finaux des composés de la voie des butènes et des C6+ selon l'évolution de la température

Les énergies d'activation utilisées pour la génération des résultats de simulation sont présentées dans le paragraphe 5.2.3 de la Partie 6.

- Voies des butènes

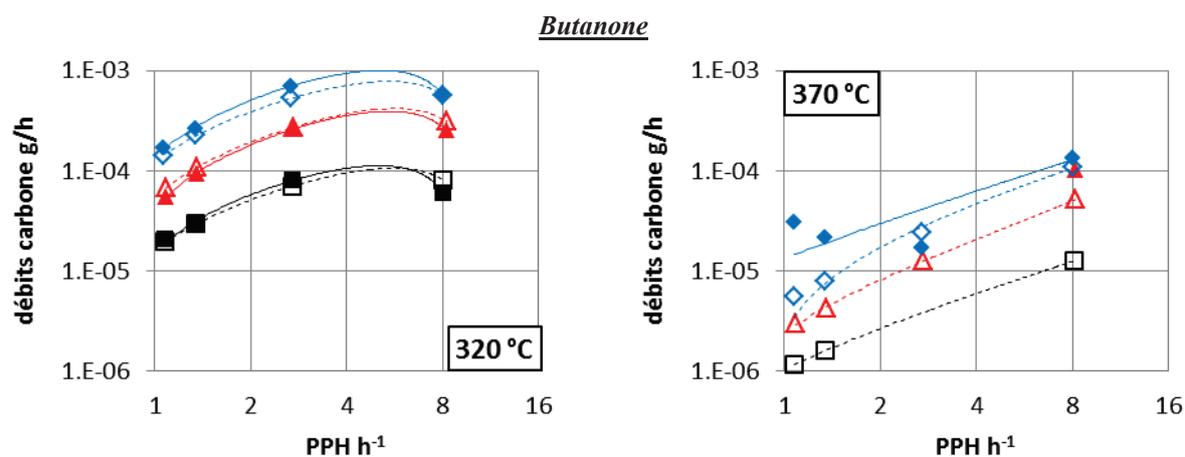
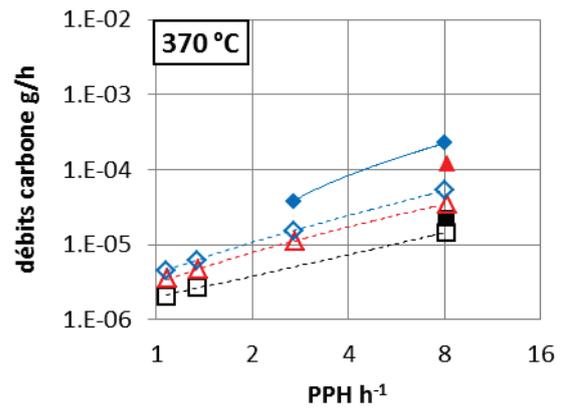
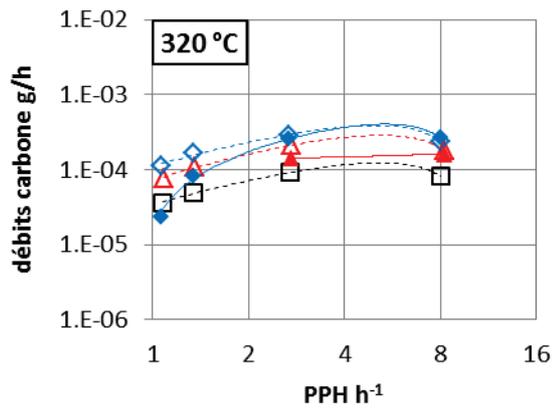


Figure 1 – Débits des composés carbonylés des voies de formation des butènes pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

2-butanol



Butènes

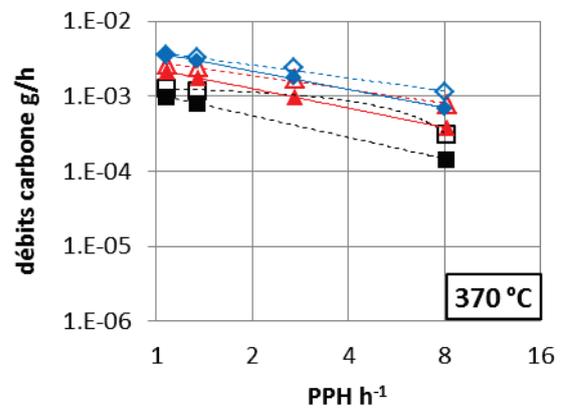
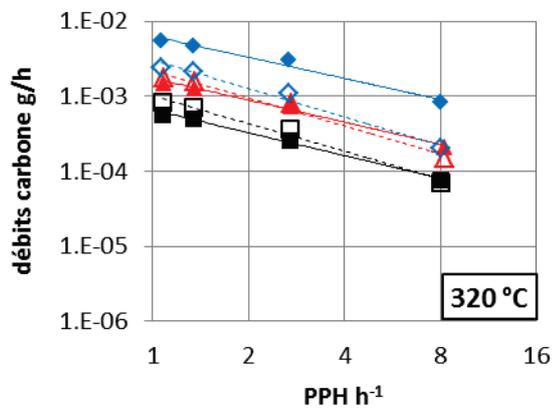


Figure 2 – Débits des butanols et des butènes pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

- Formations des C6+

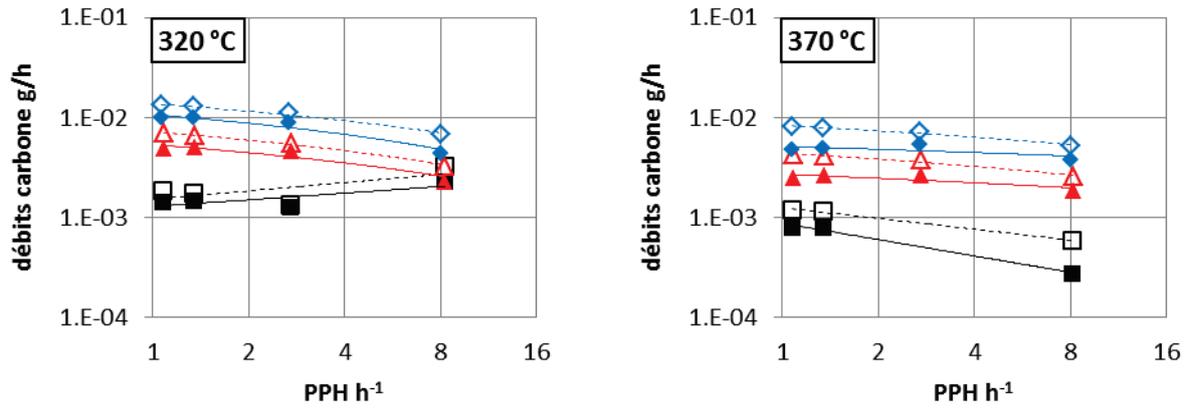


Figure 3 – Débits des C6+ pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés