



HAL
open science

Réacteur milliseconde catalytique dédié à la synthèse de (bio) α -oléfines à longues chaînes

Hugo Cruchade

► **To cite this version:**

Hugo Cruchade. Réacteur milliseconde catalytique dédié à la synthèse de (bio) α -oléfines à longues chaînes. Catalyse. Université de Poitiers, 2021. Français. NNT : 2021POIT2256 . tel-03276778

HAL Id: tel-03276778

<https://theses.hal.science/tel-03276778>

Submitted on 2 Jul 2021

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.

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :
Chimie Ecologie Géosciences Agrosociences « *Théodore Monod* »

Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale et industrielle

Présentée par :

Hugo Cruchade

Réacteur milliseconde catalytique dédié à la synthèse de (bio) α -oléfines à longues chaînes

Directeurs de Thèse :
Romain Beauchet, Ludovic Pinard et Yannick Pouilloux

Soutenue le 10 février 2021

devant la Commission d'Examen

JURY

| | | |
|-------------|---------------------------|---|
| Rapporteur | Christophe Geantet | Directeur de recherche CNRS, IRCELYON, Villeurbanne |
| Rapporteur | Sébastien Paul | Professeur des Universités, UCCS, Ecole Centrale de Lille |
| Examinateur | Philippe Dagaut | Directeur de recherche CNRS, ICARE, Orléans |
| Examinateur | Jean-Luc Dubois | Docteur – Ingénieur, ARKEMA, Pierre Bénite |
| Membre | Romain Beauchet | Maître de conférences, IC2MP, Université de Poitiers |
| Membre | Ludovic Pinard | Maître de conférences, IC2MP, Université de Poitiers |
| Membre | Yannick Pouilloux | Professeur des Universités, IC2MP, Université de Poitiers |

Remerciements

J'aimerais exprimer ma gratitude envers l'ensemble des personnes, qui, par leur aide, leur disponibilité et leurs conseils m'ont permis de mener à bien mon projet de thèse de doctorat effectué au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP). J'ai choisi, tout d'abord, d'illustrer toute ma reconnaissance et ma considération à leur égard par la citation suivante ; et, si par mégarde, j'omettais quelqu'un dans la suite de ces remerciements, qu'il accepte mes excuses les plus sincères et qu'il s'attarde sur cette citation :

« Quand tu désires te réjouir le cœur, considère les supériorités de tes compagnons, par exemple : l'activité de l'un, la réserve de l'autre, la libéralité d'un troisième et, d'un autre, quelque autre qualité. Rien ne nous donne tant de joie que les exemplaires des vertus, quand elles se manifestent dans la conduite de nos compagnons et qu'elles s'offrent à nos yeux en foule serrée autant que possible. C'est pourquoi il faut les garder sans cesse à ta portée. »

Marc Aurèle, *Pensées pour moi-même*, 170-180 ap. J-C.

Je remercie sincèrement Yannick Pouilloux, Ludovic Pinard et Romain Beauchet. J'ai eu la chance de travailler aux côtés de co-directeurs de thèse soucieux de la progression de mes travaux et montrant tous trois des personnalités enrichissantes et complémentaires. Vous avez su guider mes travaux tout en me laissant une large liberté d'initiative.

Je te remercie vivement, Ludovic Pinard, pour ta présence, ta disponibilité et nos échanges constructifs. Je te suis également reconnaissant pour ton attachement à ma réussite.

Je souhaite remercier Messieurs Philippe Dagaut, Christophe Geantet, Sébastien Paul et Jean-Luc Dubois d'avoir expertisé mon travail de thèse de Doctorat.

Jean-Jacques Colin, Claude Veit, Michel Chauveau, Bertrand Leroux et Claude Rouvier, je tiens à vous remercier, vous, les experts poitevins, pour votre aide si précieuse dans la mise en place du pilote et la résolution des problèmes techniques que j'ai rencontrés. Merci pour toutes ces fois où, me voyant avec un réacteur brisé, une cintruse, un coupe tube, une ligne en inox, une vanne valco encrassée ou une quelconque idée farfelue à la main, vous m'avez toujours proposé votre aide, sans jamais vous départir de votre sens de l'humour, ô combien salvateur.

Un grand merci aux permanents, post-doctorants, doctorants et stagiaires aux côtés de qui j'ai travaillé durant ces trois années, pour l'aide que vous m'avez apportée et les bons moments partagés. Je souhaite particulièrement remercier les membres de la sous-équipe « zéolithes », ou CH7-A pour les plus anciens, au sein de laquelle j'ai effectué ma thèse, pour la dynamique d'entraide et l'ambiance joviale que vous avez su maintenir.

Sommaire

| | |
|------------------------------|----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
|------------------------------|----------|

CHAPITRE I - Etude bibliographique

| | |
|--|-----------|
| I. Alpha-oléfine linéaire : produit de base pour la pétrochimie | 3 |
| I.1. Contexte économique | 3 |
| I.2. Valorisation des LAOs | 5 |
| II. Production industrielle | 11 |
| II.1. Principale voie de production : l'oligomérisation de l'éthylène | 11 |
| II.1.1. Vapocraquage des hydrocarbures | 11 |
| II.1.2. Oligomérisation de l'éthylène | 15 |
| II.2. Procédés alternatifs | 24 |
| II.2.1. Synthèse Fischer-Tropsch | 24 |
| II.2.2. Transformation des <i>n</i> -paraffines | 25 |
| II.3. Conclusion | 26 |
| III. Nouveau procédé pour la synthèse des LAOs en réacteur milliseconde autotherme | 28 |
| III.1. Les applications historiques du réacteur milliseconde (RMS) | 28 |
| III.2. En quoi le RMS peut-il être utilisé pour la synthèse des LAOs ? | 31 |
| III.2.1. Concept de la production des LAOs en RMS | 31 |
| III.2.2. Des travaux préliminaires prometteurs avec le <i>n</i> -décane et le <i>n</i> -hexadécane | 32 |
| III.3. Phénomènes thermiques et mécanismes réactionnels impliqués au sein d'un RMS | 34 |
| III.3.1. Le RMS : une approche multi-échelles | 34 |
| III.3.2. Approche moléculaire : mécanisme(s) de formation des LAOs | 38 |
| III.4. Considérations opératoires et techniques du RMS | 42 |
| III.4.1. Un équilibre thermo-chimique régi par les conditions opératoires | 42 |
| III.4.2. Des technologies adaptées aux enjeux impliqués | 43 |
| III.5. Les grands enjeux du RMS | 44 |
| Conclusion | 46 |
| Références | 47 |

CHAPITRE II - Partie expérimentale : mise en œuvre de la technologie du RMS appliquée à la synthèse d' α -oléfines

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 61 |
| I. Description générale du pilote | 61 |
| I.1. Considérations techniques | 61 |
| I.2. Charge réactionnelle | 64 |
| I.2.1. Composition | 65 |

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| I.2.2. Obtention d'un flux homogène | 65 |
| II. Caractéristiques de la zone réactionnelle bidimensionnelle | 67 |
| II.1. Caractéristiques de la zone de réaction à l'échelle du réacteur | 67 |
| II.2. Caractéristiques de la zone de réaction à l'échelle du catalyseur | 69 |
| II.3. Caractérisations aérauliques et thermiques du RMS | 72 |
| II.3.1. Distribution des temps de séjour | 72 |
| II.3.2. Type d'écoulement | 75 |
| II.3.3. Fonctionnement adiabatique | 77 |
| III. Analyse et quantification des produits de réaction | 80 |
| III.1. Identification hors ligne et en ligne | 80 |
| III.1.1. Extraction des condensats | 80 |
| III.1.2. Analyse par CPG/SM | 81 |
| III.2. Quantification en ligne | 81 |
| III.2.1. Appareil et équipement | 81 |
| III.2.2. Séparation des réactifs et des produits par le CPG en ligne | 82 |
| III.2.3. Détermination des coefficients de réponse | 85 |
| IV. Etablissement des bilans matière et exploitations des résultats | 85 |
| IV.1. Etablissement des bilans matière | 85 |
| IV.2. Détermination des débits molaires | 86 |
| IV.2.1. Bilan sur l'azote | 86 |
| IV.2.2. Bilan sur le carbone | 87 |
| IV.2.3. Bilan sur l'oxygène | 87 |
| IV.2.4. Bilan sur l'hydrogène | 87 |
| IV.3. Exploitations | 88 |
| V. Procédure standard d'un test en RMS | 90 |
| V.1. Mise en place d'un test | 90 |
| V.2. Températures équilibrées : début de l'expérience | 90 |
| V.3. Procédure d'arrêt du RMS | 91 |
| Conclusion | 91 |
| Références | 92 |

CHAPITRE III - Transformation du *n*-décane en RMS : mécanismes en phase hétérogène et homogène

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 95 |
| I. Propriétés des catalyseurs | 96 |
| I.1. Propriétés des matériaux catalytiques de départ | 96 |
| I.2. Vieillessement des matériaux | 97 |
| II. Profils thermiques au cours du craquage oxydant du <i>n</i>-décane | 99 |
| II.1. Profils thermiques du RMS chargé d'un catalyseur neuf | 100 |
| II.2. Profils thermiques du RMS chargé d'un catalyseur vieilli | 100 |
| II.3. Conclusion | 101 |

| | |
|--|------------|
| III. Performances du RMS : activité, stabilité et rendements | 102 |
| III.1. Activité, stabilité au cours du craquage oxydant du <i>n</i> -décane | 105 |
| III.1.1. Activité, stabilité du RMS chargé d'un catalyseur frais | 105 |
| III.1.2. Activité, stabilité du RMS chargé d'un catalyseur vieilli | 106 |
| III.2. Produits de combustion totale et partielle | 106 |
| III.3. Rendements et distributions en oléfines | 107 |
| III.3.1. Craquage oxydant du <i>n</i> -décane | 107 |
| III.3.2. Pyrolyse du <i>n</i> -décane | 108 |
| III.4. Rendements et distributions en composés oxygénés | 110 |
| III.5. Conclusion | 112 |
| IV. Mécanismes et modélisation de la transformation du <i>n</i>-décane en RMS | 112 |
| IV.1. Mécanismes de la transformation du <i>n</i> -décane en RMS | 112 |
| IV.1.1. Mécanisme de formation des produits oxygénés | 113 |
| IV.1.2. Mécanisme(s) de formation des oléfines | 113 |
| IV.2. Modélisation de la distribution des composés oxygénés | 115 |
| IV.3. Conclusion | 116 |
| Conclusion | 118 |
| Références | 120 |

CHAPITRE IV - Impact de la longueur de la chaîne de carbone

| | |
|---|------------|
| Introduction | 123 |
| I. Profils thermiques au cours du craquage oxydant des <i>n</i>-alcane | 124 |
| II. Performances du RMS | 126 |
| II.1. Rendements et distributions en oléfines | 129 |
| II.2. Rendements et distributions en composés oxygénés | 130 |
| II.2.1. Rendements et distributions en produits oxygénés issus d'une rupture de liaison carbone-carbone : les <i>n</i> -aldéhydes | 130 |
| II.2.2. Rendements et distributions en produits oxygénés : les THFs, époxydes et cétones | 132 |
| III. Effet de la taille de la chaîne de carbone du <i>n</i>-alcane | 135 |
| Conclusion | 138 |
| Références | 139 |

CHAPITRE V - Conception d'un procédé RMS sélectif

| | |
|--|------------|
| Introduction | 141 |
| I. Réacteurs et température | 142 |
| II. Performances du RMS : conversions, rendements | 144 |
| II.1. Conversions et température | 144 |
| II.2. Rendements et température | 146 |
| II.3. Energies d'activation apparentes | 148 |

SOMMAIRE

| | |
|---|------------|
| III. Schéma réactionnel apparent et moléculaire | 150 |
| III.1. En milieu anaérobie (500-690 °C) | 150 |
| III.2. En milieu aérobie (370-700 °C) | 153 |
| IV. Mécanismes réactionnels et température : optimisation du procédé | 155 |
| Conclusion | 159 |
| Références | 160 |

CHAPITRE VI - Synthèse de bio α -oléfines à longues chaînes *via* le RMS

| | |
|--|------------|
| Introduction | 165 |
| I. Conditions opératoires | 165 |
| II. Réactivité de la fonction ester et impact de la longueur de la chaîne aliphatique saturée | 166 |
| III. Sélectivités et chaînes aliphatiques insaturées | 172 |
| IV. Contours d'un RMS dédié à la synthèse de bio α-oléfines | 174 |
| Conclusion | 175 |
| Références | 176 |
| | |
| CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES | 179 |

Annexes

| INTRODUCTION GENERALE

La catalyse, clé de voûte de la chimie moderne, intervient dans les divers secteurs de l'énergie, de la pétrochimie et de la chimie organique fine. Elle est omniprésente dans les procédés de transformation des hydrocarbures pétrosourcés, où 80 % d'entre eux rencontrent un catalyseur au cours de leur transformation. La singularité de ces procédés ne s'arrête pas aux propriétés du catalyseur ou à sa mise en forme, mais à l'ensemble des technologies les agrémentant, dont la complémentarité permet d'arriver à un système harmonieux adapté aux exigences de la transformation chimique souhaitée. Ainsi, la cinétique, les réactions secondaires, les contraintes thermodynamiques voire ses limites et la stabilité du catalyseur sont autant de paramètres conditionnant l'ordre de grandeur du temps de contact, imposant ainsi la mise en œuvre du couple réacteur-catalyseur. De quelques heures à plusieurs minutes, les réacteurs fermés s'imposent. De quelques minutes à une centaine de millisecondes, les réacteurs en flux continu à lit fixe ou fluidisé sont privilégiés. Des temps de contact plus courts, de l'ordre de la milliseconde voire d'une centaine de microsecondes, peuvent être atteints avec une technologie non conventionnelle : le réacteur milliseconde (RMS) catalytique.

Développé par un chercheur américain, L. D. Schmidt¹, puis proposé comme alternative aux procédés allothermes de vaporeformage du méthane et de vapocraquage des hydrocarbures de la coupe essence, il met en jeu un système réactionnel autotherme, limitant ainsi le coût d'exploitation de tels procédés. Quelques-uns de ses travaux sur les *n*-paraffines de la coupe kérosène, prémices d'une nouvelle orientation de cette technologie, semblent montrer la possibilité de limiter les transformations au craquage d'une seule liaison carbone-carbone. Il a ainsi esquissé la possibilité de produire à pression atmosphérique de longues α -oléfinés linéaires, produits de base pour la pétrochimie, tout en maintenant un fonctionnement autotherme.

Ces molécules plateformes représentent un pan considérable de la pétrochimie, avec une production mondiale en 2017 atteignant les 5 Mt. Employées sous forme oléfinique ou après conversion en molécules mono- ou bifonctionnelles, les multiples propriétés en résultant permettent d'alimenter différents marchés, comme ceux des emballages, cosmétiques, détergents, lubrifiants et matériaux de construction. Ce secteur de la chimie organique lourde est dominé par les procédés d'oligomérisation de l'éthylène, réaction catalysée par des complexes métalliques homogènes et opérée à des pressions supérieures à l'atmosphérique. L'éthylène est quant à lui issu du vapocraquage des hydrocarbures pétrosourcés, procédé le plus consommateur d'énergie de l'industrie pétrochimique. De la nature de la matière première à sa fin de vie, à l'ère de la réduction de l'empreinte environnementale des activités humaines, chaque étape du cycle de vie d'un produit compte. Le secteur de la chimie occupe une place prépondérante dans cette transition et doit opérer une profonde mutation pour répondre aux enjeux sociétaux, environnementaux et économiques d'une chimie durable. En outre, cela implique l'intensification des procédés par l'optimisation de ceux existants ou la conception de nouveaux, par le recours à des ruptures technologiques. Dans cette optique, le détournement de la technologie du réacteur milliseconde pour produire des α -oléfinés linéaires pourrait être une alternative plus éco-efficace aux voies conventionnelles.

¹<https://www.cems.umn.edu/news/in-memoriam-lanny-schmidt-regents-professor-emerit>

L'étude développée dans ce manuscrit de thèse de doctorat a pour ambition d'évaluer l'applicabilité du réacteur milliseconde à la synthèse autotherme des α -oléfines linéaires.

Pour ce faire, l'identification des verrous technologiques et instruments nécessaires à la transposition de ce procédé aux charges lourdes s'appuiera sur une analyse critique des travaux de L. D. Schmidt (**Chapitre I**). Cette synthèse permettra de définir les grandes lignes du cahier des charges pour la conception et l'instrumentation thermique et analytique du réacteur milliseconde dédié à la production d' α -oléfines à longues chaînes carbonées (**Chapitre II**). En s'appuyant sur un large panel de techniques analytiques et de mesures physiques, une approche transversale et multi-échelles permettra d'appréhender l'ensemble des phénomènes physico-chimiques impliqués. Cette démarche s'appliquera dans un premier temps à une molécule modèle non fonctionnalisée : le *n*-décane, afin d'identifier les grands principes de fonctionnement d'un tel procédé non conventionnel et de les modéliser par des lois empiriques (**Chapitre III**). L'étude sera étendue aux *n*-alcane à chaînes de carbone paires de la coupe kérosène (**Chapitre IV**), pour confirmer les observations, raisonnements et modèles précédemment établis et dans le même temps valider la légitimité du RMS pour la synthèse des α -oléfines linéaires à longues chaînes. Ainsi, les **Chapitres V et VI** seront dédiés à l'établissement des fondamentaux requis pour l'intensification du procédé. Le premier de ces chapitres sera consacré à l'étude de l'influence des paramètres physiques (essentiellement la température), le second, à l'examen de sa flexibilité en termes de nature chimique de la charge d'alimentation, en y incluant des produits biosourcés.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I. Alpha-oléfine linéaire : produit de base pour la pétrochimie

I.1. Contexte économique

Les α -oléfines linéaires (en anglais : *linear alpha olefins* (LAO)) sont des hydrocarbures à chaîne carbonée linéaire comportant une double liaison carbone-carbone en position terminale. Ces molécules, briques élémentaires de la pétrochimie, sont omniprésentes dans notre environnement. Elles entrent dans la fabrication de produits de la vie courante : polymères, savons, cosmétiques, détergents, ou de composés utilisés dans des processus industriels : intermédiaires de synthèse, lubrifiants, fluides pour l'extraction des hydrocarbures et le travail des métaux. En 2017, le marché mondial des LAOs représentait 9,3 milliards de dollars américain [1].

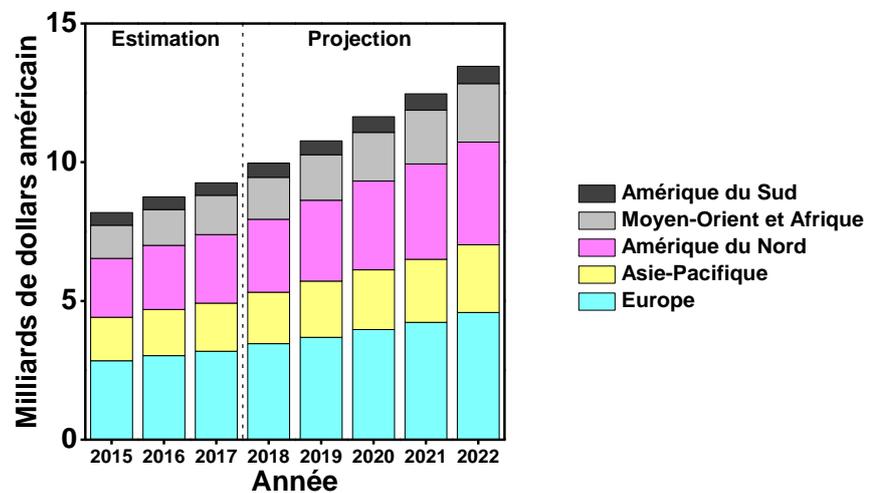


Figure I-1. Marché mondial des LAOs par régions géographiques, estimation de 2015 à 2017 et projection de 2018 à 2022 [1].

L'émergence des pays asiatiques et l'augmentation de la demande en Europe et aux Etats-Unis d'Amérique augure un accroissement du marché mondial dans les années à venir (**Figure I-1**). Les divers acteurs du secteur investissent donc en conséquence pour augmenter leurs capacités de production [2,3].

La production mondiale de LAOs en 2017 s'élevait à environ 5 Mt [4]. Elle est dominée par quatre compagnies : Chevron Phillips Chemical (26 %), Shell (25 %), Ineos (11 %) et Sasol (13 %) (**Figure I-2**) qui emploient majoritairement l'oligomérisation de l'éthylène (détaillée dans la **Partie II.1.2** de ce chapitre) comme voie de synthèse [5].

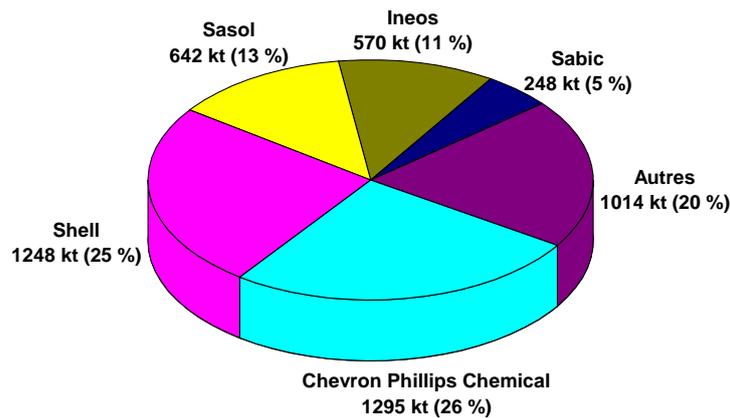


Figure I-2. Production des LAOs en kilotonnes (kt) et répartition des parts de production (en %) en 2017 pour les acteurs majeurs du marché [4].

Les LAOs sont obtenues avec un nombre pair d'atomes de carbone et ont des longueurs de chaînes carbonées différentes. Les diverses applications sont fonction de cette taille (détaillées dans la **Partie I.2** de ce chapitre), le marché n'évolue donc pas similairement pour toutes les LAOs (**Figure I-3**).

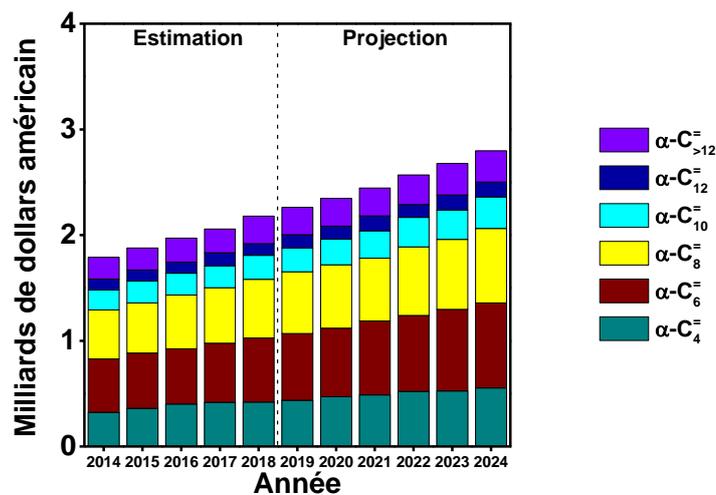


Figure I-3. Marché des LAOs aux Etats-Unis d'Amérique par taille de chaîne. Estimation de 2014 à 2018 et projection de 2019 à 2024 [6].

La demande en LAOs à chaîne courte ($C_4\text{-}C_{10}$) aux Etats-Unis d'Amérique a augmenté entre 2014 et 2018 et la tendance devrait se poursuivre dans les années à venir (**Figure I-3**), il en est de même en Asie-Pacifique [7]. Dans le cas des LAOs plus longues ($C_{>10}$) la demande devrait augmenter en moindres proportions.

I.2. Valorisation des LAOs

La taille de la chaîne de carbone des LAOs conditionne leurs applications, certaines nécessitent la transformation de l'alcène terminal en une autre fonction chimique (**Tableau I-1**). La diversité des propriétés physico-chimiques des produits finaux ainsi obtenus alimente un marché disparate tant du point de vue applications que parts de marché (**Figure I-4**).

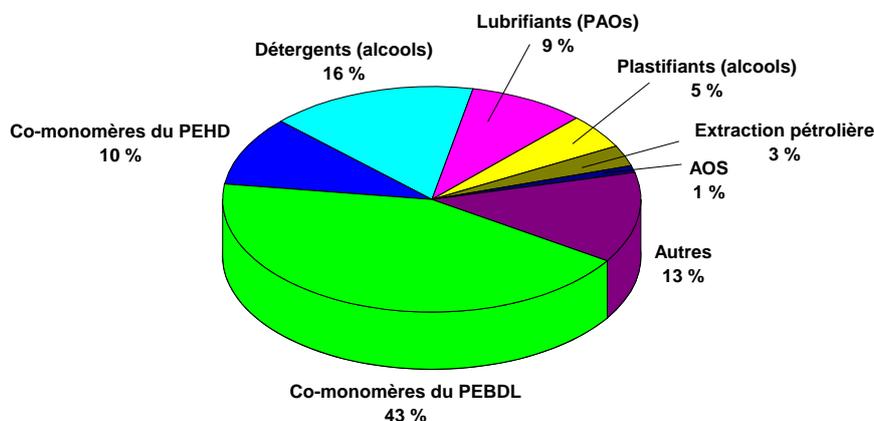


Figure I-4. Marché des LAO par applications. PEBDL signifie polyéthylène basse densité linéaire et PEHD polyéthylène haute densité [8,9].

L'emploi des $\alpha\text{-C}_4^- - \text{C}_8^-$ comme co-monomères du polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL, 43 %) et haute densité (PEHD, 10 %) est l'application la plus consommatrice de LAOs [10] (**Figure I-4**). Leur transformation en composés oxygénés (aldéhydes, alcools, acides carboxyliques, esters) pour produire des plastifiants (5 %) et détergents (16 %) représente la seconde part du marché (**Figure I-4**). Les oléfines sont pour cela hydroformylées en présence de monoxyde de carbone (CO) et de dihydrogène (H_2) menant à l'obtention d'une chaîne comportant un atome de carbone de plus et une fonction oxygénée terminale. Ces réactions font partie de l'« Oxo » chimie (**Schéma I-1**) et représentent un pan important des voies de transformation des LAOs. La majorité des unités industrielles opèrent dans des conditions d'hydroformylation menant à la formation d'aldéhydes (opéré par Chevron Phillips Chemical [11], BASF ou Dow Chemical [12] notamment) ou d'alcools (opéré par Chevron Phillips Chemical [11] ou Shell [13] par ex.), utilisés comme intermédiaires pour la synthèse de tensioactifs et de plastifiants. L'éthoxylation des alcools ($\text{C}_{11}\text{-C}_{17}$) en éthoxylates d'alcool (en anglais : *alcohol ethoxylates* (AE)) est utilisée pour produire des tensioactifs non ioniques. La sulfatation des AE mène à la formation de sulfates d'éther d'alcool (en anglais : *alcohol ether sulfates* (AES)) et la sulfatation directe des alcools ($\text{C}_{11}\text{-C}_{17}$) à l'obtention de sulfates d'alcool (en anglais : *alcohol sulfates* (AS)) utilisés tout deux comme tensioactifs anioniques. La production de plastifiants à partir d'alcools est effectuée par estérification, majoritairement avec de l'acide phtalique et en moindre proportion avec de l'acide adipique pour donner le diester correspondant [8,10]. Les alcools ($\text{C}_7\text{-C}_9$) peuvent également être oxydés en acides carboxyliques puis estérifiés avec des polyols (néopentyl glycol, triméthylolpropane ou pentaérythritol) pour former des esters de néopolyols (en anglais : *neopolyols esters* (NPEs)) utilisés comme lubrifiants [10,14]. L'hydroformylation de LAOs en présence d'eau permet d'obtenir directement les acides carboxyliques, comme opéré par certaines unités industrielles (BASF notamment) [12,15], mais cette voie reste minoritaire car elle prive des dérivés d'alcools.

La transformation des alcools (C_{13} - C_{19}) en alkylamines ternaires fournit des intermédiaires pour la production de produits phytosanitaires, elles peuvent également être formées par l'hydrobromination de LAOs suivie de leur amination [11,16]. Après oxydation en oxydes d'alkylamines (en anglais : *fatty amine oxides* (FAOs)), elles sont utilisées comme tensioactifs non-ioniques.

Les autres voies de transformation sont représentées sur le **Schéma I-2**, parmi lesquelles les polyalphaoléfines (en anglais : *polyalphaolefins* (PAOs)) utilisées comme lubrifiants. Elles représentent environ 9 % du marché des LAO [5,8–10] et sont produites par oligomérisation des α - C_8^- - C_{12}^- en dimères, trimères et tétramères. Les trimères du déc-1-ène représentent la majorité des PAOs [8,10]. L'oligomérisation est menée en présence d'un acide de Lewis : du trifluorure de bore (BF_3) ou du triisobutyle d'aluminium ($Al(iBu)_3$) selon que la PAO souhaitée est respectivement hautement ramifiée ou non [11]. La gamme des α - C_{10}^- - C_{24}^- est utilisée pour produire des tensioactifs anioniques par alkylation du benzène. La réaction est menée en présence d'un acide de Lewis : le trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) (opéré par exemple par Chevron Phillips Chemical [11]) ou plus couramment en présence d'un acide de Brønsted : l'acide fluorhydrique (HF) (employé par Honeywell UOP par ex.) [15,17,18]. Plus récemment des procédés à base d'acides solides (zéolithes, alumines chlorées) ont été développés [18,19]. La présence d'un catalyseur acide implique également l'isomérisation de la double liaison, l'alkylation se produit donc sur l'ensemble de la chaîne carbonée. Les alkylbenzènes sont ensuite sulfonés avec du trioxyde de soufre (SO_3) [11,15,20] pour former des sulfonates d'alkylbenzène linéaires (en anglais : *linear alkylbenzene sulfonates* (LAS)). Ces molécules présentent des propriétés tensioactives et sont utilisées comme additifs pour les lubrifiants et pour la production de détergents, savons et lessives. Une autre famille de tensioactifs anioniques est produite par la sulfonation directe de la double liaison des LAOs (α - C_{14}^- - C_{18}^-) conduisant à la formation d'un mélange de sulfonates d'alpha-oléfines (en anglais : *alpha-olefin sulfonates* (AOS)) et d'hydroxyalkylsulfonates [11,20]. La sulfuration [21] et l'époxydation [11] des LAO permettent de produire respectivement des mercaptans et époxydes utilisés dans des procédés de polymérisation et comme intermédiaires de synthèse pour des produits phytosanitaires utilisés dans l'agrochimie [10,22,23]. Les LAOs supérieures (α - C_{22}^- - C_{26}^-) sont majoritairement employées pour produire des lubrifiants, graisses et huiles.

L'accroissement du marché du but-1-ène, hex-1-ène, oct-1-ène et du déc-1-ène évoqué dans la **Partie I.1** de ce chapitre est dû à l'augmentation de la demande en co-monomères du PEBDL et du PEHD ainsi qu'en PAOs pour la production de lubrifiants.

Tableau I-1. Principales applications des LAOs selon la taille de la chaîne carbonée.

| Gamme | Transformation | Application | Marché |
|---|--------------------------------|--|---|
| But-1-ène (α-C₄) [10,24] | LAO | Co-monomère du PEBDL et du PEHD | Emballages (films, feuilles, bouteilles et bidons) Matériaux (câbles, tuyaux, construction et plastics moulés) |
| | Mercaptan | Intermédiaire de synthèse | Agrochimie (phytosanitaires) |
| Hex-1-ène (α-C₆) [10,14,24–27] | LAO | Co-monomère du PEBDL et du PEHD | Emballages (films, feuilles, bouteilles et bidons) Matériaux (câbles, tuyaux, construction et plastics moulés) |
| | Mercaptan | Intermédiaire de synthèse | Agrochimie (phytosanitaires) |
| | Diester | Plastifiant pour le polychlorure de vinyle | Matériaux (construction, automobile, tuyaux et câbles électriques) |
| | NPE | Lubrifiants, arômes et parfums | Lubrification d'engins militaires, aéronautiques et automobiles. Cosmétique et agroalimentaire. |
| Oct-1-ène (α-C₈) [10,22,24,26,28] | LAO | Co-monomère du PEBDL et du PEHD | Emballages (films, feuilles, bouteilles et bidons) Matériaux (câbles, tuyaux, construction et plastics moulés) |
| | Mercaptan | Intermédiaire de synthèse | Agrochimie (phytosanitaires) et industrie du textile |
| | Diester | Plastifiant pour le polychlorure de vinyle | Matériaux (construction, automobile, tuyaux et câbles électriques) |
| | NPE | Lubrifiants, arômes et parfums | Lubrification d'engins militaires, aéronautiques et automobiles. Cosmétique et agroalimentaire. |
| | PAO | Lubrifiants, graisses, huiles | Lubrifiants pour l'industrie, l'automobile, l'aviation et l'extraction d'hydrocarbures. |
| Dec-1-ène (α-C₁₀) [10,24,26,29] | LAS, PAO, AE, AES et AS | Lubrifiants, graisses, huiles | Lubrifiants pour l'industrie, l'automobile, l'aviation et l'extraction d'hydrocarbures. |
| | LAS, AE, AES et AS | Tensioactifs | Savons, lessives, détergents, cosmétiques. |
| | Diester | Plastifiant pour le polychlorure de vinyle | Matériaux (construction, automobile, tuyaux et câbles électriques) |
| | Epoxyde | Copolymères, émoullients | Polymères (résines époxydes, polyuréthane), cosmétique. |
| Dodec-1-ène (α-C₁₂) [1, 23,24,26,30] | LAS, PAO, AE, AES et AS | Lubrifiants, graisses, huiles | Lubrifiants pour l'industrie, l'automobile, l'aviation et l'extraction d'hydrocarbures. Fluides pour le travail des métaux. |
| | AE, AES, AS, LAS et alkylamine | Tensioactifs | Savons, lessives, détergents, cosmétiques. |

| | | | |
|---|-------------------------------------|-------------------------------|---|
| | Epoxyde, mercaptan | Copolymères, émoullients | Polymères (résines époxydes, polyuréthane), cosmétique. Processus de polymérisation. |
| | Mercaptan, alkylamine | Intermédiaire de synthèse | Agrochimie (phytosanitaires). |
| Tetradec-1-ène (α-C₁₄) [10,24,26,31] | LAS, alkylamine, AE, AES, AS et AOS | Lubrifiants | Lubrifiants pour l'industrie, l'automobile, l'aviation et l'extraction d'hydrocarbures. Fluides pour le travail des métaux. |
| | | Tensioactifs | Savons, lessives, détergents, cosmétiques. |
| | Epoxyde, AOS | Copolymères, émoullients | Polymères (résines époxydes, polyuréthane), cosmétique. Processus de polymérisation. |
| | Alkylamine | Intermédiaire de synthèse | Agrochimie (phytosanitaires). |
| Hexadec-1-ène (α-C₁₆) [10,24,26,32] | LAS, alkylamine, AE, AES, AS et AOS | Lubrifiants | Lubrifiants pour l'industrie, l'automobile, l'aviation et l'extraction d'hydrocarbures. Fluides pour le travail des métaux. |
| | | Tensioactifs | Savons, lessives, détergents, cosmétiques. |
| | Epoxyde, AOS | Copolymères, émoullients | Polymères (résines époxydes, polyuréthane), cosmétique. Processus de polymérisation. |
| | Alkylamine | Intermédiaire de synthèse | Agrochimie (phytosanitaires). |
| Octadec-1-ène (α-C₁₈) [10,24,26,33] | LAS, alkylamine et AOS | Lubrifiants | Lubrifiants pour l'industrie, l'automobile, l'aviation et l'extraction d'hydrocarbures. Fluides pour le travail des métaux. |
| | | Tensioactifs | Savons, lessives, détergents, cosmétiques. |
| | Epoxyde, AOS | Copolymères, émoullients | Polymères (résines époxydes, polyuréthane), cosmétique. Processus de polymérisation. |
| | Alkylamine | Intermédiaire de synthèse | Agrochimie (phytosanitaires). |
| Eicos-1-ène (α-C₂₀), docos-1-ène (α-C₂₂) et tetracos-1-ène (α-C₂₄) [10,24] | LAS | Lubrifiants | Lubrifiants pour l'industrie, l'automobile, l'aviation et l'extraction d'hydrocarbures. Fluides pour le travail des métaux. |
| | | Tensioactifs | Savons, lessives, détergents, cosmétiques. |
| | Epoxydes | Copolymères, émoullients | Polymères (résines époxydes, polyuréthane), cosmétique. Processus de polymérisation. |
| Hexacos-1-ène (α-C₂₆) et chaînes supérieures (α-C_{>26}) [10,24] | α -oléfines Oléfines | Lubrifiants, graisses, huiles | Lubrifiants pour l'industrie, l'automobile, l'aviation, l'extraction d'hydrocarbures et la mise en forme de polymères. |

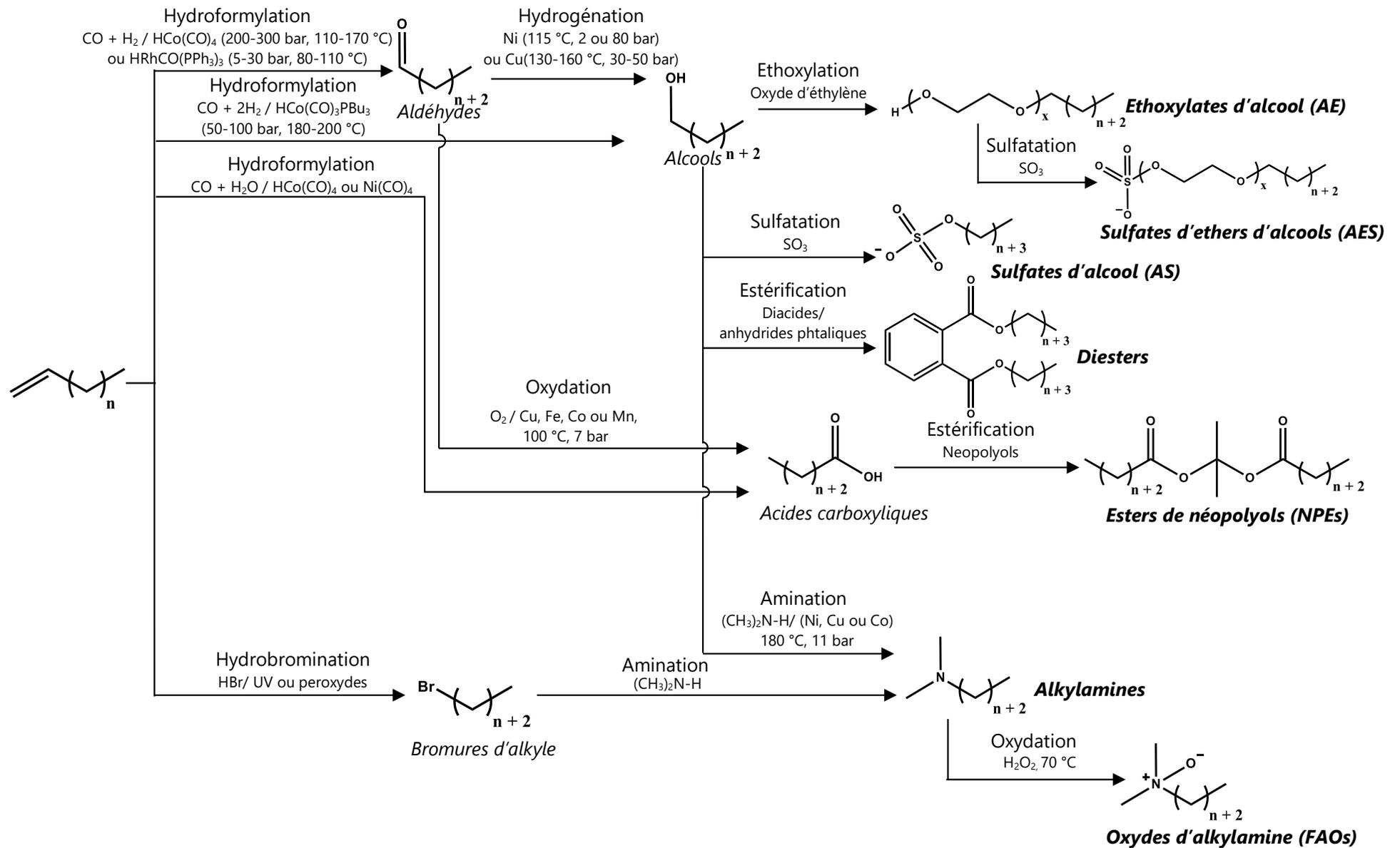


Schéma I-1. Voies de transformation des LAOs par « Oxo » chimie [8,10,11,15].

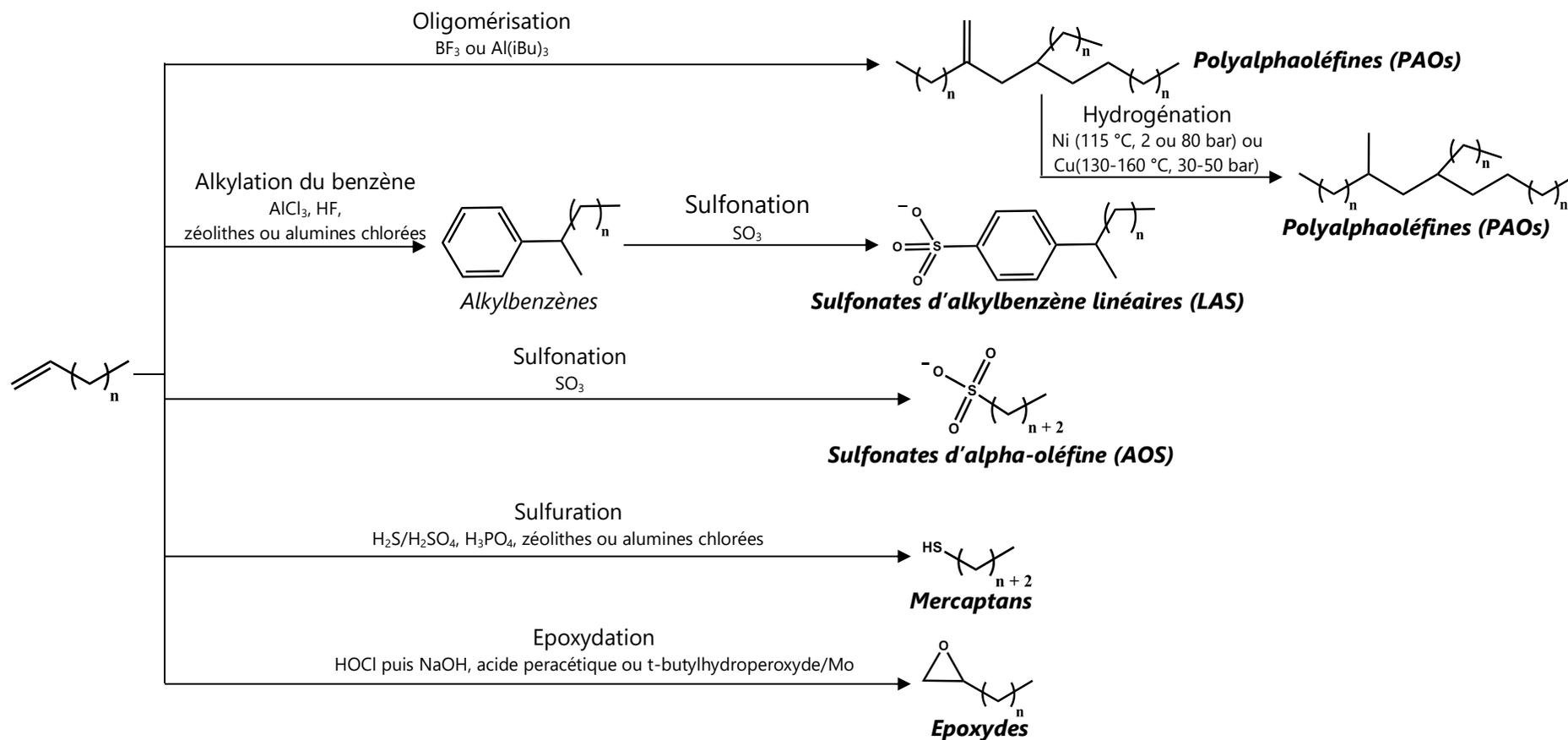


Schéma I-2. Voies de valorisation des LAOs [8,10,11,15].

II. Production industrielle

Les LAOs sont produites à 90 % par oligomérisation de l'éthylène, c'est le cas notamment des procédés employés par Chevron Phillips Chemical, Shell et Ineos [5]. Les autres méthodes sont la synthèse Fischer-Tropsch, opéré par Sasol, le craquage et la déshydrogénation des *n*-paraffines.

II.1. Principale voie de production : l'oligomérisation de l'éthylène

L'oligomérisation de l'éthylène consiste à assembler plusieurs molécules d'éthylène pour former une chaîne de carbone linéaire plus longue et ne comportant qu'une insaturation à l'une de ses extrémités. Ce monomère est produit par le vapocraquage des hydrocarbures, c'est-à-dire par craquage thermique en présence de vapeur d'eau.

II.1.1. Vapocraquage des hydrocarbures

Le vapocraquage est un procédé utilisé pour transformer des hydrocarbures saturés en hydrocarbures insaturés par pyrolyse, c'est la principale méthode de production de l'éthylène [34] et le procédé le plus consommateur d'énergie de l'industrie pétrochimique [35]. La production mondiale d'éthylène en 2015 était estimée à 144 Mt avec 264 vapocraqueurs en fonctionnement. L'Europe dispose de 53 vapocraqueurs, majoritairement alimentés par la coupe naphta du pétrole (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques distillés entre 80 et 220 °C), sa production d'éthylène en 2015 était de 24 Mt. L'Amérique du Nord, qui dispose de 40 vapocraqueurs et le Moyen-Orient, de 17, vapocraquent majoritairement de l'éthane issu du gaz naturel. Ils ont produit en 2015 respectivement 34 Mt et 17 Mt d'éthylène [36].

La charge en sortie des vapocraqueurs dépend de la nature des produits craqués (**Figure I-5**).

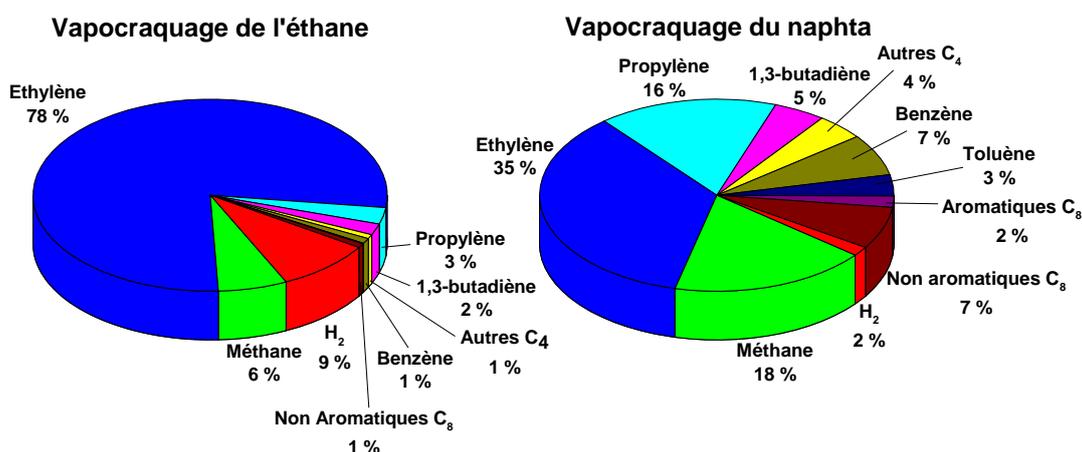


Figure I-5. Distributions massiques en produits obtenus lors du vapocraquage de l'éthane et du naphta [36].

Une alimentation en éthane favorise la production d'éthylène (**Figure I-5**). Le vapocraquage du naphta produit une gamme plus large d'hydrocarbures : des composés légers (méthane, éthylène, propylène, butènes, 1,3-butadiène) et lourds (aromatiques et hydrocarbures aliphatiques), mais l'éthylène reste le produit majoritaire. Les faibles coûts de

l'exploitation des gaz de schistes et les rendements importants en éthylène obtenus lors du vapocraquage de l'éthane permettent aux Etats-Unis d'Amérique de se positionner parmi les acteurs majeurs de la production d'éthylène et de LAOs [2].

II.1.1.1. Fonctionnement d'une unité de vapocraquage

Une unité de vapocraquage (représentée sur le **Schéma I-3**) fonctionne en flux continu, elle est composée d'une section réactionnelle et de séparation des produits.

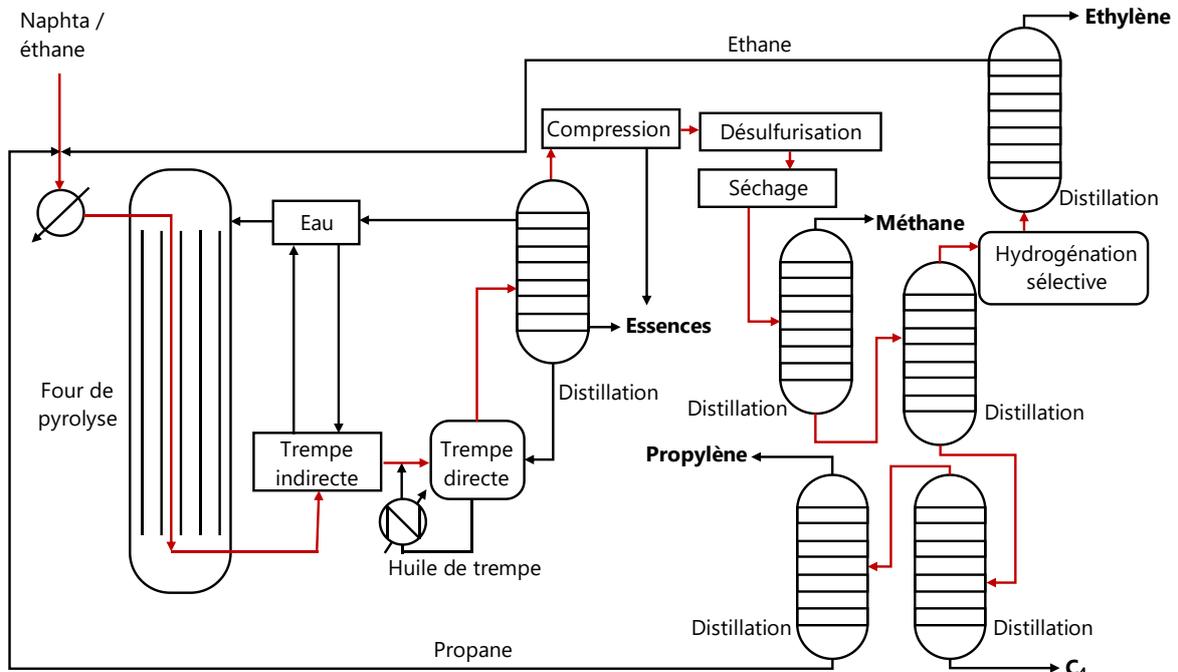


Schéma I-3. Représentation d'une unité de vapocraquage [37].

a. Section réactionnelle

La charge d'hydrocarbures est mélangée à l'entrée du four de pyrolyse avec de la vapeur d'eau, toutes deux préchauffées. Le craquage thermique est effectué à pression atmosphérique dans des tubes présents dans le four de pyrolyse. Les conditions de température et de temps de séjour définissent la sévérité du craquage, transcrit par le rapport propylène/éthylène (P/E) en sortie du procédé. Ainsi, dans le cas du naphta, une haute sévérité correspond à des temps de séjour inférieurs à 0,5 s et des températures de pyrolyse comprises entre 900 et 1100 °C, elle se traduit par un rapport P/E inférieur à 0,5 (maximisation du rendement en éthylène). Une basse sévérité de craquage correspond à un rapport P/E proche de 0,7 (maximisation de la production de propylène) et nécessite des temps de séjour de l'ordre de 1 s et une température de pyrolyse inférieure à 800 °C. En Europe de l'Ouest les vapocraqueurs opèrent à une sévérité moyenne de 0,52 [35]. Le craquage des hydrocarbures implique un mécanisme radicalaire (détaillé dans la **Partie II.1.1.2** de ce chapitre). Pour stopper les réactions en sortie de réacteur l'effluent subit une première trempe à 450 °C par échange thermique avec de l'eau, qui est ainsi préchauffée. Une seconde trempe a lieu à 200 °C dans des hydrocarbures lourds [36,37].

Les unités de vapocraquage disposent de plusieurs fours car l'accumulation de coke sur leurs parois et dans la chaudière de trempe nécessite un arrêt périodique tous les 15 à 40 jours pendant un à deux jours [35]. Lors du décokage, le carbone solide est brûlé sous un flux d'air et de vapeur d'eau à des températures allant de 900 à 1100 °C [35].

b. Séparation des produits

En sortie de trempe l'effluent est distillé, une partie des composés lourds est soutirée ainsi que l'eau et l'huile de trempe qui sont recyclés. Il est ensuite comprimé et refroidi à -120 °C puis désulfuré par lavage à la soude et séché sur alumine ou tamis moléculaires. Les hydrocarbures légers sont fractionnés par une série de distillations à basse température. L'acétylène est soutiré par distillation ou hydrogéné sélectivement en éthane et réintroduit dans la charge à vapocraquer.

II.1.1.2. Mécanismes de réaction [37,38]

Le craquage thermique des hydrocarbures implique des réactions radicalaires menant à la formation des produits désirés : oléfines et cycles aromatiques insaturés. Ces produits primaires peuvent aussi former des composés plus lourds ou comportant plus d'insaturations en continuant à se transformer par des réactions dites secondaires.

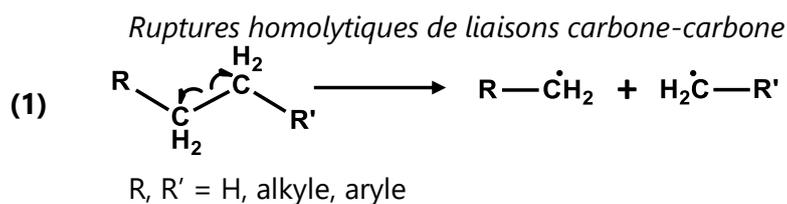
a. Craquage primaire

Les réactions radicalaires d'initiation, de propagation et de terminaison se produisant lors du vapocraquage des hydrocarbures sont présentées sur le **Schéma I-4**.

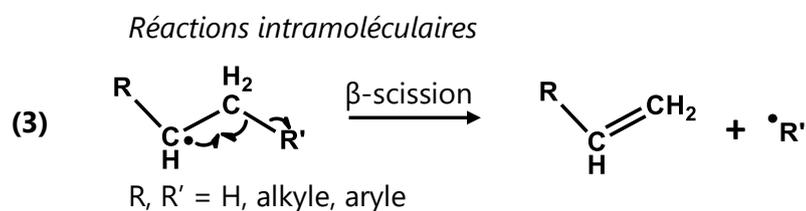
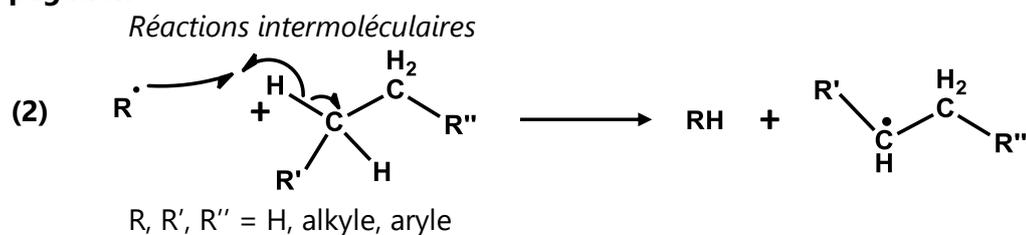
L'initiation survient par la rupture homolytique d'une chaîne carbone-carbone (**Schéma I-4-(1)**) d'un hydrocarbure pour former deux radicaux libres. Ces espèces subissent différentes réactions intermoléculaires ou intramoléculaires dites de propagation qui mènent à la formation de nouveaux radicaux (**Schéma I-4-(2) et -(3)**). La formation d'alcane peut s'expliquer par le transfert d'un radical hydrogène intermoléculaire (**Schéma I-4-(2)**, R = alkyle). Les α -oléfines sont formées par des réactions intramoléculaires (**Schéma I-4-(3)**) de scission en β du radical, soit d'une liaison carbone-hydrogène (**Schéma I-4-(3)**, R' = H), soit d'une liaison carbone-carbone (**Schéma I-4-(3)** R' = alkyle, aryle). Lorsque le radical se situe en bout de chaîne (**Schéma I-4-(3)**, R = H) l'élimination d'éthylène par β -carbone-scission peut se produire jusqu'à obtenir un radical méthyle (**Schéma I-4-(3)**, R' = méthyle), éthyle (**Schéma I-4-(3)**, R' = éthyle) ou hydrogène ((**Schéma I-4-(3)**, R' = H). La stabilité thermique des composés aromatiques limite la rupture des liaisons carbone-carbone, les radicaux se stabilisent donc principalement par β scission d'une liaison carbone-hydrogène pour former un cycle insaturé.

Les réactions d'addition de deux radicaux pour former une molécule plus stable sont dites de terminaison (**Schéma I-4-(4)**), car elles diminuent la quantité d'espèces réactives dans le milieu réactionnel.

Initiation



Propagation



Terminaison

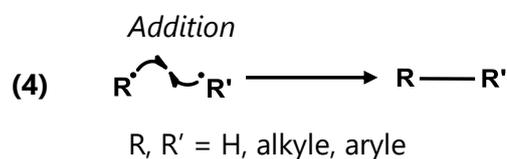


Schéma I-4. Mécanisme général du craquage radicalaire des hydrocarbures.

b. Réactions secondaires

Les réactions secondaires font intervenir les produits issus du craquage primaire. La pyrolyse des oléfines forme des composés alléniques (propadiène) et acétyléniques (acétylène). Les diènes conjugués (1,3 butadiène par exemple) peuvent provenir d'une réaction de retro-Diels-Alder (**Schéma I-5-(2)**). Les réactions de condensation forment des produits plus lourds précurseurs du coke par polymérisation des oléfines ou réactions de Diels-Alder (**Schéma I-5-(1)**) entre une oléfine et un diène conjugué.

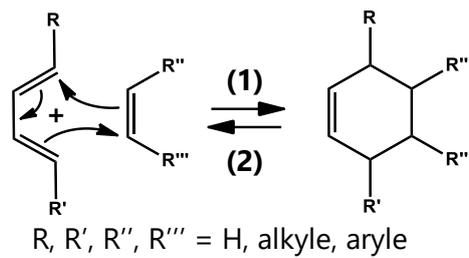
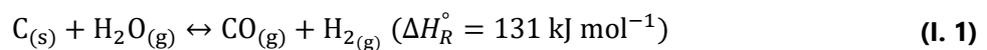


Schéma I-5. Mécanisme de la réaction de Diels-Alder (1) et de la retro-Diels-Alder (2).

La dilution de la charge avec de la vapeur d'eau dans les vapocraqueurs diminue la pression partielle des hydrocarbures et limite ainsi les réactions intermoléculaires de condensation et de transfert de radicaux hydrogène. Elle contribue aussi à éliminer le coke déposé sur les parois en réagissant avec le carbone solide selon la réaction suivante :



Enfin, elle apporte de l'énergie thermique pour le préchauffage de la charge d'hydrocarbures en entrée du four, ce qui diminue le coût énergétique du procédé.

II.1.2. Oligomérisation de l'éthylène

L'oligomérisation de l'éthylène est opérée par catalyse homogène. Les principaux procédés sont dits « gamme complète » (en anglais : *full range*), c'est-à-dire qu'ils mènent à l'obtention d'une large gamme de tailles de LAOs (de C₄ à C_{>30}), c'est le cas des procédés des compagnies Chevron Phillips Chemical, Shell, Ineos et Idemitsu (**Tableau I-2**). La demande croissante en petites LAOs (**Partie I.1** de ce chapitre) d'une part et d'autre part l'appauvrissement des charges en sortie des vapocraqueurs en oléfines C_{>2}, dû à la progression du vapocraquage de l'éthane (**Partie II.1.1** de ce chapitre), entraînent l'émergence de procédés plus sélectifs en LAOs de petites tailles (C₄-C₁₀) ou ciblant une taille spécifique (en anglais : *on purpose*). Les principales caractéristiques de ces procédés sont regroupées dans le **Tableau I-2**.

Tableau I-2. Caractéristiques des principaux procédés d'oligomérisation de l'éthylène [5,8,39–43].

| Compagnie | Procédé | Catalyseur (solvant) | Technologie | Température / °C | Pression / MPa | Composition de la charge finale |
|--------------------------------|--------------|---|-----------------------------------|------------------|----------------|--|
| Procédés « full range » | | | | | | |
| Chevron Phillips Chemical | Gulfene | Homogène : AlEt ₃ (α -C ₂₄₋₂₈) | Ziegler une étape | 180-220 | 3-6 | C ₄ -C _{>30} Distribution de type Schulz-Flory (K = 0,5-0,75) |
| Ineos | Ethyl | Homogène : AlEt ₃ | Ziegler deux étapes | 100-120 | 10-12 | C ₄ -C _{>30} Distribution de type Poisson |
| Idemitsu | | Homogène : Zr + Et ₃ Al ₂ Cl ₆ + AlEt ₃ + ligand thiophène (cyclohexane) | | 120 | 3,3 | C ₄ -C ₂₀ Distribution de type Schulz-Flory |
| SHELL | S.H.O.P. | Homogène : Complexe de Nickel (1,4 butanediol) | Isomérisation + métathèse | 120 | 2-15 | C ₆ -C _{>30} Distribution de type Schulz-Flory (K = 0,75-0,8) |
| IFP-Axens | Alphaselect | Homogène : Zr + Al-alkyle + ligand | | 130-150 | 7-9 | C ₄ -C ₁₀ |
| UOP | Linear-1 | Homogène : Ni + phosphine | | 30-80 | 6-14 | C ₄ -C ₁₀ (K = 0,55-0,67) |
| Sabic | Alpha-Sablin | Homogène : Zr + Al-alkyle | | 60-100 | 2-3 | C ₄ -C ₁₈ |
| Procédés « on purpose » | | | | | | |
| Axens | AlphaButol | Ti/AlEt ₃ | Dimérisation | 50-55 | 2-3 | But-1-ène |
| Chevron Phillips Chemical | | Ni(PBu ₃) ₂ + AlEtCl ₂ | Dimérisation | 48 | 1,3 | But-1-ène |
| | | Cr/AlEt ₃ | Trimérisation | 115 | 10 | Hex-1-ène |
| Axens | AlphaHexol | Cr/AlEt ₃ | Trimérisation | | | Hex-1-ène |
| Mitsui | | Ti/MAO | Trimérisation | | | Hex-1-ène |
| Sasol | | Cr/MAO | Trimérisation/ Tétramérisation | 100 | 4,5 | Hex-1-ène/oct-1-ène |

MAO : méthylaluminoxane, K : probabilité de croissance de la chaîne (défini dans la **Partie II.1.2.3.a** de ce chapitre).

II.1.2.1. Fonctionnement d'un procédé d'oligomérisation

Les unités d'oligomérisation de l'éthylène peuvent être représentées comme sur le schéma suivant :

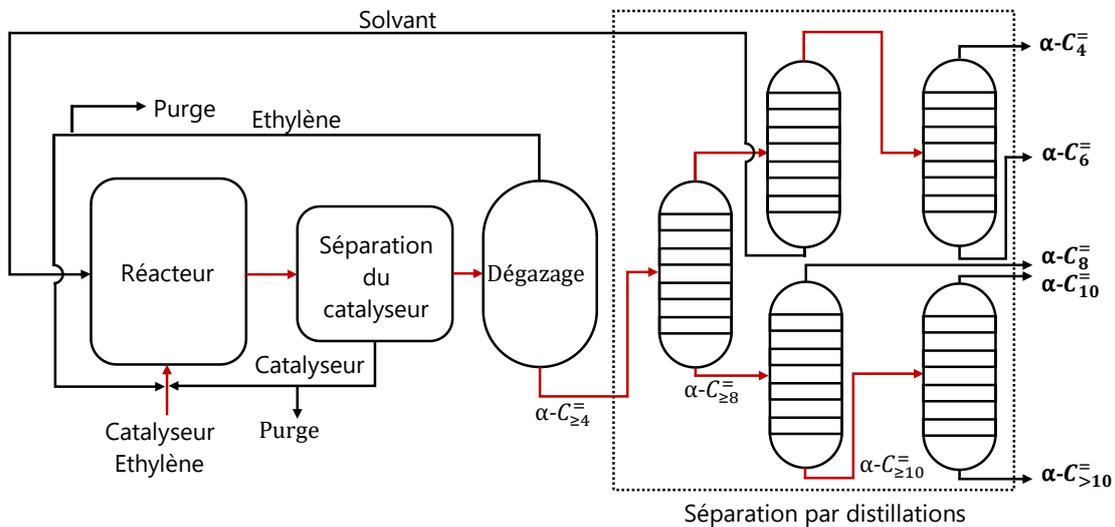


Schéma I-6. Représentation générale d'une unité d'oligomérisation de l'éthylène [8].

L'éthylène est oligomérisé dans un premier réacteur en présence du catalyseur en solution dans un solvant organique. La réaction est exothermique, la température, qui dans le cas des procédés « full range » est une variable d'ajustement pour la distribution des tailles de LAOs, (discuté dans la **Partie II.1.2.3.a** de ce chapitre) est réglée par échange thermique avec les parois du réacteur et un liquide caloporteur. En sortie de réacteur l'effluent est dégazé pour recycler l'éthylène. Le catalyseur est séparé et en partie recyclé, une portion est soutirée et remplacée par du catalyseur frais. L'effluent est ensuite filtré pour en retirer les polymères (longues chaînes) puis est fractionné par distillations successives, permettant de récupérer le solvant qui est recyclé et d'isoler les LAOs par tailles de chaîne.

Dans le cas du procédé Ineos, l'oligomérisation de l'éthylène est opérée en deux temps. Le catalyseur est introduit dans le réacteur en quantité stœchiométrique par rapport à la réaction d'oligomérisation de l'éthylène (**Partie II.1.2.3** de ce chapitre). En fin de réaction et après le dégazage de l'éthylène, le catalyseur aluminium est séparé des chaînes alkyles et régénéré sous la forme $AlEt_3$ dans un second réacteur sous une pression de 1 MPa d'éthylène et à une température comprise entre 280 et 320 °C [8].

Les distributions des LAOs obtenues en sortie de réacteur d'oligomérisation *via* les procédés « full range » suivent une loi de Schulz-Flory pour les procédés opérés par Chevron Phillips Chemical, Idemitsu et Shell. Dans le cas du procédé opéré par Ineos les distributions suivent une loi de Poisson avec plus de LAOs dans la gamme des C_6 - C_{10} [8] (présenté plus en détail dans la **Partie II.1.2.3** de ce chapitre). Les procédés AlphaSelect, Linear-1 et Alpha-Sablin (**Tableau I-2**) ont été développés pour obtenir des distributions en tailles plus restreintes dans la gamme des petites oléfines (C_4 - C_{10}). Le procédé SHOP mis au point par Shell redistribue les tailles des LAOs en sortie du réacteur d'oligomérisation par leur isomérisation et leur métathèse successive.

II.1.2.2. Cas particulier : Shell Higher Olefins Process (SHOP)

Le procédé SHOP a été développé dans les années 1970 où le marché des α -oléfines en $C_{<12}$ et $C_{>18}$ ne permettait pas d'absorber la production des procédés non sélectifs tels que le craquage des cires ou l'oligomérisation de l'éthylène opéré en « full range ». Il permet à Shell d'adapter sa production d' α -oléfines aux fluctuations du marché en transformant les gammes indésirées par leur isomérisation et métathèse successives en oléfines internes C_{11} - C_{14} (**Schéma I-7**). Elles sont ensuite valorisées par « Oxo » chimie ou alkylation du benzène pour la production de détergents [44,45].

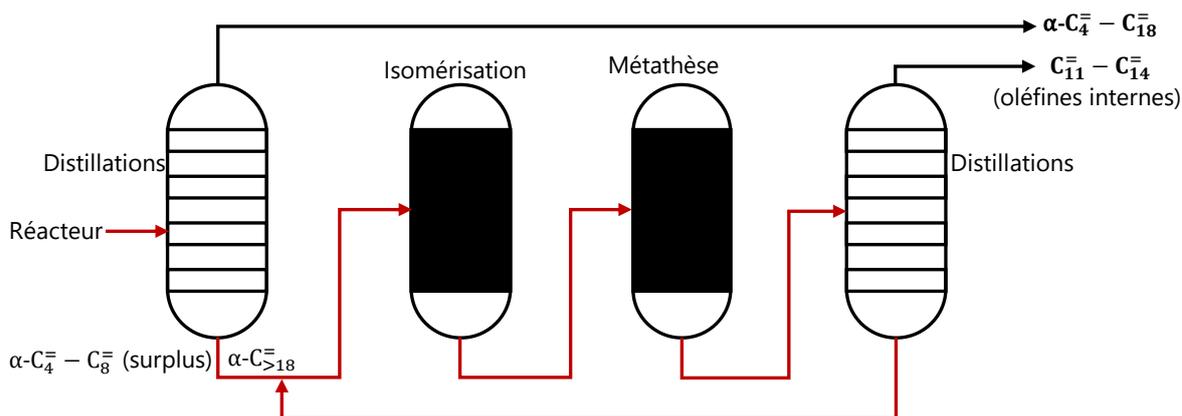


Schéma I-7. Représentation générale de la portion du procédé SHOP en sortie de réacteur d'oligomérisation de l'éthylène.

En sortie du réacteur d'oligomérisation et après les étapes de séparation du catalyseur et de l'éthylène, l'effluent est distillé pour isoler les α -oléfines dédiées au marché. Les autres LAOs (généralement $C_{>18}$ et $C_{<8}$) sont transformées en oléfines internes par isomérisation de la double liaison en présence d'un catalyseur hétérogène à base d'oxyde de magnésium (MgO). La réaction est menée à une température comprise entre 80 et 140 °C et une pression allant de 0,4 à 2,1 MPa [8, 46]. La taille de la chaîne des oléfines est ensuite redistribuée par des réactions de métathèse en présence d'oxyde de rhénium supporté sur alumine (Re_2O_7/Al_2O_3) à une température de réaction de 120 °C et une pression de 1,5 MPa [8,46]. Les oléfines souhaitées (généralement C_{11} - C_{14}) sont isolées par distillation, les autres sont de nouveau transformées par isomérisation et métathèse jusqu'à obtenir les tailles désirées.

II.1.2.3. Mécanismes impliqués

a. Oligomérisation de l'éthylène : procédés « full range »

Le cycle catalytique de l'oligomérisation de l'éthylène en présence d'alkyles d'aluminium [46,47] ou d'un complexe de nickel [44,45] impliqué dans les procédés « full range » peut être généralisé comme sur le **Schéma I-8** [40].

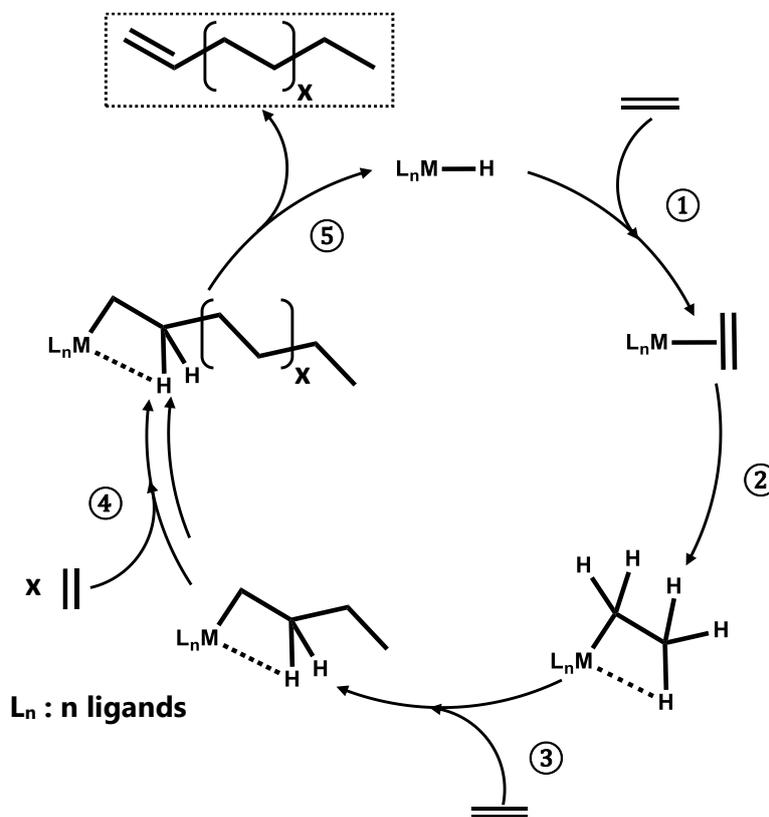


Schéma I-8. Mécanisme d'oligomérisation de l'éthylène de type polymérisation dégénérée impliqué dans les procédés « full-range » [40].

Le cycle démarre par la coordination d'une molécule d'éthylène sur le métal (**Schéma I-8-①**) qui est ensuite insérée (**Schéma I-8-②**), un cycle à quatre éléments est formé par interaction agostique entre le centre métallique et l'atome d'hydrogène de l'alkyle en β du métal. L'accroissement de la chaîne alkyle peut se poursuivre x fois par coordination et insertion d'éthylène (étapes ③ et ④ du **Schéma I-8**). L'alpha-oléfine est formée par l'élimination de l'atome d'hydrogène de la chaîne alkyle en β du centre métallique (**Schéma I-8-⑤**). Le catalyseur est ainsi régénéré et peut recommencer un cycle. Dans le cas des alkyles d'aluminium (AlEt_3) les trois chaînes carbonées peuvent croître indépendamment les unes des autres.

Le processus d'accroissement de la chaîne est représenté sur le **Schéma I-10**. Il apparaît qu'à chaque étape d'insertion d'éthylène une β -élimination d'hydrogène peut mettre fin à la croissance de la chaîne alkyle. Le contrôle de ces deux réactions peut se faire par les conditions opératoires de pression et de température. Des hautes pressions augmentent la conversion de l'éthylène et la quantité produite de LAOs à longue chaîne. A basse température (varie selon la nature du catalyseur, < 140 °C pour un catalyseur AlEt_3) la réaction de

β -élimination d'hydrogène est plus lente que l'addition d'éthylène, les oléfines à longue chaînes sont donc favorisées. A haute température, la décomposition des alkyles de métaux par β -élimination d'hydrogène n'est plus négligeable et entre en compétition avec l'addition d'éthylène, les LAOs sont donc produites avec une chaîne plus courte [46,48].

Industriellement, l'oligomérisation de l'éthylène se fait dans les deux régions de température et mène à des distributions de taille d'oléfines différentes (**Figure I-6**) :

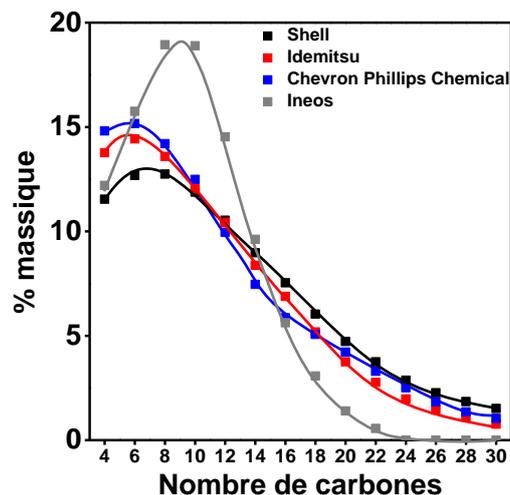


Figure I-6. Distributions massiques des LAOs à la sortie du réacteur d'oligomérisation de l'éthylène pour les procédés « full range » [8].

Les procédés à haute température sont ceux opérés par Chevron Phillips Chemical, Idemitsu et Shell. Les distributions des tailles de LAOs en sortie du réacteur d'oligomérisation sont du type Schulz-Flory (**Figure I-6**). Chaque addition d'éthylène est régie par la probabilité de croissance de chaîne nommée α ou K dans la littérature scientifique, selon qu'elle se réfère au paramètre de Schulz ou de Flory respectivement [48]. Ce paramètre est égal au rapport de la vitesse de réaction de propagation (k_p) divisé par la somme des vitesses des réactions de propagation et de terminaison (k_t). Il peut être calculé expérimentalement comme le rapport du nombre de moles d'une oléfine avec x atomes de carbone (nC_x) divisé par le nombre de moles d'une oléfine à $x - 2$ atomes de carbone (nC_{x-2}) [48] :

$$\alpha = \frac{k_p}{k_p + k_t} = \frac{nC_x}{nC_{x-2}} \quad (I. 2)$$

Les distributions molaires des LAOs ($D_{C_xH_{2x}}$; où x représente le nombre d'atomes de carbone de l'oléfine) peuvent être modélisées par la loi de Schulz-Flory [49] :

$$D_{C_xH_{2x}} = (1 - \alpha) \times \alpha^{x-1} \quad (I. 3)$$

Le procédé Ethyl (Ineos) oligomérisise l'éthylène à basse température avec un catalyseur en quantité stœchiométrique par rapport à l'éthylène :

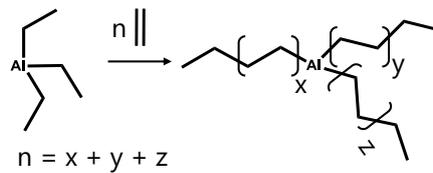


Schéma I-9. Réaction d'oligomérisation de l'éthylène en conditions stœchiométriques catalyseur/éthylène.

La distribution des LAOs suit une loi de Poisson (**Figure I-6**). Lors de la croissance de chaîne dans le premier réacteur, l'étape de terminaison est négligeable, elle est réalisée dans un second réacteur à plus haute température et en présence d'éthylène (**Partie II.1.2.1** de ce chapitre). La distribution finale des LAOs est donc indépendante de la concurrence des réactions de propagation et de terminaison, mais est régie par la probabilité d'addition d'éthylène dans l'intervalle de temps de réaction [48].

Les distributions molaires des LAOs ($D_{C_xH_{2x}}$, où x représente le nombre d'atomes de carbone de l'oléfine) peuvent être modélisées par la loi de Poisson [48,49] :

$$D_{C_xH_{2x}} = \frac{\lambda^{\left(\frac{x}{2}-1\right)} e^{-\lambda}}{\left(\frac{x}{2}-1\right)!} \quad (\text{I. 4})$$

Où λ est le nombre moyen de molécules d'éthylène par chaînes alkyles.

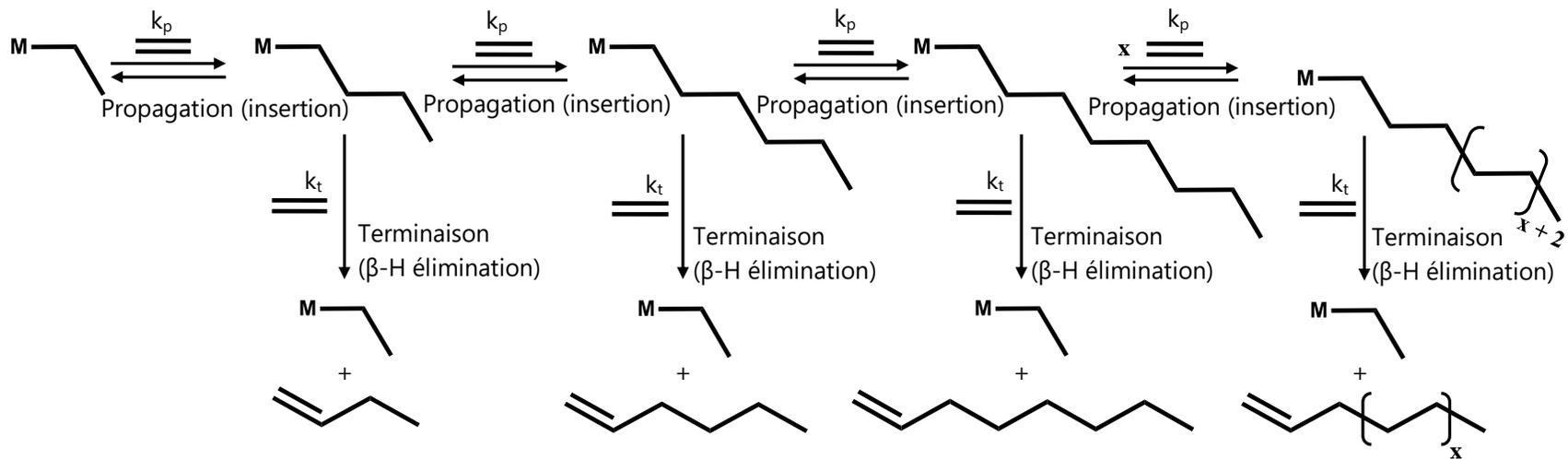


Schéma I-10. Représentation de la croissance d'une chaîne alkyle lors de l'oligomérisation de l'éthylène. k_p : vitesse de la réaction de propagation, k_t : vitesse de la réaction de terminaison [5].

b. Oligomérisation de l'éthylène : procédés « on purpose »

L'oligomérisation sélective de l'éthylène en but-1-ène, hex-1-ène ou oct-1-ène fait intervenir un mécanisme de type métallacyclique [40,48]. Le cycle catalytique de la formation du but-1-ène et du hex-1-ène *via* ce mécanisme est illustré sur le **Schéma I-11**.

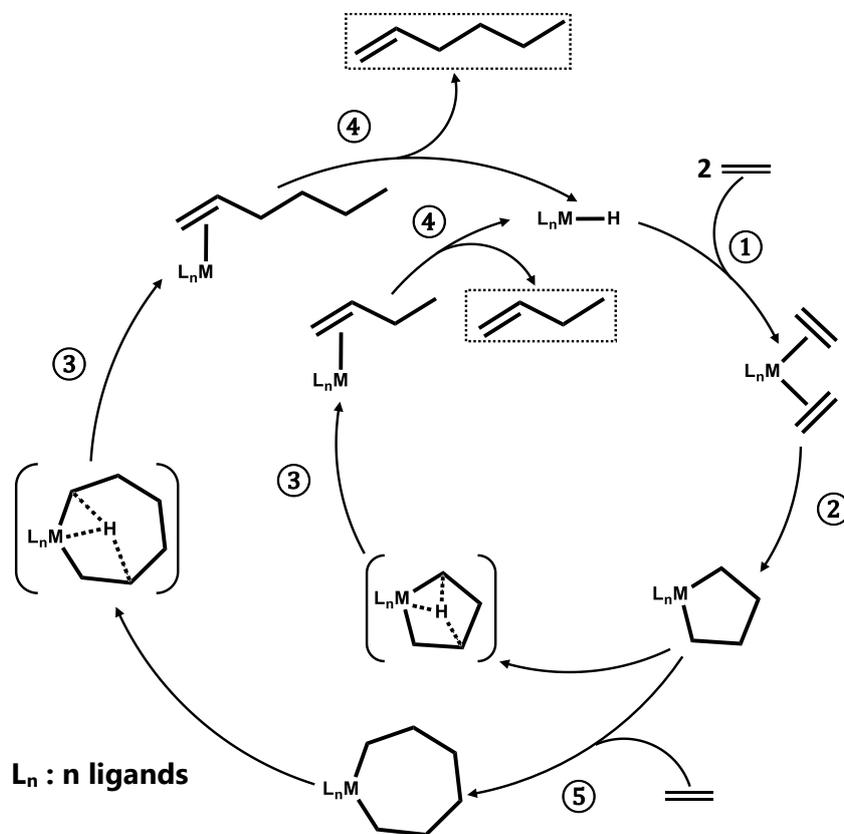


Schéma I-11. Mécanisme de type métallacyclique impliqué dans les procédés « on purpose » [40].

Deux molécules d'éthylène se coordinent au complexe métallique (**Schéma I-11-①**). L'espèce métallacyclopentane est formée par couplage oxydant (**Schéma I-11-②**). Le but-1-ène est formé par transfert d'hydrogène suivi d'une élimination (**Schéma I-11**, étapes ③ et ④). La formation du hex-1-ène nécessite une étape supplémentaire d'insertion d'éthylène au métallacyclopentane (**Schéma I-11-⑤**), la formation de l'oct-1-ène en nécessite deux. Le cycle catalytique rejoint ensuite celui du but-1-ène (**Schéma I-11**, étapes ③ et ④).

c. Métathèse des oléfines : procédé SHOP

Le mécanisme de la métathèse des oléfines internes est présenté sur le **Schéma I-12**. Lors de la première étape une oléfine se coordine sur le complexe métallique (**Schéma I-12-①**) s'en suit une cycloaddition (**Schéma I-12-②**) pour former un métallacyclobutane. Une rétrocycloaddition (**Schéma I-12-③**) puis une élimination (**Schéma I-12-④**) se produisent pour former une oléfine avec de nouveaux substituants et le métallocarbène. La coordination d'une nouvelle oléfine (**Schéma I-12-⑤**), suivie d'une cycloaddition (**Schéma I-12-⑥**), d'une rétrocycloaddition (**Schéma I-12-⑦**) puis d'une élimination (**Schéma I-12-⑧**) reforment le métallocarbène de départ et une nouvelle oléfine. Le cycle catalytique peut ainsi recommencer.

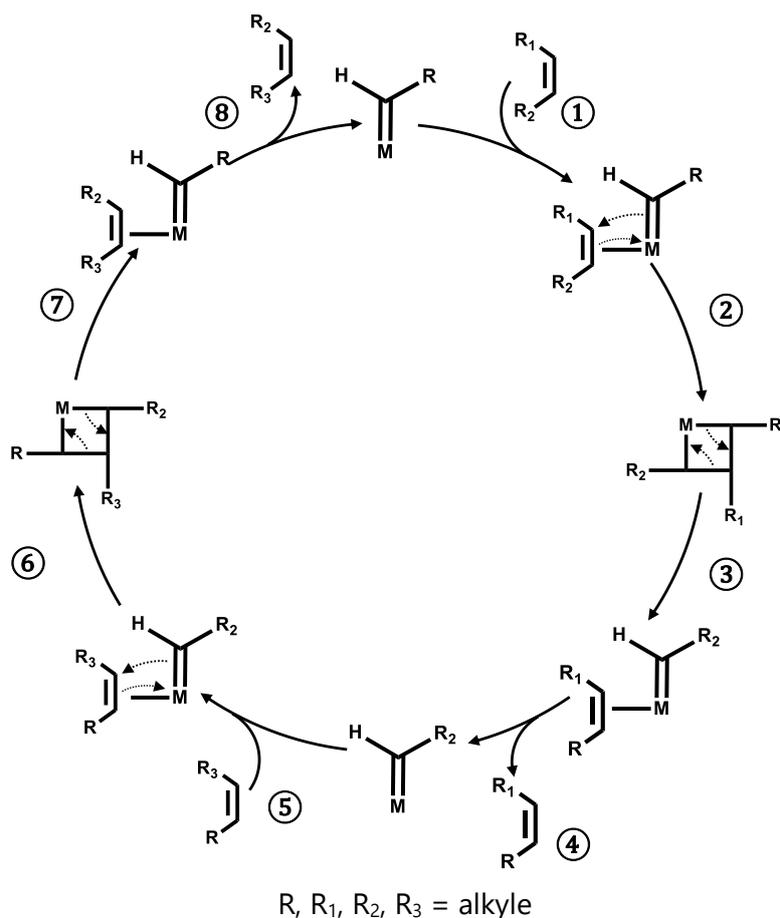


Schéma I-12. Mécanisme de métathèse des oléfines internes [45].

A l'exception du procédé SHOP, où les oléfines redistribuées en taille peuvent être interne et sans parité particulière, les LAOs résultant de l'oligomérisation de l'éthylène ont exclusivement des chaînes avec un nombre d'atomes de carbone paire.

II.2. Procédés alternatifs

II.2.1. Synthèse Fischer-Tropsch

Sasol dispose d'une unité de synthèse Fischer-Tropsch à haute température à Secunda en Afrique du Sud qui lui permet de produire de petites LAOs : du pent-1-ène, hex-1-ène et oct-1-ène [50,51]. Le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) d'alimentation est d'abord produit par gazéification du charbon en présence d'air et de vapeur d'eau [50]. Après purification il est transformé en hydrocarbures de C_1 à C_{20} par synthèse Fischer-Tropsch dans un réacteur à lit fluidisé en présence d'un catalyseur au fer dopé avec MgO et Al_2O_3 . La réaction est menée à $350\text{ }^\circ\text{C}$ et $2,4\text{ MPa}$ [8,50,51]. Le fractionnement par distillations successives permet d'isoler les LAOs des autres produits (alcanes et composés oxygénés) [8,50,51].

II.2.2. Transformation des *n*-paraffines

La production directe d'oléfines par la transformation des *n*-paraffines représente une part infime des modes de production des LAOs. Il existe deux voies de transformation : le craquage thermique et la déshydrogénation. La première méthode est la seule des deux qui permet d'obtenir en majorité des alcènes terminaux. La déshydrogénation conduit à un mélange d'oléfines internes et terminales.

II.2.2.1. Craquage thermique des *n*-paraffines

Le craquage thermique des *n*-paraffines était utilisé par Chevron Phillips Chemical et Shell jusqu'en 1985 et 1986 respectivement [8,10].

Les *n*-paraffines provenant de la coupe des résidus atmosphériques ($C_{>20}$) du pétrole sont craquées dans des conditions plus douces que lors du vapocraquage de l'éthane ou du naphta en éthylène (**Partie II.1.1.1** de ce chapitre). La pyrolyse est effectuée à pression atmosphérique, à une température comprise entre 500 et 600 °C et à des temps de résidence allant de 7 à 15 s [15]. Le mécanisme de transformation est radicalaire et est similaire à celui du vapocraquage des hydrocarbures en éthylène (**Partie II.1.1.2** de ce chapitre). La conversion est ajustée aux alentours de 25 %. La charge finale des produits contient 90 à 95 %massique de LAOs mélangées avec des oléfines internes, ramifiées, des dioléfines et des composés aromatiques [10,15].

La quantité limitée de matière première disponible, le coût énergétique, la présence d'impuretés dans la charge finale (composés aromatiques, oléfines internes et ramifiées ...) et la faible flexibilité du procédé ont conduit à l'arrêt des unités de production au profit du développement de l'oligomérisation de l'éthylène [8,10,15].

II.2.2.2. Déshydrogénation des *n*-paraffines

Honeywell UOP est un des principaux acteurs de la déshydrogénation des *n*-paraffines en oléfines avec son procédé Pacol [8,15]. Les *n*-paraffines sont isolées de la coupe kérosène (C_{10} - C_{14}) du pétrole [52] et déshydrogénées en phase gazeuse, en présence de dihydrogène et d'un catalyseur Pt/ Al_2O_3 [8,15,18,52]. La température de réaction est comprise entre 300 et 600 °C et la pression entre 100 et 300 kPa [8,15]. Les dioléfines sont hydrogénées sélectivement en mono-oléfines (procédé DeFine [52]). Après séparation des composés aromatiques (procédé PEP [52]), les mono-oléfines internes sont utilisées pour produire des LAS.

II.3. Conclusion

Les LAOs sont donc des produits de base pour la pétrochimie, consommatrice de plusieurs millions de tonnes par an pour leur valorisation en divers composants de produits finis. Les procédés désuets et actuellement exploités sont peu flexibles et aboutissent à une distribution étendue de tailles de LAOs (**Tableau I-3**), ne permettant pas de répondre à l'inéquitable évolution du marché de ces dernières années et de celles à venir. Des procédés sélectifs en une taille spécifique ou en une gamme de tailles plus restreinte émergent donc. Dans l'ensemble, la production de LAOs implique des voies de synthèse consommatrices en énergie, compte tenu des températures ou des pressions de réaction (**Tableau I-3**). C'est notamment le cas des procédés d'oligomérisation de l'éthylène par catalyse homogène, qui se sont imposés sur le marché en outre grâce à leur sélectivité importante en LAOs, où une étape préalable de vapocraquage des hydrocarbures est nécessaire.

Tableau I-3. Conditions opératoires et produits issus des principales voies de production des LAOs.

| Méthode de production | Charge | Catalyseur | Conditions opératoires | | ΔH_r | Produits |
|--|---------------------|--|------------------------|----------------|--------------|---|
| | | | Température / °C | Pression / MPa | | |
| Procédés « full range » $x\text{C}_2\text{H}_4 = \alpha\text{-C}_{2x}\text{H}_{4x}$ | Ethylène | Homogène : – Ziegler (AlEt ₃) – Ziegler-Natta (AlEt ₃ + métal de transition) – Complexe de Nickel | 100-200 | 2-15 | < 0 | – $\alpha\text{-C}_4^{\equiv} - \text{C}_{30}^{\equiv}$ – Distributions de type Schulz-Flory ou Poisson |
| Procédés « on purpose » $x\text{C}_2\text{H}_4 = \alpha\text{-C}_{2x}\text{H}_{4x}$ | | Homogène : – Ziegler-Natta (AlEt ₃ + métal de transition) | 50-115 | 2-10 | < 0 | – $\alpha\text{-C}_4^{\equiv}$, $\alpha\text{-C}_6^{\equiv}$ ou $\alpha\text{-C}_8^{\equiv}$ |
| Synthèse Fisher-Tropsch $x\text{CO} + 2x\text{H}_2 = \alpha\text{-C}_x\text{H}_{2x} + x\text{H}_2\text{O}$ | CO + H ₂ | Hétérogène : Catalyseur au fer | 350 | 2,4 | < 0 | – Hydrocarbures de C ₁ à C ₂₀ – Distributions de type Schulz-Flory – Nature chimique variée : composés saturés, alcéniques, oxygénés |
| Craquage des n-paraffines $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = \alpha\text{-C}_x\text{H}_{2x} + \text{H}_2 + \alpha\text{-C}_y\text{H}_{2y}$ (avec n = x + y) | n-paraffines / | | 500-600 | 0,1 | > 0 | – Conversion : 25 % – 90-95 % de LAOs plus oléfines branchées, internes, di-oléfines et aromatiques – Distribution : $\alpha\text{-C}_6^{\equiv} - \text{C}_9^{\equiv}$: 33 %, $\alpha\text{-C}_{10}^{\equiv}$: 7 %, $\alpha\text{-C}_{11}^{\equiv} - \text{C}_{14}^{\equiv}$: 25 %, $\alpha\text{-C}_{15}^{\equiv} - \text{C}_{20}^{\equiv}$: 35 % |
| Déshydrogénation des n-paraffines $\text{C}_x\text{H}_{2x+2} = \alpha\text{-C}_x\text{H}_{2x} + \text{H}_2$ | | Hétérogène : Pt/Al ₂ O ₃ | 300-600 | 0,1-0,3 | > 0 | – Conversion : 10 % – 96 % mass d'oléfines linéaires – Distribution statistique de la double liaison |

III. Nouveau procédé pour la synthèse des LAOs en réacteur milliseconde autotherme

Une alternative consisterait à produire ces LAOs par craquage oxydant d'hydrocarbures en réacteur milliseconde (RMS) autotherme. Ce procédé a fait l'objet de nombreuses recherches depuis les années 1990 par un chercheur Américain, L. D. Schmidt, pionnier des RMS, qui a consacré les 25 dernières années de sa carrière à l'évaluation de son potentiel pour la valorisation d'hydrocarbures de différentes natures (**Figure I-7**).

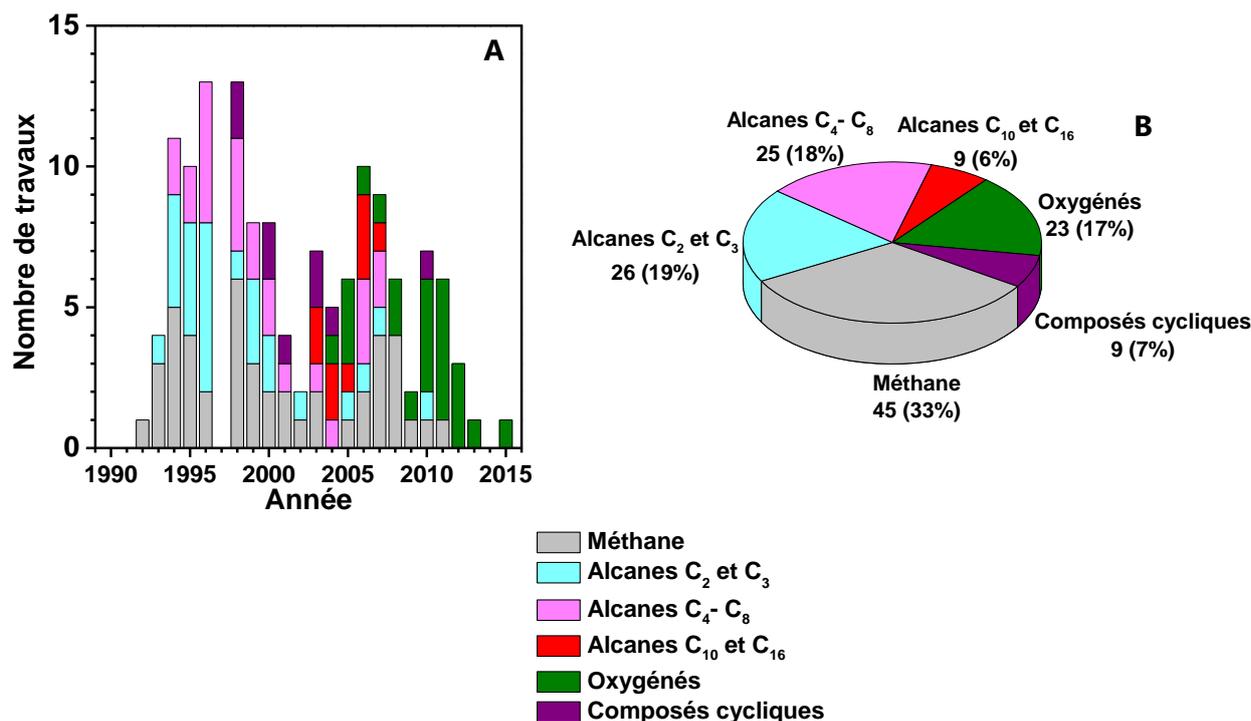


Figure I-7. Nombre d'études de L. D. Schmidt sur les différentes familles de réactifs (**A**) par années et (**B**) en proportions totale.

III.1. Les applications historiques du réacteur milliseconde (RMS)

L. D. Schmidt s'est initialement et majoritairement intéressé à la transformation des alcanes de C₁ à C₁₆ (76 % des réactifs évalués, **Figure I-7-B**) et plus particulièrement au méthane (33 % des réactifs évalués, **Figure I-7-B**) ainsi qu'aux alcanes légers et issus de la coupe essence du pétrole : C₂-C₈ (37 % des réactifs évalués, **Figure I-7-B**). La synthèse de ces travaux (**Tableau I-4**) fait apparaître deux applications possibles pour les RMS : la production de gaz de synthèse (CO et H₂) et la production d'oléfines légères (éthylène et propylène). La bifurcation du procédé d'une application à une autre est fonction de la proportion d'oxygène par rapport à l'hydrocarbure dans la charge d'alimentation (rapport molaire C/O) et de la nature du catalyseur métallique hétérogène employé. La production de gaz de synthèse en RMS est permise par la réaction d'oxydation partielle (OP) de l'hydrocarbure. Les conditions propices à sa formation correspondent à un rapport molaire C/O proche de 1 (stœchiométrie de la réaction d'OP) et à l'emploi d'un catalyseur au rhodium. L'OP, réaction fortement exothermique, impose des températures de fonctionnement supérieures à 1000 °C.

Hormis pour le méthane, les sélectivités des produits peuvent être déplacées vers des composés moins oxydés : les oléfines, en opérant à des C/O plus élevés (> 1), c'est-à-dire en sous stœchiométrie d'oxygène par rapport à la réaction d'OP. L'hydrocarbure en excès est ainsi transformé en oléfines par des réactions endothermiques de déshydrogénation ou de craquage radicalaire. La chaleur de réaction nécessaire fournie par l'OP permet d'opérer en autothermie. Les températures de réaction sont comprises entre 600 et 950 °C [53] et les catalyseurs au platine, moins actifs pour l'OP, apparaissent plus sélectifs en oléfines.

L. D. Schmidt a donc principalement développé le RMS comme alternative aux procédés de reformage [54] et de vapocraquage [37] des hydrocarbures, tous deux allothermes (c.-à-d. qu'ils nécessitent l'apport d'énergie extérieure), pour la production respectivement de gaz de synthèse à partir de méthane et d'oléfines légères à partir d'alcane légers (C_2-C_8).

Les travaux ultérieurs de L. D. Schmidt sur la transformation de *n*-alcane supérieurs (*n*-décane et *n*-hexadécane), bien que minoritaires (6 % des réactifs évalués, **Figure I-7-B**), ont mis en évidence la possibilité de produire des LAOs par cette voie. Ces produits deviennent majoritaires avec des charges riches en hydrocarbure (haut C/O) et des températures de réaction inférieures à 950 °C, que ce soit en présence de platine ou de rhodium (**Tableau I-4**) [55–58].

Enfin, les recherches plus récentes de L. D. Schmidt se sont orientées vers une chimie durable. Elles ont porté sur la transformation de composés oxygénés présents dans la biomasse liquide (alcools [59–64], biodiesel [56,65], glycérol [66,67]), solide (cellulose [68–71], huiles de pyrolyse [72], molécules modèles des huiles de pyrolyse [73,74]) ou de polymères de synthèse (polystyrène [75] et polyéthylène [68]). La formation de gaz de synthèse à partir de ces réactifs s'accompagne également de la production d'hydrocarbures, dont la nature chimique dépend de celle du réactif de départ.

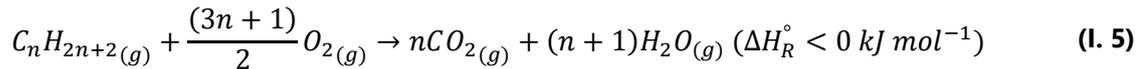
Tableau I-4. Produit(s) majoritaire(s) obtenus (CO₂, CO, O₂₋₄ et α-O) par L. D. Schmidt lors de la transformation d'alcane en réacteur milliseconde autotherme à un C/O de 1,0 et de 1,8.

| Réactif | Métal/Référence(s) | Produits | | | | | |
|-------------------|--|-----------|------------------|-----|-----------|------------------|-----|
| | | C/O = 1,0 | | | C/O = 1,8 | | |
| | | CO | O ₂₋₄ | α-O | CO | O ₂₋₄ | α-O |
| CH ₄ | Rh/[53,76–106], Pt/[53,76,80,89,92,93,97–100,105–107], Ir/[80,97,106], Ni/[80,92,97,106] | x | | | | | |
| | Pt-Rh-g/[108] | x | | | x | | |
| C ₂ | Rh/[97–99,109] | x | | | | | |
| | Rh/[110], Pt/[111] | x | | | | x | |
| | Rh/[53,111] | x | | | x | | |
| | Pt/[94–96,98,99,109,112–118], Pt-Sn/[112,114–118], Pt-Cu/[114], Ag/[113], Pt-Rh-g/[108] | | | | | | x |
| | Pt/[53,97,106] | x | x | | | | x |
| | Pt/[110] | | x | | | | x |
| | Ni/[110] | x | | | x | x | |
| C ₃ | Rh/[106,119] | x | | | | | |
| | Pt/[97,119] | | x | | | | x |
| | Pt/[112], Pt-Rh-g/[108] | | | | | | x |
| | Pt/[106], Pd/[106,119], Pt-Rh-g/[106,119] | | x | | | | |
| n-C ₄ | Rh/[53,94] | x | | | | | |
| | Pt/[53,97,119] | x | x | | | | |
| i-C ₄ | Pt/[120] | | x | | | | x |
| | Pt/[121] | x | | | | | x |
| n-C ₅ | Rh/[122] | x | | | x | x | |
| | Pt-Rh-g/[122] | | | | | | x |
| i-C ₅ | Pt/[122] | | | | | | x |
| n-C ₆ | Rh/[123] | x | | | x | | |
| | Rh/[101] | x | | | | | |
| | Rh/[53] | x | | | x | x | |
| | Pt/[53] | x | x | | | | x |
| | Pt-Rh-g/[122,124,125] | | | | | | x |
| n-C ₈ | Rh/[126], Pt/[126] | | | | | | x |
| | Rh/[101] | x | | | | | |
| | Rh/[53] | x | | | x | x | |
| | Rh/[127], Pt/[53] | x | x | | | | x |
| i-C ₈ | Rh/[123,128] | x | | | x | | |
| | Rh/[129] | x | | | | | |
| | Rh/[127] | | x | | | | x |
| n-C ₁₀ | Rh/[53,58,128] | x | | | | | x |
| | Rh/[101,129,130] | x | | | | | |
| | Rh/[57] | x | x | | | | x |
| | Pt/[57] | | | | | | x |
| | Pt/[53] | x | x | | | | x |
| | Pt-Rh/[57] | | x | | | | |
| n-C ₁₆ | Rh/[129] | x | | | | | |
| | Rh/[53] | x | | | | | x |
| | Rh/[58] | x | | | | | x |
| | Rh/[55,56] | x | | | | | x |
| | Rh/[130] | x | x | | | | |
| | Pt/[53] | x | x | | | | x |

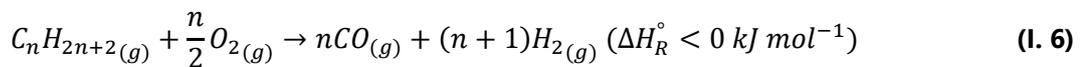
III.2. En quoi le RMS peut-il être utilisé pour la synthèse des LAOs ?

III.2.1. Concept de la production des LAOs en RMS

Les divers travaux de L. D. Schmidt sur les alcanes $C_{>2}$ (**Tableau I-4**), où le rapport molaire C/O est varié, montrent l'impact de cette variable opératoire sur les sélectivités des produits. Une représentation de son évolution est donnée sur le **Schéma I-13-A**. La combustion complète des alcanes se produit à un rapport molaire C/O de 0,33 pour former du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O) selon la réaction suivante :



Lorsqu'il est proche de 1, la formation de gaz de synthèse est favorisée et s'effectue selon la réaction d'OP :



Dans ces conditions, des oléfines légères (éthylène, propylène) sont également produites, leur sélectivité augmente à mesure que le RMS est opéré en conditions riches en hydrocarbures (augmentation du rapport molaire C/O) et que la taille de la chaîne du réactif est allongée (**Schéma I-13-B**). Ces produits deviennent majoritaires aux rapports molaires C/O supérieurs (**Schéma I-13-A**) et sont obtenus avec une taille de chaîne plus longue, résultant en la formation de LAOs dans le cas des n -alcanes supérieurs.

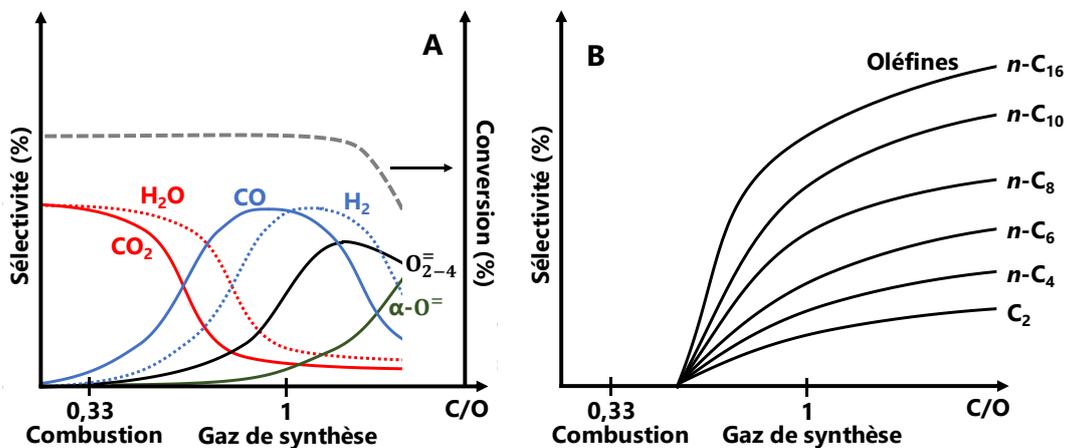


Schéma I-13. Impact du rapport molaire C/O dans le flux d'alimentation du RMS sur (A) la sélectivité des produits formés : CO , CO_2 , oléfines légères et LAOs adapté de [131] et (B) sur l'évolution de la sélectivité totale en oléfines pour différentes tailles de n -alcanes transformés allant de 2 à 16 atomes de carbone, adapté de [53].

En conditions propices à la formation de LAOs, la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques de craquage de la chaîne de carbone est fournie *in situ* par l'exothermicité des réactions d'oxydation partielle, le principe est représenté sur le **Schéma I-14**. Le procédé opère donc en autothermie, c'est-à-dire sans nécessité d'un apport d'énergie extérieure.

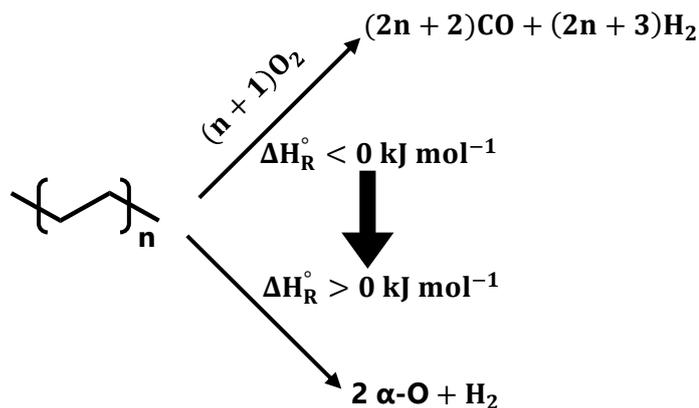


Schéma I-14. Concept de la production de LAOs en réacteur milliseconde autotherme.

Le craquage en RMS permet, du fait des faibles temps de contact impliqués (5 à 30 ms), de s'affranchir de la formation de produits secondaires (composés aromatiques, dioléfines) ou d'oléfines internes, contrairement au vapo-craquage des *n*-paraffines (**Partie II.2.2.1** de ce chapitre). Aux faibles temps de réaction imposés par le RMS, le milieu réactionnel n'atteint pas l'équilibre thermodynamique, permettant de former des produits tels que les oléfines. Par exemple, dans le cas de la transformation de l'éthane et du propane, où les oléfines légères sont majoritaires en RMS, la modélisation de la composition de la charge à l'équilibre thermodynamique montre que les principaux produits formés devraient être le méthane et le gaz de synthèse [108,132].

III.2.2. Des travaux préliminaires prometteurs avec le *n*-décane et le *n*-hexadécane

L'impact du rapport molaire C/O sur la thermique du procédé et la formation des LAOs est illustré avec les résultats obtenus par L. D. Schmidt lors de ses travaux sur le *n*-décane et le *n*-hexadécane. La signification des symboles apparaissant sur les figures de cette sous-partie est donnée dans le tableau suivant (**Tableau I-5**) :

Tableau I-5. Signification des symboles apparaissant sur les figures de cette sous-partie.

| Année/réf | Réactif | Catalyseur | | | Débit / L min ⁻¹ | τ _{contact} / ms | Code |
|-----------|---------------------------|-----------------------|---|-----------------------|--------------------------------|------------------------------|------|
| | | Porosité de la mousse | Enduit | Métal | | | |
| 2003/[58] | <i>n</i> -C ₁₀ | 80 ppi ¹ | γ-Al ₂ O ₃ 5 %mass | Rh 5 %mass | 2 (air) | 24 | ● |
| | | | | | 4 (air) | 12 | ● |
| | | | | | 6 (air) | 8 | ● |
| | | | | | 8 (air) | 6 | ● |
| | <i>n</i> -C ₁₆ | | | | 2 (air) | 24 | ▲ |
| | | | | | 4 (air) | 12 | ▲ |
| | | | | | 6 (air) | 8 | ▲ |
| | | | | | 8 (air) | 6 | ▲ |
| 2004/[57] | <i>n</i> -C ₁₀ | 80 ppi ¹ | / | Rh 2 %mass | 4 (air) | 12 | ● |
| | | 45 ppi ¹ | / | Rh 2 %mass | 4 (air) | 12 | ● |
| | | 80 ppi ¹ | / | Pt 2 %mass | 2 (air) | 24 | ○ |
| | | 80 ppi ¹ | / | Pt 2 %mass | 4 (air) | 12 | ○ |
| | | 80 ppi ¹ | / | Pt-Rh (10 :1) 2 %mass | 2 (air) | 24 | ⊕ |
| | | 80 ppi ¹ | / | Pt-Rh (10 :1) 2 %mass | 4 (air) | 12 | ⊕ |
| 2005/[56] | <i>n</i> -C ₁₆ | 45 ppi ¹ | / | Pt et Rh double lit | 6 (air) | 8 | ⊕ |
| | | / | / | 2,5 %Rh-2,5 %Ce | 4 (air) | 5 | ▲ |

¹Pores par pouce (en anglais : *pores per inch*).

Le rapport molaire C/O régit les sélectivités en produits d'oxydation partielle et totale (CO_x) et la température du procédé. En effet, de faibles valeurs de rapports molaires C/O correspondent à des rendements importants en CO_x et se traduisent par des températures de réaction plus élevées qu'en mélange riche en hydrocarbure (**Figure I-8**).

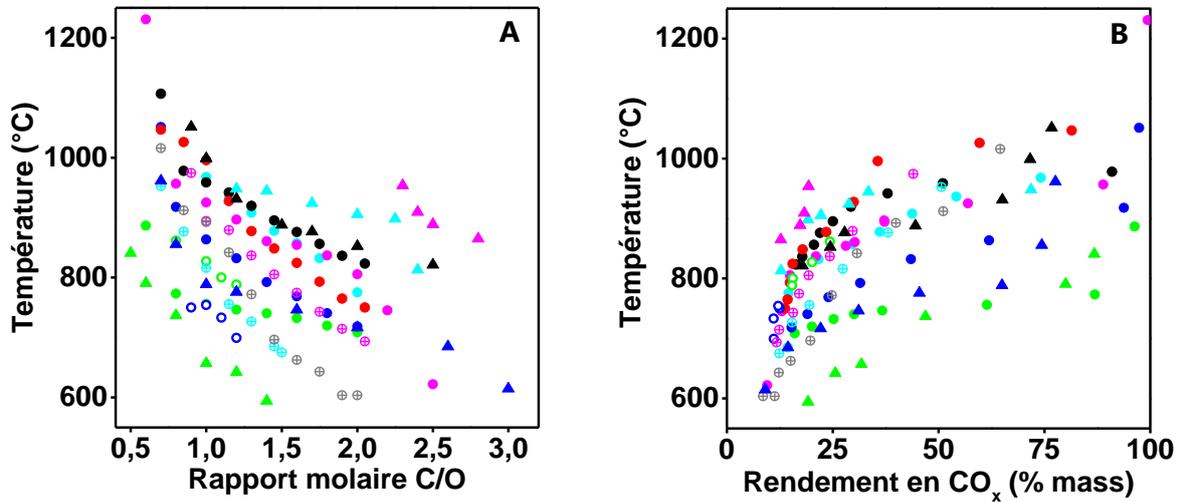


Figure I-8. Evolution de la température réactionnelle lors de la transformation du *n*-décane (cercles) et du *n*-hexadécane (triangles) en RMS en fonction (A) du rapport molaire C/O et (B) du rendement en CO_x . La signification des symboles est donnée dans le **Tableau I-5**.

La température de réaction joue un rôle crucial dans la formation des oléfines. Son augmentation favorise le surcraquage de l'hydrocarbure et se traduit par une diminution du rendement en LAOs (**Figure I-9-A**), concomitante avec l'augmentation de la quantité d'éthylène produite (**Figure I-9-B**).

Le rhodium et le platine permettent tous deux de parvenir à la production de LAOs (**Figure I-9**), en opérant en excès d'hydrocarbures (hauts rapports molaires C/O) et à des températures inférieures à 800 et 950 °C pour le *n*-décane et le *n*-hexadécane respectivement. A des températures comprises entre 600 et 700 °C, les rendements en LAOs peuvent atteindre 60 % (**Figure I-9-A**).

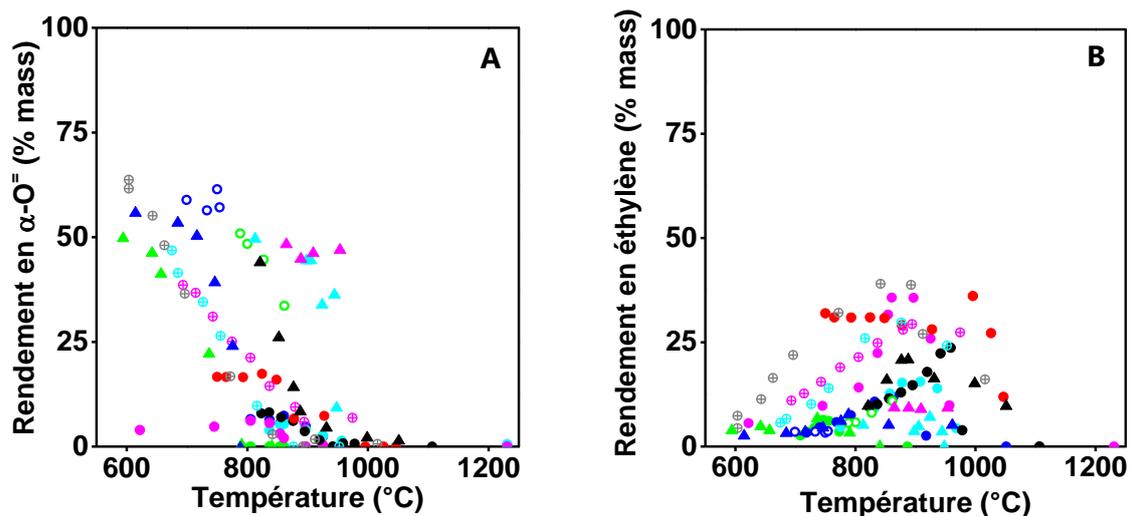


Figure I-9. Evolution du (A) rendement en LAOs et (B) du rendement en éthylène lors de la transformation du *n*-décane (cercles) et du *n*-hexadécane (triangles) en RMS en fonction de la température réactionnelle. La signification des symboles est donnée dans le **Tableau I-5**.

III.3. Phénomènes thermiques et mécanismes réactionnels impliqués au sein d'un RMS

III.3.1. Le RMS : une approche multi-échelles

III.3.1.1. Approche spatiale

L'étude des RMS nécessite de considérer de concert les phénomènes thermiques et chimiques. Lors du démarrage du procédé, le catalyseur est préchauffé puis alimenté par la charge à transformer, elle-même préchauffée. L'exothermicité des réactions de combustion et d'oxydation partielle se produisant à la surface du catalyseur font augmenter sa température. Au bout de quelques secondes elle s'équilibre, marquant ainsi le début de l'état stationnaire du procédé. Un gradient en température s'établit donc dans le réacteur (**Schéma I-15**) [118,133], où la phase gazeuse avant et après le catalyseur est plus froide que ce dernier.

La combinaison des réactions exothermiques et endothermiques au sein du catalyseur instaure un gradient en température le long du solide catalytique.

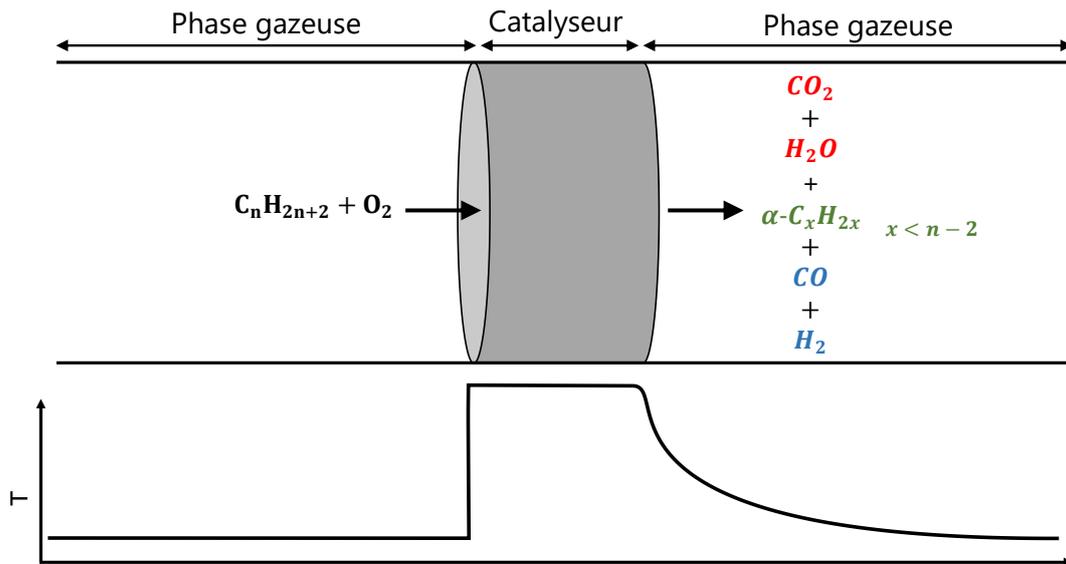


Schéma I-15. Gradient thermique au sein d'un réacteur milliseconde.

Dans le cas du platine, les réactions exothermiques d'oxydation se produisent sur l'ensemble de la longueur du catalyseur [76,100,111,118] (**Schéma I-16**) et s'accompagnent de la formation en phase gazeuse des oléfines. Ces réactions peuvent se poursuivre dans la phase gazeuse post-catalytique, et ce, d'autant plus que le rapport C/O est élevé [111,118]. La température augmente donc le long du catalyseur.

Le rhodium, plus actif que le platine pour l'oxydation partielle et le reformage des hydrocarbures [76,100,105,111,134–140] consomme l'intégralité du dioxygène pour produire du gaz de synthèse dès les premiers millimètres du catalyseur. Des réactions endothermiques de pyrolyse de l'hydrocarbure et de reformage se produisent en aval de cette zone d'oxydation [76,83,84,86,100,103–105,127,141–144]. Les réactions catalytiques de reformage consomment l'alcane et les produits oléfiniques pour former du gaz de synthèse par vaporeformage ou reformage à sec. Le rhodium présente donc des profils thermiques différents de ceux du platine [76,100,105,111] : l'entrée du catalyseur est plus chaude que la sortie. L'écart de température peut varier de 100 à 300 °C [76,83,84,86,103–105,111,141–145].

Ce métal est donc préférable lorsque du gaz de synthèse est souhaité. Dans le cas des oléfines, l'emploi d'un catalyseur de combustion (platine) est préférable [99,132,146–149]. Sa présence permet d'abaisser la température d'initiation des réactions de combustion et d'optimiser la quantité de carbone sacrifié pour produire du CO_2 , indissociable au fonctionnement autotherme du RMS. Le fonctionnement idéal du RMS pour la production d'oléfinés serait donc d'exploiter le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du réactif ; c'est-à-dire la chaleur libérée par sa combustion totale pour former du CO_2 et de la vapeur d'eau (44 kJ kg^{-1} pour les n -alcane $C_{>6}$) ; afin de transformer l'hydrocarbure résiduel en produits à plus haute valeur ajoutée.

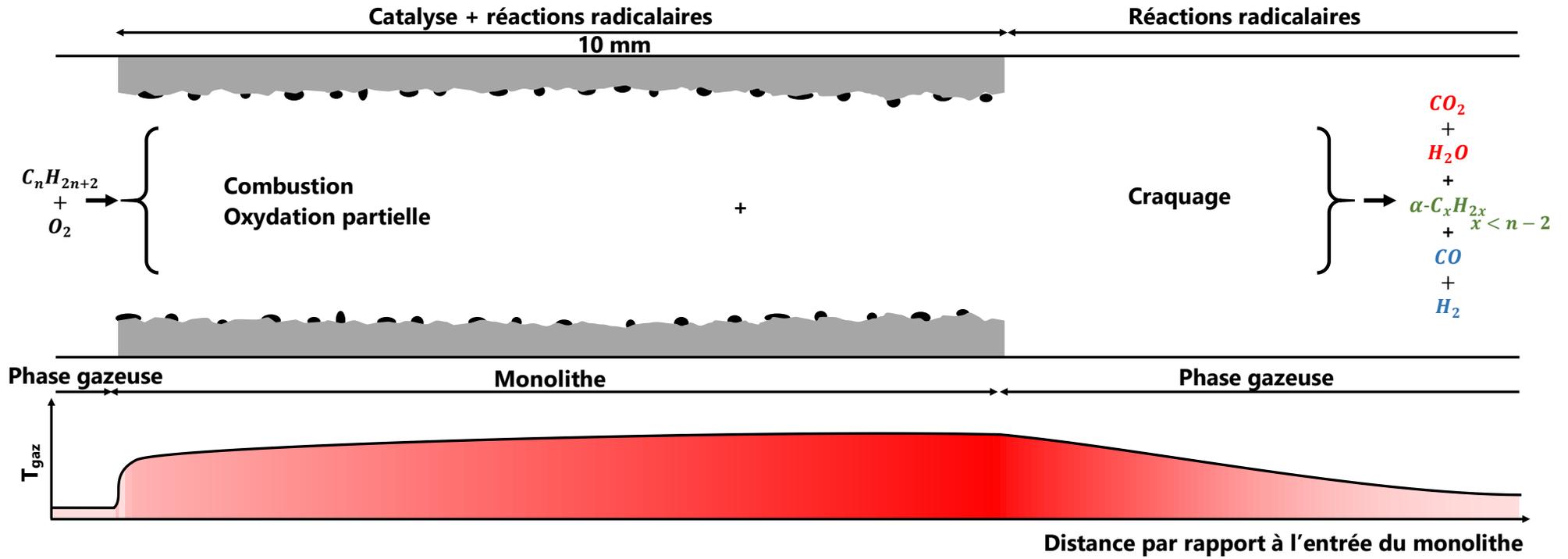


Schéma I-16. Mécanismes impliqués au sein d'un réacteur milliseconde en présence d'un catalyseur au platine.

III.3.1.2. Approche spatio-temporelle

Deux temps de réaction propres aux deux zones de réaction, hétérogène et homogène, peuvent être distingués. Le temps de contact ($\tau_{Contact}$) entre les réactifs et le catalyseur est de l'ordre de la milliseconde à quelques dizaines de milliseconde. Le temps de séjour ($\tau_{Séjour}$) des réactifs dans la phase gazeuse dont la température est suffisamment élevée pour initier les réactions en phase homogène est de l'ordre d'une centaine de millisecondes à une seconde. Il peut être considéré que l'hydrocarbure s'initie en phase gazeuse lorsque la température du milieu est supérieure à sa température d'auto-ignition [99]. Cette valeur dépend de différents paramètres : pression, composition du milieu (rapport molaire C/O et dilution dans un gaz inerte). Ainsi, plus le rapport molaire C/O est important ou plus la charge est diluée dans un gaz inerte, plus la température d'auto-ignition augmente. Cette température diminue avec la taille de la chaîne du réactif et atteint 200 °C pour des *n*-alcanes avec un nombre d'atomes de carbone supérieur à huit, devenant ainsi inférieure à la température d'ébullition des *n*-alcanes ayant plus de dix atomes de carbone [150]. Il est donc essentiel de travailler avec des mélanges gazeux homogènes au sein du RMS pour prévenir l'apparition de zones riches ou pauvres en hydrocarbure dans le flux. Concernant les *n*-alcanes, cela implique également leur vaporisation pré-catalytique rapide, permise, dans le cas des travaux de L. D. Schmidt, par la pulvérisation des liquides sur les parois chauffées en tête de réacteur par le biais d'un injecteur automobile [55,58,128,151,152].

La présence de gradients thermiques et chimiques au sein du RMS rend difficile la détermination exacte des temps de réaction [153]. Le temps de contact est approximé comme étant le rapport de la hauteur du cylindre catalytique et de la vitesse de la charge d'alimentation calculée à la température mesurée en un point du catalyseur [57,58]. Cette mesure ne rend pas toujours compte de la température du flux le traversant [141,143,144]. A ces temps de passage, les réactions catalytiques peuvent être limitées par le transfert thermique, la diffusion des réactifs ou la cinétique des réactions [99,132,153–156].

Là où la hauteur du monolithe définit la zone des réactions catalytiques, l'étendue des réactions homogènes et ainsi le $\tau_{Séjour}$ sont plus complexes à quantifier. Cela nécessite la mesure de la température du flux gazeux tout le long du réacteur. Son contrôle est lui aussi rendu plus difficile par l'influence de divers paramètres : échanges thermiques entre le solide catalytique et la phase gazeuse, diffusion de la chaleur et des radicaux au sein de la phase gazeuse et vitesse du flux [58,96,157]. Il a cependant été observé que cette zone peut s'étendre de quelques millimètres avant le catalyseur à plusieurs centimètres après [58,100,118].

Le débit du flux, la conductivité thermique ainsi que la géométrie et la taille des pores du monolithe sont quatre paramètres influençant la vitesse de transfert thermique [95,96,157].

La complexité du fonctionnement d'un RMS où phénomènes thermiques et chimiques sont réciproquement liés tant à l'échelle du réacteur que du catalyseur rend leur étude et leur compréhension difficile [153]. Nombre de travaux sur ce procédé où des paramètres opératoires sont variés ne sont qu'une observation des sélectivités des produits et de la température de réaction à l'état stationnaire. Les phénomènes thermiques et les mécanismes réactionnels impliqués ont le plus souvent été mis en évidence par l'étude expérimentale et

théorique de la transformation du méthane, de l'éthane et du propane en gaz de synthèse. Si ces modèles peuvent être partiellement étendus à la transformation de composés plus complexes : les *n*-alcane et les composés oxygénés, il est cependant nécessaire d'avoir une connaissance et un contrôle plus fin des phénomènes régissant les transformations en phase gazeuse. En effet, dans le cas de ces réactifs, elles occupent une place plus importante du fait de l'augmentation de la réactivité des hydrocarbures avec la taille de la chaîne carbonée. De plus, le mécanisme réactionnel se complexifie avec l'accroissement de la taille de la chaîne de carbone et la diversification de la nature chimique du réactif, tout deux impliquent un élargissement du spectre des produits formés.

III.3.2. Approche moléculaire : mécanisme(s) de formation des LAOs

Les travaux de L. D. Schmidt sur la production de LAOs à partir de *n*-alcane supérieurs (*n*-décane et *n*-hexadécane) ne font pas état d'une distribution complète par tailles de chaîne ou d'une étude mécanistique. Il émet cependant des hypothèses [57,58,127,128] en raisonnant sur le fonctionnement d'un RMS en présence d'un catalyseur au rhodium (consommation totale du dioxygène à l'entrée du catalyseur). La formation des LAOs se produirait dans la phase gazeuse, en l'absence d'oxygène et par des réactions radicalaires exclusivement intramoléculaires, comme le laisse supposer l'absence d'oléfines internes. Le mécanisme serait donc analogue à celui régissant le vapocraquage des hydrocarbures (**Partie II.1.1.2** de ce chapitre). L'étape d'initiation impliquerait la rupture homolytique de la chaîne carbone-carbone pour produire deux radicaux alkyles primaires. Ces espèces peuvent soit continuer de réagir par rupture de liaison carbone-carbone en β du radical (β -C scission) pour former de l'éthylène et un radical alkyle primaire plus petit, soit se stabiliser par rupture de liaison carbone-hydrogène (β -H scission) en β du radical pour former une LAO. La compétition entre ces deux réactions est régie par la température, l'abaissement de cette dernière favorise les réactions de β -H scission au détriment des β -C scission, d'où un rendement en LAOs plus important à basse température.

Un tel mécanisme purement pyrolytique paraît plausible dans le cas d'une consommation totale du dioxygène dès les premiers millimètres du catalyseur. Cependant, lorsque sa conversion est incomplète (catalyseurs au platine ou au rhodium opéré à des $C/O > 1$, **Figure I-10-A**), la question de son implication dans le mécanisme de formation des LAOs se pose.

En effet, lors de la déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane [111,118,132,158–162], l'oxygène présent dans la phase gazeuse intervient dans le mécanisme de formation des oléfines en agissant comme un agent de propagation radicalaire. Dans le cas du *n*-décane et du *n*-hexadécane, la formation des LAOs semble se produire lorsque le dioxygène n'est pas totalement consommé (**Figure I-10-A et -B**).

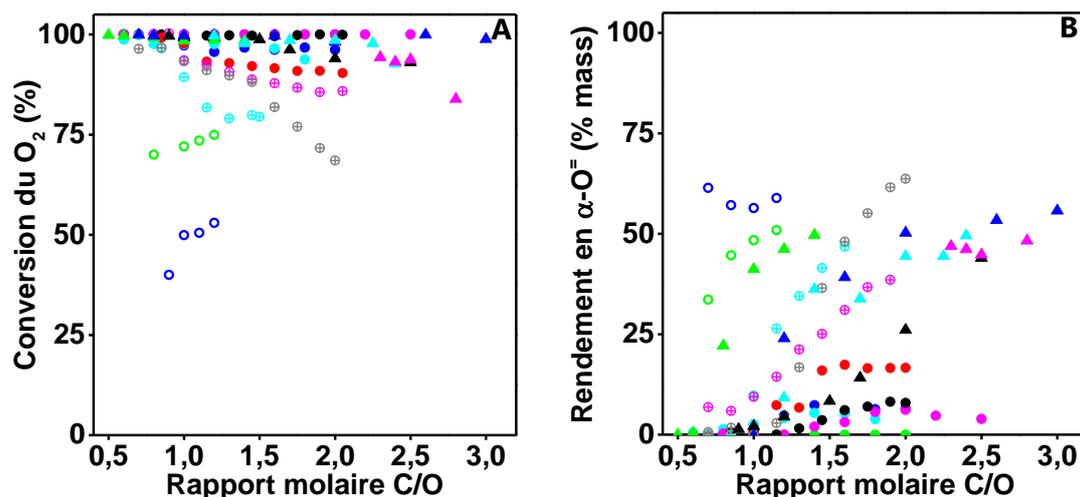


Figure I-10. Evolution de (A) la conversion du dioxygène et (B) du rendement en LAOs lors de la transformation du *n*-décane (cercles) et du *n*-hexadécane (triangles) en RMS en fonction du rapport molaire C/O. La signification des symboles est donnée dans le **Tableau I-5**.

L'oxydation en phase gazeuse des alcanes est gouvernée par un mécanisme radicalaire dépendant de la température [163] (**Schéma I-17**). L'oxydation à basse température est dite « chimie des peroxydes ». Les produits organiques sont formés avec de longues chaînes de carbone et comportent soit une fonction oxygénée (*n*-aldéhydes, *n*-cétones et éthers cycliques alkylés) soit une fonction alcène. L'initiation de l'alcane se fait exclusivement par le transfert intermoléculaire (attaque de OH[•] ou O₂) d'un radical hydrogène (H[•]). A mesure que la température du milieu augmente, la production de composés oxygénés s'amenuise et les produits organiques sont formés avec des tailles de chaînes plus courtes. L'oxydation à haute température est dite « chimie des petits radicaux », car de nombreuses réactions d'initiation de l'alcane se produisent, elles impliquent des transferts de H[•] intermoléculaires ainsi que des ruptures homolytiques de liaisons C-C et C-H. De plus, les radicaux alkyles formés peuvent continuer à se transformer par β-carbone scission pour former de l'éthylène. Ces réactions d'initiation et de propagation sont d'autant plus importantes que la température du milieu augmente. Les hydrocarbures majoritaires sont donc des oléfines légères. La température à laquelle le système passe de l'un à l'autre des mécanismes dépend de sa pression totale [163,164]. Ainsi une pression élevée augmente la valeur de la température, qui est, à pression atmosphérique, de l'ordre de 630 à 670 °C [163,165,166].

L. D. Schmidt a principalement travaillé à des températures supérieures à 600 °C où il n'observe pas la formation de produits organiques oxygénés. Cependant, quelques uns de ses travaux sur la transformation de petits alcanes (éthane [133], propane [108,133], *n*-butane [108,133,167,168], *i*-butane [133], *n*-pentane [108,122], *i*-pentane [122], *n*-hexane [122,124,125]) et du cyclohexane [122,125,169] à des températures de fonctionnement inférieures à 600 °C font état de la formation de ces composés : aldéhydes, cétones et éthers cycliques. Leur sélectivité peut atteindre 60 % à 350 °C [124,125]. Ces résultats ont pour la plupart été obtenus avec une grille de platine rhodié employée comme catalyseur et qui permet d'atteindre des temps de contact de l'ordre de 100 μs. L. D. Schmidt a supposé que les faibles temps de contact et la trempe thermique rapide des produits en sortie de catalyseur a permis d'isoler les composés intermédiaires de la formation des oléfines. Cependant, une étude

d'un autre groupe de recherche [170] montre que les produits obtenus, dont des composés oxygénés, lors de l'oxydation en température programmée du *n*-butane entre 200 et 500 °C ($\tau_{\text{Séjour}}$ important), sont similaires avec ou sans grille de platine rhodié.

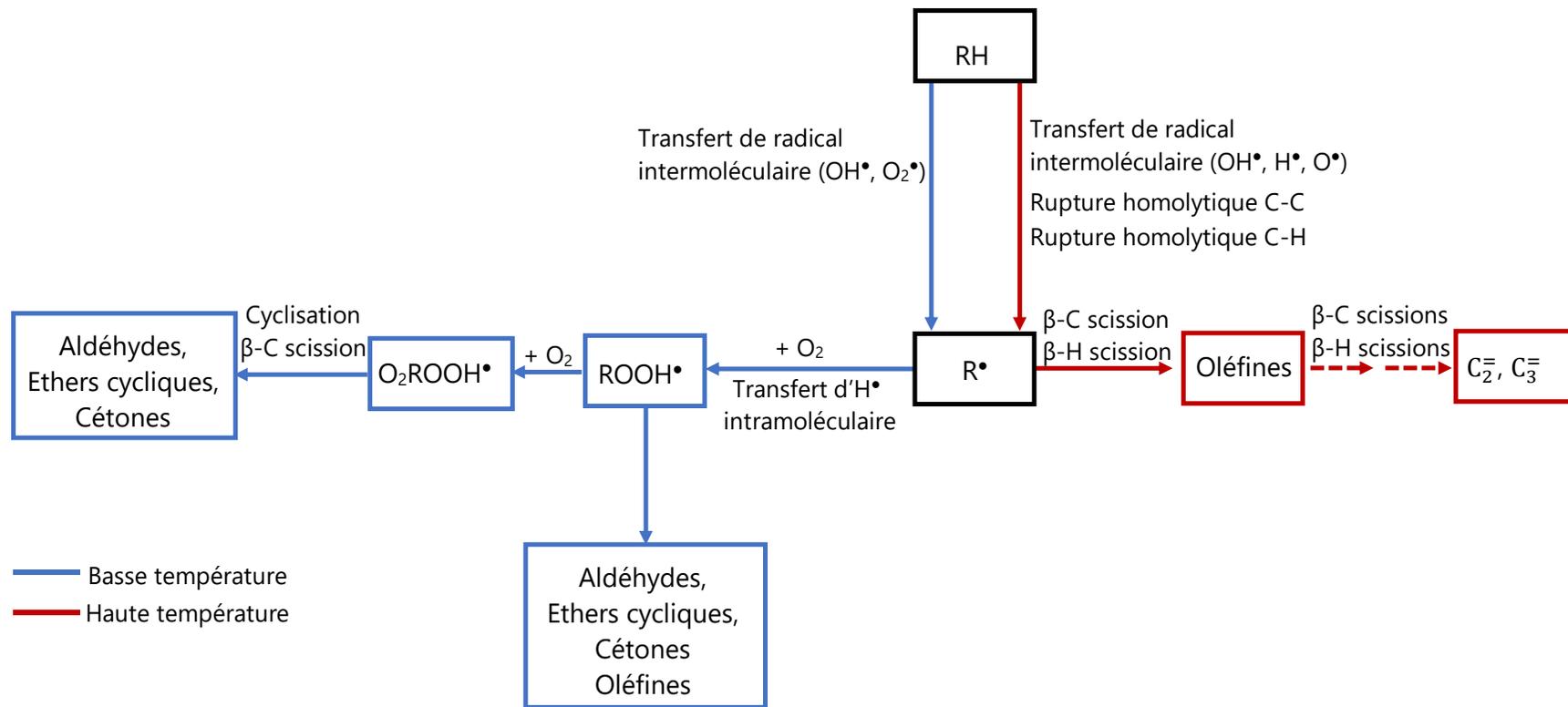


Schéma I-17. Mécanisme général de l'oxydation des alcanes [163].

III.4. Considérations opératoires et techniques du RMS

III.4.1. Un équilibre thermo-chimique régi par les conditions opératoires

Le contrôle des mécanismes, des cinétiques de réactions et des phénomènes thermiques est donc primordial pour le développement et la maîtrise du RMS. Outre les paramètres expérimentaux susdits, moult autres peuvent être employés afin d’influer sur ces trois facteurs (**Schéma I-18**). La proportion des réactions en phase gazeuse ou catalytiques peut être contrôlée par le choix des propriétés texturales et la mise en forme (taille et géométrie des pores) du catalyseur [53,55,94,96,123]. Cette dernière, ainsi que la conductivité thermique du monolithe et le temps de séjour influent sur les transferts thermiques entre la phase gazeuse et le solide catalytique [95,96,157]. L’enthalpie de la charge d’alimentation peut être variée par sa dilution dans un gaz inerte ou par sa température de préchauffage [120,169].

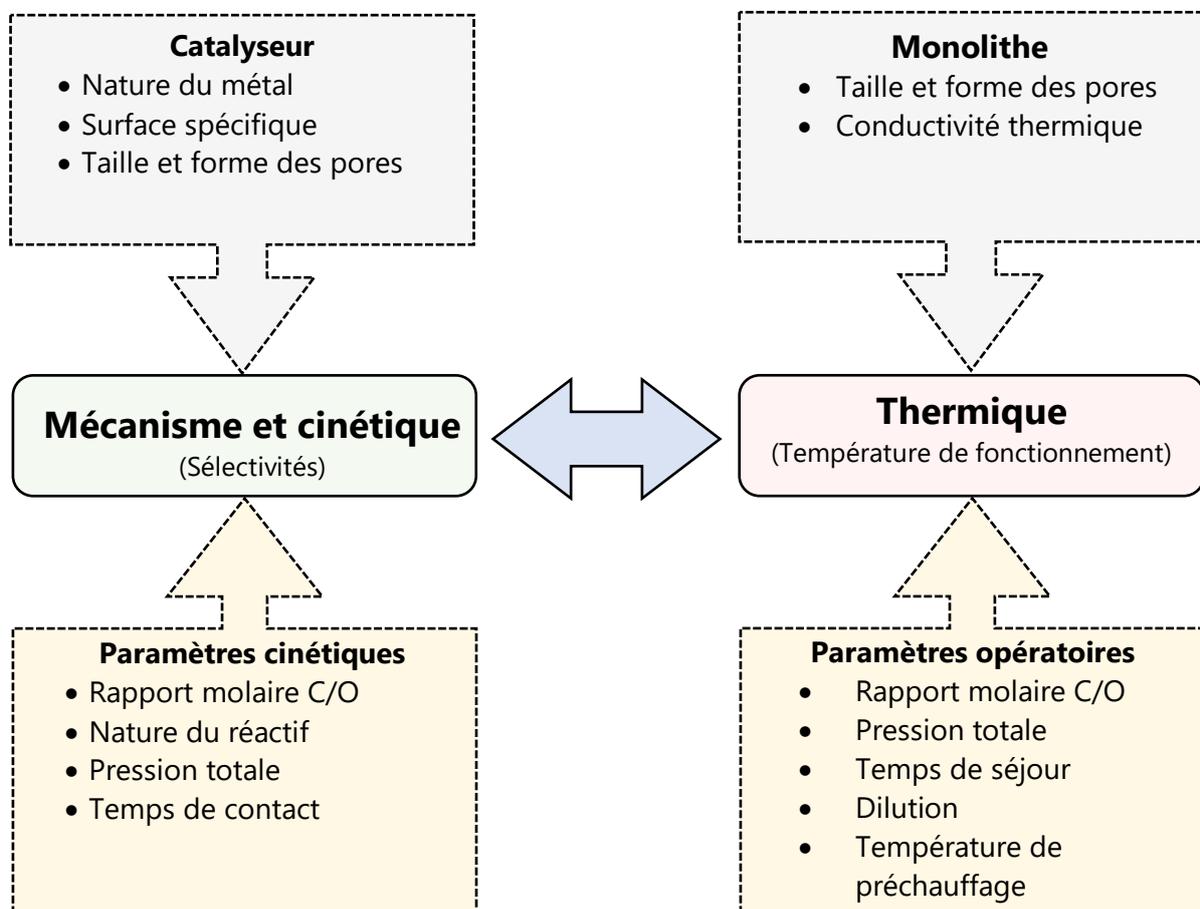


Schéma I-18. Paramètres régissant le mécanisme, la cinétique et la thermique impliqués au sein d'un RMS.

III.4.2. Des technologies adaptées aux enjeux impliqués

Les RMS sont de petites unités consistant en un réacteur tubulaire agrémenté de diverses technologies qui répondent aux enjeux inhérents à son fonctionnement et à la nature de la charge traitée. Par exemple, l'alimentation d'un RMS (55 cm de long et 19 mm de diamètre interne) par 180 g h^{-1} de *n*-hexadécane et 240 L min^{-1} d'air (rapport molaire C/O de 3) en présence d'un catalyseur au rhodium (10 mm de longueur) produit 100 g h^{-1} de LAOs en consommant 150 g h^{-1} du *n*-alcane [58,152]. Il peut être décomposé en deux parties [57,58,128,151,152,171] : un système d'alimentation en réactifs et une zone réactionnelle, représentées sur le schéma suivant (**Schéma I-19**) :

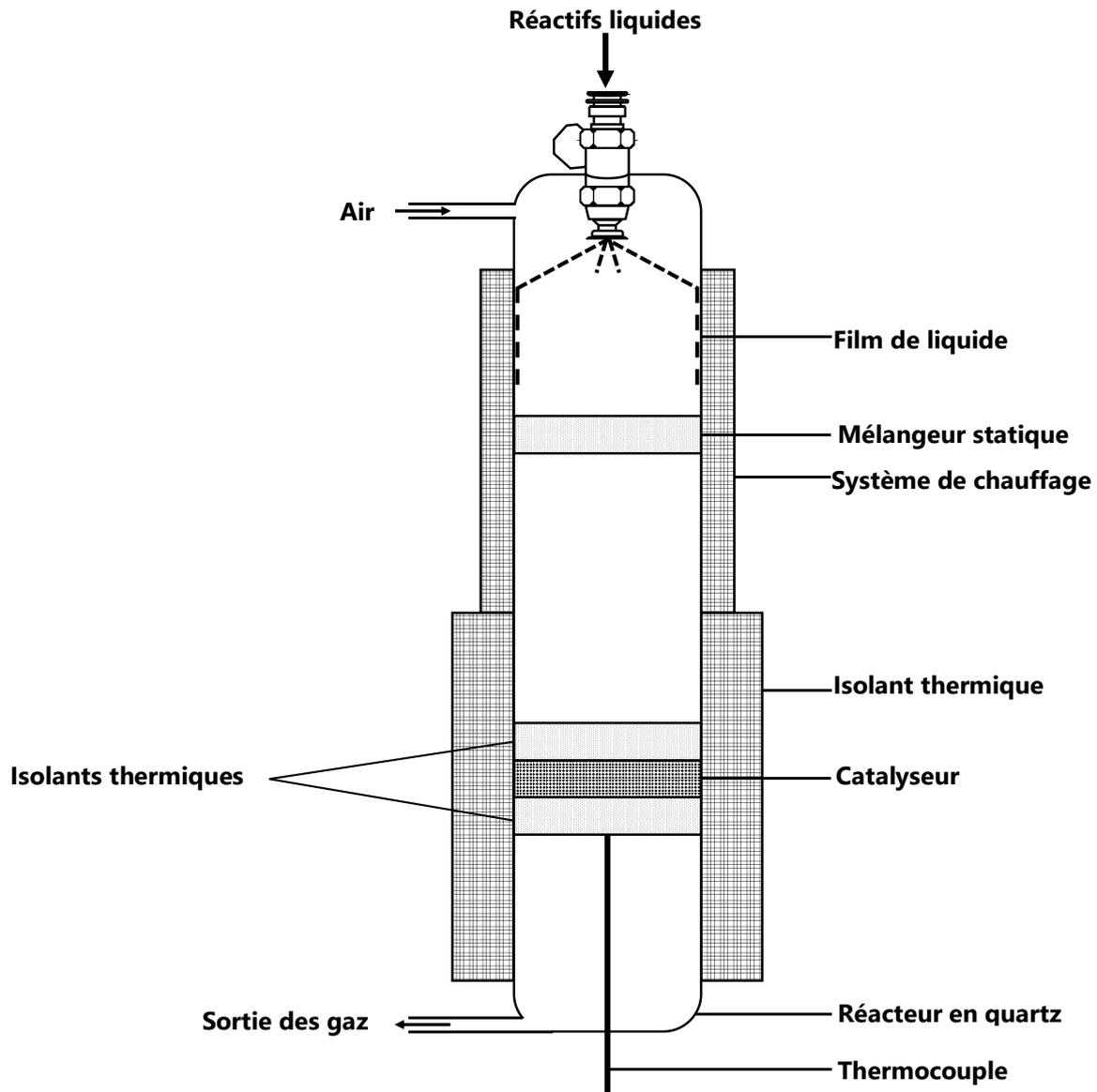


Schéma I-19. Représentation du RMS appliqué à la production de LAOs, adapté de [151,152].

III.4.2.1. Alimentation en réactifs

Dans le cas des *n*-alcanes, les technologies d'alimentation employées doivent permettre de maintenir un rapport molaire C/O constant et de limiter les gradients en concentration. A ces fins, le débit d'hydrocarbure doit être régulier et sa vaporisation ainsi que son mélange avec le gaz oxydant (air) doivent être rapides. Les réactifs liquides sont donc pulvérisés sous la forme de petites gouttelettes en tête de réacteur par un injecteur automobile. Sa vaporisation est obtenue par l'évaporation du film ainsi formé, au contact des parois chauffées du réacteur. Le flux d'air, également introduit en tête de réacteur, entraîne ces vapeurs vers un mélangeur statique (monolithe vierge) qui instaure un régime turbulent en ce point du RMS et permet une bonne homogénéisation du mélange gazeux (**Schéma I-19**).

III.4.2.2. Zone réactionnelle

La diminution des températures d'auto-ignition des hydrocarbures avec l'augmentation de la pression impose son contrôle strict au sein du RMS. Les pertes de charges doivent être minimales pour maintenir un fonctionnement à pression atmosphérique, malgré les débits gazeux importants (de 2 à 10 L min⁻¹). Le recours à des catalyseurs mis en forme (monolithes à canaux droits ou mousses) apparaît donc comme une solution adaptée. Son fonctionnement autotherme implique d'opérer dans des conditions proches d'un système adiabatique. Elles sont garanties par l'isolation thermique de ce dernier. Deux monolithes en amont et en aval le préservent des pertes thermiques dans le sens du flux et l'isolation extérieure du réacteur des pertes radiales (**Schéma I-19**).

III.5. Les grands enjeux du RMS

Aujourd'hui, le développement du RMS pour la production du gaz de synthèse à partir de méthane est encore assujéti à des enjeux de désactivation thermique du catalyseur [142-144,172]. L'application du RMS à la production d'oléfines légères à partir d'éthane et de propane est elle aussi freinée par des problèmes de stabilité du catalyseur [173]. De plus, les rendements limités en oléfines [173,174] (formation de CO_x, méthane et acétylène) et le coût énergétique engendré par la nécessité d'opérer avec une unité de production d'oxygène ne permettent pas encore de justifier son développement en remplacement des vapocraqueurs [174].

Les travaux de L. D. Schmidt ont esquissé la possibilité de produire des LAOs en une étape. Les principales caractéristiques du RMS appliqué à la production d'oléfines sont résumées dans le **Tableau I-6**. Le fonctionnement à pression atmosphérique du RMS et l'autothermie du système réactionnel permettent d'amoindrir les coûts opératoires du procédé. Cependant, l'autosuffisance énergétique du catalyseur implique la consommation d'une partie du réactif pour produire de la chaleur. Ce système ne peut être viable que lorsque la matière première est peu dispendieuse. A titre de comparaison, les fours pour vapocraquer le naphta ou l'éthane sont pourvus en énergie par la combustion de ressources moins onéreuses : du gaz naturel ou du fioul [35]. Le RMS est une technologie déjà éprouvée (procédés Ostwald [175], Andrussow [176]), sa transposition à l'échelle industrielle est facilitée par sa simplicité de mise en œuvre. Elle ne nécessite pas de dimensionnement extensif, du fait de son fonctionnement en flux continu, des temps de réaction de l'ordre de la milliseconde [177] et de la thermicité du catalyseur qui ne nécessite ni système de chauffe, ni dispositif d'évacuation

des calories [157,173]. De plus, l'emploi d'un réacteur à lit fixe permet de s'affranchir de l'étape de séparation de la charge et du catalyseur. En revanche, la commercialisation du RMS, procédé peu sélectif que ce soit en termes de nature chimique des produits ou en taille de chaîne de carbone, implique la présence de différentes unités de distillation. Un tel procédé d'oxydation, opérant à la limite des domaines d'auto-inflammation des hydrocarbures, requiert une maîtrise et un contrôle fin des phénomènes thermiques. Les risques d'emballement voire d'explosion sont principalement présents lors de son état transitoire (phases de démarrage et d'arrêt), c'est-à-dire lorsque la charge est pauvre en hydrocarbure et que les réactions de combustion sont initiées [99].

Tableau I-6. Principales caractéristiques du RMS appliqué à la production d'oléfines, classées en termes d'avantages et d'inconvénients.

| Avantages | Inconvénients |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Production de LAOs en une étape • Système réactionnel autotherme • Pression atmosphérique • Flux continu • Catalyseur hétérogène • Transposition à l'échelle industrielle aisée • Technologies éprouvées (nébuliseur, injecteur automobile, monolithe) | <ul style="list-style-type: none"> • Perte de 15 à 20 % du réactif comme fuel • Contrôle difficile des phénomènes thermiques : explosion, emballement • Sélectivités limitées : unités de séparation nécessaires • Nature chimique des produits formés dépendante de celle de l'hydrocarbure de la charge |

Conclusion

Emballages, matériaux de construction, colles, peintures, savons, cosmétiques, détergents, qu'elles entrent directement dans leur synthèse sous forme oléfinique, en un dérivé fonctionnalisé en position terminale, ou bien indirectement pour la synthèse de produits impliqués dans leur processus industriel de fabrication, les α -oléfines linéaires sont une matière première pour nombre de produits de la vie courante. Obtenues avec différentes tailles de chaîne, leur production est dominée par les procédés d'oligomérisation de l'éthylène. Cette voie, coûteuse en énergie, implique le vapocraquage préalable des hydrocarbures en éthylène ainsi que l'oligomérisation de cette matière première à des pressions supérieures à l'atmosphérique et en présence d'un catalyseur homogène. Le craquage oxydant des hydrocarbures en réacteur milliseconde, alliant des réactions exothermiques de combustion catalysées par un métal solide tel que le platine et endothermiques de craquage en phase homogène, apparaît comme une alternative plausible. Ce système réactionnel, autotherme, implique des temps de séjour des réactifs de l'ordre de la milliseconde et une pression de réaction atmosphérique, les coûts opératoires et le gabarit d'un tel procédé sont donc moindres. Bien que amplement développé et étudié pour l'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse ou la déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane en éthylène et propylène respectivement, le RMS est une technologie immature, notamment dans le cas de la transformation des *n*-alcane supérieurs. La perspective de son emploi pour la synthèse de LAOs, où les transformations en phase gazeuse sont d'autant plus importantes, nécessite encore la compréhension des phénomènes thermiques et des mécanismes chimiques régissant ce domaine du réacteur. Cela induit une mise en place d'un pilote tenant compte des impératifs technologiques inhérents au fonctionnement du RMS, auxquels doivent s'ajouter des systèmes de mesure fins pour le suivi de son comportement thermique et des produits de réaction. Les études expérimentales développées dans ce manuscrit de thèse et présentées dans les chapitres suivants s'intéressent à l'application et au fonctionnement du RMS pour la synthèse d' α -oléfines linéaires. Ce travail de recherche a donc nécessité la conception préalable d'un pilote dont le cahier des charges répond aux enjeux précédemment évoqués, les technologies l'agrémentant et ses caractéristiques techniques sont décrites dans le chapitre suivant.

Références

- [1] "Alpha Olefins Market by Type, Application & Geography MarketsandMarkets", [en ligne], <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/alpha-olefin-market-1282.html>, (consulté le 09 août 2020).
- [2] A. H. Tullo, "α-Olefins Producers Ready Big Plants", *Chemical & Engineering News*, **2014**, vol. 92, n°34, [en ligne], <https://cen.acs.org/articles/92/i34/Olefins-Producers-Ready-Big-Plants.html>, (consulté le 18 août 2020).
- [3] V. Denton, "INEOS to build LAO and PAO plants in the Middle East", *F&L Asia*, **2019**, [en ligne], <https://www.fuelsandlubes.com/ineos-build-lao-pao-plants-middle-east/> (consulté le 18 août, 2020).
- [4] Q. Chen, D. Wang, Y. Gu, S. Yang, Z. Tang, Y. Sun, et Q. Wu, "Techno-economic evaluation of CO₂-rich natural gas dry reforming for linear alpha olefins production", *Energy Convers. Manag.*, **2020**, vol. 205, n°112348, p.1-14.
- [5] A. Forestière, H. Olivier-Bourbigou, et L. Saussine, "Oligomerization of Monoolefins by Homogeneous Catalysts", *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP*, **2009**, vol. 64, n°6, p. 649-667.
- [6] "Alpha Olefin Market Size & Share | Global Industry Report, 2019-2025", [en ligne], <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/alpha-olefins-market>, (consulté le 09 août 2020).
- [7] "Asia Pacific Alpha Olefins Market Expected To Grow At a CAGR Of 6.6% From 2014 To 2020: Grand View Research, Inc.", [en ligne], <https://GrandViewResearch.podbean.com/e/asia-pacific-alpha-olefins-market-expected-to-grow-at-a-cagr-of-66-from-2014-to-2020-grand-view-research-inc/>, (consulté le 09 août 2020).
- [8] G. R. Lappin, L. H. Nemeč, J. D. Sauer, et J. D. Wagner, "Olefins, Higher", dans Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, éd. American Cancer Society, **2010**, p. 1-20.
- [9] L. M. Farrell, "Developments in Linear Alpha Olefin (LAO) Comonomer Technologies for Polyethylene", *ChemSystems PERP program*, **2012**, p. 1-7.
- [10] E. O. C. Greiner et Y. Inoguchi, "Linear Alpha-Olefins", *IHS Chemical*, **2010**, p. 1-78.
- [11] "Normal Alpha Olefins Resources", [en ligne], <https://www.cpchem.com/what-we-do/solutions/normal-alpha-olefins/resources>, (consulté le 06 août 2020).
- [12] É. Kuntz, "Hydroformylation des alcènes (ou oléfines)", *Techniques de l'ingénieur*, **2003**, p. 1-16.
- [13] "Our history", [en ligne], <https://www.shell.com/business-customers/chemicals/about-shell-chemicals/our-history.html>, (consulté le 06 août 2020).

- [14] "Esters de néopolyols", [en ligne], <https://www.nyco-group.com/fr/activite/esters-synthetiques/esters-de-neopolyols/>, (consulté le 06 août 2020).
- [15] K. Weissermel et H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3^{ème} édition, éd. Wiley, **1997**.
- [16] *Encyclopedia of Chemical Technology*, 5^{ème} édition, éd. Kirk-Othmer, vol. 2, **2006**.
- [17] J.-L. Sengel, "Alkylation des composés aromatiques", *Techniques de l'ingénieur*, **1996**, p. 1-15.
- [18] R. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 3^{ème} édition, éd. McGraw-Hill Education, **2003**, p1-1709.
- [19] J.-F. Joly, "Alkylation des oléfines par les paraffines", *Techniques de l'ingénieur*, **2009**, p. 1-17.
- [20] L. Marcou, "Sulfonation et sulfatation", *Techniques de l'ingénieur*, **1996**, p. 1-15.
- [21] *Encyclopedia of Chemical Technology*, 5^{ème} édition, éd. Kirk-Othmer, vol. 24, **2006**.
- [22] "Mercaptans et agents de transfert de chaîne - Arkema", [en ligne], <https://www.arkema.com/fr/produits/product-finder/detail-de-produit/n-octylmercaptan/>, (consulté le 04 août 2020).
- [23] "Mercaptans et agents de transfert de chaîne - Arkema", [en ligne], <https://www.arkema.com/fr/produits/product-finder/detail-de-produit/n-dodecylmercaptan/>, (consulté le 05 août 2020).
- [24] "Linear alpha olefin (LAO) | ExxonMobil Chemical", [en ligne], <https://www.exxonmobilchemical.com/en/products/linear-alpha-olefins>, (consulté le 05 août 2020).
- [25] "AlphaPlus® 1-H | Sea-Land", [en ligne], <https://www.sealandchem.com/product/alphaplus-1-hexene/>, (consulté le 05 août 2020).
- [26] "Linear Alpha Olefins", [en ligne], <https://www.ineos.com/businesses/ineos-oligomers/products/linear-alpha-olefins/>, (consulté le 05 août 2020).
- [27] "Acide n-Heptanoïque Oleris® - Acide gras saturé 100% biosourcé", [en ligne], <https://www.arkema.com/fr/produits/product-finder/detail-de-produit/Acide-n-Heptanoique-Oleris/>, (consulté le 04 août 2020).
- [28] "AlphaPlus® 1-Octene | Sea-Land", [en ligne], <https://www.sealandchem.com/product/alphaplus-1-octene/>, (consulté le 05 août 2020).
- [29] "AlphaPlus® 1-Decene | Sea-Land", [en ligne], <https://www.sealandchem.com/product/alphaplus-1-decene-2/>, (consulté le 05 août 2020).

- [30] "AlphaPlus® 1-Dodecene | Sea-Land", [en ligne], <https://www.sealandchem.com/product/alphaplus-1-dodecene/>, (consulté le 05 août 2020).
- [31] "AlphaPlus® 1-Tetradecene | Sea-Land", [en ligne], <https://www.sealandchem.com/product/alphaplus-1-tetradecene/>, (consulté le 05 août 2020).
- [32] "AlphaPlus® 1-Hexadecene | Sea-Land", [en ligne], <https://www.sealandchem.com/product/alphaplus-1-dexadecene/>, (consulté le 05 août 2020).
- [33] "AlphaPlus® 1-Octadecene | Sea-Land", [en ligne], <https://www.sealandchem.com/product/alphaplus-1-octadecene/>, (consulté le 05 août 2020).
- [34] R. Deng, F. Wei, Y. Jin, Q. Zhang, et Y. Jin, "Downer Catalytic Pyrolysis (DCP): A Novel Process for Light Olefins Production", *Chem Eng Technol*, **2002**, vol. 25, n°7, p. 711-716.
- [35] T. Ren, M. Patel, et K. Blok, "Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes", *Energy*, **2006**, vol. 31, n°4, p. 425-451.
- [36] "Vapocraquage des hydrocarbures", [en ligne], <https://www.lelementarium.fr/focus/vapocraquage-des-hydrocarbures/>, (consulté le 07 août 2020).
- [37] C. Raimbault et G. Lefebvre, "Vapocraquage des hydrocarbures", *Techniques de l'ingénieur*, **1995**, p. 1-21.
- [38] A. Chauvel, G. Lefebvre, et C. Raimbault, Production d'oléfines et d'aromatiques : le vapocraquage et les BTX., éd. TECHNIP, **1980**.
- [39] G. P. Belov et P. E. Matkovsky, "Processes for the production of higher linear α -olefins", *Pet. Chem.*, **2010**, vol. 50, n°4, p. 283-289.
- [40] P.-A. Breuil, L. Magna, et H. Olivier-Bourbigou, "Role of Homogeneous Catalysis in Oligomerization of Olefins: Focus on Selected Examples Based on Group 4 to Group 10 Transition Metal Complexes", *Catal. Lett.*, **2015**, vol. 145, p. 173-192.
- [41] F. A. Al-Sherehy, "IFP-SABIC process for the selective ethylene dimerization to butene-1", *Stud. Sur. Sci. Catal.*, **1996**, vol. 100, p. 515-523.
- [42] J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, et D. H. Morgan, "Advances in selective ethylene trimerisation – a critical overview", *J. Organomet. Chem.*, **2004**, vol. 689, n°23, p. 3641-3668.
- [43] H. Lee, Y. Joe, et H. Park, "Chromium catalysts for ethylene trimerization/tetramerization functionalized with *ortho*-fluorinated arylphosphine ligand", *Catal. Commun.*, **2019**, vol. 121, p. 15-18.

- [44] W. Keim, "Oligomerization of Ethylene to α -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP)", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, vol. 52, n°48, p. 12492-12496.
- [45] E. F. Lutz, "Shell higher olefins process", *J. Chem. Educ.*, **1986**, vol. 63, n°3, p. 202-203.
- [46] J. Skupinska, "Oligomerization of α -olefins to higher oligomers", *Chem. Rev.*, **1991**, vol. 91, n°4, p. 613-648.
- [47] B. Reuben et H. Wittcoff, "The SHOP process: An example of industrial creativity", *J. Chem. Educ.*, **1988**, vol. 65, n°7, p. 605-607.
- [48] O. L. Sydora, "Selective Ethylene Oligomerization", *Organometallics*, **2019**, vol. 38, n°5, p. 997-1010.
- [49] C. T. Young, R. von Goetze, A. K. Tomov, F. Zaccaria, et G. J. P. Britovsek, "The Mathematics of Ethylene Oligomerisation and Polymerisation", *Top. Catal.*, **2020**, vol. 63, n°3-4, p. 294-318.
- [50] "Commercial Use of Fischer-Tropsch Synthesis", [en ligne], <https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifiedia/sasol> (consulté le 19 août 2020).
- [51] A. Steynberg et M. Dry, Fischer-Tropsch Technology., éd. Elsevier, **2004**.
- [52] "UOP Linear Alkylbenzene (LAB) Complex", **2007**, [en ligne], <https://www.honeywell-uop.cn/wp-content/uploads/2011/02/UOP-LAB-Complex-Data-Sheet.pdf>, (consulté le 07 août 2020).
- [53] G. J. Panuccio, B. J. Dreyer, et L. D. Schmidt, "A comparison of the catalytic partial oxidation of C₁ to C₁₆ normal paraffins", *AIChE J.*, **2007**, vol. 53, n°1, p. 187-195.
- [54] F. Giroudière et A. L. Gall, "Production des gaz de synthèse par vaporeformage", *Techniques de l'ingénieur*, **2012**, p. 1-23.
- [55] N. J. Degenstein, R. Subramanian, et L. D. Schmidt, "Partial oxidation of *n*-hexadecane at short contact times: Catalyst and washcoat loading and catalyst morphology", *Appl. Catal. Gen.*, **2006**, vol. 305, n°2, p. 146-159.
- [56] R. Subramanian et L. D. Schmidt, "Renewable Olefins from Biodiesel by Autothermal Reforming", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, vol. 44, n°2, p. 302-305.
- [57] J. J. Krummenacher et L. D. Schmidt, "High yields of olefins and hydrogen from decane in short contact time reactors: rhodium versus platinum", *J. Catal.*, **2004**, vol. 222, n°2, p. 429-438.
- [58] J. J. Krummenacher, K. N. West, et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel", *J. Catal.*, **2003**, vol. 215, n°2, p. 332-343.

- [59] J. R. Salge, G. A. Deluga, et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts", *J. Catal.*, **2005**, vol. 235, n°1, p. 69-78.
- [60] R. Chakrabarti et L. D. Schmidt, "Role of Potassium and Phosphorus in Catalytic Partial Oxidation in Short Contact Time Reactors", *Energy Fuels*, **2015**, vol. 29, n°12, p. 8102-8109.
- [61] G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, et X. E. Verykios, "Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming", *Science*, **2004**, vol. 303, n°5660, p. 993-997.
- [62] J. S. Kruger, R. Chakrabarti, R. J. Hermann, et L. D. Schmidt, "Autothermal partial oxidation of butanol isomers", *Appl. Catal. Gen.*, **2012**, vol. 411-412, p. 87-94.
- [63] R. Chakrabarti, J. S. Kruger, R. J. Hermann, et L. D. Schmidt, "Autothermal reforming of isobutanol", *RSC Adv.*, **2012**, vol. 2, n°6, p. 2527-2533.
- [64] E. C. Wanat, B. Suman, et L. D. Schmidt, "Partial oxidation of alcohols to produce hydrogen and chemicals in millisecond-contact time reactors", *J. Catal.*, **2005**, vol. 235, n°1, p. 18-27.
- [65] J. R. Salge, B. J. Dreyer, P. J. Dauenhauer, et L. D. Schmidt, "Renewable Hydrogen from Nonvolatile Fuels by Reactive Flash Volatilization", *Science*, **2006**, vol. 314, n°5800, p. 801-804.
- [66] D. C. Rennard, J. S. Kruger, B. C. Michael, et L. D. Schmidt, "Long-time Behavior of the Catalytic Partial Oxidation of Glycerol in an Autothermal Reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, vol. 49, n°18, p. 8424-8432.
- [67] D. C. Rennard, J. S. Kruger, et L. D. Schmidt, "Autothermal Catalytic Partial Oxidation of Glycerol to Syngas and to Non-Equilibrium Products", *ChemSusChem*, **2009**, vol. 2, n°1, p. 89-98.
- [68] P. J. Dauenhauer, B. J. Dreyer, N. J. Degenstein, et L. D. Schmidt, "Millisecond Reforming of Solid Biomass for Sustainable Fuels", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, vol. 46, n°31, p. 5864-5867.
- [69] C. M. Balonek, J. L. Colby, N. E. Persson, et L. D. Schmidt, "Rapid Ablative Pyrolysis of Cellulose in an Autothermal Fixed-Bed Catalytic Reactor", *ChemSusChem*, **2010**, vol. 3, n° 12, p. 1355-1358.
- [70] J. L. Colby, P. J. Dauenhauer, et L. D. Schmidt, "Millisecond autothermal steam reforming of cellulose for synthetic biofuels by reactive flash volatilization", *Green Chem.*, **2008**, vol. 10, n°7, p. 773-783.
- [71] J. L. Colby, P. J. Dauenhauer, B. C. Michael, A. Bhan, et L. D. Schmidt, "Improved utilization of biomass-derived carbon by co-processing with hydrogen-rich feedstocks in millisecond reactors", *Green Chem.*, **2010**, vol. 12, n°3, p. 378-380.

- [72] D. Rennard, R. French, S. Czernik, T. Josephson, et L. D. Schmidt, "Production of synthesis gas by partial oxidation and steam reforming of biomass pyrolysis oils", *Int. J. Hydrog. Energy*, **2010**, vol. 35, n°9, p. 4048-4059.
- [73] D. C. Rennard, P. J. Dauenhauer, S. A. Tupy, et L. D. Schmidt, "Autothermal Catalytic Partial Oxidation of Bio-Oil Functional Groups: Esters and Acids", *Energy Fuels*, **2008**, vol. 22, n°2, p. 1318-1327.
- [74] J. S. Kruger, D. C. Rennard, T. R. Josephson, et L. D. Schmidt, "Effect of Functional Groups on Autothermal Partial Oxidation of Bio-oil. Part 1: Role of Catalyst Surface and Molecular Oxygen", *Energy Fuels*, **2011**, vol. 25, n°7, p. 3157-3171.
- [75] H. Sun, C. Rosenthal, et L. D. Schmidt, "Oxidative Pyrolysis of Polystyrene into Styrene Monomers in an Autothermal Fixed-Bed Catalytic Reactor", *ChemSusChem*, **2012**, vol. 5, n°10, p. 1883-1887.
- [76] A. Bitsch-Larsen, R. Horn, et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of methane on rhodium and platinum: Spatial profiles at elevated pressure", *Appl. Catal. Gen.*, **2008**, vol. 348, n°2, p. 165-172.
- [77] E. J. Klein, S. Tummala, et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of methane to syngas: staged and stratified reactors with steam addition", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, vol. 136, p. 245-250.
- [78] S. S. Bharadwaj et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas", *Fuel Process. Technol.*, **1995**, vol. 42, n°2-3, p. 109-127.
- [79] A. Donazzi, B. C. Michael, et L. D. Schmidt, "Chemical and geometric effects of Ce and washcoat addition on catalytic partial oxidation of CH₄ on Rh probed by spatially resolved measurements", *J. Catal.*, **2008**, vol. 260, n°2, p. 270-275.
- [80] P. M. Tornaiainen, X. Chu, et L. D. Schmidt, "Comparison of Monolith-Supported Metals for the Direct Oxidation of Methane to Syngas", *J. Catal.*, **1994**, vol. 146, n°1, p. 1-10.
- [81] B. C. Michael, A. Donazzi, et L. D. Schmidt, "Effects of H₂O and CO₂ addition in catalytic partial oxidation of methane on Rh", *J. Catal.*, **2009**, vol. 265, n°1, p. 117-129.
- [82] C. A. Leclerc, J. M. Redenius, et L. D. Schmidt, "Fast Lightoff of Millisecond Reactors", *Catal. Lett.*, **2002**, vol. 79, n°1, p. 39-44.
- [83] R. Horn, K. A. Williams, N. J. Degenstein, et L. D. Schmidt, "Mechanism of H₂ and CO formation in the catalytic partial oxidation of CH₄ on Rh probed by steady-state spatial profiles and spatially resolved transients", *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, vol. 62, n°5, p. 1298-1307.
- [84] A. Donazzi, M. Maestri, B.C. Michael, A. Beretta, P. Forzatti, G. Groppi, E. Tronconi, L. D. Schmidt, et D. G. Vlachos, "Microkinetic modeling of spatially resolved autothermal CH₄ catalytic partial oxidation experiments over Rh-coated foams", *J. Catal.*, **2010**, vol. 275, n°2, p. 270-279.

- [85] C. T. Goralski, R. P. O'Connor, et L. D. Schmidt, "Modeling homogeneous and heterogeneous chemistry in the production of syngas from methane", *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, vol. 55, n°8, p. 1357-1370.
- [86] D. Dalle Nogare, N. J. Degenstein, R. Horn, P. Canu, et L. D. Schmidt, "Modeling spatially resolved profiles of methane partial oxidation on a Rh foam catalyst with detailed chemistry", *J. Catal.*, **2008**, vol. 258, n°1, p. 131-142.
- [87] L. D. Schmidt, O. Deutschmann, et C. T. Goralski, "Modeling the Partial Oxidation of Methane to Syngas at Millisecond Contact Times", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, vol. 119, p. 685-692.
- [88] K. L. Hohn et L. D. Schmidt, "Partial oxidation of methane to syngas at high space velocities over Rh-coated spheres", *Appl. Catal. Gen.*, **2001**, vol. 211, n°1, p. 53-68.
- [89] D. A. Hickman et L. D. Schmidt, "Production of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane", *Science*, **1993**, vol. 259, n°5093, p. 343-346.
- [90] K. A. Williams, C. A. Leclerc, et L. D. Schmidt, "Rapid lightoff of syngas production from methane: A transient product analysis", *AIChE J.*, **2005**, vol. 51, n°1, p. 247-260.
- [91] D. A. Hickman, E. A. Hauptfear, et L. D. Schmidt, "Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Rh monoliths", *Catal. Lett.*, **1993**, vol. 17, n°3-4, p. 223-237.
- [92] S. S. Bharadwaj et L. D. Schmidt, "Synthesis gas formation by catalytic oxidation of methane in fluidized bed reactors", *J. Catal.*, **1994**, vol. 146, n°1, p. 11-21.
- [93] D. A. Hickman et L. D. Schmidt, "Synthesis Gas Formation by Direct Oxidation of Methane over Monoliths", *Catal. Selec. Ox.*, **1993**, vol. 523, n°32, p. 416-426.
- [94] A. S. Bodke, S. S. Bharadwaj, et L. D. Schmidt, "The Effect of Ceramic Supports on Partial Oxidation of Hydrocarbons over Noble Metal Coated Monoliths", *J. Catal.*, **1998**, vol. 179, n°1, p. 138-149.
- [95] P. M. Witt et L. D. Schmidt, "Effect of Flow Rate on the Partial Oxidation of Methane and Ethane", *J. Catal.*, **1996**, vol. 163, n°2, p. 465-475.
- [96] A. G. Dietz et L. D. Schmidt, "Effect of pressure on three catalytic partial oxidation reactions at millisecond contact times", *Catal. Lett.*, **1995**, vol. 33, n°1, p. 15-29.
- [97] M. Huff, P. M. Torniainen, et L. D. Schmidt, "Partial oxidation of alkanes over noble metal coated monoliths", *Catal. Today*, **1994**, vol. 21, n°1, p. 113-128.
- [98] L. D. Schmidt et M. Huff, "Partial oxidation of CH₄ and C₂H₆ over noble metalcoated monoliths", *Catal. Today*, **1994**, vol. 21, n°2-3, p. 443-454.
- [99] L. D. Schmidt, M. Huff, et S. S. Bharadwaj, "Catalytic partial oxidation reactions and reactors", *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, vol. 49, n°24, Part A, p. 3981-3994.

- [100] R. Horn, N. J. Degenstein, K. A. Williams, et L. D. Schmidt, "Spatial and temporal profiles in millisecond partial oxidation processes", *Catal. Lett.*, **2006**, vol. 110, n°3-4, p. 169-178.
- [101] L. D. Schmidt, E. J. Klein, C. A. Leclerc, J. J. Krummenacher, et K. N. West, "Syngas in millisecond reactors: higher alkanes and fast lightoff", *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, vol. 58, n°3-6, p. 1037-1041.
- [102] A. Bitsch-Larsen, N. J. Degenstein, et L. D. Schmidt, "Effect of sulfur in catalytic partial oxidation of methane over Rh–Ce coated foam monoliths", *Appl. Catal. B*, **2008**, vol. 78, n°3-4, p. 364-370.
- [103] D. Dalle Nogare, N. J. Degenstein, R. Horn, P. Canu, et L. D. Schmidt, "Modeling spatially resolved data of methane catalytic partial oxidation on Rh foam catalyst at different inlet compositions and flowrates", *J. Catal.*, **2011**, vol. 277, n°2, p. 134-148.
- [104] R. Horn, K. A. Williams, N. J. Degenstein, et L. D. Schmidt, "Syngas by catalytic partial oxidation of methane on rhodium: Mechanistic conclusions from spatially resolved measurements and numerical simulations", *J. Catal.*, **2006**, vol. 242, n°1, p. 92-102.
- [105] R. Horn et K. A. Williams, N. J. Degenstein, A. Bitsch-Larsen, D. Dalle Nogare, S. A. Tupy, L. D. Schmidt, "Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: Oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium", *J. Catal.*, **2007**, vol. 249, n°2, p. 380-393.
- [106] M. Huff, P. M. Torniaainen, D. A. Hickman, et L. D. Schmidt, "Partial Oxidation of CH₄, C₂H₆, and C₃H₈ on Monoliths at Short Contact Times", *Stud. Sur. Sci. Catal.*, **1994**, vol. 81, p. 315-320.
- [107] D. A. Hickman et L. D. Schmidt, "Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths", *J. Catal.*, **1992**, vol. 138, n°1, p. 267-282.
- [108] D. I. Iordanoglou, A. S. Bodke, et L. D. Schmidt, "Oxygenates and Olefins from Alkanes in a Single-Gauze Reactor at Short Contact Times", *J. Catal.*, **1999**, vol. 187, n°2, p. 400-409.
- [109] M. Huff et L. D. Schmidt, "Ethylene formation by oxidative dehydrogenation of ethane over monoliths at very short contact times", *J. Phys. Chem.*, **1993**, vol. 97, n°45, p. 11815–11822.
- [110] S. S. Bharadwaj et L. D. Schmidt, "Olefins by Catalytic Oxidation of Alkanes in Fluidized-Bed Reactors", *J. Catal.*, **1995**, vol. 155, n°2, p. 403-413.
- [111] B. C. Michael, D. N. Nare, et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of ethane to ethylene and syngas over Rh and Pt coated monoliths: Spatial profiles of temperature and composition", *Chem. Eng. Sci.*, **2010**, vol. 65, n°12, p. 3893-3902.
- [112] A. Bodke, D. Henning, et L. D. Schmidt, "A comparison of H₂ addition to 3 ms partial oxidation reactions", *Catal. Today*, **2000**, vol. 61, n°1-4, p. 65–72.

- [113] S. S. Bharadwaj, C. Yokoyama, et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of alkanes on silver in fluidized bed and monolith reactors", *Appl. Catal. Gen.*, **1996**, vol. 140, n°1, p. 73–97.
- [114] C. Yokoyama, S. S. Bharadwaj, et L. D. Schmidt, "Platinum-tin and platinum-copper catalysts for autothermal oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene", *Catal. Lett.*, **1996**, vol. 38, n°3, p. 181–188.
- [115] A. S. Bodke, D. Henning, L. D. Schmidt, S. S. Bharadwaj, J. J. Maj, et J. Siddall, "Oxidative Dehydrogenation of Ethane at Millisecond Contact Times: Effect of H₂ Addition", *J. Catal.*, **2000**, vol. 191, n°1, p. 62-74.
- [116] A. S. Bodke, D. A. Olschki, L. D. Schmidt, et E. Ranzi, "High selectivities to ethylene by partial oxidation of ethane", *Science*, **1999**, vol. 285, n°5428, p. 712–715.
- [117] A. S. Bodke et L. D. Schmidt, "On-line addition of catalyst in high-temperature reactors: high selectivity to olefins", *Catal. Lett.*, **1999**, vol. 63, n°3-4, p. 113-120.
- [118] D. A. Henning et L. D. Schmidt, "Oxidative dehydrogenation of ethane at short contact times: species and temperature profiles within and after the catalyst", *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, vol. 57, n°14, p. 2615-2625.
- [119] M. Huff et L. D. Schmidt, "Production of Olefins by Oxidative Dehydrogenation of Propane and Butane over Monoliths at Short Contact Times", *J. Catal.*, **1994**, vol. 149, n°1, p. 127-141.
- [120] M. Huff et L. D. Schmidt, "Oxidative Dehydrogenation of Isobutane over Monoliths at Short Contact Times", *J. Catal.*, **1995**, vol. 155, n°1, p. 82-94.
- [121] L. S. Liebmann et L. D. Schmidt, "Oxidative dehydrogenation of isobutane at short contact times", *Appl. Catal. Gen.*, **1999**, vol. 179, n°1-2, p. 93-106.
- [122] A. G. Dietz, A. F. Carlsson, et L. D. Schmidt, "Partial Oxidation of C₅ and C₆ Alkanes over Monolith Catalysts at Short Contact Times", *J. Catal.*, **1996**, vol. 176, n°2, p. 459-473.
- [123] R. P. O'connor, E. J. Klein, et L. D. Schmidt, "High yields of synthesis gas by millisecond partial oxidation of higher hydrocarbons", *Catal. Lett.*, **2000**, vol. 70, n°3-4, p. 99–107.
- [124] R. P. O'Connor et L. D. Schmidt, "C₆ oxygenates from *n*-hexane in a single-gauze reactor", *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, vol. 55, n°23, p. 5693-5703.
- [125] R. P. O'Connor et L. D. Schmidt, "Oxygenates and Olefins from Catalytic Partial Oxidation of Cyclohexane and *n*-hexane in Single-Gauze Chemical Reactors", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, vol. 133, p. 289–296.
- [126] G. J. Panuccio et L. D. Schmidt, "Increasing olefins by H₂ and CH₄ addition to the catalytic partial oxidation of *n*-octane", *Appl. Catal. Gen.*, **2006**, vol. 313, n°1, p. 63-73.

- [127] G. J. Panuccio, K. A. Williams, et L. D. Schmidt, "Contributions of heterogeneous and homogeneous chemistry in the catalytic partial oxidation of octane isomers and mixtures on rhodium coated foams", *Chem. Eng. Sci.*, **2006**, vol. 61, n°13, p. 4207-4219.
- [128] R. Subramanian, G. J. Panuccio, J. J. Krummenacher, I. C. Lee, et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons: reactivities and selectivities of mixtures", *Chem. Eng. Sci.*, **2004**, vol. 59, n°22-23, p. 5501-5507.
- [129] K. A. Williams et L. D. Schmidt, "Catalytic autoignition of higher alkane partial oxidation on Rh-coated foams", *Appl. Catal. Gen.*, **2006**, vol. 299, p. 30-45.
- [130] B. J. Dreyer, I. C. Lee, J. J. Krummenacher, et L. D. Schmidt, "Autothermal steam reforming of higher hydrocarbons: *n*-Decane, *n*-hexadecane, and JP-8", *Appl. Catal. Gen.*, **2006**, vol. 307, n°2, p. 184-194.
- [131] L. D. Schmidt et M. Huff, "Partial oxidation on noble metals at high temperatures", dans *Catalytic Oxidation: Principles and Applications.*, éd. World Scientific, **1995**, p. 93-117.
- [132] F. D. T. Caputo, G. Russo, A. Di Benedetto, et R. Pirone, "Modeling ethane oxy-dehydrogenation over monolithic combustion catalysts", *AIChE J.*, **2004**, vol. 50, n°9, p. 2233-2245.
- [133] D. A. Goetsch et L. D. Schmidt, "Microsecond Catalytic Partial Oxidation of Alkanes", *Science*, **1996**, vol. 271, n°5255, p. 1560-1562.
- [134] P. O. Graf, B. L. Mojet, J. G. van Ommen, et L. Lefferts, "Comparative study of steam reforming of methane, ethane and ethylene on Pt, Rh and Pd supported on yttrium-stabilized zirconia", *Appl. Catal. Gen.*, **2007**, vol. 332, n°2, p. 310-317.
- [135] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, et K. Eguchi, "Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts", *Appl. Catal. Gen.*, **2003**, vol. 241, n°1-2, p. 261-269.
- [136] Y. Sakai, H. Saito, T. Sodesawa, et F. Nozaki, "Catalytic reactions of hydrocarbon with carbon dioxide over metallic catalysts", *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1984**, vol. 24, n°3, p. 253-257.
- [137] D. Pakhare et J. Spivey, "A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts", *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, vol. 43, n°22, p. 7813-7837.
- [138] S. Cimino, L. Lisi, et G. Russo, "Effect of sulphur during the catalytic partial oxidation of ethane over Rh and Pt honeycomb catalysts", *Int. J. Hydrog. Energy*, **2012**, vol. 37, n°14, p. 10680-10689.
- [139] D. A. Hickman et L. D. Schmidt, "Steps in CH₄ oxidation on Pt and Rh surfaces: High-temperature reactor simulations", *AIChE J.*, **1993**, vol. 39, n°7, p. 1164-1177.
- [140] O. Deutschmann et L. D. Schmidt, "Modeling the partial oxidation of methane in a short-contact-time reactor", *AIChE J.*, **1998**, vol. 44, n°11, p. 2465-2477.

- [141] A. Carrera, M. Pelucchi, A. Stagni, A. Beretta, et G. Groppi, "Catalytic partial oxidation of *n*-octane and *iso*-octane: Experimental and modeling results", *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, vol. 42, n°39, p. 24675-24688.
- [142] A. Beretta, G. Groppi, M. Lualdi, I. Tavazzi, et P. Forzatti, "Experimental and Modeling Analysis of Methane Partial Oxidation: Transient and Steady-State Behavior of Rh-Coated Honeycomb Monoliths", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, vol. 48, n°8, p. 3825-3836.
- [143] I. Tavazzi, A. Beretta, G. Groppi, M. Maestri, E. Tronconi, et P. Forzatti, "Experimental and modeling analysis of the effect of catalyst aging on the performance of a short contact time adiabatic CH₄-CPO reactor", *Catal. Today*, **2007**, vol. 129, n°3, p. 372-379.
- [144] R. Batista, A. Carrera, A. Beretta, et G. Groppi, "Thermal Deactivation of Rh/ α -Al₂O₃ in the Catalytic Partial Oxidation of Iso-Octane: Effect of Flow Rate", *Catalysts*, **2019**, vol. 9, n°6, p. 1-13.
- [145] A. Donazzi, D. Livio, M. Maestri, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi, et P. Forzatti, "Synergy of Homogeneous and Heterogeneous Chemistry Probed by In Situ Spatially Resolved Measurements of Temperature and Composition", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, vol. 50, n°17, p. 3943-3946.
- [146] A. Beretta et P. Forzatti, "High-Temperature and Short-Contact-Time Oxidative Dehydrogenation of Ethane in the Presence of Pt/Al₂O₃ and BaMnAl₁₁O₁₉ Catalysts", *J. Catal.*, **2001**, vol. 200, n°1, p. 45-58.
- [147] M. C. Huff, I. P. Androulakis, J. H. Sinfelt, et S. C. Reyes, "The Contribution of Gas-Phase Reactions in the Pt-Catalyzed Conversion of Ethane–Oxygen Mixtures", *J. Catal.*, **2000**, vol. 191, n°1, p. 46-54.
- [148] R. Lødeng, O. A. Lindvåg, S. Kvisle, H. Reier-Nielsen, et A. Holmen, "Short contact time oxidative dehydrogenation of C₂ and C₃ alkanes over noble metal gauze catalysts", *Appl. Catal. Gen.*, **1999**, vol. 187, n°1, p. 25-31.
- [149] A. Beretta, M. E. Gasperini, G. Trepiedi, L. Piovesan, et P. Forzatti, "Oxidative dehydrogenation of propane in annular reactor over a Pt/Al₂O₃ catalyst", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, vol. 119, p. 659-664.
- [150] C. L. Yaws, *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds: Physical, Thermodynamic and Transport Properties for 5,000 Organic Chemical Compounds.*, éd. McGraw-Hill, **2003**.
- [151] L. D. Schmidt et R. Subramanian, "Production of olefins having a functional group", US 7,683,232 B2, **2010**.
- [152] L. D. Schmidt, J. J. Krummenacher, et K. N. West, "Catalytic partial oxidation of hydrocarbons", US 7,534,372 B2, **2009**.

- [153] G. Veser, "Short Contact-Time Reactors", dans Handbook of Heterogeneous Catalysis., éd. Wiley-VCH, **2008**, p. 738-741.
- [154] M. Bizzi, L. Basini, G. Saracco, et V. Specchia, "Modeling a Transport Phenomena Limited Reactivity in Short Contact Time Catalytic Partial Oxidation Reactors", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, vol. 42, n°1, p. 62-7.
- [155] C. R. H. de Smet, M. H. J. M. de Croon, R. J. Berger, G. B. Marin, et J. C. Schouten, "Kinetics for the partial oxidation of methane on a Pt gauze at low conversions", *AIChE J.*, **2000**, vol. 46, n°9, p. 1837-1849.
- [156] C. R. H. de Smet, M. H. J. M. de Croon, R. J. Berger, G. B. Marin, et J. C. Schouten, "An experimental reactor to study the intrinsic kinetics of catalytic partial oxidation of methane in the presence of heat-transport limitations", *Appl. Catal. Gen.*, **1999**, vol. 187, n°1, p. 33-48.
- [157] L. D. Schmidt et A. Dietz, "Monoliths for Partial Oxidation Catalysis", *MRS Proc.*, **1994**, vol. 368, p. 299-307.
- [158] F. Donsi, K. A. Williams, et L. D. Schmidt, "A Multistep Surface Mechanism for Ethane Oxidative Dehydrogenation on Pt- and Pt/Sn-Coated Monoliths", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, vol. 44, n°10, p. 3453-3470.
- [159] F. Donsi, R. Pirone, et G. Russo, "Oxidative Dehydrogenation of Ethane over a Perovskite-Based Monolithic Reactor", *J. Catal.*, **2002**, vol. 209, n°1, p. 51-61.
- [160] A. Beretta, E. Ranzi, et P. Forzatti, "Production of olefins via oxidative dehydrogenation of light paraffins at short contact times", *Catal. Today*, **2001**, vol. 64, n°1-2, p. 103-111.
- [161] A. Beretta, P. Forzatti, et E. Ranzi, "Production of Olefins via Oxidative Dehydrogenation of Propane in Autothermal Conditions", *J. Catal.*, **1999**, vol. 184, n°2, p. 469-478.
- [162] A. Beretta, L. Piovesan, et P. Forzatti, "An Investigation on the Role of a Pt/Al₂O₃ Catalyst in the Oxidative Dehydrogenation of Propane in Annular Reactor", *J. Catal.*, **1999**, vol. 184, n°2, p. 455-468.
- [163] M. J. Pilling, Low-temperature combustion and autoignition., éd. Elsevier, **1997**.
- [164] E. Ranzi, A. Frassoldati, S. Granata, et T. Faravelli, "Wide-Range Kinetic Modeling Study of the Pyrolysis, Partial Oxidation, and Combustion of Heavy *n*-Alkanes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, vol. 44, n°14, p. 5170-5183.
- [165] J. Biet, M. H. Hakka, V. Warth, P.-A. Glaude, et F. Battin-Leclerc, "Experimental and Modeling Study of the Low-Temperature Oxidation of Large Alkanes", *Energy Fuels*, **2008**, vol. 22, n°4, p. 2258-2269.
- [166] M. Mehl, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, K. Yasunaga, C. Conroy, et H. J. Curran, "Autoignition behavior of unsaturated hydrocarbons in the low and high temperature regions", *Proc. Combust. Inst.*, **2011**, vol. 33, n°1, p. 201-208.

- [167] D. I. Iordanoglou et L. D. Schmidt, "Oxygenate Formation from *n*-Butane Oxidation at Short Contact Times: Different Gauze Sizes and Multiple Steady States", *J. Catal.*, **1998**, vol. 176, n°2, p. 503-512.
- [168] D. A. Goetsch, P. M. Witt, et L. D. Schmidt, "Partial Oxidation of Butane at Microsecond Contact Times", *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation*, **1996**, vol. 638, p. 124-139.
- [169] R. P. O'Connor et L. D. Schmidt, "Catalytic Partial Oxidation of Cyclohexane in a Single-Gauze Reactor", *J. Catal.*, **2000**, vol. 191, n°1, p. 245-256.
- [170] S. Marengo, P. Comotti, et G. Galli, "New insight into the role of gas phase reactions in the partial oxidation of butane", *Catal. Today*, **2003**, vol. 81, n°2, p. 205-213.
- [171] L. D. Schmidt, P. J. Dauenhauer, B. J. Dreyer, et J. R. Salge, "Reactive flash volatilization of fluid fuels", US 8,349,289 B2, **2013**.
- [172] D. Pagani, R. Batista da Saliva, E. Moioli, A. Donazzi, A. Lucotti, M. Tommasini, C. Castiglioni, S. T. Brandao, A. Beretta, et G. Groppi, "Annular reactor testing and Raman surface characterization of the CPO of *i*-octane and *n*-octane on Rh based catalyst", *Chem. Eng. J.*, **2016**, vol. 294, p. 9-21.
- [173] L. E. Basini et A. Guarinoni, "Short Contact Time Catalytic Partial Oxidation (SCT-CPO) for Synthesis Gas Processes and Olefins Production", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, vol. 52, n°48, p. 17023-17037.
- [174] J.-P. Lange, R. J. Schoonebeek, P. D. L. Mercera, et F. W. van Breukelen, "Oxycracking of hydrocarbons: chemistry, technology and economic potential", *Appl. Catal. Gen.*, **2005**, vol. 283, n°1-2, p. 243-253.
- [175] W. Ostwald, "Process of manufacturing nitric acid", US 858,904 A, **1907**.
- [176] A. Leonid, "Production of hydrocyanic acid", US 1,934,838 A, **1933**.
- [177] L. D. Schmidt, "Millisecond chemical reactions and reactors", *Stud. Sur. Sci. Catal.*, **2000**, vol. 130, p. 61-81.

CHAPITRE II

Partie expérimentale : mise en œuvre de la technologie du RMS appliquée à la synthèse d' α -oléfines

Nomenclature des termes utilisés dans le chapitre

| Symboles | Définitions | Unités Système international |
|--|---|-------------------------------------|
| $A_{Section}$ | Aire de la section du réacteur. | m ² |
| C/O | Rapport molaire C/O. | / |
| Cp_i | Capacité calorifique du composé i . | J mol ⁻¹ K ⁻¹ |
| $D_{C_xH_yO_z}^{mol}(\%), D_{C_xH_yO_z}^C(\%)$ | Distribution molaire du produit $C_xH_yO_z$, pondérée par son nombre d'atomes de carbone. | % |
| $\bar{d}_{particules}, d_{section}$ | Diamètre moyen des particules, diamètre de la section intérieure du réacteur. | m |
| f | Fréquence. | Hz |
| $[i]^S$ | Concentration molaire du composé i dans le flux en sortie du réacteur. | mol m ⁻³ |
| $L_{Portion}$ | Longueur de la portion de réacteur considérée. | m |
| $M_{Mélange}^E, M_i$ | Masse molaire du mélange gazeux dans les conditions de composition en entrée du réacteur, du constituant i . | kg mol ⁻¹ |
| \dot{n}_i^E, \dot{n}_i^S | Débit molaire du composé i en entrée du réacteur, en sortie du réacteur. | mol s ⁻¹ |
| $P_{Réacteur}$ | Pression mesurée en tête de réacteur. | Pa |
| \dot{Q} | Flux de chaleur échangée avec le réacteur. | W |
| R | Constante des gaz parfaits. | J mol ⁻¹ K ⁻¹ |
| Re | Nombre de Reynolds. | / |
| $T_{Portion}, T_{Réaction}$ | Température de la portion de réacteur considérée, de réaction. | K |
| t | Période. | s |
| $u(T_{Portion})_{Flux}^E$ | Vitesse du flux dans les conditions de composition de la charge en entrée du réacteur et à la température de la portion de réacteur considérée. | m s ⁻¹ |
| \dot{V}_{tot}^S | Débit volumique total en sortie du réacteur. | m ³ min ⁻¹ |
| $V_{Réaction}$ | Volume de réaction. | m ³ |
| $V_{mol}(T_{Portion})_{Mélange}$ | Volume molaire du mélange gazeux à la température de la portion de réacteur considérée. | m ³ mol ⁻¹ |

| | | |
|---|---|---------------------|
| \dot{W}_u | Flux de travail utile. | W |
| $X_{\text{Réactif}}(\%)$ | Conversion du réactif. | % |
| X_i^E | Fraction molaire du constituant i dans le mélange gazeux en entrée du réacteur. | / |
| $Y_{C_xH_yO_z}^C(\%)$ | Rendement carbone en produit $C_xH_yO_z$. | % |
| $Y_{C_xH_yO_z}^H(\%)$ | Rendement hydrogène en produit $C_xH_yO_z$. | % |
| α | Durée du signal à l'état haut. | s |
| $\Delta \dot{E}_C$ | Variation de la puissance potentielle entre l'entrée et la sortie du réacteur. | W |
| $\Delta \dot{E}_p$ | Variation de la puissance cinétique entre l'entrée et la sortie du réacteur. | W |
| $\Delta \dot{H}$ | Variation du flux d'enthalpie entre l'entrée et la sortie du réacteur. | W |
| $\Delta H_f(T_{\text{Entrée}})_i, \Delta H_f(T_{\text{Sortie}})_i$ | Enthalpie molaire de formation du composé i à la température d'entrée de la zone de réaction, de sortie de la zone de réaction. | J mol ⁻¹ |
| $\Delta H_f^0_i$ | Enthalpie molaire de formation du composé i dans les conditions standard de pression et de température. | J mol ⁻¹ |
| $\varepsilon_{\text{Milieu}}$ | Porosité du milieu. | / |
| η | Rapport cyclique. | % |
| $\mu(T_{\text{Portion}}^E_{\text{Mélange}}), \mu(T_{\text{Portion}})_i$ | Viscosité dynamique à la température de la portion de réacteur considérée du mélange gazeux en entrée du réacteur, du composé i . | Pa s |
| $\rho(T_{\text{Portion}}^E_{\text{Mélange}})$ | Masse volumique du mélange gazeux dans les conditions de composition de la charge en entrée du réacteur et à la température de la portion de réacteur considérée. | kg m ⁻³ |
| $\tau_{\text{Contact}}, \tau_{\text{Réaction}}, \tau_{\text{Séjour}}$ | Temps de contact du flux avec le catalyseur, temps de réaction, temps de séjour du flux dans une portion du réacteur. | s |
| $\Phi(T_{\text{Portion}})_{ji}$ | Loi de composition à la température de la portion de réacteur considérée. | / |
| ϕ | Richesse du mélange. | / |

Introduction

L'étude bibliographique (**Chapitre I**) a mis en exergue les impératifs techniques et technologiques à considérer lors du développement d'un RMS appliqué à la synthèse de LAOs. Le présent chapitre est exclusivement consacré à la mise au point du pilote RMS, basée sur les principales conclusions précédemment établies. Quant aux méthodes de synthèse et de caractérisation des catalyseurs, elles sont décrites en **Annexe A.I-1** et **A.I-2**.

Dans un premier temps présenté dans sa globalité, les différents éléments constituant le RMS seront ensuite détaillés. Cette subdivision implique la nature et la préparation de la charge, les caractéristiques techniques, hydrodynamiques et thermiques de la zone réactionnelle composée du réacteur et du catalyseur, et enfin les systèmes analytiques d'identification et de quantification des produits de réaction permettant d'établir les bilans matière. Leur établissement, en entrée et en sortie du RMS, indispensable à la détermination des conversions, rendements et sélectivités des produits est présenté dans la dernière partie de ce chapitre.

I. Description générale du pilote

I.1. Considérations techniques

Le pilote du RMS, représenté sur le **Schéma II-1**, utilisé pour les expériences de cette étude, a été mis en place au sein du laboratoire. Son développement a nécessité l'appui des différents corps de métiers présents dans l'Institut : mécaniciens, verriers et spécialiste en automatisation. Il peut être divisé en plusieurs zones pour faciliter sa description. Une première partie comportant les appareils de régulation des débits des réactifs gazeux et liquides (débitmètres massiques et injecteur automobile). Le réacteur en quartz (présenté dans la **Partie II.1** de ce chapitre), inséré dans deux fours tubulaires ouvrants, où les réactifs sont vaporisés et mélangés et les réactions initiées lors du démarrage du RMS. Les évolutions des températures du catalyseur et éventuellement de la phase gazeuse post-catalytique peuvent être suivies par des thermocouples. Le flux en sortie du réacteur est divisé en deux. Une portion est envoyée vers un chromatographe en phase gazeuse en ligne pour l'identification et la quantification des produits de réaction, l'autre est refroidie par son passage dans un condenseur puis évacuée. Les composés ainsi condensés peuvent être échantillonnés pour leur identification hors ligne. Les débits des flux dans ces deux circuits sont mesurés par un compteur à gaz et un rotamètre. L'ensemble des appareils de régulation et de mesure, hormis le rotamètre, sont pilotés par ordinateur. Pour cela, un programme a été développé sur LabVIEW, permettant leur contrôle ainsi que le suivi des points de consigne et de mesure, dont les températures. Le tout sur une même interface (**Schéma II-2**).

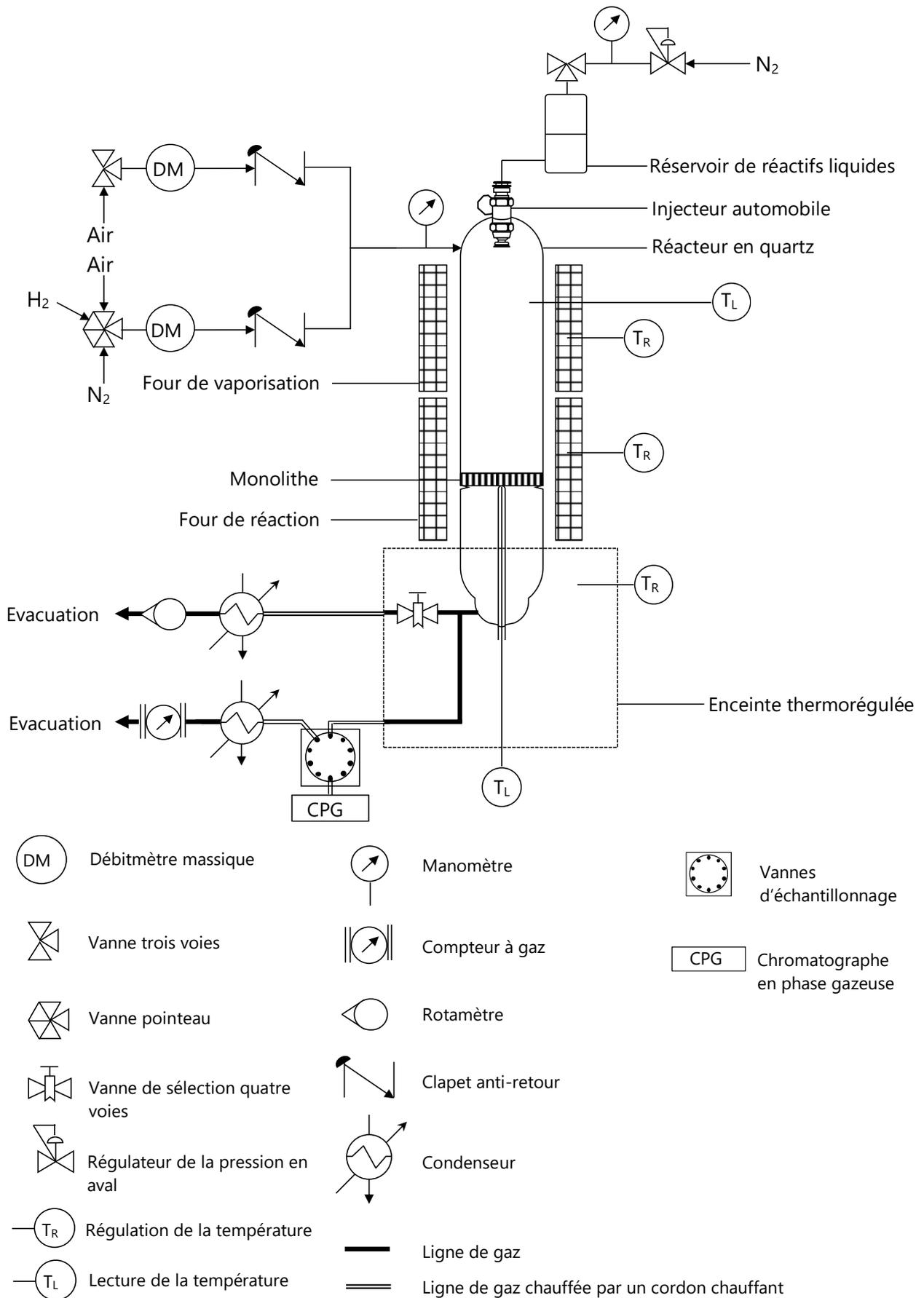


Schéma II-1. Représentation du pilote du RMS.

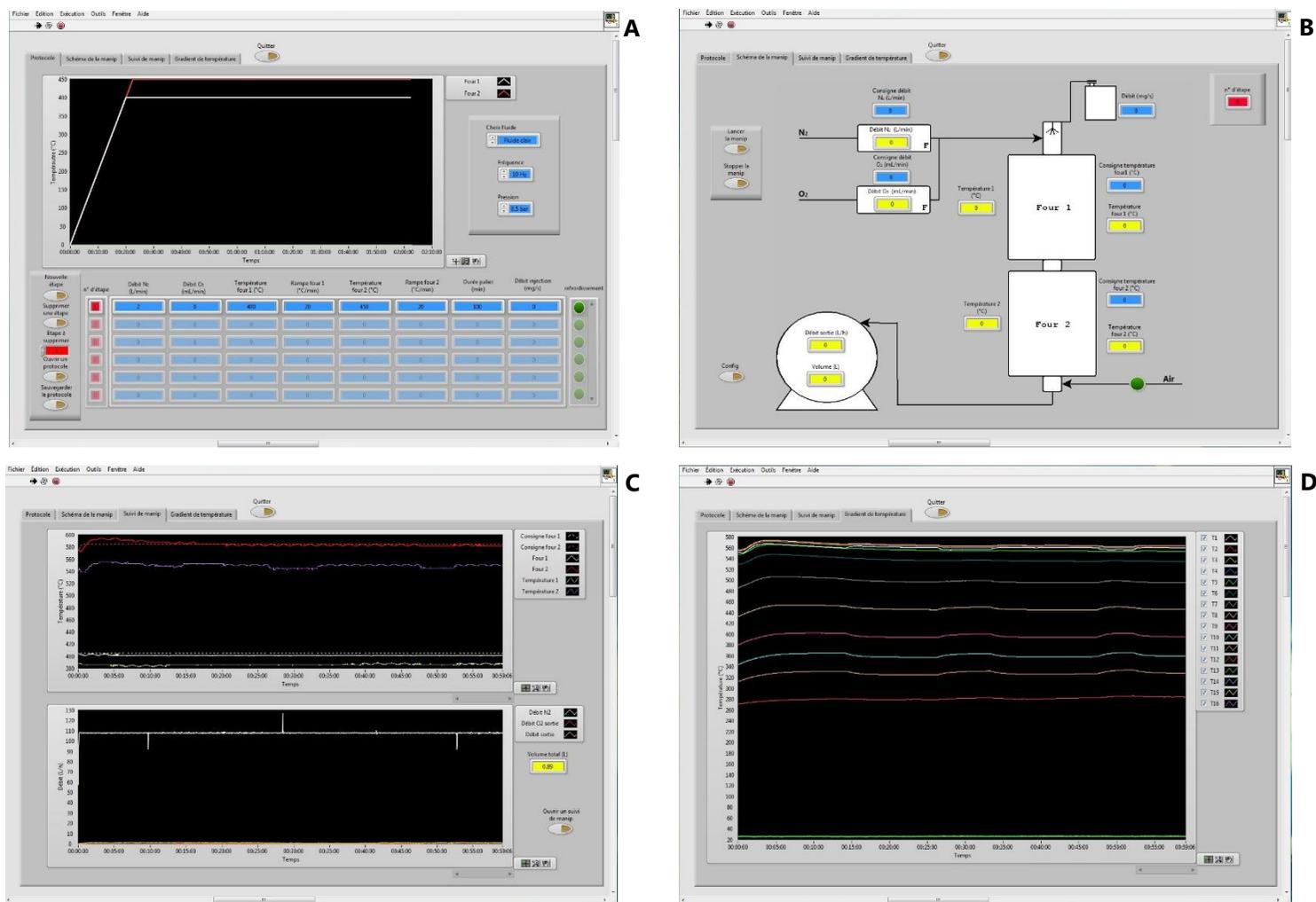


Schéma II-2. Interface du programme LabVIEW de commande du pilote. Onglet de rentrée des points de consigne pour l'élaboration du protocole expérimental (A). Onglet de suivi en temps réel des points de consigne et de mesure (B). Onglet des évolutions en temps réel des points de consigne et de mesure sur la durée de l'expérience (C). Onglet des évolutions en temps réel des mesures de températures de la phase gazeuse post catalytique sur la durée de l'expérience (D).

I.2. Charge réactionnelle

La charge réactionnelle est un mélange binaire (diazote et composé organique) ou ternaire (air et composé organique). L'air et le diazote sont introduits en tête de réacteur sous la forme gazeuse par un débitmètre massique à effet thermique, le réactif organique sous la forme liquide par un injecteur automobile. Le dispositif complet de cette partie du RMS est représenté sur le schéma suivant (**Schéma II-3**) :

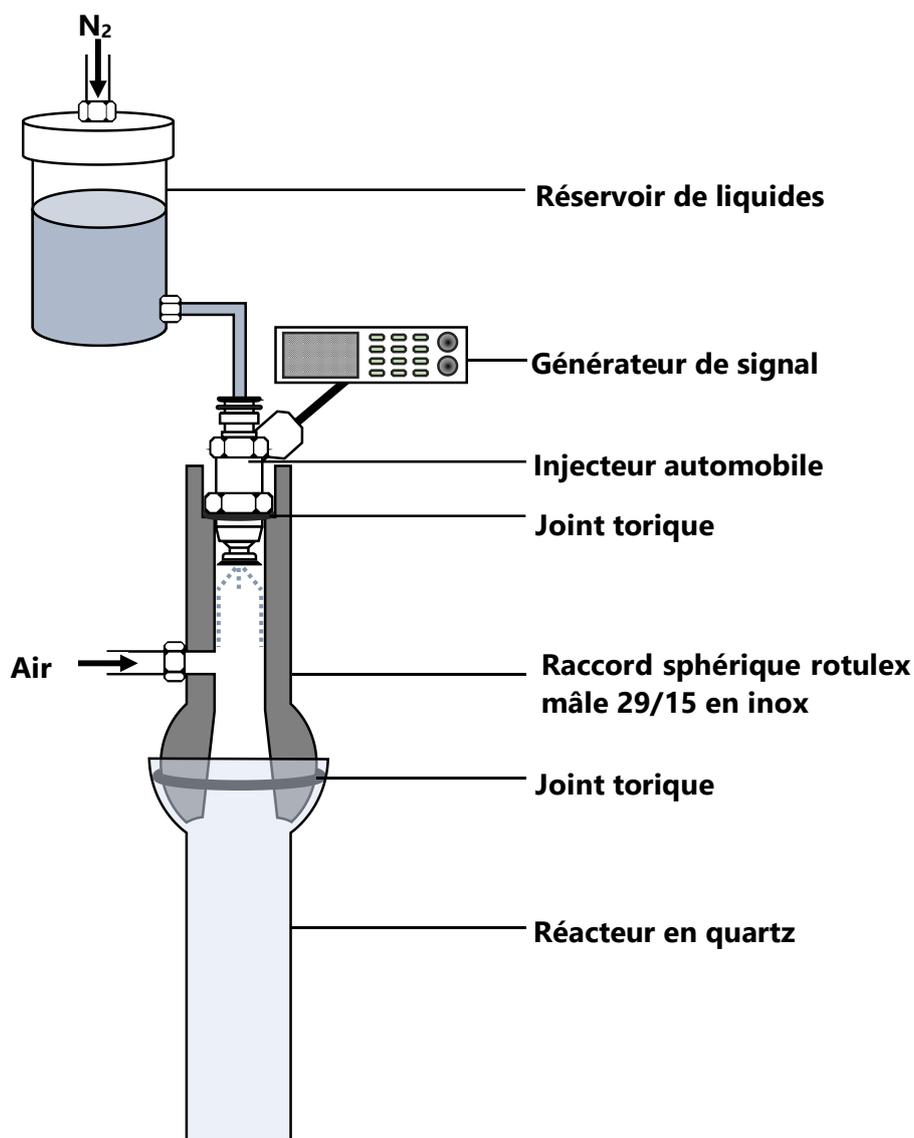


Schéma II-3. Dispositif d'alimentation du RMS en liquides et en gaz.

I.2.1. Composition

La charge réactionnelle, introduite en tête de réacteur, est composée d'air et du réactif organique dans le cas des expériences de craquage oxydant, de diazote (N₂) et du réactif organique dans le cas de la pyrolyse. L'air et le N₂ proviennent respectivement d'un compresseur sur le réseau général du laboratoire et d'une bouteille fournie par Air Liquide (50 L, 200 bar, qualité U : pureté de 99,995 %), raccordée directement au pilote. Ils sont purifiés par leur passage dans deux pièges successifs : un tamis moléculaire (Molecular sieve 13 X, Prolabo) pour les sécher et du charbon actif (Roth) pour en retirer les éventuelles traces d'hydrocarbures.

Les fournisseurs, puretés et données physico-chimiques des réactifs liquides sont présentés dans le tableau suivant (**Tableau II-1**) :

Tableau II-1. Fournisseur, puretés et données physico-chimiques [1] des réactifs organiques évalués.

| Réactif | Fournisseur | Pureté | T _{Fusion} | T _{Ebullition} | T _{Auto-ignition} | Viscosité (25 °C) | Densité (25 °C) |
|-----------------------|-------------|--------|---------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|
| | | / % | / °C | / °C | / °C | / cP | / g cm ⁻³ |
| <i>n</i> -décane | Alfa Aesar | 99 | -29 | 174 | 208 | 0,86 | 0,728 |
| <i>n</i> -dodécane | Alfa Aesar | 99 | -9 | 217 | 204 | 1,39 | 0,745 |
| <i>n</i> -tétradécane | Alfa Aesar | 99 | 6 | 254 | 200 | 2,11 | 0,758 |
| <i>n</i> -hexadécane | Alfa Aesar | 99 | 18 | 287 | 202 | 3,06 | 0,770 |

Le flux de gaz en alimentation du réacteur (air ou N₂ pour le craquage oxydant et la pyrolyse respectivement) est fixé à 2 NL min⁻¹ (où NL min⁻¹ correspond au débit d'un gaz parfait dans les conditions normales de pression et de température, soit 101 300 Pa et 273 K respectivement), le rapport molaire C/O souhaité dans la charge d'alimentation est atteint par la variation du débit du réactif organique.

I.2.2. Obtention d'un flux homogène

I.2.2.1. Produits gazeux

Les débits des composés gazeux sont régulés par des débitmètres massiques à effet thermique. L'un (Bronkhorst), utilisé pour alimenter le RMS en air ou en N₂, est piloté par LabVIEW, sa gamme de fonctionnement se situe entre 0 et 10 NL min⁻¹ de N₂. En amont est placée une vanne de sélection à quatre voies permettant de choisir la nature du gaz alimentant le réacteur : diazote, air ou dihydrogène (H₂), la dernière voie permet le raccordement d'une bouteille de gaz pour d'éventuels étalonnages. Le second (Brooks) est piloté par un boîtier externe (Brooks, Instruments 0154), sa gamme de fonctionnement se situe entre 0 et 1 NL min⁻¹ de N₂. Il est utilisé pour d'éventuels étalonnages ou lors de la détermination des distributions de temps de séjour (**Partie II.3.1** de ce chapitre). Les lectures des débits délivrés par ces deux débitmètres se rapportent aux conditions normales de pression et de température.

I.2.2.2. Produits liquides

Les réactifs liquides, stockés dans un réservoir en inox pressurisé à l'azote sont introduits dans le réacteur par l'intermédiaire d'un injecteur automobile (E.F.S.). Ce dernier est alimenté par un générateur de signal (RIGOL DG 1022). Ce dispositif d'injection fonctionne comme une électrovanne, alternant des périodes d'ouverture et de fermeture et pulvérisant les liquides en cône. Le débit ainsi délivré est fonction de deux paramètres : la différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'injecteur ($\Delta P_{Injecteur}$) et son temps d'ouverture.

Le contrôle de $\Delta P_{Injecteur}$ s'effectue par deux manomètres placés en tête de réacteur et en amont du réservoir de liquide. Un régulateur de pression permet de fixer la pression du réservoir.

Le signal délivré à l'injecteur est un signal carré dont une représentation est donnée sur le schéma suivant (**Schéma II-4**) :

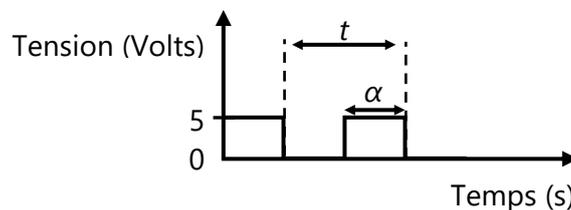


Schéma II-4. Représentation d'un signal en créneaux.

Au cours d'une période t se produisent une ouverture (état haut du signal) et une fermeture (état bas du signal) de l'injecteur. Pour faire varier la durée d'ouverture, deux composantes peuvent être utilisées :

- La fréquence, qui est définie comme l'inverse de la période :

$$f = \frac{1}{t} \quad (\text{II. 1})$$

Avec : f la fréquence (Hz) et t la période (s).

- Le rapport cyclique (η) qui représente le pourcentage de temps pendant lequel le signal est à l'état haut sur une période. Il est défini selon l'équation suivante :

$$\eta = \frac{\alpha}{t} \times 100 \quad (\text{II. 2})$$

Avec : η le rapport cyclique (%) et α la durée du signal à l'état haut (s).

Il a été décidé de faire varier le rapport cyclique, en fixant la pression du réservoir à 10 psig et la fréquence de l'injecteur à 10 Hz.

Il n'a pas été possible d'obtenir un débit régulier de réactif liquide. Ce dernier est pulvérisé par l'injecteur sur les parois du raccord en inox en tête de réacteur (**Schéma II-3**), il s'accumule dans le raccord rotulex inox-verre et ruisselle le long des parois jusque dans le premier four. L'alimentation en réactif liquide s'apparente donc à un goutte-à-goutte.

II. Caractéristiques de la zone réactionnelle bidimensionnelle

II.1. Caractéristiques de la zone de réaction à l'échelle du réacteur

Deux réacteurs cylindriques en quartz ont été utilisés pour cette étude, leur dimension ainsi que leur position par rapport aux éléments chauffants du pilote sont présentées sur le **Schéma II-5**. Ils diffèrent l'un de l'autre par leur longueur, la hauteur du lit catalytique, le diamètre du puit thermométrique positionné sous le monolithe et la présence d'un second puit thermométrique le long des parois. Le réacteur, avec la position du lit la plus haute, sera nommé réacteur-1 dans la suite de ce manuscrit et le second, réacteur-2.

Deux configurations du réacteur-2 ont été évaluées, avec et sans remplissage de sa portion de vide par du carbure de silicium (SiC, Prolabo), d'une taille moyenne de particules de 1,19 mm, elles seront nommées respectivement réacteur-2-vide et réacteur-2-SiC. Cette configuration permet de restreindre la zone réactionnelle de la phase gazeuse à la hauteur du catalyseur, en limitant le temps de passage du flux et surtout en annihilant les réactions de propagation radicalaires. Pour cela, l'ensemble du réacteur, du haut du four de vaporisation à la sortie du flux, est garni par du carbure de silicium, hormis au niveau du catalyseur. Ce dernier est disposé entre deux couches de laine de quartz pour éviter sa détérioration mécanique, l'insertion de grains de SiC à l'intérieur de ses canaux et l'isoler du SiC, matériau à haute conductivité thermique (**Tableau II-2**).

Tableau II-2. Propriétés de la laine de quartz et du carbure de silicium.

| Matériau | Conductivité thermique / $W m^{-1} K^{-1}$ | Chaleur spécifique / $J kg^{-1} K^{-1}$ | Masse volumique / $kg m^{-3}$ | $T_{\text{Sublimation}}$ / $^{\circ}C$ |
|-----------------|---|--|----------------------------------|---|
| Laine de quartz | 1.4 | 720 | 0,12 | 1500 |
| SiC | 320 | 750 | 3217 | 2700 |

Le réacteur est inséré dans deux fours tubulaires ouvrants. Le premier permet de vaporiser les liquides, de les mélanger avec l'air et de garantir le préchauffage de la charge réactionnelle. Le second, fournit la chaleur nécessaire à l'initiation des réactions. Ils sont tous deux réglés en température dans leur pierre réfractaire par un thermocouple de type K. En sortie du dernier four, le bas du réacteur ainsi qu'une partie des lignes de gaz sont disposés dans une enceinte thermorégulée, une boîte ouvrante isolée et chauffée, pour maintenir l'ensemble des produits du flux en phase gazeuse. Les lignes de gaz entre la sortie de l'enceinte thermorégulée et les condenseurs sont maintenues en température par un cordon chauffant.

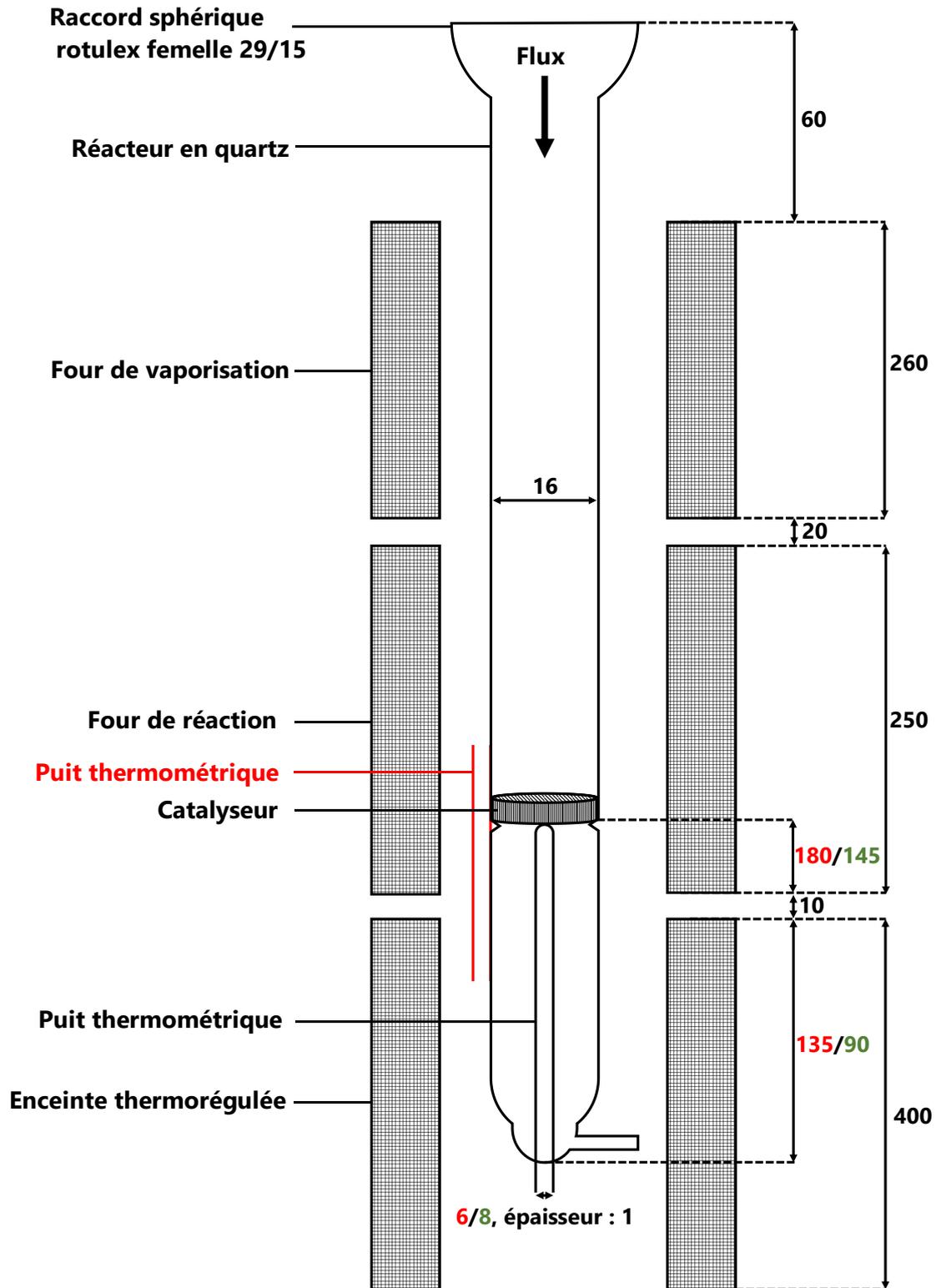


Schéma II-5. Représentation et dimensions des réacteurs utilisés dans cette étude, les côtes sont en mm. Les éléments et côtes en **noir** sont communs aux deux réacteurs, en **rouge** propres au réacteur-1 et en **vert** au réacteur-2.

Des thermocouples de type K (1 mm de diamètre) additionnels sont utilisés pour la mesure de la température en différents points du réacteur. Un premier, disposé à mi-hauteur du premier four entre sa pierre réfractaire et le réacteur pour la mesure de la température de préchauffage de la charge. Un deuxième, inséré dans le puit thermométrique du réacteur positionné sous le monolithe et centré par rapport à sa section, permet le suivi de la température du catalyseur. Le réacteur-1 est équipé d'un second puit thermométrique, fixé contre sa paroi au niveau du catalyseur, où peuvent être insérés deux thermocouples supplémentaires pour la mesure de la température de la phase gazeuse post-catalytique. Le réacteur-2, dispose, lui, d'un unique puit thermométrique avec un diamètre interne plus important, permettant l'insertion de thermocouples supplémentaires pour cartographier le gradient thermique de la phase gazeuse post-catalytique. La pression en tête de réacteur est mesurée par un manomètre mécanique.

La température de préchauffage imposée par le premier four a été fixée à 100 °C au-dessus du point d'ébullition du réactif organique (**Tableau II-1, Partie I.2.1** de ce chapitre), le point de mesure de référence pris est le thermocouple de type K disposé entre les parois du four et du réacteur. La température du four d'activation, utilisé pour initier les réactions en début d'expérience, est initialement fixée à 420 °C (mesure dans le puit thermométrique sous le catalyseur) et est atteinte pour une consigne de 450 °C (régulation dans la pierre réfractaire). La consigne de ce four est ensuite maintenue à 320 °C afin de prévenir la condensation des composés lourds présents dans le flux. Les différents points de consigne et de contrôle des éléments chauffants du pilote sont regroupés dans le tableau suivant (**Tableau II-3**) :

Tableau II-3. Températures de consigne et de contrôle des éléments chauffants du pilote.

| Réactif | Températures | | | | | | Enceinte thermorégulée Consigne | Cordon chauffant Consigne |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------------------------------------|------------------------------|
| | Four de vaporisation | | Four d'activation ¹ | | | | | |
| | Consigne ² | Contrôle ³ | Consigne ² t = 0 | Contrôle ⁴ t = 0 | Consigne ² t > 0 | | | |
| | / °C | / °C | / °C | / °C | / °C | | | |
| <i>n</i> -décane | 300 | 280 | 450 | 420 | 320 | 325 | 325 | |
| <i>n</i> -dodécane | 340 | 310 | 450 | 420 | 320 | 325 | 325 | |
| <i>n</i> -tétradécane | 380 | 345 | 450 | 420 | 320 | 325 | 325 | |
| <i>n</i> -hexadécane | 420 | 390 | 450 | 420 | 320 | 325 | 325 | |

¹Le point de consigne imposé pour atteindre le point de contrôle se réfère à la position du lit catalytique du réacteur-2, ²consigne suivie par le thermocouple de type K inséré dans la pierre réfractaire du four, ³contrôle par le thermocouple de type K inséré entre la pierre réfractaire du four et la paroi du réacteur, ⁴contrôle par le thermocouple de type K inséré dans le puit thermométrique sous le catalyseur.

II.2. Caractéristiques de la zone de réaction à l'échelle du catalyseur

Le catalyseur est immobilisé dans le réacteur par un resserrement de son diamètre interne. Les catalyseurs mis en forme ont été préparés selon une méthode développée au sein du laboratoire [2], par une équipe élaborant des matériaux catalytiques pour une application dans le domaine de la propulsion spatiale. Le support utilisé est un monolithe en cordiérite à canaux droits (600 cpsi, CTI), enduit par environ 10 %massique d'alumine, suivi de l'imprégnation de cette dernière par 0,5 à 1 % molaire de platine par rapport à l'alumine. Les méthodes de préparation et de caractérisations sont détaillées en **Annexe I**. Une autre catégorie de catalyseurs a également été utilisée : une gaze commerciale tissée de platine

rhodié (Alfa Aesar), dont le fil est composé à 90 %massique de platine et 10 %massique de rhodium. Les géométries du monolithe et de la gaze peuvent être assimilées respectivement à un cylindre et un disque (**Schéma II-6**).

Monolithe à canaux droits Gaze de platine rhodié

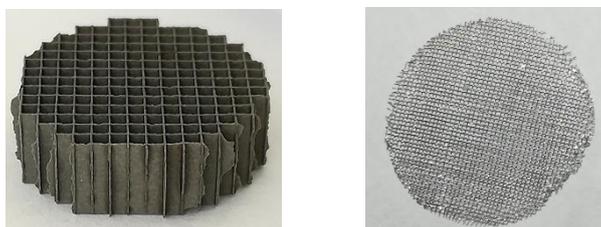


Schéma II-6. Photographies des catalyseurs utilisés dans cette étude : monolithe à canaux droits (gauche) et gaze de platine rhodié (droite).

Leurs dimensions sont données dans les tableaux suivants (**Tableau II-4** et **Tableau II-5** pour le monolithe à canaux droits et la gaze de platine rhodié respectivement) :

Tableau II-4. Dimensions du support monolithique.

| Canaux | | Monolithe | |
|---------------------|--------|-----------|----------|
| Densité | Taille | Hauteur | Diamètre |
| / cpsi ¹ | / mm | / mm | / mm |
| 600 | 1,04 | 5 | 15,8 |

¹cpsi : canaux par pouce carré (en anglais : *channels per square inch*).

Tableau II-5. Dimensions de la gaze de platine rhodié.

| Maillage | | Gaze | |
|--------------------|-----------------|---------|----------|
| Mailles par pouces | Diamètre du fil | Hauteur | Diamètre |
| / | / mm | / mm | / mm |
| 80 | 0,076 | 0,076 | 15,8 |

Deux temps de réaction ($\tau_{Réaction}$) sont calculés, ils correspondent au temps de contact des réactifs avec le catalyseur ($\tau_{Contact}$) et au temps de séjour des réactifs ($\tau_{Séjour}$) dans la portion de réacteur dont la température est supérieure à la température d'auto-ignition du réactif organique (**Tableau II-1**). Ils sont calculés selon la relation suivante :

$$\tau_{Réaction} = \frac{\varepsilon_{Milieu} \times V_{Réaction} \times P_{Réacteur}}{\sum_{i=0}^k (\dot{n}_i^E) \times R \times T_{Réaction}} \quad (\text{II. 3})$$

Avec : $V_{Réaction}$ le volume de réaction correspondant à la portion de réacteur contenant le monolithe ou la portion de réacteur dont la température est supérieure à celle d'auto-ignition du réactif organique pour $\tau_{Contact}$ et $\tau_{Séjour}$ respectivement (m^3), $P_{Réacteur}$ la pression mesurée en tête de réacteur (Pa), $\sum_{i=0}^k (\dot{n}_i^E)$ la somme des débits molaires des k composés en entrée du réacteur (mol s^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), $T_{Réaction}$ la température de réaction correspondant à celle mesurée sur la face arrière du catalyseur ou dans la phase gazeuse pour $\tau_{Contact}$ et $\tau_{Séjour}$ respectivement (K), ε_{Milieu} la porosité du milieu (prise en compte uniquement dans la configuration du réacteur-2-SiC).

A l'échelle du réacteur, trois volumes de réaction, correspondants aux trois températures différentes imposées par les éléments chauffants dans lesquels il est imbriqué, doivent être considérés (four de vaporisation, four d'activation et enceinte thermorégulée, **Tableau II-3**). Le $\tau_{\text{Séjour}}$ est donc la somme des $\tau_{\text{Réaction}}$ calculés dans chacune de ces zones :

$$\tau_{\text{Séjour}} = \tau_{\text{Séjour}}^{\text{Four de vaporisation}} + \tau_{\text{Séjour}}^{\text{Four d'activation}} + \tau_{\text{Séjour}}^{\text{Enceinte thermorégulée}} \quad (\text{II. 4})$$

Avec : $\tau_{\text{Séjour}}^{\text{Four de vaporisation}}$ le temps de séjour du flux calculé avec un volume de réaction s'étendant du haut du four de vaporisation au haut du four d'initiation (s), $\tau_{\text{Séjour}}^{\text{Four d'activation}}$ le temps de séjour du flux dans le four d'activation avec un volume de réaction s'étendant du haut du four d'activation au haut de l'enceinte thermorégulée (s) et $\tau_{\text{Séjour}}^{\text{Enceinte thermorégulée}}$ le temps de séjour du flux dans l'enceinte thermorégulée avec un volume de réaction s'étendant du haut de l'enceinte thermorégulée au bas du réacteur (s).

Mesure de la porosité du SiC

La mesure de la porosité du carbure de silicium consiste à évaluer le volume de vide présent dans un volume connu de grains de SiC. Pour cela, la masse d'eau ultra-pure nécessaire au remplissage de différents volumes connus de SiC (mesure à l'éprouvette) a été mesurée. Le volume de vide mesuré par cette méthode représente 50 % du volume total ($\varepsilon_{\text{Milieu}} = 0,50$), la masse volumique du SiC, également déterminée par cette méthode, est de $3,24 \text{ g cm}^{-3}$, pour une valeur théorique de $3,22 \text{ g cm}^{-3}$ (**Tableau II-2, Partie II.1** de ce chapitre).

La présence de SiC diminue donc le temps de séjour des réactifs dans le réacteur de moitié (**Tableau II-6**). Le temps de contact des réactifs avec le catalyseur est inférieur au temps de séjour, d'un facteur allant de 100 à 10 000 pour le monolithe et la gaze de platine rhodié respectivement (**Tableau II-6** et **Tableau II-7**). Ces temps de séjour et de contact ont été calculés en considérant un écoulement isotherme au sein des volumes de réaction considérés ainsi qu'un flux gazeux au sein du réacteur constant et égal à 2 NL min^{-1} d'air.

Tableau II-6. Temps de séjour des réactifs dans les différentes configurations du réacteur. Les conditions choisies correspondent à celles de la transformation du *n*-hexadécane (les températures du four de vaporisation et de l'enceinte thermorégulée proviennent du **Tableau II-3**) à un débit d'air de 2 NL min^{-1} , un rapport molaire C/O de 1,8 et des températures moyennes de la phase gazeuse dans le four d'activation de 400 °C et 550 °C .

| Réacteur | $\tau_{\text{Séjour}}$ | |
|-----------------|---|---|
| | $T_{\text{Four d'activation}} = 400 \text{ °C}$ | $T_{\text{Four d'activation}} = 550 \text{ °C}$ |
| | / s | |
| Réacteur-1 | 1,5 | 1,4 |
| Réacteur-2-vide | 1,2 | 1,2 |
| Réacteur-2-SiC | 0,6 | 0,6 |

Tableau II-7. Temps de contact des réactifs avec les différents catalyseurs, dans les conditions de la transformation du *n*-hexadécane à un débit d'air de 2 NL min⁻¹, un rapport molaire C/O de 1,8 et des températures moyennes de réaction de 400 °C et 550 °C.

| Catalyseur | τ_{Contact} | |
|------------|--|--|
| | $T_{\text{Réaction}} = 400 \text{ °C}$ | $T_{\text{Réaction}} = 550 \text{ °C}$ |
| | / s | |
| Monolithe | $1,1 \times 10^{-2}$ | $9,3 \times 10^{-3}$ |
| Gaze Pt-Rh | $1,7 \times 10^{-4}$ | $1,4 \times 10^{-4}$ |

II.3. Caractérisations aérauliques et thermiques du RMS

II.3.1. Distribution des temps de séjour

La mesure de la distribution des temps de séjour (DTS) permet de déterminer à quel type de réacteur idéal celui considéré correspond et de diagnostiquer d'éventuelles anomalies de fonctionnement [3,4].

Le protocole, représenté sur le **Schéma II-7**, consiste à mesurer la quantité de traceur présente dans le flux en sortie du réacteur, à différents temps après son introduction. Pour cela le traceur utilisé est le méthane, quantifiable par le chromatographe en ligne (**Partie III.2** de ce chapitre). Le réacteur est alternativement alimenté pendant 1 min par du N₂ (2,065 NL min⁻¹) pour purger le circuit puis par le flux contenant le traceur : méthane (0,2 NL min⁻¹) et N₂ (1,8 NL min⁻¹). Le temps entre l'introduction du méthane et l'injection en CPG en ligne (τ_{inj}) est varié de 7 à 28 s avec un pas de 1 s puis de 36 à 168 s avec un pas de 12 s. Les températures des éléments chauffants du pilote correspondent à celles de la transformation du *n*-hexadécane (**Tableau II-3**), les mesures ont été effectuées à deux températures de four d'activation : 400 °C et 550 °C avec le réacteur-2-*vide* et le réacteur-2-SiC.

Les tracés des fonctions des distributions cumulées des temps de séjour ($F(t)$) et des distributions des temps de séjour ($E(t)$) sont présentés sur la **Figure II-1** et se réfèrent respectivement aux équations (**II. 5**) et (**II. 6**) suivantes :

$$F(t) = \frac{[CH_4]_{\tau_{inj}}}{[CH_4]_E} \quad (\text{II. 5})$$

Avec : $[CH_4]_{\tau_{inj}}$ la concentration du méthane dans le flux en sortie du réacteur déterminée par le chromatographe en phase gazeuse (mol L⁻¹) et $[CH_4]_E$ la concentration du méthane dans le flux en entrée du réacteur (mol L⁻¹).

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (\text{II. 6})$$

Les courbes expérimentales des DTS (**Figure II-1**) montrent que le réacteur est quelconque et proche d'un réacteur piston [4,5]. Les temps de séjour ainsi mesurés correspondent au temps de séjour du flux dans le circuit de gaz du pilote. Ils sont d'environ 18 s pour les quatre cas de figures évalués (**Figure II-1**), soit près de 20 à 30 fois supérieurs à ceux calculés dans la partie précédente (**Tableau II-6**). Cette méthode de mesure s'avère inadaptée à la détermination du temps de séjour du flux dans le réacteur car le volume mort des lignes de gaz en amont et en aval de ce dernier n'est pas négligeable. Le temps de séjour du flux dans cette partie du circuit de gaz peut être estimé à 15,6 s, en tenant compte du débit

du flux gazeux recalculé aux températures imposées par les différents éléments chauffants du pilote.

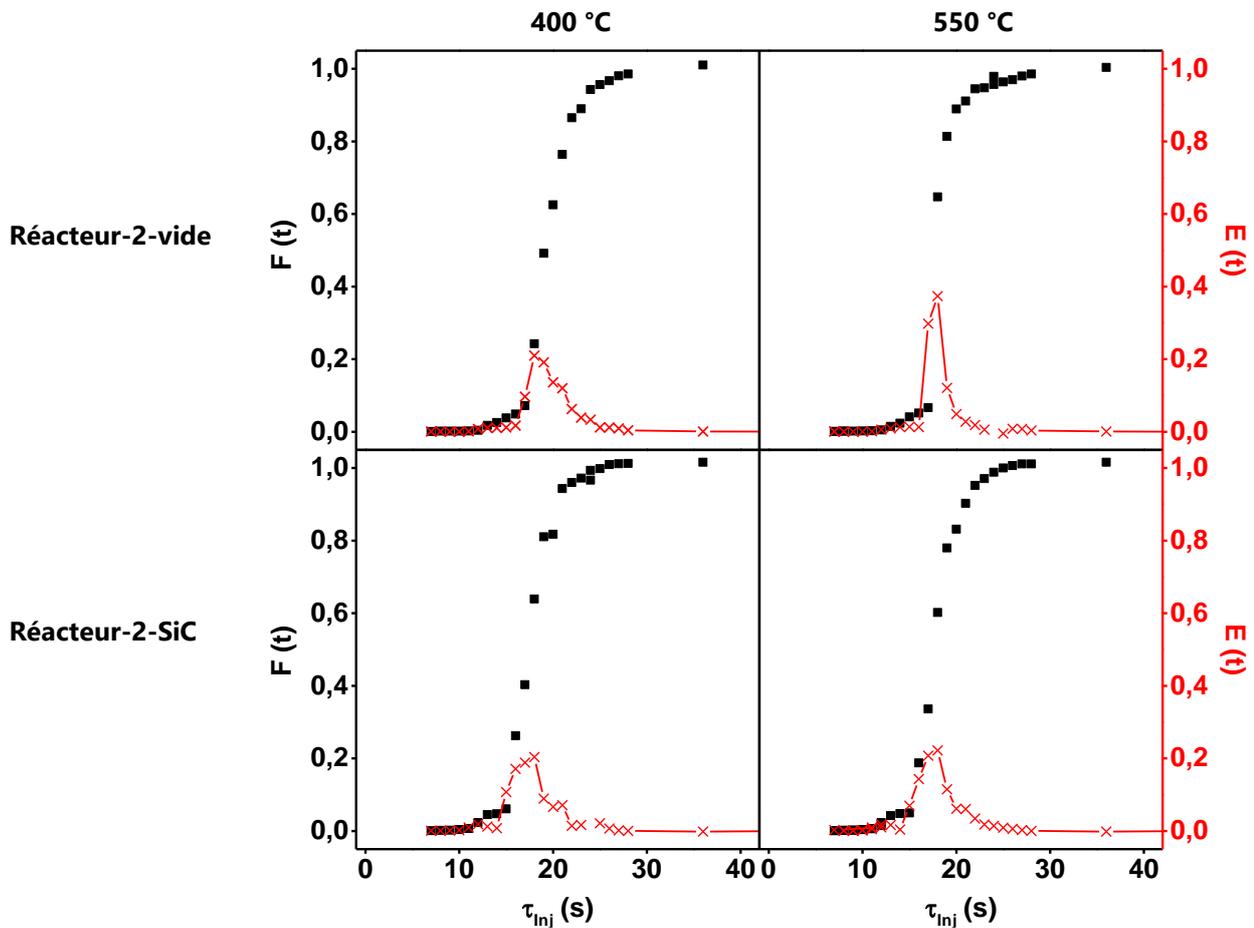


Figure II-1. Distributions cumulées des temps de séjour (■) et distributions des temps de séjour (×), mesurées dans les conditions de la transformation du *n*-hexadécane à une température du four d'activation de 400 °C (gauche) et 550 °C (droite) dans le réacteur-2-vidé (haute) et le réacteur-2-SiC (bas).

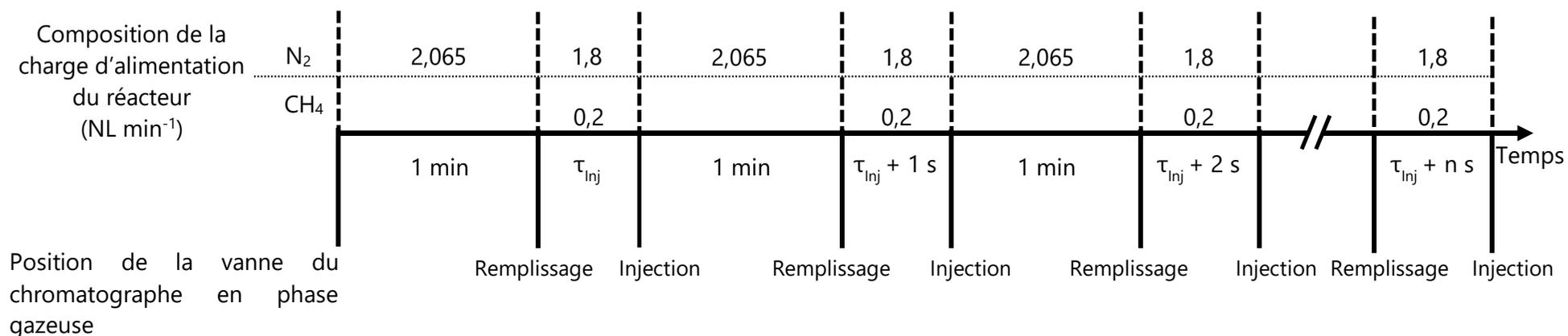


Schéma II-7. Représentation du protocole de mesure des distributions de temps de séjour.

II.3.2. Type d'écoulement

Le nombre de Reynolds est caractéristique du type d'écoulement, lorsque sa valeur est inférieure à 2 000, le régime est laminaire et pour une valeur supérieure ou égale à 4 000 il est turbulent [5]. Il est calculé selon la relation suivante :

$$Re = \frac{u(T_{Portion})_{Flux}^E \times d_{Section} \times \rho(T_{Portion})_{Mélange}^E}{\mu(T_{Portion})_{Mélange}^E} \quad (II. 7)$$

Avec : Re le nombre de Reynolds, $u(T_{Portion})_{Flux}^E$ la vitesse du flux dans les conditions de composition de la charge en entrée du réacteur et de température de sa portion considérée ($m s^{-1}$), $d_{Section}$ le diamètre de la section interne du tube (m), $\rho(T_{Portion})_{Mélange}^E$ la masse volumique du mélange gazeux dans les conditions de composition de la charge en entrée du réacteur et de température de sa portion considérée ($kg m^{-3}$) et $\mu(T_{Portion})_{Mélange}^E$ la viscosité dynamique du mélange gazeux dans les conditions de composition de la charge en entrée du réacteur et de température de sa portion considérée (Pa s).

La vitesse du flux est calculée à la température mesurée dans la portion de réacteur considérée selon la relation suivante :

$$u(T_{Portion})_{Flux}^E = \frac{\sum_{i=0}^k (\dot{n}_i^E) \times R \times T_{Portion}}{P_{Réacteur} \times A_{Section}} \quad (II. 8)$$

Avec : $T_{Portion}$ la température de la portion de réacteur considérée (K) et $A_{Section}$ l'aire de la section intérieure de la portion de réacteur considérée (m^2).

La masse volumique du fluide est calculée à la température de la portion de réacteur considérée selon la relation suivante :

$$\rho(T_{Portion})_{Mélange}^E = \frac{M_{Mélange}^E}{V_{mol}(T_{Portion})_{Mélange}} = \frac{M_{Mélange}^E \times P_{Réacteur}}{R \times T_{Portion}} \quad (II. 9)$$

Avec : $M_{Mélange}^E$ la masse molaire du mélange gazeux dans les conditions de composition de la charge en entrée du réacteur ($kg mol^{-1}$), $V_{mol}(T_{Portion})_{Mélange}$ le volume molaire du mélange gazeux à la température de la portion de réacteur considérée ($m^3 mol^{-1}$).

La masse molaire du mélange gazeux en entrée du réacteur est calculée comme étant la somme des masses molaires des k constituants pondérées par leurs fractions molaires respectives :

$$M_{Mélange}^E = \sum_{i=1}^k (X_i^E \times M_i) = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\dot{n}_i^E}{\sum_{j=1}^k (\dot{n}_j^E)} \times M_i \right) \quad (II. 10)$$

Avec : M_i la masse molaire du composé i ($kg mol^{-1}$), X_i^E la fraction molaire du constituant i dans le mélange gazeux en entrée du réacteur, \dot{n}_i^E et \dot{n}_j^E les débits molaires des constituants i et j respectivement en entrée du réacteur ($mol min^{-1}$).

La viscosité dynamique du mélange gazeux en entrée du réacteur est calculée selon la relation suivante :

$$\mu(T_{Portion})_{Mélange}^E = \sum_{i=1}^k \left(\frac{X_i^E \times \mu(T_{Portion})_i}{\sum_{j=1}^k (X_j^E \times \Phi(T_{Portion})_{ij})} \right) \quad (\text{II. 11})$$

Avec : $\mu(T_{Portion})_i$ la viscosité dynamique du constituant i à la température de la portion de réacteur considérée (Pa s).

Le terme $\Phi(T_{Portion})_{ij}$ est calculé selon les relations proposées par Wilke [6] (équations (II. 12) et (II. 13)) :

$$\Phi(T_{Portion})_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu(T_{Portion})_i}{\mu(T_{Portion})_j} \right)^{1/2} \times \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \times \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (\text{II. 12})$$

Et :

$$\Phi(T_{Portion})_{ji} = \frac{\mu(T_{Portion})_j}{\mu(T_{Portion})_i} \times \frac{M_i}{M_j} \times \Phi(T_{Portion})_{ij} \quad (\text{II. 13})$$

Avec : $\Phi(T_{Portion})_{ji}$ et $\Phi(T_{Portion})_{ij}$ lois de composition à la température de la portion de réacteur considérée.

Les viscosités dynamiques des constituants du mélange sont recalculées à la température de la portion de réacteur considérée :

$$\mu(T_{Portion})_i = A_i + B_i \times T_{Portion} + C_i T_{Portion}^2 + D_i T_{Portion}^3 \quad (\text{II. 14})$$

Avec : A_i , B_i , C_i et D_i les coefficients polynomiaux, provenant de [1] et de [7] pour les composés organiques et les gaz permanents respectivement.

Les nombres de Reynolds calculés en différents points du réacteur-2-vide (**Tableau II-8**) montrent que le régime est laminaire ($Re < 2000$).

Tableau II-8. Calcul des nombres de Reynolds en différents points du réacteur dans les conditions de transformation du *n*-hexadécane, à un débit d'air de 2 NL min⁻¹ et un rapport molaire C/O de 1,8 dans la configuration du réacteur-2-vide.

| Portion du réacteur | | Four de vaporisation | Four d'activation | | Enceinte thermorégulée |
|---------------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $T_{Portion}$ | / °C | 450 | 400 | 550 | 400 |
| \dot{n}_{Tot}^E | / mol s ⁻¹ | 1,55 × 10 ⁻³ | | | |
| $M_{Mélange}^E$ | / kg mol ⁻¹ | 2,8 × 10 ⁻² | | | |
| $\rho(T_{Portion})_{Mélange}^E$ | / kg m ⁻³ | 0,63 | 0,68 | 0,55 | 0,68 |
| $\mu(T_{Portion})_{Mélange}^E$ | / Pa s | 3,00 × 10 ⁻⁵ | 2,84 × 10 ⁻⁵ | 3,32 × 10 ⁻⁵ | 2,84 × 10 ⁻⁵ |
| $d_{Section}^1$ | / m | 1,6 × 10 ⁻² | | | 6,0 × 10 ⁻³ |
| u | / m s ⁻¹ | 0,46 | 0,43 | 0,52 | 3,04 |
| Re | / | 154 | 163 | 139 | 434 |

¹Prise en compte de la section du puit thermométrique (aux dimensions du réacteur-2) uniquement pour la portion de réacteur dans l'enceinte thermorégulée.

L'écoulement piston d'un réacteur à lit fixe granulaire est vérifié lorsque les trois conditions suivantes sont respectées [5,8] :

$$Re > 30 ; \frac{L_{Portion}}{\bar{d}_{Particules}} > 50 \text{ et } 10 > \frac{d_{Section}}{\bar{d}_{Particules}} > 6$$

Avec : $L_{Portion}$ la longueur de la portion de réacteur considérée (m), $\bar{d}_{Particules}$ le diamètre moyen des particules de SiC (m).

Dans la configuration du réacteur-2-SiC ces conditions sont vérifiées dans les trois portions du réacteur, hormis pour le rapport $\frac{d_{Section}}{\bar{d}_{Particules}}$ (**Tableau II-9**). L'écoulement au sein du réacteur-2-SiC peut être considéré comme proche du type piston, ce qui est confirmé par la mesure des DTS (**Partie II.3.1** de ce chapitre).

Tableau II-9. Calculs des conditions à respecter pour un écoulement de type piston dans la configuration du réacteur-2-SiC.

| Portion du réacteur | | Four de vaporisation | Four d'activation | Enceinte thermorégulée |
|--|-----|----------------------|-------------------|------------------------|
| $L_{Portion}$ | / m | 0,28 | 0,26 | 0,90 |
| $d_{Section}^1$ | / m | 0,016 | | 0,006 |
| $\bar{d}_{Particules}$ | / m | 0,00119 | | |
| $\frac{L_{Portion}}{\bar{d}_{Particules}}$ | / | 235 | 218 | 76 |
| $\frac{d_{Section}}{\bar{d}_{Particules}}$ | / | 13 | | 5 |

¹Prise en compte de la section du puit thermométrique (aux dimensions du réacteur-2) uniquement pour la portion de réacteur dans l'enceinte thermorégulée.

II.3.3. Fonctionnement adiabatique

Le bilan énergétique sur le réacteur est établi selon la relation suivante :

$$\dot{Q} - \dot{W}_u = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_C + \Delta\dot{E}_p \quad (\text{II. 15})$$

Avec \dot{Q} le flux de chaleur échangée avec le réacteur (W), \dot{W}_u le flux de travail utile (W), $\Delta\dot{H}$ la variation du flux d'enthalpie entre l'entrée et la sortie du réacteur (W), $\Delta\dot{E}_C$ la variation de la puissance cinétique entre l'entrée et la sortie du réacteur (W) et $\Delta\dot{E}_p$ la variation de la puissance potentielle entre l'entrée et la sortie du réacteur (W).

Au sein d'un RMS il n'y a pas de travail utile et les termes $\Delta\dot{E}_C$ et $\Delta\dot{E}_p$ sont négligés. L'équation (**II. 15**) devient donc :

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} \quad (\text{II. 16})$$

La variation du flux d'enthalpie est la différence entre l'enthalpie des courants en sortie et en entrée du réacteur :

$$\Delta\dot{H} = \sum_{i=1}^k (\dot{n}_i^S \times \Delta H_f(T_{Sortie})_i) - \sum_{i=1}^l (\dot{n}_i^E \times \Delta H_f(T_{Entrée})_i) \quad (\text{II. 17})$$

Avec \dot{n}_i^S et \dot{n}_i^E les débits molaires du composé i respectivement en sortie et en entrée du réacteur (mol s^{-1}), $\Delta H_f(T_{Entrée})_i$ et $\Delta H_f(T_{Sortie})_i$ les enthalpies molaires de formation du composé i à la température d'entrée et de sortie de la zone de réaction respectivement (kJ mol^{-1}).

$\Delta H_f(T)_i$ peut être calculé à la température considérée à partir de l'enthalpie molaire de formation du composé i dans les conditions standard et de sa capacité calorifique, selon la relation suivante :

$$\Delta H_f(T)_i = \Delta H_f^0_i + \int_{298}^T (Cp_i) dT \quad (\text{II. 18})$$

Avec $\Delta H_f(T)_i$ enthalpie molaire de formation du composé i à la température T (kJ mol^{-1}), $\Delta H_f^0_i$ l'enthalpie molaire de formation du composé i dans les conditions standard de pression et température (kJ mol^{-1}) et Cp_i la capacité calorifique du composé i ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Les équations ((II. 17) et (II. 18)) deviennent :

$$\begin{aligned} \dot{Q} = \Delta\dot{H} = & \sum_{i=1}^k \left(\dot{n}_i^S \left[\Delta H_f^0_i + \int_{298}^{T_{Sortie}} (Cp_i) dT \right] \right) \\ & - \sum_{i=1}^l \left(\dot{n}_i^E \left[\Delta H_f^0_i + \int_{298}^{T_{Entrée}} (Cp_i) dT \right] \right) \end{aligned} \quad (\text{II. 19})$$

La capacité calorifique du composé i est exprimée en fonction de la température selon la relation suivante :

$$Cp_i = A_i + B_i \times T + C_i \times T^2 + D_i \times T^3 + E_i \times T^4 \quad (\text{II. 20})$$

Avec : A_i , B_i , C_i , D_i et E_i les coefficients polynomiaux.

L'équation (II. 19) devient alors :

$$\begin{aligned} \dot{Q} = & \sum_{i=1}^k \left(\dot{n}_i^S \left[\Delta H_f^0_i + \int_{298}^{T_{Sortie}} (A_i + B_i \times T + C_i \times T^2 + D_i \times T^3 + E_i \times T^4) dT \right] \right) \\ & - \sum_{i=1}^l \left(\dot{n}_i^E \left[\Delta H_f^0_i + \int_{298}^{T_{Entrée}} (A_i + B_i \times T + C_i \times T^2 + D_i \times T^3 + E_i \times T^4) dT \right] \right) \end{aligned} \quad (\text{II. 21})$$

Après intégration, l'équation **(II. 21)** devient :

$$\begin{aligned} \dot{Q} = & \sum_{i=1}^k \left(\dot{n}_i^S \left[\Delta H_{f,i}^0 + A_i \times (T_{Sortie} - 298) + \frac{B_i \times (T_{Sortie}^2 - 298^2)}{2} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{C_i \times (T_{Sortie}^3 - 298^3)}{3} + \frac{D_i \times (T_{Sortie}^4 - 298^4)}{4} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{E_i \times (T_{Sortie}^5 - 298^5)}{5} \right] \right) \\ & - \sum_{i=1}^l \left(\dot{n}_i^E \left[\Delta H_{f,i}^0 + A_i \times (T_{Entrée} - 298) + \frac{B_i \times (T_{Entrée}^2 - 298^2)}{2} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{C_i \times (T_{Entrée}^3 - 298^3)}{3} + \frac{D_i \times (T_{Entrée}^4 - 298^4)}{4} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{E_i \times (T_{Entrée}^5 - 298^5)}{5} \right] \right) \end{aligned} \quad \text{(II. 22)}$$

En conditions adiabatiques, le réacteur n'échange pas d'énergie avec l'extérieur, soit :

$$\dot{Q} = 0 \quad \text{(II. 23)}$$

L'équation **(II. 22)** est résolue sur l'intervalle $T_{Sortie} \in [100 ; 2\ 500]$ avec un incrément de 1 et avec $T_{Entrée}$ égal à la température mesurée de préchauffage de la charge. La température pour laquelle la valeur de \dot{Q} est la plus proche de zéro et est comprise entre -0,5 W et 0,5 W est considérée comme solution de cette équation et donc comme la température de sortie du flux en fonctionnement adiabatique. Les enthalpies standard de formation ($\Delta H_{f,i}^0$) proviennent de [1] et [9] pour les composés organiques et les gaz permanents respectivement. Les coefficients permettant d'exprimer les capacités calorifiques en fonction de la température sont tirés de [1]. Ce calcul de la température n'est qu'une estimation de sa valeur, car l'ensemble des produits n'a pas été formellement identifié, les données thermodynamiques de certains composés oxygénés (cétones, alkyls-THF, époxydes) ne sont pas disponibles et l'écart entre le bilan matière entrée et sortie sur l'hydrogène peut s'avérer non négligeable (**Partie IV** de ce chapitre). Cependant, les produits composant la majeure partie du flux (> 95 %mol) ont pu être pris en compte. Les températures de réaction adiabatiques calculées pour le craquage oxydant du *n*-C₁₀, *n*-C₁₂, *n*-C₁₄ et *n*-C₁₆, à un rapport molaire C/O proche de 1,8 varient entre 1150 et 1300 °C.

III. Analyse et quantification des produits de réaction

En sortie du réacteur le flux gazeux est divisé : (1) une portion est envoyée vers un chromatographe en phase gazeuse (CPG) en ligne pour quantifier les produits en sortie du réacteur. (2) La majeure partie passe par un réfrigérant thermostaté par un cryostat où les produits les plus lourds y sont condensés et identifiés hors ligne par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG/SM). Après condensation des produits, le flux est évacué.

III.1. Identification hors ligne et en ligne

La condensation des produits en sortie de réacteur permet leur identification hors ligne. Le condensat est préalablement extrait en phase solide (en anglais : *Solid Phase Extraction* (SPE)) pour être reconcentré et fractionné, facilitant ainsi la séparation et l'identification par CPG/SM des composés présents.

III.1.1. Extraction des condensats

Les condensats obtenus sont composés d'une phase aqueuse due à l'eau formée pendant la réaction et une phase organique dont le principal constituant est le réactif organique. Les deux phases sont séparées par décantation à l'ampoule à décanter. La phase organique est séchée sur MgSO_4 anhydre. Elle est ensuite fractionnée par son passage sur une cartouche SPE polaire de silice (Bond Elut-SI, 1,5 g, 3 mL, 40 μm , Agilent). La cartouche est préalablement lavée avec 7 mL de *n*-pentane puis environ 1 mL de condensat est déposé. Les produits apolaires (*n*-alcane, 1-alcènes) sont élués par le passage d'environ 10 mL de *n*-pentane. Les composés polaires (produits oxygénés), adsorbés à la silice sont élués par environ 10 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2). Les deux fractions sont évaporées à température ambiante et pression atmosphérique et sont conservées à environ 4 °C à l'abri de la lumière et de l'humidité. Dans le cas des *n*-alcane, les phases aqueuses ont une valeur de pH comprise entre 1 et 2. Les composés présents ont été extraits par du CH_2Cl_2 dans une ampoule à décanter après acidification de la phase aqueuse. La phase organique en résultant a ensuite été séchée sur MgSO_4 anhydre.

III.1.2. Analyse par CPG/SM

Les échantillons préalablement fractionnés par extraction en phase solide sont mis en solution dans du dichlorométhane.

L'appareil utilisé est un chromatographe en phase gazeuse (Agilent 7890A) équipé d'un spectromètre de masse quadripole à temps de vol (Agilent Accurate-mass QTOF 7200). La séparation par CPG est effectuée dans des conditions similaires à celles des composés en ligne (**Partie III.2.2** de ce chapitre). L'appareil est équipé de deux colonnes en série : une DB-Wax suivie d'une SCION-1MS dont les dimensions sont données dans le tableau suivant (**Tableau II-10**) :

Tableau II-10. Caractéristiques des colonnes capillaires utilisées pour la séparation des produits en CPG/SM.

| Nom | Longueur / m | Diamètre externe / mm | Épaisseur du film / μm | T _{max} / °C |
|-----------|-----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| DB-Wax | 40 | 0,18 | 0,3 | 250 |
| SCION-1MS | 30 | 0,32 | 0,25 | 325 |

Les spectres de masse des pics présents sur les chromatogrammes de masse ont été comparés avec une base de données (NIST) pour identifier la nature chimique du composé.

Les analyses par CPG/SM des extraits de condensats aqueux n'ont pas permis d'identifier des composés autres que ceux présents dans les condensats organiques, et ce, malgré des essais de dérivation des échantillons par estérification ou silylation [10,11]. Cependant, les valeurs de pH semblent indiquer la présence de composés acides, notamment de diacides [12] : acides malonique (pK_{a1} = 2,85, pK_{a2} = 5,7 à 25 °C), oxalique (pK_{a1} = 1,25, pK_{a2} = 3,81 à 25 °C) ou succinique (pK_{a1} = 4,21, pK_{a2} = 5,64 à 25 °C).

III.2. Quantification en ligne

III.2.1. Appareil et équipement

Un chromatographe SCION 456 a été utilisé pour quantifier les produits en sortie du réacteur. L'appareil, dont la configuration est représentée sur le **Schéma II-9**, est équipé de trois détecteurs, l'hélium (Air Liquide, 50 L, 200 bar, qualité alphagaz 2 : pureté de 99,9999 %) est utilisé comme gaz vecteur. Un détecteur à conductivité thermique (en anglais : *Thermal Conductivity Detector* (TCD)) permet la quantification des gaz permanents : le dihydrogène (H₂), le dioxyde de carbone (CO₂), le diazote (N₂), le dioxygène (O₂) et le monoxyde de carbone (CO). Deux détecteurs à ionisation de flamme (en anglais : *Flame Ionisation Detector* (FID)) permettent la quantification des molécules organiques (hydrocarbures et composés oxygénés). Les conditions d'analyse sont données dans le **Tableau II-11**. L'échantillonnage se fait indépendamment pour la voie TCD et la voie FID, par des vannes haute température positionnées dans un four (T_{max} : 300 °C) : une vanne dix voies (vanne 1, **Schéma II-9**) et une vanne six voies (vanne 2, **Schéma II-9**) respectivement.

Tableau II-11. Conditions d'analyse des voies TCD et FID.

| Voie | Température | | Débit | | | Rapport de split |
|------|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--|------------------|
| | Injecteur / °C | Détecteur / °C | Hélium / mL min ⁻¹ | Air / mL min ⁻¹ | H ₂ / mL min ⁻¹ | |
| TCD | / | 220 (bloc), 300 (filaments) | 30 (référence) | / | / | / |
| FID | 240 | 300 | 25 | 300 | 30 | 20 |

III.2.2. Séparation des réactifs et des produits par le CPG en ligne

Trois colonnes garnies, dont les dimensions sont regroupées dans le **Tableau II-12**, sont positionnées dans un four fonctionnant en isotherme à 66 °C, elles sont utilisées pour séparer les gaz permanents. Le passage de la charge à analyser dans la première colonne (Hayesep N) permet de piéger les composés lourds tout en laissant passer les composés à analyser. Elle est ensuite retro balayée par le pivot de la vanne 1 en position **B (Schéma II-9)** pour désorber les composés piégés. Une seconde séparation est effectuée par la colonne Hayesep Q ; H₂, O₂, N₂ et CO en sortent les premiers et sont envoyés sur la colonne Molsieve 13X où H₂ étant peu retenu sort vers le détecteur. Cette colonne est ensuite isolée par le pivot de la vanne 3 en position **B (Schéma II-9)**. Les composés les plus retenus sur la deuxième colonne (CO₂, éthylène) atteignent directement le détecteur, la vanne 3 est alors pivotée en position **A (Schéma II-9)** pour envoyer les composés séparés par la colonne Molsieve 13X vers le détecteur.

Tableau II-12. Caractéristiques des colonnes garnies utilisées pour la séparation des produits sur la voie TCD du chromatographe en phase gazeuse.

| Nom | Longueur / m | Diamètre externe / pouces | Diamètre interne / mm | Maille / mesh | T _{max} / °C |
|--------------|-----------------|------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|
| Hayesep Q | 0,25 | 1/16 | 1 | 80-100 | 275 |
| Hayesep N | 0,5 | 1/16 | 1 | 80-100 | 165 |
| Molsieve 13X | 1,2 | 1/16 | 1 | 80-100 | 300 |

Les molécules organiques sont séparées par trois colonnes capillaires, dont les dimensions sont regroupées dans le **Tableau II-13**, elles sont placées dans un four indépendant de celui des colonnes TCD. Sa programmation en température est donnée sur le schéma suivant (**Schéma II-8**) :

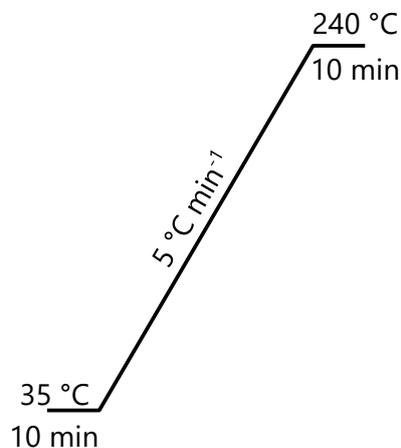


Schéma II-8. Programmation en température du four des colonnes FID.

Une première colonne CP-WAX 58 CB est utilisée pour : (1) séparer les composés légers des composés lourds et (2) séparer les composés polaires (comportant des fonctions oxygénées) des composés apolaires (alcènes, alcanes). Cette colonne étant polaire, les hydrocarbures de C₁ à C₅ sont les moins retenus et sont envoyés sur la colonne Rt-Alumina/MAPD en série. Lorsque le pent-1-ène est sorti de la première colonne, la colonne SCION-1MS est positionnée en série avec la première colonne grâce à la permutation du dean switch (**Schéma II-9**), permettant ainsi de séparer les composés par point d'ébullition.

Dans cette étude, la nature chimique et la taille de la chaîne du réactif organique ont été variés, les chromatogrammes types seront présentés dans les chapitres suivants.

Tableau II-13. Caractéristiques des colonnes capillaires utilisées pour la séparation des produits sur les voies FID du chromatographe en phase gazeuse.

| Nom | Longueur | Diamètre externe | Epaisseur du film | T _{max} |
|-----------------|----------|------------------|-------------------|------------------|
| | / m | / mm | / μm | / °C |
| CP-WAX 58 CB | 50 | 0,32 | 0,5 | 250 |
| Rt-Alumina/MAPD | 30 | 0,32 | 0,5 | 250 |
| SCION-1MS | 30 | 0,32 | 0,5 | 325 |

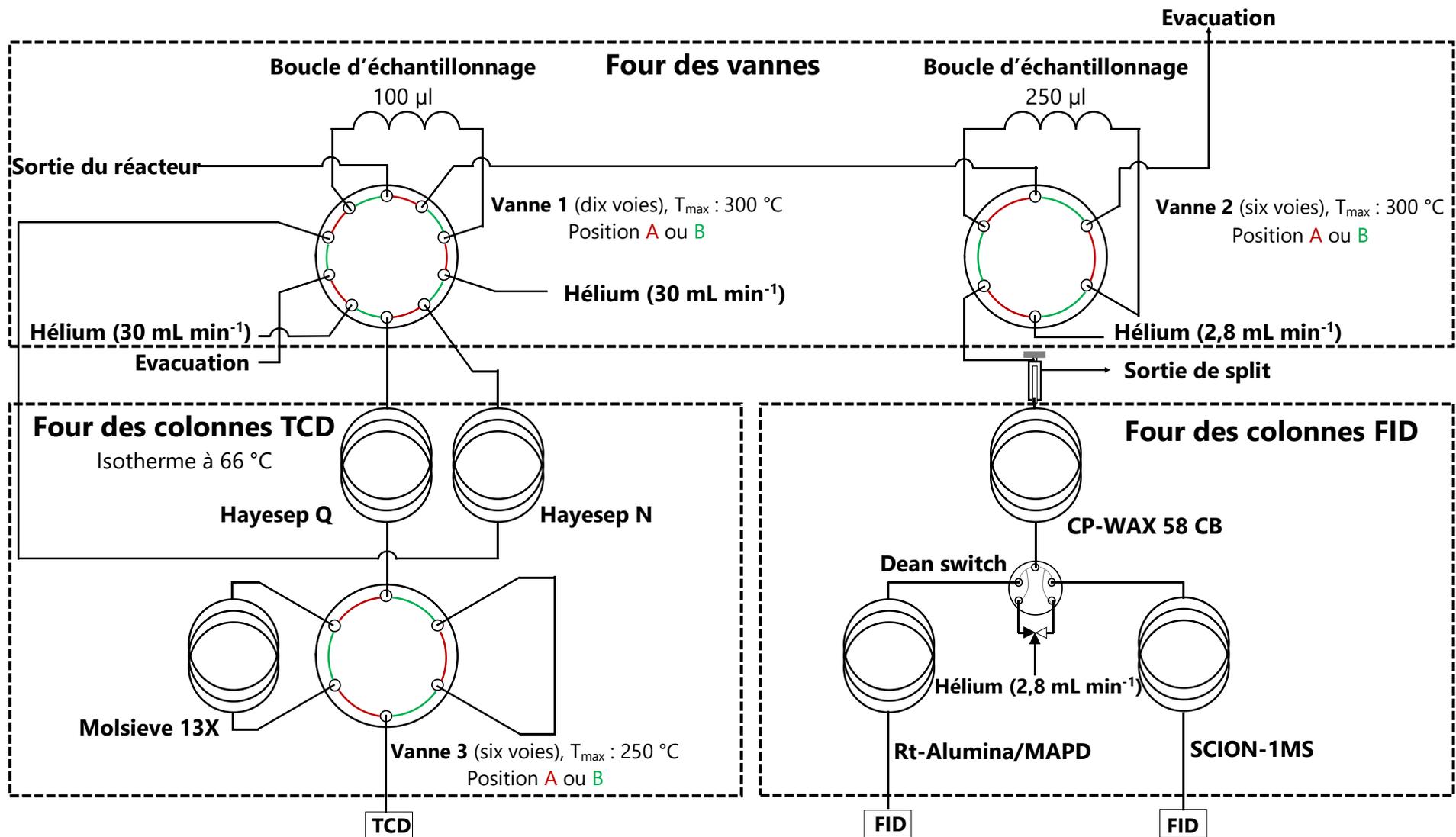


Schéma II-9. Représentation du chromatographe en phase gazeuse.

III.2.3. Détermination des coefficients de réponse

Les gaz permanents quantifiés sur la voie TCD ont été étalonnés par des mélanges gazeux avec de l'azote à différentes concentrations. La conductivité thermique d'un mélange hélium-hydrogène n'évoluant pas linéairement en fonction de sa composition [13], l'étalonnage de H₂ a permis de déterminer le domaine de linéarité de la réponse du détecteur en fonction de la concentration en H₂ : elle ne doit pas excéder 13 % volumique du gaz à analyser.

Le coefficient de réponse des hydrocarbures varie proportionnellement avec leur nombre d'atomes de carbone [14,15]. Le coefficient de réponse du carbone a été déterminé par l'étalonnage d'hydrocarbures de C₁ à C₆ (alcanes et 1-alcènes) présents dans une bouteille étalon fournie par Air Liquide.

La diversité de la nature chimique des composés organiques (alcanes, alcènes, aldéhydes, cétones, époxydes, alkyl-tétrahydrofuranes) et l'absence de standards disponibles dans le commerce pour certains a rendu impossible l'étalonnage individuel de ces derniers. Leur coefficient de réponse a donc été estimé par la méthode ECN (en anglais : *Effective Carbon Number*) selon les données fournies par J. T Scanlon *et al.* [16]. Cette méthode consiste à estimer le coefficient de réponse, pour une quantification en FID, d'un composé organique selon son nombre d'atomes de carbone et ses fonctions chimiques.

IV. Etablissement des bilans matière et exploitations des résultats

IV.1. Etablissement des bilans matière

Les bilans matière entrée-sortie sont effectués sur les éléments (carbone, oxygène, hydrogène et azote). La nomenclature des termes redondants utilisés dans cette sous-partie est donnée dans le tableau suivant (**Tableau II-14**) :

Tableau II-14. Nomenclature des termes du type $Grandeur_{Indice}^{Exposant}$ utilisés dans les équations de bilan matière.

| Position | Symbole | Signification | Unité |
|----------|-----------|---|-------------------------|
| Grandeur | \dot{n} | Débit molaire | / mol min ⁻¹ |
| | $[X]$ | Concentration molaire déterminée par CPG en ligne | / mol L ⁻¹ |
| | \dot{V} | Débit volumique | / L min ⁻¹ |
| Exposant | E | Grandeur prise à l'entrée du réacteur | / |
| | S | Grandeur prise à la sortie du réacteur | / |
| Indice | x | Elément ou composé considéré auquel se rapporte la grandeur | / |

L'établissement des bilans matière s'appuie sur la représentation de la composition des charges en entrée et en sortie du réacteur du schéma suivant (**Schéma II-10**) :

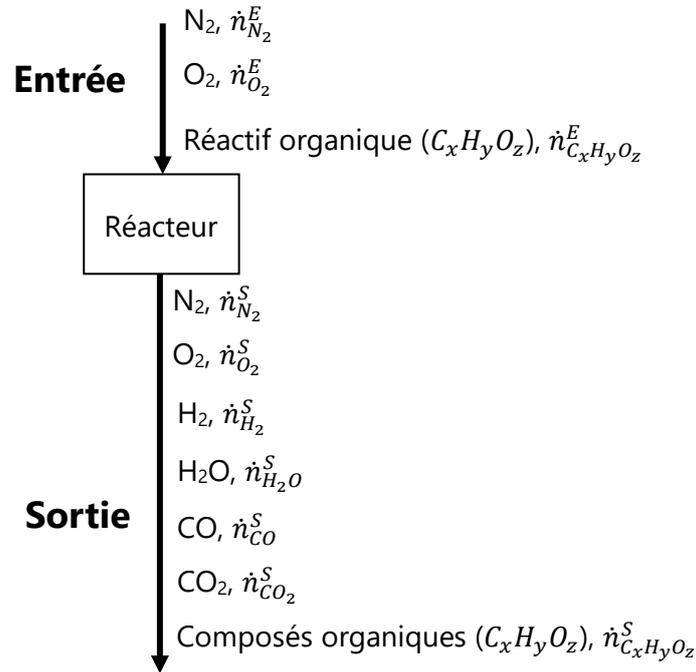


Schéma II-10. Représentation de la composition des charges en entrée et en sortie du réacteur.

Les débits molaires des éléments (carbone, oxygène, hydrogène et azote) sont égaux en entrée et en sortie du réacteur :

$$\dot{n}_{\text{Elément}}^E = \dot{n}_{\text{Elément}}^S \quad (\text{II. 24})$$

IV.2. Détermination des débits molaires

L'ensemble des débits molaires des produits quantifiés par CPG en ligne, en sortie du réacteur, sont calculés à partir de leurs concentrations molaires et du débit volumique total selon la relation suivante :

$$\dot{n}_i^S = [i]^S \times \dot{V}_{tot}^S \quad (\text{II. 25})$$

Le débit volumique total est obtenu à partir du bilan matière sur l'azote.

IV.2.1. Bilan sur l'azote

Le diazote est considéré comme inerte. Ses débits molaires en entrée et en sortie du réacteur sont donc égaux. Le débit volumique total en sortie de réacteur peut donc être calculé à partir de sa concentration molaire, déterminée par CPG en ligne :

$$\dot{V}_{tot}^S = \frac{\dot{n}_{N_2}^E}{[N_2]^S} \quad (\text{II. 26})$$

IV.2.2. Bilan sur le carbone

Le bilan matière carbone en sortie du réacteur ne tient compte que des produits détectés par CPG en ligne. Le carbone en entrée du réacteur provient du réactif organique. En sortie, le débit molaire de carbone résulte de la somme des débits molaires des k composés organiques et des CO_x chacun pondérés par leur nombre d'atomes de carbone respectifs :

$$x \times \dot{n}_{C_xH_yO_z}^E = \sum_{i=1}^k (x_i \times \dot{n}_{C_xH_yO_{z_i}}^S) + \dot{n}_{CO}^S + \dot{n}_{CO_2}^S \quad (II. 27)$$

Le débit du réactif organique liquide en entrée du réacteur n'étant pas régulier (**Partie I.2.2.2** de ce chapitre), son débit molaire est recalculé selon la relation suivante :

$$\dot{n}_{C_xH_yO_z}^E = \frac{1}{x} \times \left[\sum_{i=1}^k (x_i \times \dot{n}_{C_xH_yO_{z_i}}^S) + \dot{n}_{CO}^S + \dot{n}_{CO_2}^S \right] \quad (II. 28)$$

IV.2.3. Bilan sur l'oxygène

L'oxygène en entrée du réacteur provient de l'alimentation en air et potentiellement du réactif organique s'il présente une fonction oxygénée. En sortie, le débit molaire d'oxygène résulte de la somme des débits molaires du dioxygène n'ayant pas réagi, des k composés organiques oxygénés et des composés d'oxydation partielle et totale, chacun pondérés par leur nombre d'atomes d'oxygène respectifs :

$$2 \times \dot{n}_{O_2}^E + z \times \dot{n}_{C_xH_yO_z}^E = 2 \times \dot{n}_{O_2}^S + \sum_{i=1}^k (z_i \times \dot{n}_{C_xH_yO_{z_i}}^S) + \dot{n}_{CO}^S + 2 \times \dot{n}_{CO_2}^S + \dot{n}_{H_2O}^S \quad (II. 29)$$

Le débit molaire d'eau en sortie du réacteur peut donc être calculé selon la relation suivante :

$$\dot{n}_{H_2O}^S = 2 \times \dot{n}_{O_2}^E + z \times \dot{n}_{C_xH_yO_z}^E - 2 \times \dot{n}_{O_2}^S - \sum_{i=1}^k (z_i \times \dot{n}_{C_xH_yO_{z_i}}^S) - \dot{n}_{CO}^S - 2 \times \dot{n}_{CO_2}^S \quad (II. 30)$$

IV.2.4. Bilan sur l'hydrogène

L'hydrogène en entrée du réacteur provient du réactif organique. En sortie, le débit molaire d'hydrogène résulte de la somme des débits molaires des k composés organiques et des composés d'oxydation partielle et totale, chacun pondérés par leur nombre d'atomes d'hydrogène respectifs :

$$y \times \dot{n}_{C_xH_yO_z}^E = \sum_{i=1}^k (y_i \times \dot{n}_{C_xH_yO_{z_i}}^S) + 2 \times \dot{n}_{H_2}^S + 2 \times \dot{n}_{H_2O}^S \quad (II. 31)$$

L'écart constaté entre le débit molaire d'hydrogène en entrée du réacteur et en sortie varie de 1 % à 15 %. Il apparaît que des valeurs comprises entre 1 % et 5 % correspondent à une faible présence de composés oxygénés dans le flux en sortie de réacteur. Au contraire, un écart compris entre 5 % et 15 % correspond à la présence de composés oxygénés dans la charge analysée. L'augmentation de cet écart peut être due à une mauvaise détermination des coefficients de réponse (**partie III.2.3** de ce chapitre) ou à la non-détection de composés par

CPG-FID, de part un faible coefficient de réponse, une dégradation dans l'injecteur ou une faible volatilité [10,11,15–18] (acides et diacides carboxyliques, formaldéhyde).

IV.3. Exploitations

A partir des bilans matière entrée-sortie établis dans la partie précédente (**Partie IV.1** de ce chapitre) les conversions des réactifs (dioxygène et réactif organique) sont calculées selon la relation suivante :

$$X_{\text{Réactif}}(\%) = \frac{\dot{n}_{\text{Réactif}}^E - \dot{n}_{\text{Réactif}}^S}{\dot{n}_{\text{Réactif}}^E} \times 100 \quad (\text{II. 32})$$

Avec : $X_{\text{Réactif}}(\%)$ la conversion du réactif (%), $\dot{n}_{\text{Réactif}}^E$ et $\dot{n}_{\text{Réactif}}^S$ les débits molaires du réactif respectivement en entrée et en sortie du réacteur (mol min^{-1}).

Les rendements en produits calculés sont des rendements carbone (pour les produits carbonés) ou hydrogène (pour H_2O et H_2).

Les rendements carbone sont calculés par la pondération des débits molaires des composés par leur nombre d'atomes de carbone respectifs :

$$Y_{C_xH_yO_z}^C(\%) = \frac{x_{(\text{Produit})} \times \dot{n}_{C_xH_yO_z(\text{Produit})}^S}{x_{(\text{Réactif})} \times \dot{n}_{C_xH_yO_z(\text{Réactif})}^E} \times 100 \quad (\text{II. 33})$$

Avec : $Y_{C_xH_yO_z}^C(\%)$ le rendement carbone en produit $C_xH_yO_z$ (%), $x_{(\text{Produit})}$ et $x_{(\text{Réactif})}$ le nombre d'atomes de carbone du produit et du réactif respectivement, $\dot{n}_{C_xH_yO_z(\text{Produit})}^S$ et $\dot{n}_{C_xH_yO_z(\text{Réactif})}^E$ les débits molaires respectivement du produit en sortie et du réactif en entrée du réacteur (mol min^{-1}).

Les rendements hydrogène sont calculés par la pondération des débits molaires des composés par leur nombre d'atomes d'hydrogène respectifs :

$$Y_{C_xH_yO_z}^H(\%) = \frac{y_{(\text{Produit})} \times \dot{n}_{C_xH_yO_z(\text{Produit})}^S}{y_{(\text{Réactif})} \times \dot{n}_{C_xH_yO_z(\text{Réactif})}^E} \times 100 \quad (\text{II. 34})$$

Avec : $Y_{C_xH_yO_z}^H(\%)$ le rendement hydrogène en produit $C_xH_yO_z$ (%), $y_{(\text{Produit})}$ et $y_{(\text{Réactif})}$ le nombre d'atomes d'hydrogène du produit et du réactif respectivement, $\dot{n}_{C_xH_yO_z(\text{Produit})}^S$ et $\dot{n}_{C_xH_yO_z(\text{Réactif})}^E$ les débits molaires respectivement du produit en sortie et du réactif en entrée du réacteur (mol min^{-1}).

La distribution molaire pondérée par le nombre d'atomes de carbone d'un composé au sein d'une famille de k composés est calculée ainsi :

$$D_{C_xH_yO_z}^C(\%) = \frac{x \times \dot{n}_{C_xH_yO_z}^S}{\sum_{i=1}^k (x_i \times \dot{n}_{C_xH_yO_z_i}^S)} \times 100 \quad (\text{II. 35})$$

Avec : $D_{C_xH_yO_z}^C(\%)$ la distribution du produit au sein de la famille des k composés, x son nombre d'atomes de carbone, $\dot{n}_{C_xH_yO_z}^S$ son débit molaire (mol min^{-1}) et $\sum_{i=1}^k (x_i \times \dot{n}_{C_xH_yO_z_i}^S)$

la somme des débits molaires (mol min⁻¹) des k composés de la famille de produits considérée en sortie du réacteur pondérés par leur nombre d'atomes de carbone respectifs.

La distribution molaire d'un composé au sein d'une famille de k composés est calculée ainsi :

$$D_{C_xH_yO_z}^{mol}(\%) = \frac{\dot{n}_{C_xH_yO_z}^S}{\sum_{i=1}^k (\dot{n}_{C_xH_yO_{z_i}}^S)} \times 100 \quad (\text{II. 36})$$

Avec : $D_{C_xH_yO_z}^{mol}(\%)$ la distribution molaire du produit au sein de la famille des k composés, $\dot{n}_{C_xH_yO_z}^S$ son débit molaire (mol min⁻¹) et $\sum_{i=1}^k (\dot{n}_{C_xH_yO_{z_i}}^S)$ la somme des débits molaires des k composés de la famille de produits considérée en sortie du réacteur (mol min⁻¹).

Le rapport molaire C/O dans la charge d'alimentation est défini selon la relation suivante :

$$C/O = \frac{\dot{n}_C^E}{\dot{n}_O^E} = \frac{x \times \dot{n}_{C_xH_yO_z}^E}{2 \times \dot{n}_{O_2}^E} \quad (\text{II. 37})$$

Avec : \dot{n}_C^E et \dot{n}_O^E les débits molaires en entrée du réacteur du carbone et de l'oxygène respectivement, x le nombre d'atomes de carbone du réactif organique, $\dot{n}_{C_xH_yO_z}^E$ et $\dot{n}_{O_2}^E$ les débits molaires en entrée du réacteur du réactif organique et du dioxygène respectivement.

La richesse du mélange permet de comparer la composition de la charge d'alimentation à la stœchiométrie de la réaction de combustion de l'hydrocarbure :

$$\phi = \frac{\left(\frac{\dot{n}_{C_xH_y}^E}{\dot{n}_{O_2}^E} \right)}{\left(\frac{\dot{n}_{C_xH_y}^E}{\dot{n}_{O_2}^E} \right)_{\text{Stœchiométrie}}} \quad (\text{II. 38})$$

Avec : ϕ la richesse du mélange, $\left(\frac{\dot{n}_{C_xH_y}^E}{\dot{n}_{O_2}^E} \right)$ le rapport des débits molaires de l'hydrocarbure et du dioxygène dans la charge d'alimentation et $\left(\frac{\dot{n}_{C_xH_y}^E}{\dot{n}_{O_2}^E} \right)_{\text{Stœchiométrie}}$ le rapport des débits molaires de l'hydrocarbure et du dioxygène dans une charge dont la composition correspond à la stœchiométrie de la réaction de combustion de l'hydrocarbure.

V. Procédure standard d'un test en RMS

Dans cette partie est décrit le protocole standard d'une expérience de craquage oxydant en RMS.

V.1. Mise en place d'un test

- Les fours (de vaporisation et de réaction), l'enceinte thermorégulée et le cordon chauffant sont préchauffés sous un flux d'air (2 NL min^{-1}), à des températures dépendantes de la nature du réactif organique (**Tableau II-3, Partie II.1** de ce chapitre).
- Le débit de fuite vers le CPG en ligne est fixé à 6 L h^{-1} par l'intermédiaire de la vanne pointeau.
- La pression relative du réacteur doit être inférieure à 1,5 psig pour éviter l'auto-inflammation des réactifs lors du test.

V.2. Températures équilibrées : début de l'expérience

- Alimentation du réacteur en réactif organique par la mise en fonctionnement de l'injecteur automobile (temps 1 min du test) sous un flux d'air (2 NL min^{-1}). Dans le cas des *n*-alcanes, un rapport cyclique de l'injecteur de 5 % correspond à un débit moyen de 15 mg s^{-1} , soit un rapport molaire C/O de 1,8.
- Tous les points de chauffe sont maintenus en température, hormis le four d'activation, dont la consigne est diminuée selon la nature du réactif (**Tableau II-3, Partie II.1** de ce chapitre).

La température mesurée à la surface du catalyseur augmente et s'équilibre au bout de quelques minutes (**Figure II-2**), marquant ainsi le début de l'état stationnaire du RMS. La pression relative, mesurée en tête de réacteur, s'équilibre entre 0 et 1,5 psig. Le flux en sortie du réacteur est analysé par CPG en ligne à différents temps.

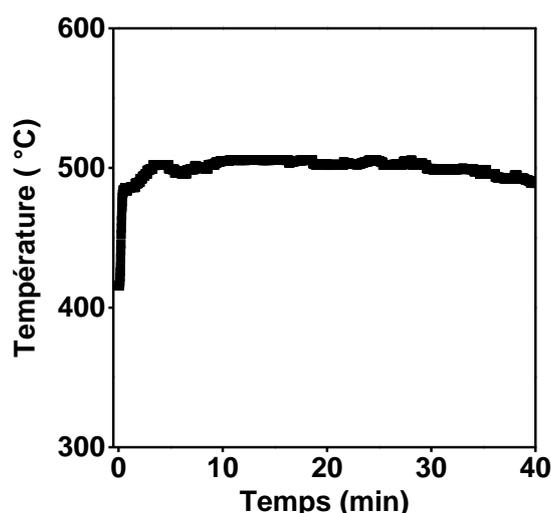


Figure II-2. Evolution de la température à la surface du catalyseur lors du craquage oxydant du *n*-hexadécane en RMS à un débit d'air de 2 NL min^{-1} et un rapport molaire C/O de 1,8.

L'auto-inflammation, caractérisée par l'apparition de flammes et une augmentation saccadée de la pression en tête de réacteur, peut survenir lors de l'état transitoire du RMS et moins souvent durant son état stationnaire. Dans ce cas une courte période d'alimentation en azote peut être suffisante pour interrompre ce phénomène, l'injecteur peut également être démarré sous un flux d'azote, le temps que la concentration en réactif organique dans la charge soit équilibrée.

V.3. Procédure d'arrêt du RMS

L'arrêt du RMS peut se faire soit par l'interruption du débit de réactif organique, dans le cas d'un mélange riche ($C/O > 1,5$), soit, dans le cas de mélanges plus pauvres ($C/O < 1,5$), par le remplacement du flux d'air par un flux d'azote, pour éviter l'auto-inflammation du mélange.

Le pilote est ensuite maintenu en chauffe pendant 1 à 2 heures sous un flux d'air pour éviter l'obstruction des lignes de gaz par la condensation des vapeurs.

Conclusion

Le pilote RMS, décrit dans cette partie, a été mis en place en considérant les exigences relatives à l'étude de la conversion d'hydrocarbures en composés oléfiniques, évoquées dans le **Chapitre I**. Les différentes technologies de contrôle et de mesure fines (des températures, débits, et produits de réaction) ainsi que les quelques outils de génie des procédés développés dans ce travail préliminaire sont un socle technique, sur lequel s'appuient les chapitres suivants. Ils s'intéressent notamment à la compréhension des phénomènes thermiques mis en jeu et des mécanismes réactionnels régissant la formation des composés oléfiniques au sein du RMS, en faisant intervenir des réactifs de différentes natures et propriétés physico-chimiques. Pour y parvenir, une première étude a été menée sur la transformation d'une molécule modèle : le *n*-décane, elle fait l'objet du troisième chapitre de ce manuscrit.

Références

- [1] C. L. Yaws, *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds: Physical, Thermodynamic and Transport Properties for 5,000 Organic Chemical Compounds.*, éd. McGraw-Hill, **2003**.
- [2] D. Amariei, R. Amrousse, Y. Batonneau, R. Brahmi, C. Kappenstein, et B. Cartoixa, "Monolithic catalysts for the decomposition of energetic compounds", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2010**, vol. 175, p. 35-42.
- [3] J.-L. Houzelot, "Distribution des temps de séjour et efficacité des réacteurs chimiques", *Techniques de l'ingénieur*, **2013**, p. 1-18.
- [4] J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs.*, 2^{ème} édition, éd. Tec & Doc, **1993**.
- [5] P. Trambouze, H. Van Landeghem, et J. P. Wauquier, *Les réacteurs chimiques : conception, calcul, mise en oeuvre.*, éd. Technip, **1984**.
- [6] C. R. Wilke, "A Viscosity Equation for Gas Mixtures", **1950**, *J. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 4, p. 517-519.
- [7] C. L. Yaws, et J. A. Gomes, *Transport Properties of Chemicals and Hydrocarbons.*, éd. William Andrew, **2009**, p. 93-100.
- [8] J. F. Le Page, *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels.*, éd. TECHNIP, **1978**.
- [9] P. Perrot, "Propriétés thermodynamiques des composés organiques", *Techniques de l'ingénieur*, **2008**, p. 1-25.
- [10] J. Drozd, et J. P. Novák, *Chemical derivatization in gas chromatography.*, éd. Elsevier, **1981**.
- [11] S. Patai, *The chemistry of carboxylic acids and esters.*, éd. Interscience, **1969**.
- [12] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84^{ème} édition, éd. CRC Press, **2003**.
- [13] R. S. Hansen, R. R. Frost, et J. A. Murphy, "The Thermal Conductivity of Hydrogen-Helium Mixtures", *J. Phys. Chem.*, **1964**, vol. 68, n° 7, p. 2028-2029.
- [14] A. D. Jorgensen, K. C. Picel, et V. C. Stamoudis, "Prediction of gas chromatography flame ionization detector response factors from molecular structures", *Anal. Chem.*, **1990**, vol. 62, n° 7, p. 683-689.
- [15] W. A. Dietz, "Response Factors for Gas Chromatographic Analyses", *J. Chromatogr. Sci.*, **1967**, vol. 5, n° 2, p. 68-71.

- [16] J. T. Scanlon et D. E. Willis, "Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept", *J. Chromatogr. Sci.*, **1985**, vol. 23, n° 8, p. 333-340.
- [17] C. S. Spanjers, C. A. Beach, A. J. Jones, et P. J. Dauenhauer, "Increasing flame ionization detector (FID) sensitivity using post-column oxidation–methanation", *Anal. Methods*, **2017**, vol. 9, n° 12, p. 1928-1934.
- [18] J. Tranchant, Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse., éd. Masson et Cie, **1964**.

CHAPITRE III

Transformation du *n*-décane en RMS :
mécanismes en phase hétérogène et
homogène

Sous presse dans *Applied Catalysis A : General*, DOI : 10.1016/j.apcata.2020.117944

Introduction

Dans le premier chapitre, l'étude bibliographique a montré que le RMS appliqué à la synthèse d'oléfines est régi par l'association de réactions catalytiques de combustion et de réactions en phase gazeuse, où les produits hydrocarbonés sont formés. Les mécanismes impliqués dans les transformations en phase homogène nécessitent encore d'être clarifiés, notamment concernant les LAOs.

Dans ce chapitre, la transformation d'une molécule modèle : le *n*-décane, a été étudiée à une richesse (Φ) de la charge d'alimentation de 5 ($C/O = 1,8$) dans la configuration du réacteur-1, pour évaluer l'applicabilité à la synthèse de LAOs du pilote de RMS développé au sein du laboratoire et décrit dans le chapitre précédent (**Chapitre II**). Cette étude s'appuie sur deux catalyseurs monolithiques enduits d'alumine et imprégnés de platine, dont la synthèse est décrite en **Annexe I**. L'un, actif en combustion, peut être assimilé à un système alliant réactions hétérogènes et homogènes. Le second, avec des propriétés texturales initialement similaires, a été vieilli artificiellement, il peut être assimilé à un système réactionnel purement homogène. Les propriétés morphologiques de ces deux catalyseurs sont décrites dans la première partie de ce chapitre. Ces deux systèmes réactionnels permettent de discriminer les transformations catalytiques et en phase gazeuse régissant le RMS, tout en maintenant un fonctionnement hydrodynamique et une ignition des réactions similaires. Ce discernement s'appuie sur l'étude du comportement thermique du RMS, présentée dans la deuxième partie de ce chapitre et la quantification des produits en sortie de réacteur, présentée dans une troisième partie. Le mécanisme de la transformation du *n*-décane, établi à partir des observations susnommées, est proposé dans la quatrième partie de ce chapitre.

I. Propriétés des catalyseurs

Dans cette partie sont présentées les propriétés morphologiques et chimiques des catalyseurs utilisés dans ce chapitre. Deux catalyseurs mis en forme ont été évalués : un frais à 0,8 %molaire de platine par rapport à l'enduit et un second, vieilli, à 1,0 %molaire. Ils seront nommés respectivement catalyseur frais et catalyseur âgé dans la suite de ce chapitre. Les caractérisations physico-chimiques nécessitent la destruction du matériau, les monolithes à l'état frais (catalyseur frais et âgé avant vieillissement) n'ont donc pas été directement caractérisés, mais préparés en double. Le catalyseur âgé a lui été directement caractérisé à l'issue de cette étude.

I.1. Propriétés des matériaux catalytiques de départ

Les catalyseurs à l'état frais ont été préparés par enduction d'un monolithe en cordiérite à canaux droits (600 canaux par pouces carrés) par environ 8 %massique d'alumine, puis imprégnés par du platine. La procédure de préparation est détaillée en **Annexe A.I-1**. L'observation des différentes coupes du monolithe enduit, par microscopie électronique à balayage (**Schéma III-1**), montre que le dépôt d'alumine n'est pas homogène. L'épaisseur du film varie d'une valeur moyenne de 25 μm dans les angles des canaux à 15 μm sur les arêtes.

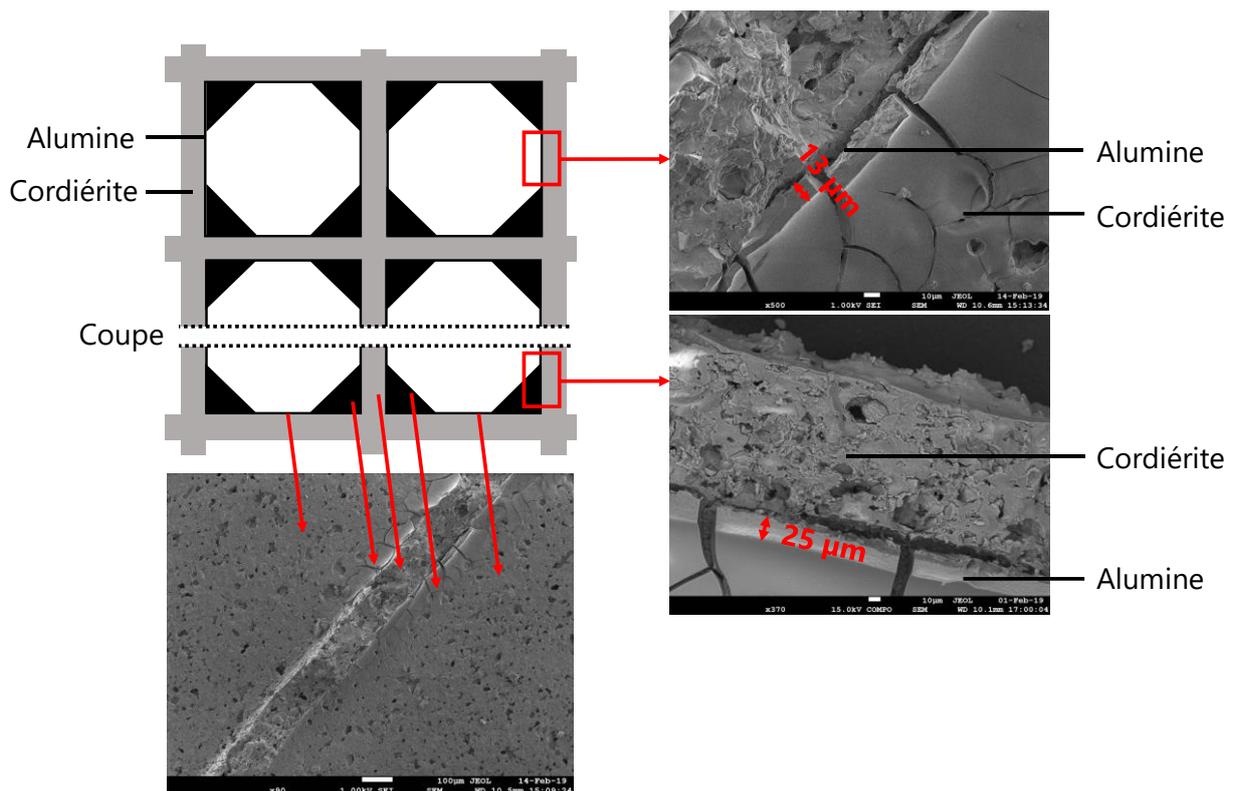


Schéma III-1. Observation du monolithe à canaux droits enduit d'alumine, par microscopie électronique à balayage.

Le dépôt d'alumine permet d'augmenter la surface spécifique de la cordiérite, d'une valeur virtuellement nulle à 13-14 $\text{m}^2 \text{g}_{\text{tot}}^{-1}$ (**Tableau III-1**). Après l'imprégnation par du platine et les traitements thermiques de calcination et de réduction (**Annexe A.I-1**), la taille moyenne des particules de platine, mesurées par microscopie électronique en transmission, est de l'ordre

de 1,5 nm avec une dispersion de 80 %. Les deux catalyseurs, le frais et âgé avant vieillissement, ont été obtenus avec des propriétés similaires (**Tableau III-1, Figure III-1 et Figure III-2-A**).

Tableau III-1. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs monolithiques frais et âgé.

| Matériau | Al ₂ O ₃ | V _{Meso} | S _{BET} | Pt | \bar{d}_{Pt} | D | A ₀ ¹ |
|-------------------------------|--------------------------------|--|--|----------|-----------------------|----|---|
| | %massique | / cm ³ g _{tot} ⁻¹ (cm ³ g _{Enduit} ⁻¹) | / m ² g _{tot} ⁻¹ (m ² g _{Enduit} ⁻¹) | %molaire | / nm | % | / mol h ⁻¹ g _{Pt} ⁻¹ |
| Cordiérite | / | 0 | 0 | / | / | / | / |
| Frais | 8 | 0,02 (0,25) | 13,2 (165,0) | 0,8 | 1,4 | 81 | 11.9 |
| (Avant vieillissement) | 8 | 0,02 (0,25) | 13,8 (172,5) | 1,5 | 1,5 | 77 | n.d. ² |
| Agé | 8 | 0,01 (0,12) | 3,8 (47,5) | 1,0 | 1,2/15,4 ³ | 10 | 5.6 |

¹Activité catalytique initiale pour la réaction de déshydrogénation du propane, ²donnée non déterminée, ³première famille de tailles de particules/deuxième famille de tailles de particules.

I.2. Vieillissement des matériaux

Le catalyseur âgé résulte d'un vieillissement artificiel par l'alternance de dix cycles, chacun incluant une phase de réaction de 3 h suivie d'une régénération. Cette dernière étape consiste à rendre sa surface exempte de coke par son maintien à 600 °C pendant 20 min sous un flux d'air. A l'issue de ce traitement il présente un abaissement de sa surface spécifique d'un facteur trois (**Tableau III-1**), ainsi que l'apparition d'une seconde famille de tailles de particules, plus larges, se traduisant par une faible dispersion (10 %) et une distribution en tailles bimodale (**Figure III-2**), caractéristiques d'un frittage du support et de l'agglomération du métal [1]. Cette évolution des propriétés morphologiques se traduit par une activité catalytique initiale pour la réaction de déshydrogénation du propane deux fois inférieure à celle d'un matériau dans un état frais (**Tableau III-1**).

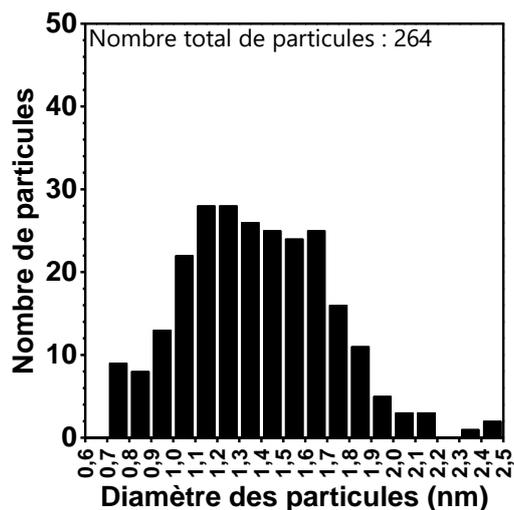


Figure III-1. Distribution des tailles de particules de platine, mesurées à partir des clichés de microscopie électronique en transmission du catalyseur frais.

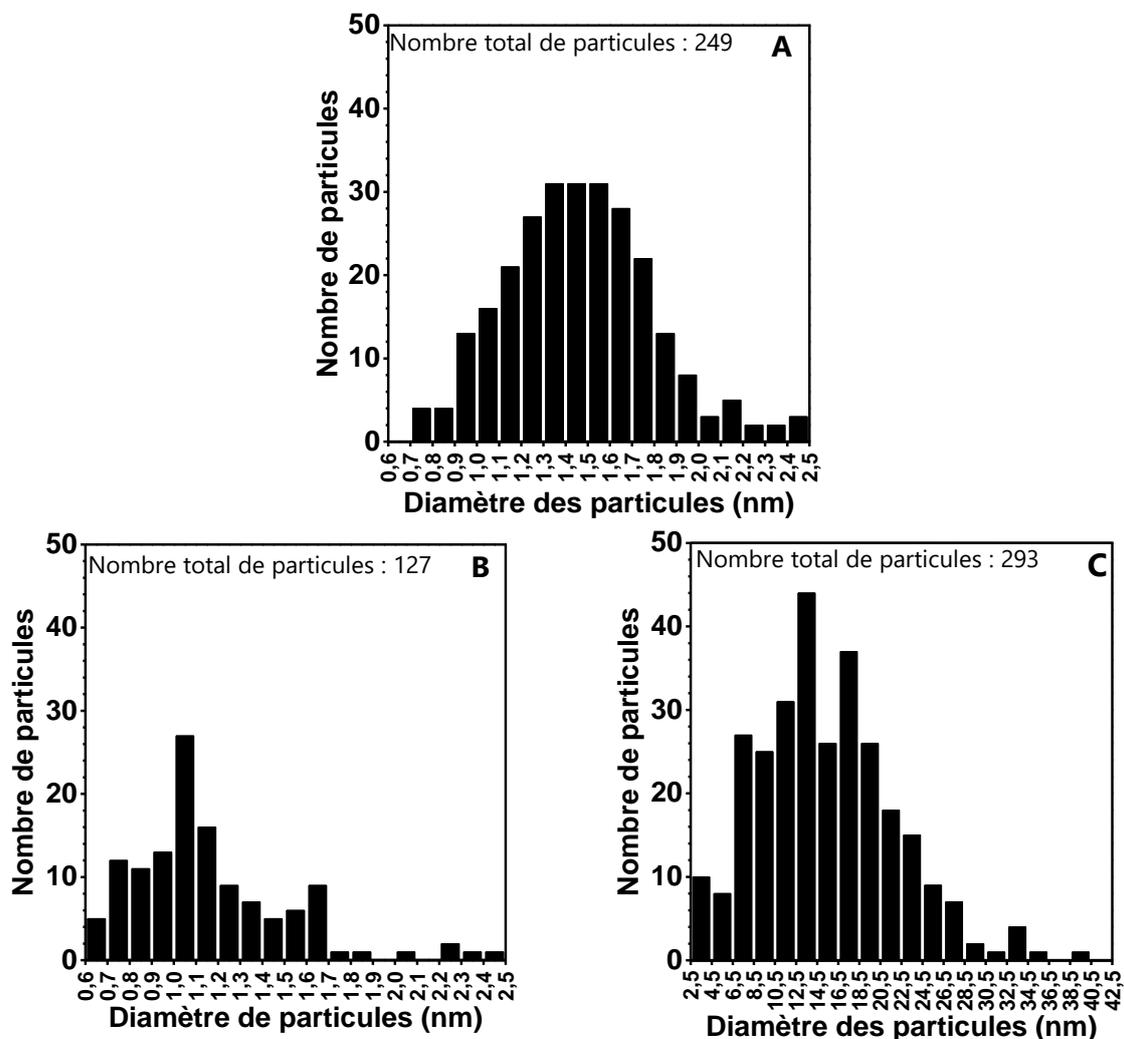


Figure III-2. Distributions des tailles de particules de platine, mesurées à partir des clichés de microscopie électronique en transmission du catalyseur âgé avant (A) et après vieillissement (B et C).

II. Profils thermiques au cours du craquage oxydant du *n*-décane

L'évolution des températures de réaction a été suivie pour les deux catalyseurs en trois points du réacteur par des thermocouples de type K. L'un, disposé dans le puit thermométrique sous le catalyseur, pour suivre le profil thermique de sa face arrière (0 mm) ; les deux autres, insérés dans le second puit contre la paroi du réacteur-1, pour le suivi de l'évolution de la température de la phase gazeuse post-catalytique à une distance de 10 et 55 mm de la face arrière du monolithe. Le refroidissement du four réactionnel, après préchauffage à 420 °C, a également été caractérisé aux trois mêmes points de mesure, sous un flux d'alimentation de 2 NL min⁻¹ d'air, soit en l'absence de réactions. L'ensemble de ces profils thermiques est présenté sur la figure suivante (**Figure III-3**) :

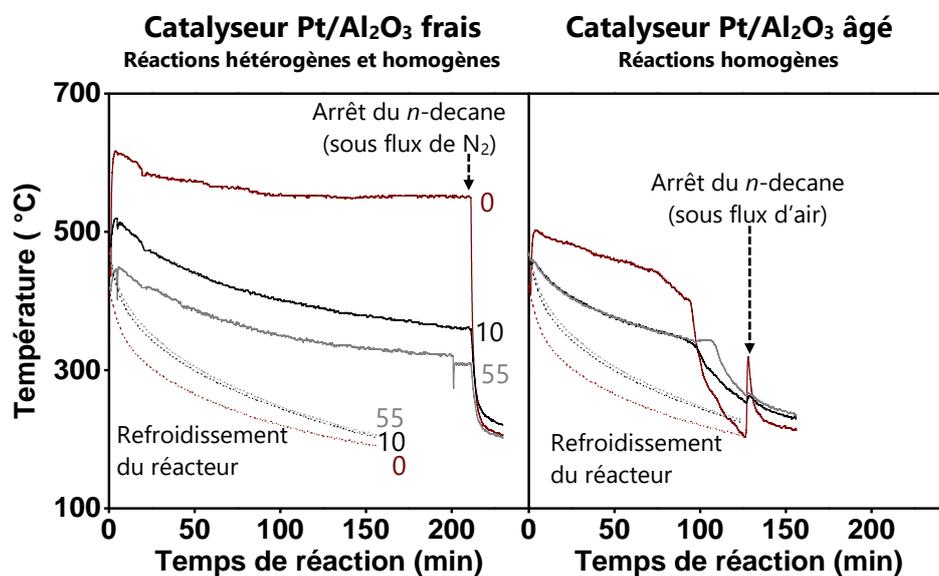


Figure III-3. Evolution des températures mesurées à 0, 10 et 55 mm de la face arrière du catalyseur dans la phase gazeuse post-catalytique en fonction du temps de réaction, pour le catalyseur frais et âgé. Les catalyseurs sont alimentés par une charge à $\Phi = 5$ puis l'alimentation en *n*-décane est stoppée. Les lignes en pointillés correspondent au refroidissement du four sans réactions, sous un flux de 2 NL min⁻¹.

En l'absence de réactions, les températures diminuent immédiatement après l'arrêt de la source de chaleur externe, selon une décroissance exponentielle. Ce phénomène peut être modélisé par la loi de refroidissement de Newton [2] :

$$\frac{dT}{dt} = \tau \times (T - T_{\infty}) \quad (\text{III. 1})$$

Avec : T la température mesurée en un point du réacteur (°C), t le temps auquel est effectuée la mesure de la température (min), T_{∞} la température atteinte par le système à l'issue du refroidissement (°C) et τ la constante de temps (min⁻¹).

II.1. Profils thermiques du RMS chargé d'un catalyseur neuf

Sous un flux de *n*-décane, la température du catalyseur frais augmente rapidement (80 °C min^{-1}) pour atteindre 615 °C (**Figure III-3**). Elle s'équilibre ensuite à 550 °C , marquant le début de l'état stationnaire du RMS. A ce stade, la chaleur produite par les réactions exothermiques est suffisante pour compenser les pertes thermiques dues au refroidissement du milieu, le RMS opère donc en autothermie.

L'évolution de la température de la phase gazeuse post-catalytique est similaire à celle du catalyseur. La constante de temps (τ , **Tableau III-2**) de la vitesse de refroidissement de la phase gazeuse post-catalytique est plus faible que celle observée en l'absence de réactions, traduisant un refroidissement plus lent. Les températures à 10 et 55 mm tendent à s'équilibrer à 349 °C et 304 °C respectivement, un gradient thermique se maintient donc dans la phase gazeuse post-catalytique, où la température est supérieure à celle de l'auto-ignition du *n*-décane (208 °C). L'arrêt du flux de *n*-décane, concomitant avec le remplacement du flux d'air par du diazote, entraîne une chute rapide des températures pour atteindre des valeurs proches de celles mesurées en l'absence de réactions (**Figure III-3 et Tableau III-2**).

II.2. Profils thermiques du RMS chargé d'un catalyseur vieilli

Le comportement thermique du RMS en présence du catalyseur âgé est tout autre. Le monolithe ne se maintient pas en température, malgré son ignition consécutive à la présence de *n*-décane dans la charge d'alimentation. Les températures mesurées à sa surface sont de 100 à 350 °C inférieures à celles du catalyseur frais. Son lent refroidissement, de 500 à 400 °C , entraîne, en deçà de cette valeur, son extinction complète marquée par une chute drastique de sa température, en dépit d'une charge d'alimentation inchangée. Dans le même temps, la phase gazeuse post-catalytique à 55 mm du monolithe se maintient en température pendant 10 min, indiquant la présence d'une zone où des réactions exothermiques se produisent.

Un exotherme de 120 °C est mesuré à la surface du catalyseur lors de l'arrêt du flux de *n*-décane sous une alimentation en air. Il est probablement engendré par la combustion du coke présent à la surface du monolithe et a une faible répercussion sur les températures de la phase gazeuse (gain de 10 et 2 °C à 10 et 55 mm respectivement). Ce phénomène, ainsi que celui constaté lors de l'arrêt de l'activité catalytique, laissent présumer d'un maintien de la température de la phase gazeuse dû à la présence d'une zone de réactions exothermiques au sein de cette portion de réacteur, plutôt qu'à un apport de calories par le fonctionnement exothermique du catalyseur.

En l'absence de catalyseur et dans les mêmes conditions d'alimentation (air et *n*-décane), l'ignition de la phase gazeuse est observée (gain de 50 °C), mais le système ne se maintient pas en autothermie : la température au sein de la phase gazeuse décroît avec le refroidissement du réacteur.

Tableau III-2. Constante de temps (τ) du réacteur et température de la source de chauffage (T_∞) obtenues à partir des profils de températures mesurées à 0, 10 et 55 mm de la face arrière du catalyseur dans la phase gazeuse post-catalytique (D), avec et sans réactions et en présence du catalyseur frais et âgé.

| D / mm | Période / min | τ^* / 10^2 min^{-1} | T_∞^* / °C |
|-----------------------|-------------------------|---|--|
| Sans réactions | | | |
| 0 | | 2 | 184 |
| 10 | 0 - 150 | 2 | 186 |
| 55 | | 2 | 188 |
| Avec réactions | | | |
| Catalyseur frais | | | |
| 0 | 5 - 211 | 3 | 549 |
| | 211 - 229 | 40 | 204 |
| 10 | 5 - 211 | 1 | 349 |
| | 211 - 229 | 30 | 205 |
| 55 | 5 - 211 | 1 | 304 |
| | 211 - 229 | 30 | 221 |
| Catalyseur âgé | | | |
| 0 | 5 - 75 | 0.4 | 282 |
| | 75 - 94 | 1 | 208 |
| | 94 - 124 | 9 | 204 |
| 10 | 0 - 96 | 2 | 322 |
| | 96 - 125 | 4 | 226 |
| 55 | 0 - 96 | 2 | 329 |
| | 108 - 125 | 9 | 249 |

* τ et T_∞ se réfèrent à l'équation de la vitesse de refroidissement suivante : $\frac{dT}{dt} = -\tau \times (T - T_\infty)$.

II.3. Conclusion

Le fonctionnement autothermique du RMS nécessite une alimentation en air et en *n*-décane ainsi que la présence d'un catalyseur actif en combustion. Même chargé d'un catalyseur faiblement actif, un gradient thermique s'instaure à l'échelle du réacteur, où le catalyseur opère à des températures supérieures à celles de la phase gazeuse. Ce gradient peut s'étendre sur plusieurs centimètres de long en aval du monolithe.

III. Performances du RMS : activité, stabilité et rendements

Dans cette partie sont présentés les produits formés lors de la transformation du *n*-décane en RMS en présence des catalyseurs frais et âgé. Pour faciliter leur description, ils peuvent être regroupés par familles. Des produits de combustion totale, CO₂ et H₂O (ce dernier n'est pas présenté car quantifié indirectement par déduction du bilan matière oxygène, **Chapitre II, Partie IV.2.3**) et d'oxydation partielle, CO et H₂, sont formés. Des oléfines sont produites, incluant tous les isomères de position de la double liaison du décène, sans discrimination de leur diastéréoisomérisation et des oléfines comportant moins de dix atomes de carbone : éthylène, propylène et LAOs (C₄-C₉). Du méthane est également produit. Enfin, des composés oxygénés de différentes natures chimiques sont formés : des aldéhydes dont la chaîne comporte moins de dix atomes de carbone (C₂-C₈) et d'autres produits à dix atomes de carbone : tétrahydrofuranes (THF) alkylés, cétones et époxydes alkylés.

En présence des catalyseurs frais et âgé la production de NO_x (NO et NO₂) est quasiment nulle, avec 1,8 x 10⁻⁴ % du diazote du flux qui est consommé pour en former (déterminé par chimiluminescence, appareil AC32M, Environnement S.A.).

L'identification par CPG/SM, menée dans les mêmes conditions de séparation qu'en CPG en ligne (**Chapitre II, Partie III**) et l'analyse en ligne de standards commerciaux (aldéhydes, 1-décène, 2-octyloxirane, 2-décanone) a permis de déterminer l'ordre d'élution des différentes familles de composés sur les chromatogrammes en ligne. Un exemple de ces chromatogrammes est présenté sur la **Figure III-4**. Le mode d'attribution d'un pic à un produit varie selon la famille considérée ; les aldéhydes ont pu être formellement identifiés par l'analyse en ligne de standards commerciaux ; l'ordre d'élution des cétones a été déterminé par leur point d'ébullition (**Tableau III-3**) ; les pics des THFs et époxydes ont été attribués pour correspondre aux valeurs des distributions calculées selon le modèle établi dans la **Partie IV.2** de ce chapitre.

L'analyse thermogravimétrique post-réaction des monolithes révèle que l'arrêt sous air du RMS (catalyseur âgé) permet de rendre la surface du catalyseur exempte de coke. Le catalyseur frais, après réaction et arrêt sous atmosphère inerte, contient 1,6 %massique de coke.

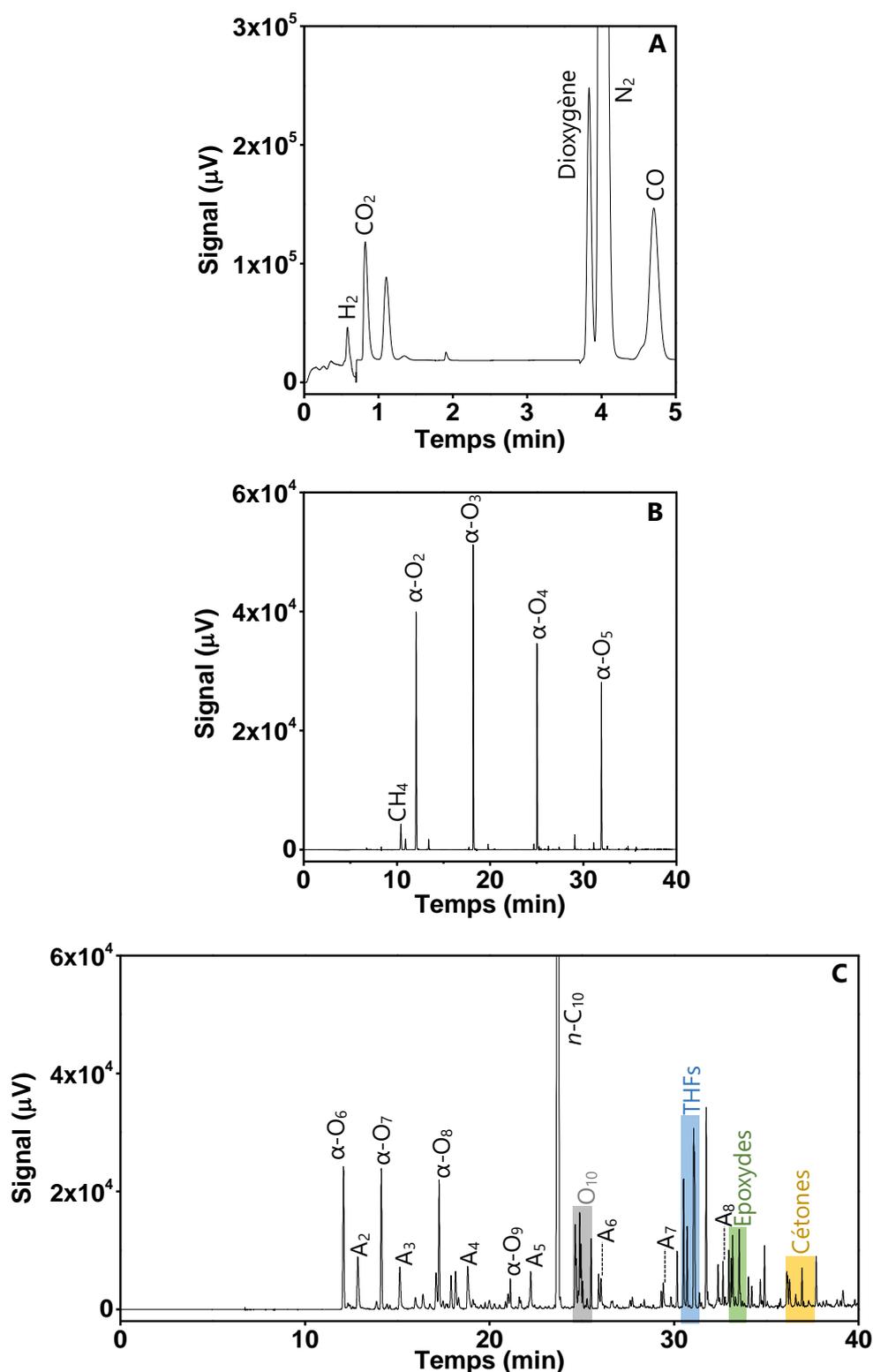


Figure III-4. Exemple des chromatogrammes types, dont les pics sont indexés, obtenus lors du craquage oxydant du *n*-décane. Analyse des **(A)** gaz permanents sur la voie TCD, **(B)** oléfines et alcanes C_{≤5} sur la voie FID en aval de la colonne Rt-Al₂O₃/MAPD et **(C)** des composés oxygénés ainsi que des oléfines et *n*-alcanes C_{>5} sur la voie FID en aval de la colonne SCION-1MS. Avec α-O_x et A_x : respectivement α-oléfine et aldéhyde avec une chaîne de x atomes de carbone, O₁₀ : décènes (isomères de position de l'alcène).

CHAPITRE III – Transformation du *n*-décane en RMS : mécanismes en phase hétérogène et homogène

Tableau III-3. Produits issus du craquage oxydant du *n*-décane, identifiés par CPG/SM et triés par fonctions chimiques.

| n_{Carbones} | Molécule | Représentation topologique | $T_{\text{Ebullition}} (T_{\text{Auto-inflammation}})$ / °C |
|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------|--|
| 10 | déc-1-ène | | 171 (235) |
| | déc-2-ène | | 174 (Z) 173 (E) |
| | déc-3-ène | | 171 (Z) 171 (E) |
| | déc-4-ène | | 171 (Z) 171 (E) |
| | déc-5-ène | | 171 (Z) 170 (E) |
| | décan-2-one | | 210 |
| | décan-3-one | | 203 |
| décan-4-one | | 206 | |
| décan-5-one | | 204 | |
| 10 | 2-octyloxirane | | / |
| | 2-heptyl-3-méthyloxirane | | |
| | 2-éthyl-3-hexyloxirane | | |
| | 2-pentyl-3-propyloxirane | | |
| | 2,3-dibutyloxirane | | |
| 10 | 2-hexyltétrahydrofurane | | / |
| | 2-méthyl-5-pentyltétrahydrofurane | | |
| | 2-butyl-5-éthyltétrahydrofurane | | |
| | 2,5-dipropyltétrahydrofurane | | |
| 2 | Ethanal | | 20 (185) |
| 3 | Propanal | | 48 (207) |
| 4 | Butanal | | 75 (230) |
| 5 | Pentanal | | 103 (222) |
| 6 | Hexanal | | 128 |
| 7 | Heptanal | | 153 |
| 8 | Octanal | | 174 |

III.1. Activité, stabilité au cours du craquage oxydant du *n*-décane

Les conversions du dioxygène et du *n*-décane (somme des rendements carbone) ainsi que les rendements carbone des produits sont présentés sur la **Figure III-5** pour différents temps de réaction et en présence des deux catalyseurs, ainsi qu'à un temps de réaction de 100 min en l'absence de catalyseur (blanc). Dans cette dernière configuration, le refroidissement du réacteur ne permet pas de préserver les réactions homogènes, les conversions du *n*-décane et du dioxygène atteignent seulement 4 et 3 % respectivement après 100 min sous flux (**Figure III-5**).

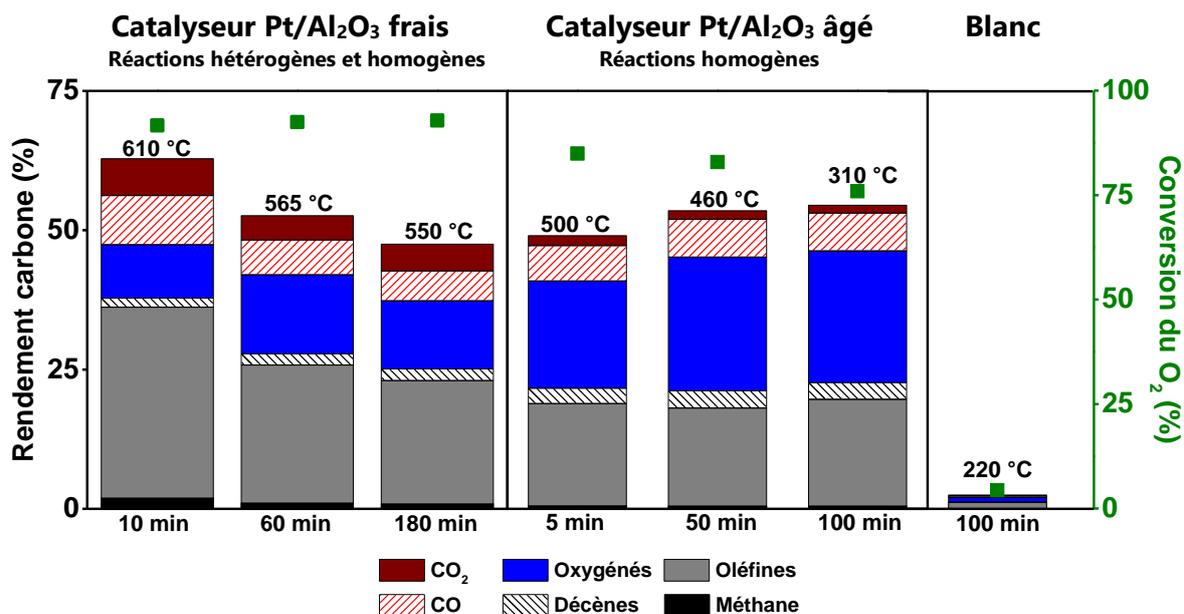


Figure III-5. Rendements carbone en produits carbonés et conversion du dioxygène (■), obtenus en présence du catalyseur frais et âgé à différents temps de réaction et aux températures du catalyseur correspondantes ainsi qu'en l'absence de catalyseur (blanc) à un temps de réaction de 100 min.

III.1.1. Activité, stabilité du RMS chargé d'un catalyseur frais

En présence du catalyseur frais, la conversion du dioxygène se maintient à environ 92 % pendant la période d'activité catalytique : aux états transitoires (**Figure III-5**, 10 min) et stationnaires (**Figure III-5**, 60 et 180 min). La conversion du *n*-décane est, elle, incomplète et diminue avec le temps de réaction, mais reste relativement élevée (≥ 50 %). La baisse de la conversion s'accompagne de la diminution des rendements en CO et CO₂, composés formés par des réactions fortement exothermiques, la chaleur générée dans la zone de réaction est donc moindre et se traduit par des températures mesurées plus faibles (**Figure III-3** et **Figure III-5**). Ce phénomène semble impacter les rendements en produits organiques, où, à 610 °C (10 min, **Figure III-5**) les oléfines sont majoritaires et diminuent avec la chute de la température du système, au profit de la formation des composés oxygénés (60 et 180 min, **Figure III-5**).

III.1.2. Activité, stabilité du RMS chargé d'un catalyseur vieilli

En présence du catalyseur âgé, le flux en sortie de réacteur a été analysé par CPG en ligne à des temps de réaction de 5, 50 et 100 min. Soit, pour ce dernier temps, lors de l'extinction du catalyseur et du maintien de la phase gazeuse en température constatés sur la **Figure III-3**. Il est important de noter que cette quantification survient 5,6 min après cet arrêt de l'activité catalytique et que le temps de séjour du flux dans le pilote, déterminé par la mesure des DTS (**Chapitre II, Partie II.3.1**), est de l'ordre de 18 s.

Pendant la période d'activité du catalyseur âgé, la conversion du dioxygène est maintenue à environ 83 % (5 et 50 min, **Figure III-5**) et chute à 76 % (100 min, **Figure III-5**) à l'issue de sa désactivation complète. La conversion du *n*-décane est similaire à celle obtenue en présence du catalyseur frais à l'état stationnaire et ce, malgré l'écart de température de 250 °C (100 min, **Figure III-5**).

Les produits organiques sont, contrairement au catalyseur frais, majoritairement des composés oxygénés, leur rendement atteint 24 % pour 54 % de conversion du *n*-décane à 50 et 100 min (**Figure III-5**). Ils sont formés exclusivement par des réactions en phase gazeuse, dans les canaux et en aval du monolithe [3–6].

III.2. Produits de combustion totale et partielle

L'activité du catalyseur pour la réaction de combustion totale diminue avec son vieillissement. En effet, les rendements en CO₂ sont plus importants en présence du catalyseur frais (**Figure III-5**). Le catalyseur vieilli produit, lui, plus de monoxyde de carbone. Les réactions de combustion totale en RMS se produisent à la surface du catalyseur [7–12] et, lorsque l'oxygène n'y est pas entièrement consommé, peuvent se poursuivre dans la phase gazeuse post-catalytique [7,13]. Cette différence, au regard des rendements en H₂ (**Figure III-6**) qui suivent la même tendance que le CO₂ peut également être due à la réaction de gaz à l'eau :



Cette réaction est favorisée thermodynamiquement à basse température, mais cinétiquement à plus haute température [14]. De plus, en RMS, dans cette gamme de températures (500 à 600 °C), les temps de contact des réactifs avec le catalyseur (env. 10 ms) sont suffisants pour pouvoir considérer une catalyse de cette réaction par le platine [15]. Le monoxyde de carbone, serait produit dans la phase gazeuse (comme observé en présence du catalyseur désactivé), en amont du monolithe et réagirait avec l'eau à la surface du catalyseur pour former du CO₂.

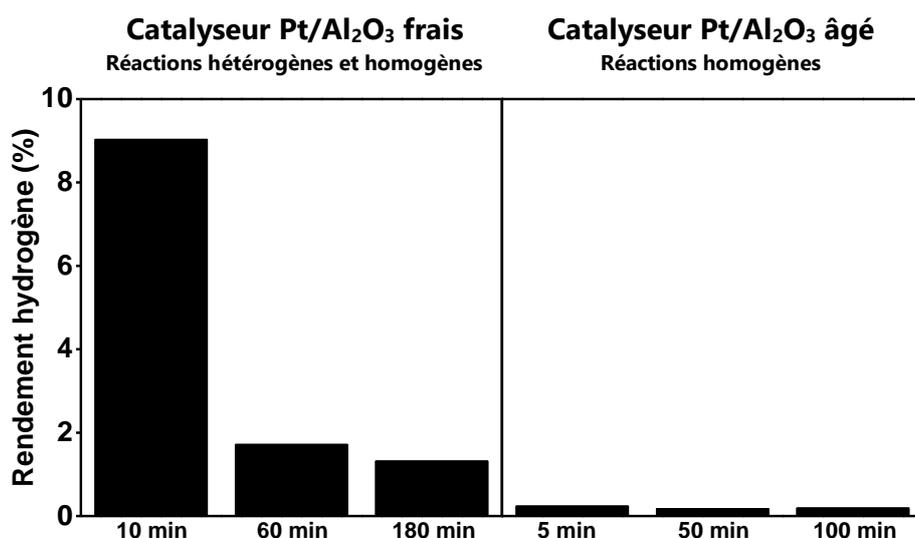


Figure III-6. Rendements hydrogène en dihydrogène obtenus en présence du catalyseur frais et âgé, à différents temps de réaction.

III.3. Rendements et distributions en oléfines

Les rendements et profils des distributions en oléfines obtenus lors du craquage oxydant du *n*-décane sont présentés dans cette partie et comparés avec ceux résultant de la pyrolyse de ce *n*-alcane.

III.3.1. Craquage oxydant du *n*-décane

La **Figure III-7** présente les rendements carbone des oléfines formées durant le craquage oxydant du *n*-décane en RMS et en présence des catalyseurs frais et âgé. La gamme des tailles de ces produits s'étend de l'éthylène aux décènes, avec exclusivement des oléfines terminales, hormis dans le cas des décènes, où tous les isomères de position de l'alcène ont été obtenus. Les profils des rendements sont dissymétriques, avec une part d'oléfines légères formées plus importante, ils ne dénotent pas de sélectivité de craquage particulière. Dans le cas du catalyseur frais, la dissymétrie des rendements en oléfines s'accroît avec l'augmentation de la température de réaction. Cette tendance a également été observée par L. D. Schmidt lors de travaux sur la transformation du *n*-décane en RMS, à des températures comprises entre 600 et 1 100 °C [16–18]. En présence du catalyseur âgé, la variation de la température du milieu n'a que peu d'influence sur les profils des distributions des oléfines, et ce, malgré un écart de 200 °C aux deux temps de réaction considérés sur la **Figure III-7**. Les allures obtenues avec les catalyseurs frais et âgé à 180 min (550 °C) et 100 min (310 °C) respectivement diffèrent principalement par les rendements en oléfines légères (éthylène et propylène) plus importants dans le premier cas. Les LAOs sont, elles, formées en proportions similaires.

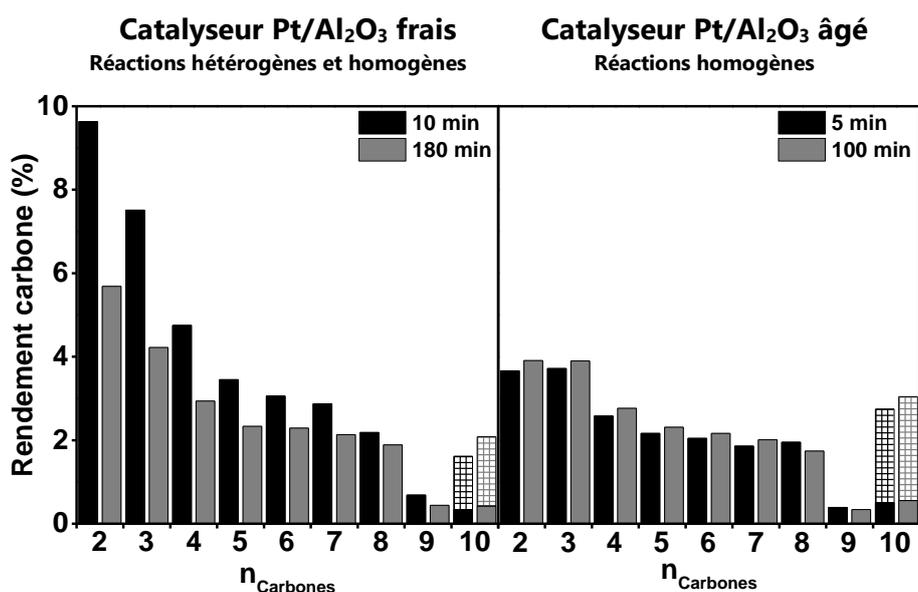


Figure III-7. Histogrammes des rendements carbone en α -oléfines (barres solides) et en décènes (barres hachurées), en fonction du nombre d'atomes de carbone de leur chaîne (n_{Carbones}), à différents temps de réaction, en présence du catalyseur frais (10 et 180 min) et âgé (5 et 100 min).

III.3.2. Pyrolyse du *n*-décane

Pour comprendre ces deux comportements, le craquage thermique du *n*-décane a été évalué par sa pyrolyse, sous un flux de 2 NL min⁻¹ de diazote et à différentes températures (450, 550, 650 et 680 °C) imposées par le four réactionnel. Le temps de séjour du flux dans cette portion de réacteur est d'environ 0,5 s. La fission thermique de la chaîne de carbone du *n*-décane, dans ces conditions, est négligeable pour des températures de réaction inférieures à 550 °C (1,5 % de conversion, **Figure III-8-A**). Au-delà, sa conversion croît exponentiellement. Les produits carbonés (**Figure III-8-B**) sont exclusivement des oléfines légères (éthylène et propylène) et des LAOs (C₄-C₉). A mesure que la température de pyrolyse est augmentée, les oléfines sont formées avec des tailles de chaîne plus courtes, traduisant une augmentation de la sévérité du craquage par l'intensification des ruptures homolytiques de liaisons C-C et en β des radicaux alkyles (**Chapitre I, Partie II.1.1.2**).

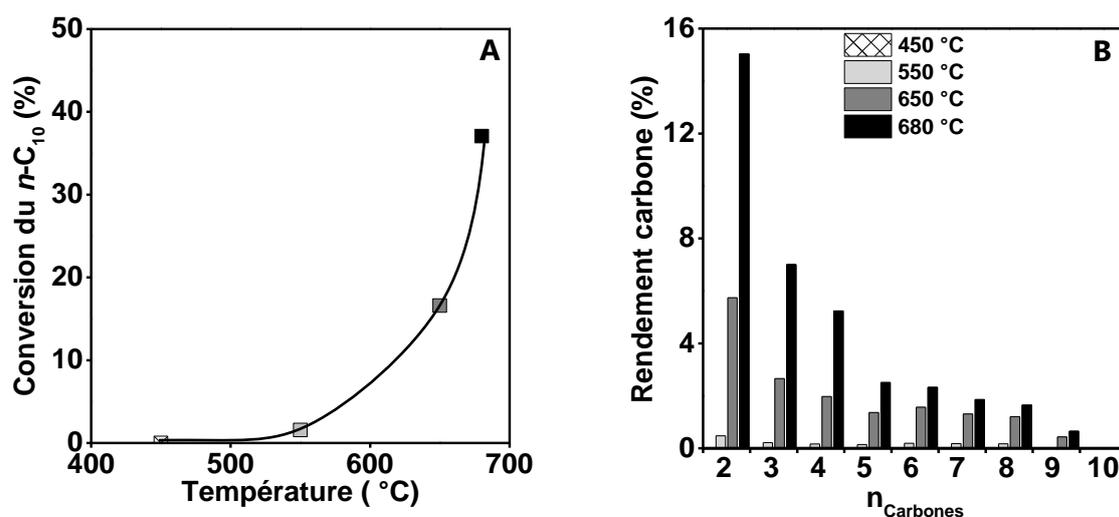


Figure III-8. Conversion du *n*-décane en fonction de la température de pyrolyse (A). Rendements en oléfines en fonction du nombre d'atomes de carbone de leur chaîne (n_{Carbones}) à des températures de pyrolyse de 450, 550, 650 et 680 °C (B).

Les profils des rendements en oléfines obtenus suivent la même tendance qu'en présence du catalyseur frais, qui opère au-delà de la température de craquage thermique du *n*-décane. Dans le cas du catalyseur âgé, l'absence de réactions de pyrolyse aux températures opératoires du RMS (< 550 °C) peut expliquer la similarité des distributions en oléfines obtenues à deux températures pourtant éloignées de 200 °C.

III.4. Rendements et distributions en composés oxygénés

Les produits oxygénés peuvent être catégorisés en deux groupes, selon qu'ils comportent dix atomes de carbone ou moins. Ils ont été identifiés hors ligne par CPG/SM et sont regroupés dans le **Tableau III-3**. Dans le premier groupe sont inclus les cétones (décanones) et éthers cycliques : tétrahydrofuranes et époxydes, dont les chaînes alkyles sont linéaires. Toutes les positions possibles des fonctions chimiques de ces composés ont été observées. Les aldéhydes (C₂-C₈) sont les seuls composés comportant moins de dix atomes de carbone.

Les rendements carbone des aldéhydes (**Figure III-9**) évoluent similairement à ceux des oléfines. Leur allure présente la même dissymétrie, avec une quantité formée qui s'amenuise à mesure que leur taille de chaîne est augmentée.

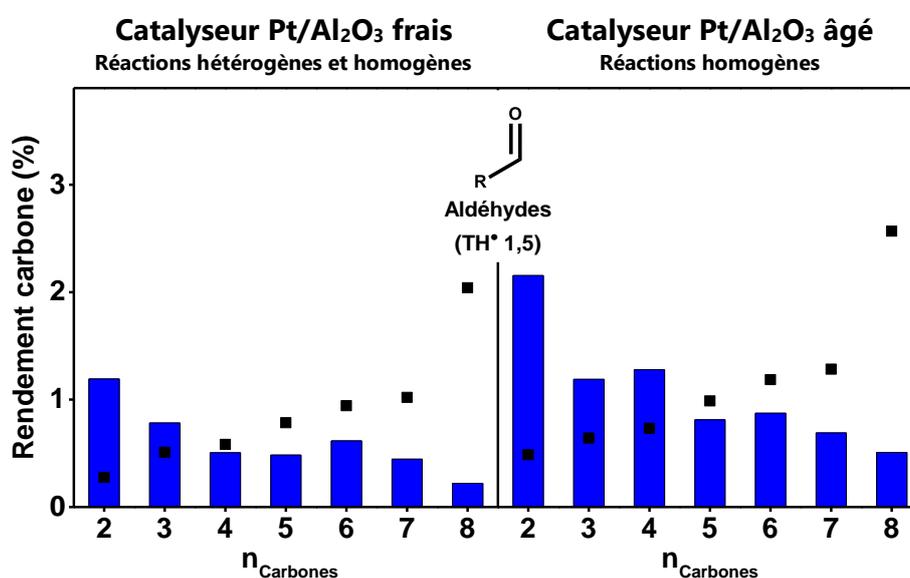


Figure III-9. Histogrammes des rendements expérimentaux et des distributions calculées (■), en aldéhydes, résultant d'une addition de O₂ suivie d'un transfert de H[•] (TH[•]) et d'une β scission C-C, en présence du catalyseur frais et âgé, à un temps de réaction de 180 min et 100 min respectivement.

Les rendements carbones des cétones, THFs et époxydes sont présentés sur la **Figure III-10** en fonction des tailles des chaînes de carbone des groupements alkyles. Lors de l'oxydation en phase gazeuse des *n*-alcanes et comme dans le cas présent, les THFs représentent la majorité des produits oxygénés ayant le même nombre d'atomes de carbone que le *n*-alcane parent [19]. La méthode de calcul des distributions en composés oxygénés (**Figure III-9** et **Figure III-10**) sera présentée et discutée dans la **Partie IV.2** de ce chapitre.

Bien que les rendements en composés oxygénés soient plus importants en présence du catalyseur âgé que frais, les distributions molaires carbone au sein de cette famille, des THFs (37 %), époxydes (13 %), cétones (9 %) et aldéhydes (39 %), sont similaires pour les deux catalyseurs.

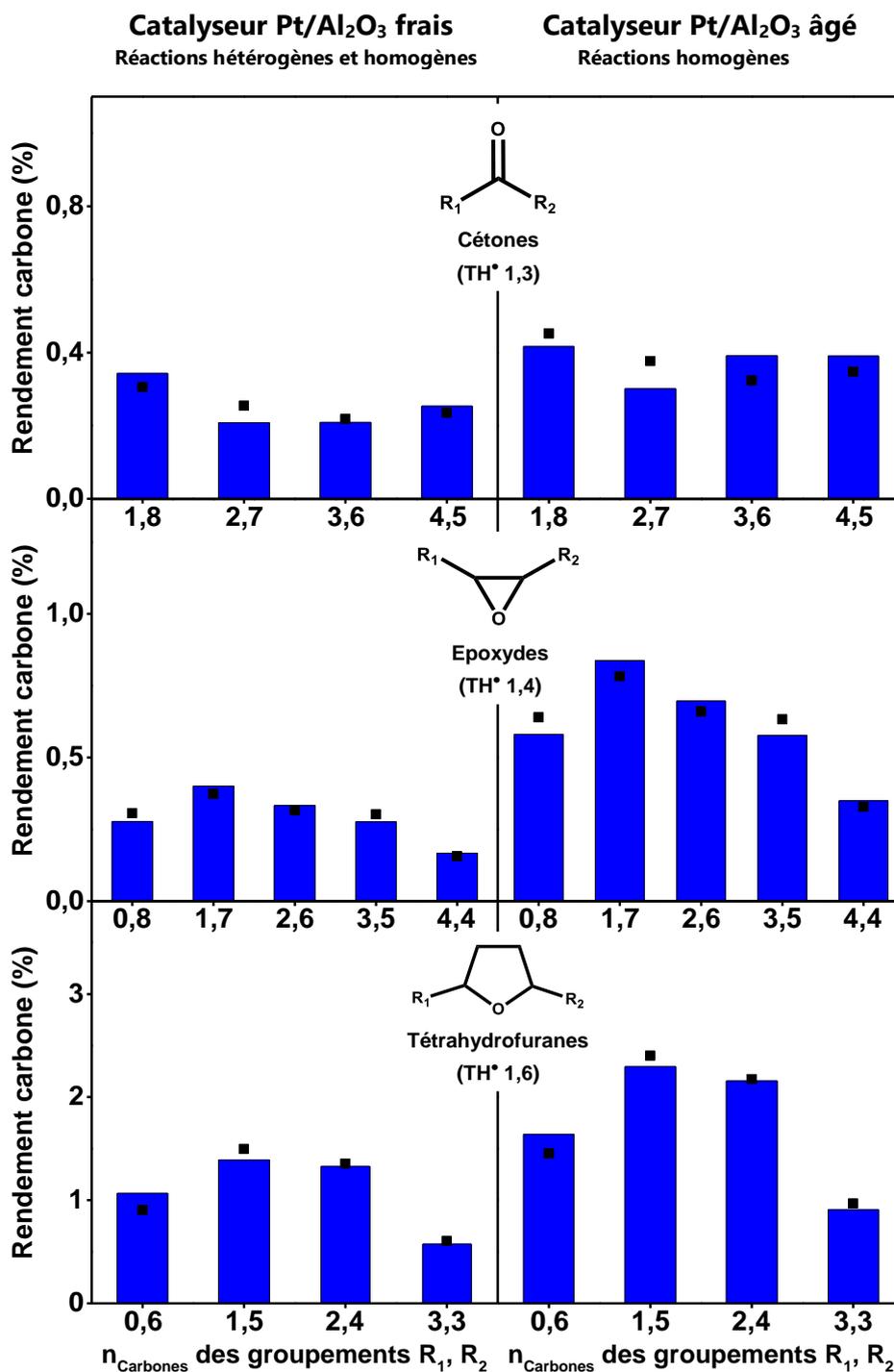


Figure III-10. Histogrammes des rendements expérimentaux et des distributions calculées (■), en produits oxygénés comportant 10 atomes de carbone et résultant d'une addition de O₂ suivie d'un transfert de H' (TH'), en présence du catalyseur frais et âgé, à un temps de réaction de 180 min et 100 min respectivement.

III.5. Conclusion

Ces observations retranscrivent donc les deux comportements différents des catalyseurs frais et âgé, où le système réactionnel inclut : dans le premier cas, la combinaison de transformations catalytiques et en phase gazeuse, et dans le second, des transformations majoritairement en phase gazeuse. Cette zone de réaction, définie comme la portion de réacteur dont la température est supérieure à celle de l'auto-ignition de l'alcane réactif (**Chapitre I, Partie III.3.1.2**), est traversée par le flux en environ 1,5 s (**Chapitre II, Tableau II-6**). Soit avec un ordre de grandeur deux fois supérieur à celui du temps de contact des réactifs avec le catalyseur (10 ms). Il en résulte une formation importante de produits organiques (oléfiniques et oxygénés) quel que soit le comportement thermique et catalytique du monolithe. Il s'avère cependant qu'une température du milieu réactionnel élevée favorise la formation d'oléfines au détriment des produits oxygénés et que cette variable opératoire, dépendante des réactions exothermiques de combustion, influe sur les distributions des oléfines, notamment lorsqu'elle est supérieure à la température de craquage thermique du *n*-alcane.

IV. Mécanismes et modélisation de la transformation du *n*-décane en RMS

Cette partie s'intéresse dans un premier temps au mécanisme général de la transformation du *n*-décane en RMS et de la formation des produits organiques dans la phase gazeuse. A partir du mécanisme de formation des composés oxygénés, un modèle a été développé pour prédire les distributions de ces produits, il est présenté dans une seconde sous-partie.

IV.1. Mécanismes de la transformation du *n*-décane en RMS

L'étude des deux systèmes catalytiques permet de discriminer les réactions catalytiques et homogènes. Le mécanisme général de transformation du *n*-décane au sein du RMS est représenté sur le **Schéma III-2**. L'alcane est en partie oxydé en CO et CO₂, libérant de la chaleur dans le milieu réactionnel. Ces réactions peuvent se produire en phase gazeuse, le monoxyde de carbone est alors majoritaire, ou à la surface d'un catalyseur de combustion qui favorise la formation de dioxyde de carbone. En sa présence, les températures de fonctionnement du RMS sont donc plus élevées. Du dihydrogène peut également être formé par voie catalytique à partir de ces produits de combustion totale et partielle, par la réaction de gaz à l'eau. Les produits organiques sont formés exclusivement dans la phase gazeuse du réacteur. La production d'oléfines, observée à des températures inférieures à celles du craquage thermique du *n*-décane et la présence de décènes, composés qui ne sont pas formés lors de la pyrolyse de ce *n*-alcane (**Partie III.3** de ce chapitre) ne permet pas de transposer un mécanisme purement pyrolytique [8,16,17,20] à la production des oléfines en RMS. De plus, la présence de composés oxygénés présume d'un mécanisme radicalaire impliquant le dioxygène, qui est présent dans le flux durant toute sa période de séjour dans le réacteur (conversion incomplète, **Figure III-5**). Un tel mécanisme expliquerait la formation de l'ensemble des produits organiques détectés.

Le *n*-décane est initié par l'arrachage intermoléculaire d'un H• lié à un atome de carbone secondaire de la chaîne de l'alcane par un radical HO•, HO₂• ou O₂•• [19,21,22], pour former un radical décyle (C₁₀H₂₀•). A partir de cet intermédiaire, les composés oxygénés et oléfiniques sont formés.

IV.1.1. Mécanisme de formation des produits oxygénés

Les composés oxygénés résultent d'une addition d'oxygène moléculaire (O₂) au radical décyle pour former un radical peroxydécyle (C₁₀H₂₁ – OO•), elle est suivie d'un transfert de H• (TH•) interne pour former le radical hydroperoxydécyle (C₁₀H₂₀• – OOH). De la position du H• impliqué dans cette étape dépend la nature du produit oxygéné final (**Schéma III-2**). Il résulte de la décomposition de l'intermédiaire hydroperoxydécyle, par élimination de HO• pour former une cétone, par cyclisation pour former les THFs et époxydes ou par scission d'une liaison carbone-carbone en β du radical (β scission C-C), pour former un aldéhyde et une oléfine, tous deux avec un nombre d'atomes de carbone inférieur à celui du *n*-alcane réactif [19,23].

IV.1.2. Mécanisme(s) de formation des oléfines

Deux voies sont possibles pour la formation des oléfines, selon qu'elles fassent intervenir l'oxygène moléculaire ou non (**Schéma III-2**). Lorsque l'oxygène est impliqué dans le mécanisme, la formation des oléfines résulte là aussi de la décomposition de l'intermédiaire radicalaire peroxydécyle. Les α-oléfines avec moins de dix atomes de carbone sont produites en concomitance avec les aldéhydes par β scission C-C (**Partie IV.1.1** de ce chapitre). Les décènes sont formés par l'élimination concertée de H• et du peroxyde de l'intermédiaire radicalaire peroxydécyle ou par élimination de HO₂• à partir de l'intermédiaire hydroperoxydécyle [22,24].

Au-delà de la température de craquage thermique du *n*-décane, la voie pyrolytique (mécanisme en l'absence d'oxygène) peut être considérée. Le radical décyle peut se transformer en décène, par β scission C-H ou en une oléfine et un radical alkyle, plus petits, par une β scission C-C. Le radical alkyle ainsi formé peut à son tour se stabiliser par β scission C-H ou continuer à réagir en éliminant de l'éthylène par β scission C-C. L'initiation du *n*-alcane peut également survenir par des clivages homolytiques, majoritairement de liaisons C-C, dont l'énergie est plus faible que les liaisons C-H [25]. La voie pyrolytique et les réactions de β scission C-C gagnent en importance à mesure que la température du milieu est accrue.

IV.2. Modélisation de la distribution des composés oxygénés

Pour modéliser les distributions des composés oxygénés et évaluer le caractère aléatoire de leur formation, leurs distributions théoriques ont été calculées comme découlant de la probabilité que chacune des deux tapes (addition de O₂ et TH•) se produisent sur les différentes positions de la chaîne de carbone du *n*-décane. Pour cela, les différentes voies de formation (et positions impliquées) de chacun de ces composés ont été dénombrées et les règles de calculs se basent sur les hypothèses suivantes :

- L'addition de O₂ ne se produit pas sur un atome de carbone primaire, comme le suggère l'absence de décanal dans les produits de réaction.
- Les atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone primaires sont pris en compte pour l'étape de TH•.
- L'étape de TH• est limitée à une distance 1,6 (une distance de quatre atomes de carbone depuis la position du groupement radicalaire peroxyde), comme le suggère la présence de composés issus de TH• 1,3 (cétones) ; 1,4 (époxydes) ; 1,5 (aldéhydes) et 1,6 (THFs), (**Tableau III-3** et **Schéma III-2**).
- Tous les atomes d'hydrogène pris en compte dans les calculs sont considérés comme ayant une réactivité équivalente aux températures réactionnelles impliquées, en considérant une barrière énergétique d'arrachage égale [26] et l'absence de contraintes stériques.

Par exemple, pour le composé 2-heptyl-3-méthylloxirane, qui correspond à l'époxyde 1,7 selon l'abscisse de la **Figure III-10**, sa formation implique une première étape d'addition de O₂ sur les positions équivalentes 2 et 9 ou 3 et 8 de la chaîne de carbone. Cette étape nécessite la formation préalable du radical décyle sur l'une ou l'autre de ces positions par l'arrachage d'un H•. Le *n*-décane dénombre 16 atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone secondaires, à raison de deux atomes d'hydrogène par atome de carbone. Pour chaque position la probabilité d'addition de O₂ est donc de $\frac{2}{16}$. Dans le cas du 2-heptyl-3-méthylloxirane, si l'addition de O₂ se produit en position 2 ou 9, le TH• doit avoir lieu en position 3 ou 8 respectivement. Deux atomes d'hydrogène sont liés à ces carbones et dix atomes d'hydrogène sont à une portée d'un TH• de 1,6. La probabilité que l'étape de TH• 1,4 survienne est donc de $\frac{2}{10}$ et celle de la formation de cet époxyde par cette voie est de $\frac{4}{16} \times \frac{2}{10}$. Si l'addition de O₂ se produit sur les atomes de carbone 3 ou 8, le TH• 1,4 doit avoir lieu en position 2 ou 9 respectivement. Par le même raisonnement que précédemment, la probabilité de formation du 2-heptyl-3-méthylloxirane par cette voie est de $\frac{4}{16} \times \frac{2}{12}$. Soit une probabilité totale de formation de cet époxyde ($P_{2\text{-heptyl-3-méthylloxirane}}$) de $\frac{4}{16} \times (\frac{2}{10} + \frac{2}{12})$. L'ensemble des probabilités de formation des composés oxygénés sont présentées dans le **Tableau III-4**.

Les distributions théoriques correspondent aux valeurs expérimentales (**Figure III-10**), hormis pour les aldéhydes (**Figure III-9**). Dans le cas de ces composés, dont le mécanisme de formation diffère de celui des produits oxygénés à dix atomes de carbone par l'implication d'une rupture de liaison carbone-carbone, un modèle basé uniquement sur des probabilités peut s'avérer inadapté. Cet écart constaté peut également être dû à la disparition de ces produits du milieu réactionnel, engendré par leur réactivité [27,28].

La formation des composés oxygénés est donc régie par la probabilité. Les temps de réaction imposés par le RMS limitent les réactions secondaires ainsi que l'évolution de la composition du milieu réactionnel vers l'équilibre thermodynamique.

IV.3. Conclusion

La formation des LAOs exige la présence de dioxygène dans le flux réactionnel. Leur production est concomitante avec celle des produits oxygénés et implique la décomposition d'intermédiaires radicalaires oxygénés. Ces intermédiaires sont formés par l'addition aléatoire d'oxygène moléculaire sur la chaîne de carbone de l'alcane parent. Les distributions de ces produits sont donc gouvernées par des règles de probabilité. La voie pyrolytique à haute température favorise la formation des oléfines légères par des réactions successives de β -scission C-C.

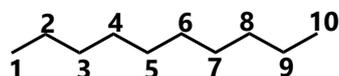
Tableau III-4. Probabilités de formation des composés oxygénés.

| Molécule | 1 ^{ère} étape : addition de O ₂ ¹ | | 2 ^{ème} étape : transfert de H ² | | Probabilité de formation |
|-----------------------------------|---|-------------|---|--------------|---|
| | Position ³ | Probabilité | Position ³ | Probabilité | |
| décane-2-one | 2 9 | 2/16 | 2 9 | 1/10 | $\frac{4}{16} \left(\frac{1}{10} \right)$ |
| décane-3-one | 3 8 | 2/16 | 3 8 | 1/12 | $\frac{4}{16} \left(\frac{1}{12} \right)$ |
| décane-4-one | 4 7 | 2/16 | 4 7 | 1/14 | $\frac{4}{16} \left(\frac{1}{14} \right)$ |
| décane-5-one | 5 6 | 2/16 | 5 6 | 1/13 | $\frac{4}{16} \left(\frac{1}{13} \right)$ |
| 2-octyloxirane | 2 9 | 2/16 | 1 10 | 3/10 | $\frac{4}{16} \left(\frac{3}{13} \right)$ |
| 2-heptyl-3-méthylloxirane | 2 9 3 8 | 2/16 | 3 8 2 9 | 2/10 2/12 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{10} + \frac{2}{12} \right)$ |
| 2-éthyl-3-hexyloxirane | 3 8 4 7 | 2/16 | 4 7 3 8 | 2/12 2/14 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{12} + \frac{2}{14} \right)$ |
| 2-pentyl-3-propyloxirane | 4 7 5 6 | 2/16 | 5 6 4 7 | 2/14 2/13 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{13} + \frac{2}{14} \right)$ |
| 2,3-dibutyloxirane | 5 6 | 2/16 | 6 5 | 2/13 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{13} \right)$ |
| 2-hexyltétrahydrofurane | 4 7 | 2/16 | 1 10 | 3/14 | $\frac{4}{16} \left(\frac{3}{14} \right)$ |
| 2-méthyl-5-pentyltétrahydrofurane | 2 9 5 6 | 2/16 | 5 6 2 9 | 2/10 2/13 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{10} + \frac{2}{13} \right)$ |
| 2-butyl-5-éthyltétrahydrofurane | 3 8 6 5 | 2/16 | 6 5 3 8 | 2/12 2/13 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{12} + \frac{2}{13} \right)$ |
| 2,5-dipropylytétrahydrofurane | 4 7 | 2/16 | 7 4 | 2/14 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{14} \right)$ |
| Ethanal | 2 9 | 2/16 | 4 7 | 2/10 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{10} \right)$ |
| Propanal | 3 8 | 2/16 | 5 6 | 2/12 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{12} \right)$ |
| Butanal | 4 7 | 2/16 | 6 5 | 2/14 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{14} \right)$ |
| Pentanal | 5 6 | 2/16 | 7 4 | 2/13 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{13} \right)$ |
| Hexanal | 6 5 | 2/16 | 8 3 | 2/13 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{13} \right)$ |
| Heptanal | 7 4 | 2/16 | 9 2 | 2/14 | $\frac{4}{16} \left(\frac{2}{14} \right)$ |
| Octanal | 8 3 | 2/16 | 10 1 | 3/12 | $\frac{4}{16} \left(\frac{3}{12} \right)$ |

¹Nombre d'atomes d'hydrogène liés à l'atome de carbone impliqué dans l'addition de O₂, divisé par la somme du nombre d'atomes d'hydrogène secondaires, dans la molécule de *n*-décane.

²Nombre d'atomes d'hydrogène liés à l'atome de carbone impliqué dans le transfert de H[•], divisé par le nombre d'atomes d'hydrogène à une distance d'un transfert de H[•] de 1,6.

³Les positions se réfèrent à la numérotation suivante :



Conclusion

L'étude des phénomènes impliqués au sein du RMS et développée dans ce chapitre s'est appuyée sur un catalyseur partiellement désactivé, résultant de plusieurs heures de fonctionnement et sur un catalyseur fraîchement synthétisé.

Qu'il soit permis ici à l'auteur de s'autoriser une transgression de style, pour mieux décrire encore ces deux matériaux, inspirée d'un passage de *Quatrevingt-treize*¹ ; il est permis au lecteur, que l'auteur ne veut pas égarer dans ses digressions, de s'y soustraire en rejoignant l'écrit scientifique à la page suivante.

Dans le catalyseur âgé sont condensés près de deux ans et demi de développement d'un pilote, des mois de résolution de problèmes techniques, des semaines de cliquetis de clés à molette, des jours de questionnement sur la véracité des résultats, des heures d'expérience ; dans le catalyseur frais, douze jours, séparant sa synthèse de son évaluation ; et ces douze jours font contrepoids à ce quart de décennie.

Le catalyseur âgé, c'est l'outil de la mise en place du pilote ; le catalyseur frais, c'est l'instrument de la compréhension du RMS.

La comparaison est édifiante.

D'un côté, *La Messa da Requiem* de Giuseppe Verdi ; de l'autre, le *la* 440 du diapason. D'un côté, la litanie ; de l'autre, l'activité immaculée.

D'un côté, le pionnier, le mercenaire intrépide, le chargement, les heures de lutte, les surpressions, le flot acculant de réactifs avides de transformation(s), le déchargement, l'ardeur combative, le chargement, l'exposition à des températures qui dépassent l'entendement, le déchargement, la bravoure, le chargement, la marche forcée, les bris de quartz, le déchargement, la résilience, le chargement, les points chauds, la souffrance, le déchargement, l'ultime effort, le chargement, l'ombre du four tubulaire et la flamme de l'auto-ignition, l'hydrocarbure et les larmes, le déchargement, l'abnégation, le chargement, le cokage, l'étouffement, les stigmates, le déchargement, la médaille du vétéran de la catalyse, le chargement, le frittage, l'agrégation du métal, les séquelles, la désactivation irrémédiable, le déchargement, le chargement, le tourment, l'agonie, le rôle, le sacrifice ; de l'autre, un simple matériau, actif en combustion.

Âpre confrontation que celle d'un monument, amiral catalytique, examinant, inquiet, un jouvenceau arriviste, dont les potentiels exploits s'appuieront sur ses prouesses passées, affres d'une genèse ; d'un conscrit, fraîcheur catalytique, contemplant, dédaigneux, un vestige en haillons, lointain héros d'une époque fondatrice du RMS, désormais révolue.

Ce n'est qu'au terme d'une dernière évaluation au sein du RMS appliqué à la transformation du *n*-décane où les hauts faits catalytiques sont en grande partie occultés par un fonctionnement homogène, ce n'est qu'au terme d'une considération pour la morale

¹ Victor Hugo, *Quatrevingt-treize*, Paris, Garnier-Flammarion, 1874 [éd. 1965], p 374-376.

stoïcienne² où chacun ayant rempli son devoir en adéquation avec le rôle assigné par la nature universelle que ces deux catalyseurs pourront se réconcilier et apaiser leurs pensées.

Ce n'est pas sans considération pour les réactions en phase gazeuse que la transformation du *n*-décane en RMS doit être abordée. Les phénomènes thermiques et chimiques impliqués à la surface du catalyseur et en phase gazeuse sont réciproquement liés. Une faible part d'hydrocarbure est consommée à la surface du catalyseur par des réactions exothermiques de combustion, faisant augmenter sa température. La majorité des transformations se produisent dans la phase gazeuse : en amont, dans les canaux et en aval du monolithe. L'exothermicité de certaines d'entre elles permet le maintien d'un gradient thermique le long du réacteur. Ce domaine homogène du RMS est le siège de réactions radicalaires, où la présence d'oxygène moléculaire est nécessaire à la formation des produits désirés : les LAOs, indéniablement accompagnées de composés oxygénés. Ils sont issus de la décomposition d'intermédiaires radicalaires peroxydiques, formés par l'addition de dioxygène sur une position aléatoire de la chaîne de carbone du *n*-décane. Une voie de transformation pyrolytique parasite, par laquelle des oléfines légères sont formées, apparaît lorsque la température du milieu est suffisamment élevée pour pouvoir considérer un craquage thermique du réactif.

La présence d'un catalyseur de combustion est indispensable au fonctionnement autothermique du RMS. Il apparaît comme un régulateur de température des zones de réaction du réacteur, influençant ainsi indirectement le mécanisme de formation des produits organiques et leurs rendements.

² Marc Aurèle, *Pensées pour moi-même*, Paris, Les belles Lettres, 170-180 ap. J-C [éd. 2015], p. 1-174.

Références

- [1] A. Ochoa, J. Bilbao, A. G. Gayubo, et P. Castaño, "Coke formation and deactivation during catalytic reforming of biomass and waste pyrolysis products: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2020**, vol. 119, n°109600, p. 1-29.
- [2] R. H. S. Winterton, "Newton's law of cooling", *Contemp. Phys.*, **1999**, vol. 40, n°3, p. 205-212.
- [3] R. P. O'Connor, E. J. Klein, D. Henning, et L. D. Schmidt, "Tuning millisecond chemical reactors for the catalytic partial oxidation of cyclohexane", *Appl. Catal. Gen.*, **2003**, vol. 238, n°1, p. 29-40.
- [4] R. P. O'Connor, L. D. Schmidt, et O. Deutschmann, "Simulating cyclohexane millisecond oxidation: Coupled chemistry and fluid dynamics", *AIChE J.*, **2002**, vol. 48, n°6, p. 1241-1256.
- [5] A. G. Dietz, A. F. Carlsson, et L. D. Schmidt, "Partial Oxidation of C₅ and C₆ Alkanes over Monolith Catalysts at Short Contact Times", *J. Catal.*, **1996**, vol. 176, n°2, p. 459-473.
- [6] D. I. Iordanoglou, A. S. Bodke, et L. D. Schmidt, "Oxygenates and Olefins from Alkanes in a Single-Gauze Reactor at Short Contact Times", *J. Catal.*, **1999**, vol. 187, n°2, p. 400-409.
- [7] B. C. Michael, D. N. Nare, et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of ethane to ethylene and syngas over Rh and Pt coated monoliths: Spatial profiles of temperature and composition", *Chem. Eng. Sci.*, **2010**, vol. 65, n°12, p. 3893-3902.
- [8] G. J. Panuccio, K. A. Williams, et L. D. Schmidt, "Contributions of heterogeneous and homogeneous chemistry in the catalytic partial oxidation of octane isomers and mixtures on rhodium coated foams", *Chem. Eng. Sci.*, **2006**, vol. 61, n°13, p. 4207-4219.
- [9] G. J. Panuccio et L. D. Schmidt, "Increasing olefins by H₂ and CH₄ addition to the catalytic partial oxidation of *n*-octane", *Appl. Catal. Gen.*, **2006**, vol. 313, n°1, p. 63-73.
- [10] F. Donsì, K. A. Williams, et L. D. Schmidt, "A Multistep Surface Mechanism for Ethane Oxidative Dehydrogenation on Pt- and Pt/Sn-Coated Monoliths", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, vol. 44, n°10, p. 3453-3470.
- [11] G. J. Panuccio et L. D. Schmidt, "Species and temperature profiles in a differential sphere bed reactor for the catalytic partial oxidation of *n*-octane", *Appl. Catal. Gen.*, **2007**, vol. 332, n°2, p. 171-182.
- [12] L. D. Schmidt, O. Deutschmann, et C. T. Goralski, "Modeling the Partial Oxidation of Methane to Syngas at Millisecond Contact Times", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, vol. 119, p. 685-692.

- [13] D. A. Henning et L. D. Schmidt, "Oxidative dehydrogenation of ethane at short contact times: species and temperature profiles within and after the catalyst", *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, vol. 57, n°14, p. 2615-2625.
- [14] D. S. Newsome, "The Water-Gas Shift Reaction", *Catal. Rev.*, **1980**, vol. 21, n°2, p. 275-318.
- [15] C. Wheeler, A. Jhalani, E. J. Klein, S. Tummala, et L. D. Schmidt, "The water-gas-shift reaction at short contact times", *J. Catal.*, **2004**, vol. 223, n°1, p. 191-199.
- [16] J. J. Krummenacher et L. D. Schmidt, "High yields of olefins and hydrogen from decane in short contact time reactors: rhodium versus platinum", *J. Catal.*, **2004**, vol. 222, n°2, p. 429-438.
- [17] J. J. Krummenacher, K. N. West, et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel", *J. Catal.*, **2003**, vol. 215, n°2, p. 332-343.
- [18] G. J. Panuccio, B. J. Dreyer, et L. D. Schmidt, "A comparison of the catalytic partial oxidation of C₁ to C₁₆ normal paraffins", *AIChE J.*, **2007**, vol. 53, n°1, p. 187-195.
- [19] P. Dagaut, M. Reuillon, M. Cathonnet, et D. Voisin, "High pressure oxidation of normal decane and kerosene in dilute conditions from low to high temperature", *J. Chim. Phys.*, **1995**, vol. 92, p. 47-76.
- [20] R. Subramanian, G. J. Panuccio, J. J. Krummenacher, I. C. Lee, et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons: reactivities and selectivities of mixtures", *Chem. Eng. Sci.*, **2004**, vol. 59, n°22-23, p. 5501-5507.
- [21] C. F. Cullis, M. M. Hirschler, et R. L. Rogers, "The Oxidation of Decane in the Liquid and Gaseous Phases", *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, **1981**, vol. 375, n°1763, p. 543-563.
- [22] J. Biet, M. H. Hakka, V. Warth, P.-A. Glaude, et F. Battin-Leclerc, "Experimental and Modeling Study of the Low-Temperature Oxidation of Large Alkanes", *Energy Fuels*, **2008**, vol. 22, n°4, p. 2258-2269.
- [23] R. G. Compton, C. H. Bamford, et C. F. H. Tipper, *Gas Phase Combustion.*, éd. Elsevier, **1977**.
- [24] K. Narayanaswamy, P. Pepiot, et H. Pitsch, "A chemical mechanism for low to high temperature oxidation of *n*-dodecane as a component of transportation fuel surrogates", *Combust. Flame*, **2014**, vol. 161, n°4, p. 866-884.
- [25] H. A. Skinner et G. Pilcher, "Bond-energy term values in hydrocarbons and related compounds", *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1963**, vol. 17, n°3, p. 264-288.
- [26] K. C. Hunter et A. L. L. East, "Properties of C-C Bonds in *n*-Alkanes: Relevance to Cracking Mechanisms", *J. Phys. Chem. A*, **2002**, vol. 106, n°7, p. 1346-1356.

- [27] A. Rodriguez, O. Herbinet, et F. Battin-Leclerc, "A study of the low-temperature oxidation of a long chain aldehyde: *n*-hexanal", *Proc. Combust. Inst.*, **2017**, vol. 36, n°1, p. 365-372.
- [28] M. Pelucchi, E. Ranzi, A. Frassoldati, et T. Faravelli, "Alkyl radicals rule the low temperature oxidation of long chain aldehydes", *Proc. Combust. Inst.*, **2017**, vol. 36, n°1, p. 393-401.

CHAPITRE IV

Impact de la longueur de la chaîne de carbone

Introduction

L'étude du chapitre précédent a montré que le RMS dédié à la synthèse d'oléfines ne se résume pas à une seule réaction chimique mais au couplage de multiples transformations, se produisant en différents points du réacteur : combustion catalytique, oxydation en phase gazeuse et craquage thermique. Qu'elles influent sur la température d'une portion du réacteur ou qu'elles en dépendent, elles sont liées par l'intermédiaire de la thermicité du RMS. Les travaux de Schmidt sur le réacteur milliseconde révèlent que les natures chimiques des produits organiques dépendent de celle du réactif (**Chapitre I, Partie III.1**) et, dans le cas des alcanes, la taille de la chaîne carbonée des oléfines produites augmente avec le nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure de départ. Cela se traduit par la formation de LAOs lorsque le RMS est alimenté en *n*-paraffines supérieures. Cependant, ses quelques études sur les *n*-alcanes de la coupe kérosène (*n*-décane [1] et *n*-hexadécane [2,3]) ne permettent pas d'évaluer précisément l'impact de la taille de la chaîne du réactif sur les différents mécanismes mis en jeu au sein d'un RMS dédié à la synthèse d'oléfines. Il est admis que la réactivité des *n*-alcanes augmente avec la taille de leur chaîne de carbone, notamment lors de leur conversion par craquage acide [4,5], thermique [6–9], oxydation en phase gazeuse [10] ou combustion catalysée par des métaux nobles [11]. Dans le cas de la pyrolyse [6] (820 °C, $\tau_{\text{Séjour}} = 0,3$ s) la formation d'éthylène et d'hydrocarbures légers ($C_{\leq 6}$) est accrue. Qu'en est-il concernant le réacteur milliseconde, dont le fonctionnement à l'état stationnaire repose sur l'équilibre entre les différentes transformations chimiques ?

Dans ce chapitre, l'étude de l'impact de la longueur de la chaîne de carbone du *n*-alcane réactif sur le comportement thermique et chimique du RMS s'appuie sur l'évaluation de quatre *n*-paraffines : le *n*-décane, le *n*-dodécane, le *n*-tétradécane et le *n*-hexadécane. Le craquage oxydant de ces composés a été opéré dans la configuration du réacteur-2-vidé alimenté par 2 NL min⁻¹ d'air et à un rapport molaire C/O de la charge d'alimentation de $1,80 \pm 0,15$, soit à un même débit massique d'hydrocarbure. Les capacités calorifiques et les enthalpies standard de formation massiques étant égales pour ces quatre hydrocarbures (respectivement 1,7 J g⁻¹ K⁻¹ et -1,7 kJ g⁻¹ [12]), l'enthalpie de la charge d'alimentation est donc similaire pour chacun des réactifs évalués. Les catalyseurs de combustion employés sont issus de la même synthèse que le catalyseur utilisé dans le chapitre précédent (catalyseur frais), dont les propriétés texturales sont présentées dans la **Partie I.1** du **Chapitre III**.

I. Profils thermiques au cours du craquage oxydant des *n*-alcane

L'évolution de la température au sein de la phase gazeuse post-catalytique du RMS a été suivie pendant les expériences de craquage oxydant du *n*-décane (*n*-C₁₀), *n*-dodécane (*n*-C₁₂), *n*-tétradécane (*n*-C₁₄) et du *n*-hexadécane (*n*-C₁₆). Pour cela, neuf thermocouples de type K ont été répartis dans l'unique puit thermométrique du réacteur-2 entre la face arrière du catalyseur et la sortie du réacteur. Leurs positions exactes sont regroupées dans le **Tableau A.II-1**, en **Annexe II**. Pour les quatre *n*-alcane évalués, le catalyseur a été préchauffé à une température imposée par le four d'activation de 420 °C. Le flux a lui été préchauffé durant toute l'expérience par son passage dans le premier four à une température de 100 °C au-dessus du point d'ébullition du *n*-alcane réactif (**Chapitre II, Tableau II-3**).

Les évolutions des gradients thermiques de la phase gazeuse post-catalytique sont présentées sur la **Figure IV-1**. Les valeurs de températures *y* sont représentées par une échelle de couleurs. Il faut noter que ce type de tracé induit une évolution linéaire de la température entre deux points de mesure (thermocouples), ne rendant pas forcément compte de l'évolution réelle, et ce, d'autant plus que les points de mesure sont éloignés.

Les profils thermiques (**Figure IV-1**) sont similaires à ceux observés dans le chapitre précédent (**Chapitre III, Partie II**) en présence du catalyseur frais. La température du catalyseur augmente immédiatement après l'introduction de l'hydrocarbure dans le réacteur (*t* = 1 min) et s'équilibre, marquant le début de l'état stationnaire. Le gradient thermique est dégressif avec la distance du catalyseur et le temps de réaction. Dans cette étude, le RMS a été arrêté par l'interruption du flux d'hydrocarbure sous une alimentation en air constante. Pour les quatre *n*-paraffines, cela se traduit par un exotherme mesuré à la surface du catalyseur et dans la phase gazeuse jusqu'à 20 mm en aval, puis par le refroidissement de cette portion de réacteur.

Dans le cas du *n*-décane, la température du catalyseur s'équilibre entre 570 et 490 °C à l'état stationnaire, soit une valeur plus importante que pour les autres *n*-alcane, qui est en moyenne de 440 °C. Cet écart de température à l'état stationnaire peut être causé par l'ignition des réactions en amont du catalyseur. En effet, leur vaporisation a nécessité un préchauffage à des températures de 80 à 190 °C supérieures à celle du point d'auto-ignition du réactif hydrocarboné (**Figure IV-1**), qui est similaire pour ces quatre *n*-alcane (200 °C, **Chapitre II, Tableau II-1**). Il a été observé que pour un même hydrocarbure, un préchauffage à des valeurs trop élevées conduit à la chute de la température du catalyseur, due à la consommation des réactifs en amont de ce dernier [13].

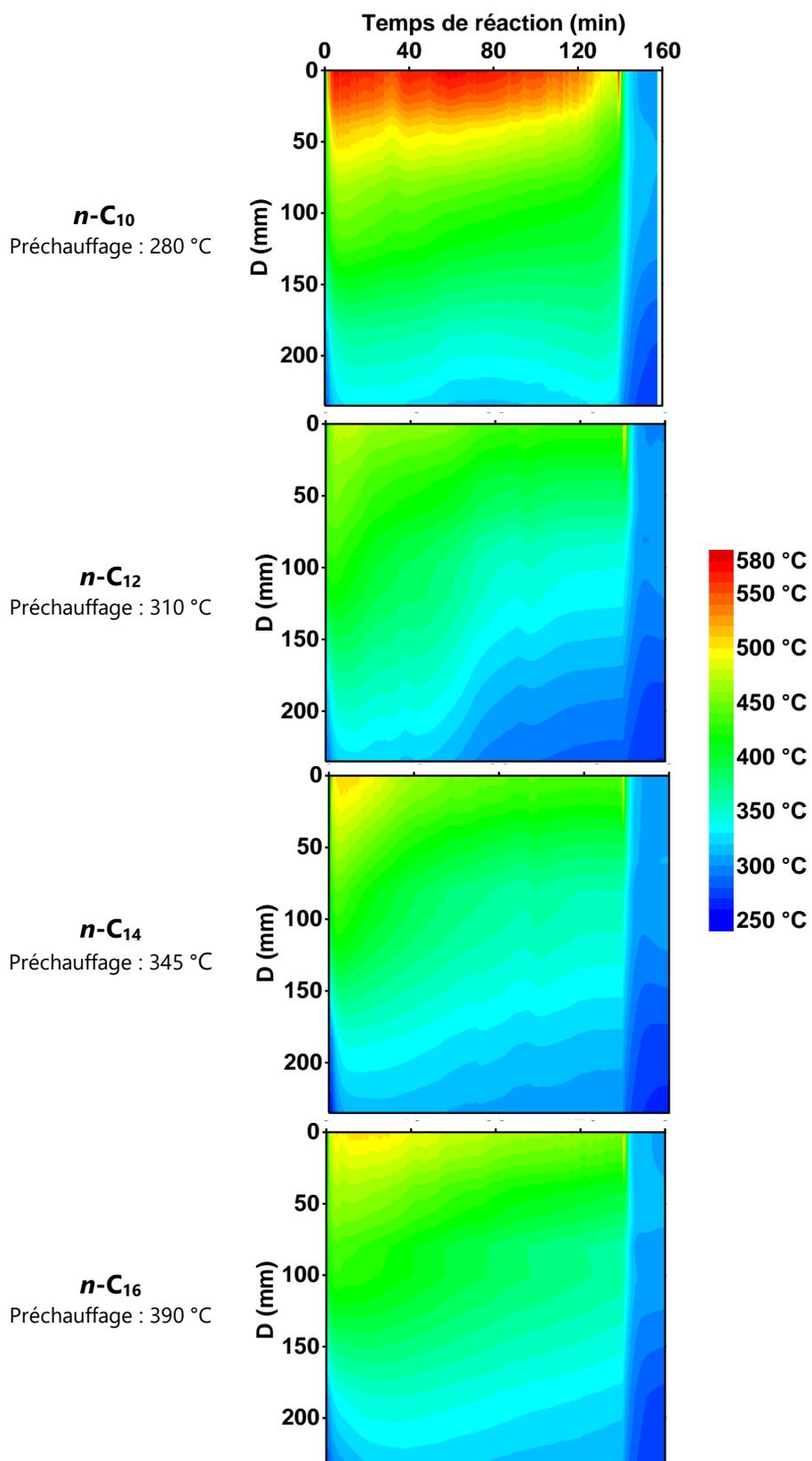


Figure IV-1. Evolutions des gradients thermiques en aval du catalyseur à différentes distances de sa face arrière (D) en fonction du temps de réaction, mesurés lors de l'évaluation des quatre *n*-alcane pour la réaction de craquage oxydant : *n*-décane (*n*-C₁₀), *n*-dodécane (*n*-C₁₂), *n*-tétradécane (*n*-C₁₄) et *n*-hexadécane (*n*-C₁₆). Les points de mesure de la température se réfèrent au **Tableau A.II-1** de l'**Annexe II**.

II. Performances du RMS

Le flux en sortie du réacteur a été analysé par CPG en ligne 10, 70 et 135 min après l'ignition du catalyseur. Un exemple des chromatogrammes obtenus sur la voie FID-SCION-1MS est présenté sur la **Figure IV-2** pour les quatre *n*-alcanes évalués. Les chromatogrammes des voies TCD et FID-Rt-Al₂O₃/MAPD ne diffèrent pas de ceux présentés dans le chapitre précédent (**Chapitre III, Figure III-4**). Les chromatogrammes de la **Figure IV-2** présentent les mêmes motifs : des pics réguliers de produits de craquage (α -oléfines et aldéhydes) à des temps de rétention inférieurs à celui du réactif et des massifs ordonnés de pics des différentes familles de produits ayant le même nombre d'atomes de carbone que le *n*-alcane réactif, à des temps de rétention supérieurs.

Les rendements en produits carbonés ainsi que la conversion du dioxygène sont présentés sur la **Figure IV-3** pour le *n*-décane, le *n*-dodécane, le *n*-tétradécane et le *n*-hexadécane à un temps de réaction de 10, 70 et 135 min. La conversion de l'hydrocarbure (somme des rendements) est, pour chacun de ces cas, de l'ordre ou supérieure à 50 %, celle du dioxygène est supérieure à 75 %. Le craquage oxydant de ces *n*-paraffines produit des composés de même nature (**Figure IV-2** et **Figure IV-3**) : des composés d'oxydation partielle et totale (CO et CO₂), peu de méthane (rendement carbone $\leq 1,5$ %), des composés oxygénés (aldéhydes, THFs, époxydes et cétones) et des oléfines. Ces dernières sont majoritairement des oléfines légères (éthylène et propylène) et des α -oléfines, les isomères de position de la fonction alcène ayant le même nombre d'atomes de carbone que le *n*-alcane réactif sont formés en moindres proportions. L'augmentation de la taille de la chaîne de carbone du réactif induit un accroissement du nombre de composés dans ces différentes familles de produits organiques (**Figure IV-2**).

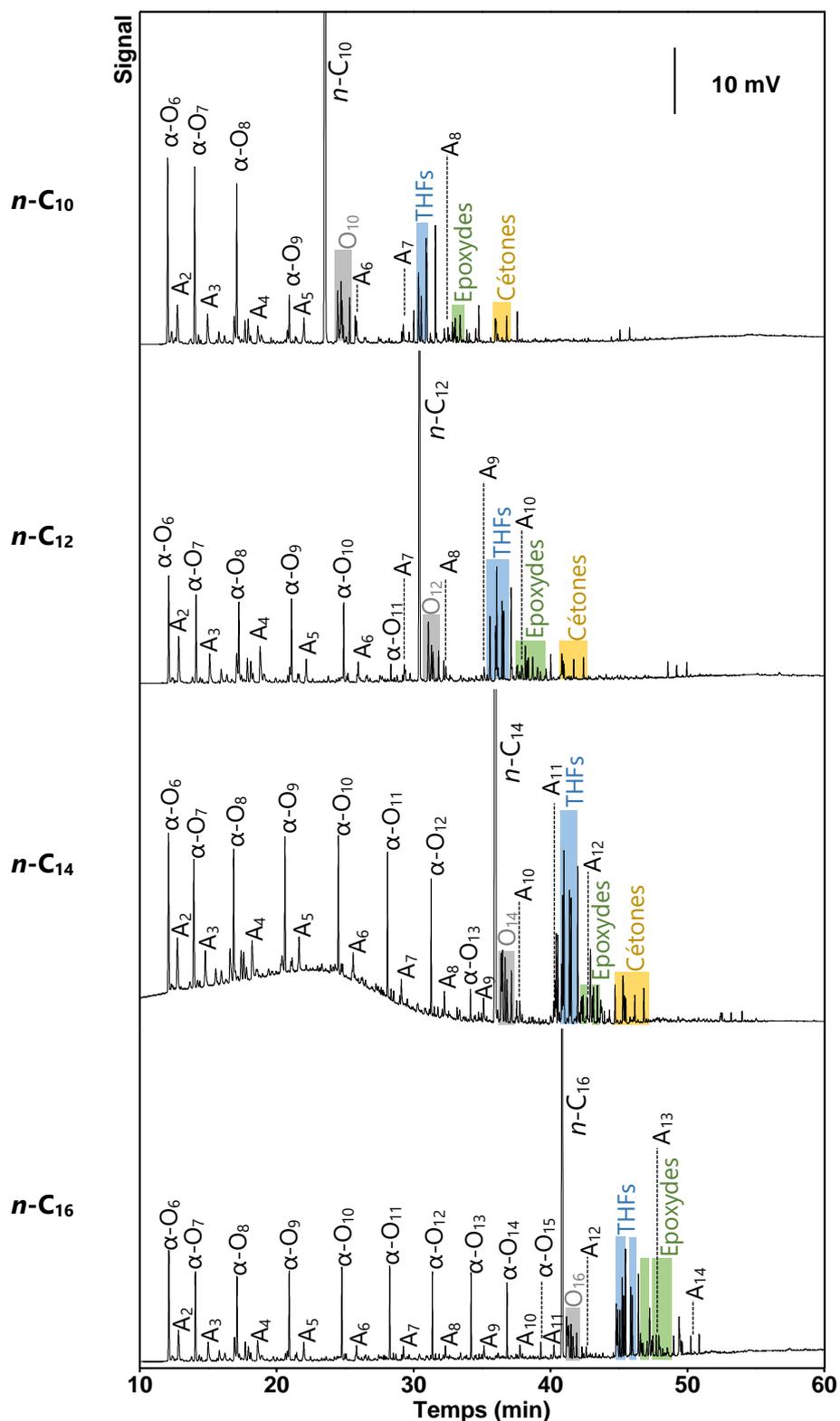


Figure IV-2. Exemple de chromatogrammes types, dont les pics sont indexés, de la voie FID en aval de la colonne SCION-1MS, obtenus lors de l'évaluation des quatre *n*-alcane pour la réaction de craquage oxydant : *n*-décane (*n*-C₁₀), *n*-dodécane (*n*-C₁₂), *n*-tétradécane (*n*-C₁₄) et *n*-hexadécane (*n*-C₁₆). Avec α -O_x et A_x : respectivement α -oléfine et aldéhyde ayant une chaîne de x atomes de carbone, O_x : isomères de position de la fonction alcène ayant une chaîne de x atomes de carbone.

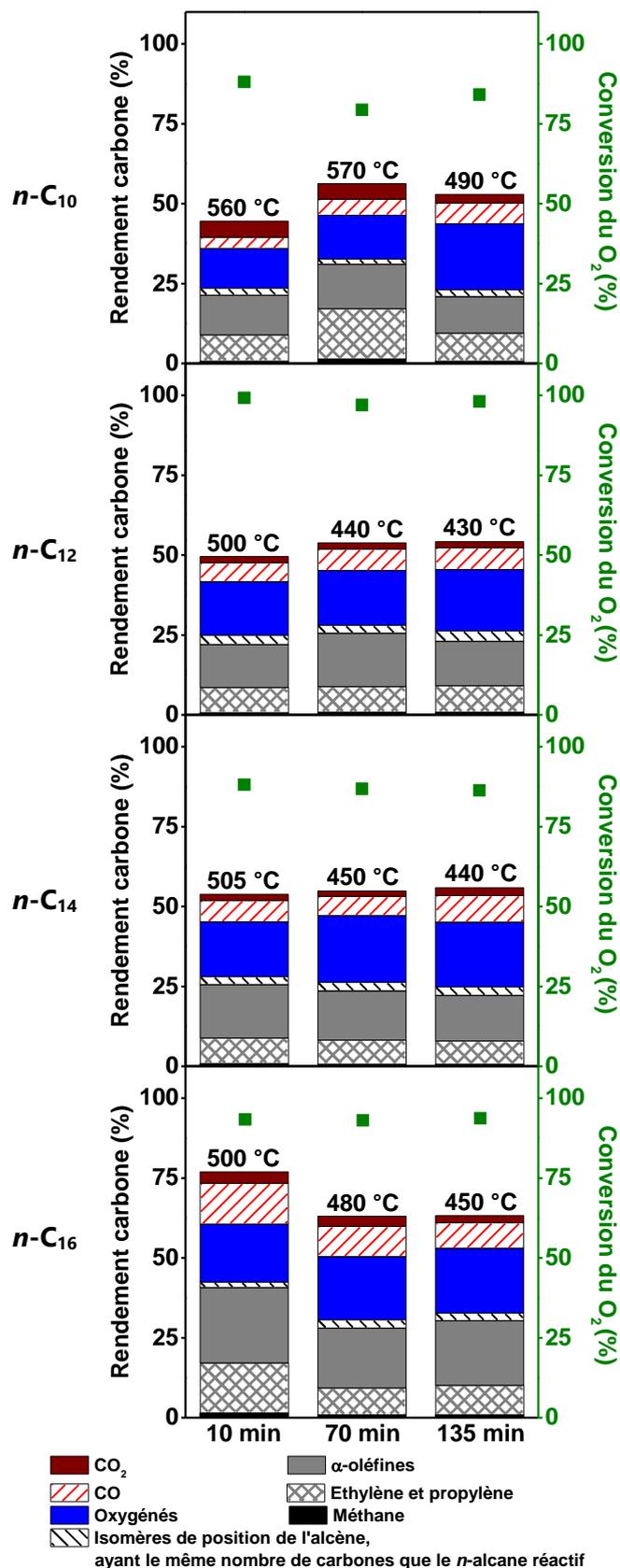


Figure IV-3. Rendements carbone en produits carbonés et conversion du dioxygène (■) obtenus à différents temps de réaction et aux températures du catalyseur correspondantes, lors de l'évaluation des quatre *n*-alcanes pour la réaction de craquage oxydant : *n*-décane (*n*-C₁₀), *n*-dodécane (*n*-C₁₂), *n*-tétradécane (*n*-C₁₄) et *n*-hexadécane (*n*-C₁₆).

II.1. Rendements et distributions en oléfines

Les rendements en oléfines obtenus lors du craquage oxydant des quatre *n*-alcane à l'état stationnaire du RMS (70 et 135 min) sont présentés sur la **Figure IV-4**. Pour l'ensemble de ces réactifs, les oléfines résultant d'un craquage ou de la décomposition de l'intermédiaire peroxyalkyle par élimination concertée de H• et du peroxyde ou élimination de HO₂• sont formées (**Chapitre III, Partie IV.1.2**). La gamme de leurs tailles s'étend donc de l'éthylène aux oléfines ayant le même nombre d'atomes de carbone que le *n*-alcane évalué. Les rendements des produits de craquage présentent la même allure dissymétrique, avec une quantité formée d'oléfines légères plus importante que de LAOs. Dans le cas de ces produits, les profils des rendements s'aplanissent avec l'augmentation de la taille de la chaîne carbonée du réactif, la production des LAOs tend vers une formation équimassique.

L'équation de Schulz-Flory [14,15] (présentée dans la **Partie II.1.2.3 du Chapitre I**) a été linéarisée selon la relation suivante :

$$\ln(D_{C_xH_y}^{mol}) = \ln\left(\frac{(1-\alpha)}{\alpha}\right) + x \times \ln(\alpha) \quad (\text{IV. 1})$$

Le terme $D_{C_xH_y}^{mol}$ correspond à la distribution molaire de l'oléfine considérée dans la famille des oléfines ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur à celui du *n*-alcane réactif. Le tracé est présenté sur la **Figure IV-4**.

Dans les processus de synthèse des LAOs par accroissement de chaîne, où les étapes de propagation et de terminaison sont en compétition, les distributions en tailles des produits peuvent être modélisées par la loi de Schulz-Flory, comme c'est le cas de certains procédés d'oligomérisation de l'éthylène « full range » [14,16] et en synthèse Fischer-Tropsch [15].

Le terme α (équation **(IV. 1)**) correspond alors à la probabilité de croissance de chaîne, défini comme le rapport de la vitesse de réaction de propagation (k_p) et de la somme des vitesses des réactions de propagation et de terminaison (k_t) :

$$\alpha = \frac{k_p}{k_p + k_t} \quad (\text{IV. 2})$$

Il permet également de décrire la distribution des LAOs : plus sa valeur est proche de 1, plus la distribution en tailles des LAOs est plane [15,16]. Par analogie avec ces processus de croissance de chaîne, dans le cas présent où les oléfines sont formées par décroissance de chaîne, le terme α peut retranscrire un éventuel surcraquage. Une faible valeur de α correspond à une majorité d'oléfines légères formées, soit un surcraquage important, par ruptures homolytiques ou β scissions de liaisons C-C. Une valeur proche de 1 correspond à une distribution plane, soit une stabilisation des radicaux alkyles terminaux par β scission C-H et une préservation des oléfines formées d'éventuelles réactions de surcraquage, comme de nouvelles initiations par des ruptures homolytiques de liaisons C-C.

Les distributions en tailles des LAOs issues de la rupture d'une liaison entre deux atomes de carbone secondaires suivent la loi de Schulz-Flory (**Figure IV-4**). La distribution molaire de l'oléfine ayant un atome de carbone de moins que le n -alcane réactif ne peut pas être prise en compte, car sa première étape de formation diffère de celle des autres LAOs (rupture d'une liaison entre un atome de carbone primaire et secondaire). De même, les distributions molaires de l'éthylène et du propylène ne sont pas décrites par la loi de Schulz-Flory, car ces produits ne peuvent rendre compte d'une éventuelle compétition entre surcraquage et préservation. Les valeurs de α obtenues par cette linéarisation seront présentées et discutées dans la **Partie III** de ce chapitre.

II.2. Rendements et distributions en composés oxygénés

Les composés oxygénés formés lors du craquage oxydant des n -alcane peuvent être classés en deux catégories, comme présenté dans la **Partie III.4** du **Chapitre III**, selon que leur formation implique ou non une rupture de liaison carbone-carbone.

II.2.1. Rendements et distributions en produits oxygénés issus d'une rupture de liaison carbone-carbone : les n -aldéhydes

Les rendements en n -aldéhydes issus du craquage oxydant des quatre n -paraffines évaluées sont présentés sur la **Figure IV-5**. La gamme des tailles de ces produits s'étend de l'éthanal au n -aldéhyde ayant deux atomes de carbone de moins que le n -alcane réactif. Les allures de leurs rendements présentent la même dissymétrie que celles observées dans le cas des oléfines (**Partie III.3** de ce chapitre) : la quantité formée d'un aldéhyde diminue avec la taille de sa chaîne de carbone. Comme cela a été montré dans la **Partie IV.2** du **Chapitre III** et comme dans le cas présent, les distributions des n -aldéhydes ne peuvent pas être modélisées par le calcul de leurs probabilités de formation (**Figure IV-5**). Cependant, avec le même raisonnement que pour les oléfines (**Partie III.3** de ce chapitre), les distributions molaires de ces produits également issus d'une rupture de liaison carbone-carbone (**Chapitre III, Partie IV.1.1**) peuvent être modélisées par la loi de Schulz-Flory, dont la linéarisation est présentée sur la **Figure IV-5**.

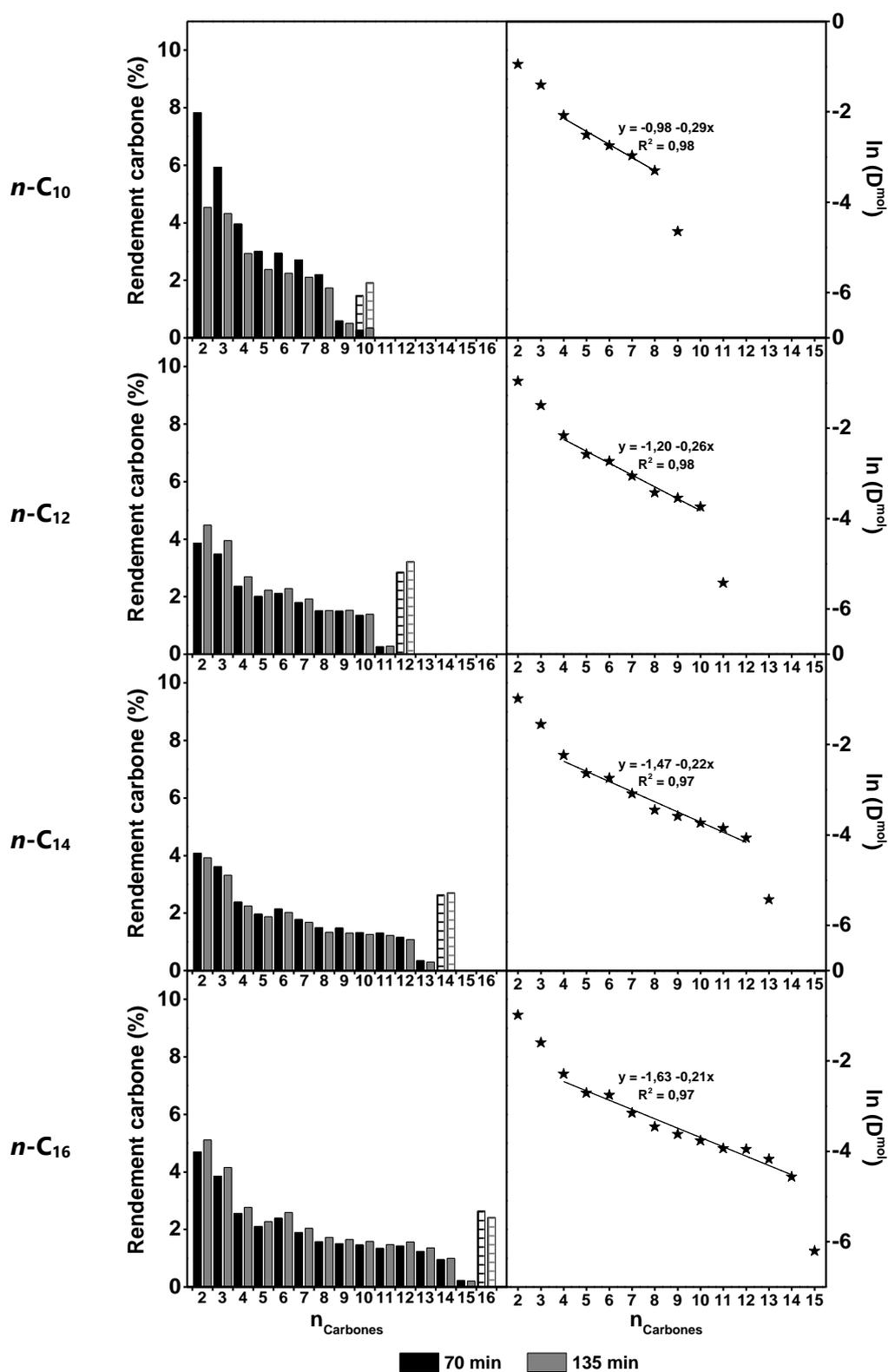


Figure IV-4. Histogrammes (panneau de gauche) des rendements carbone en α -oléfines (barres solides) et en isomères de position de la fonction alcène (barres hachurées), en fonction du nombre d'atomes de carbone de leur chaîne (n_{Carbones}), à différents temps de réaction et obtenus lors de l'évaluation des quatre n -alcane pour la réaction de craquage oxydant : n -décane (n -C₁₀), n -dodécane (n -C₁₂), n -tétradécane (n -C₁₄) et n -hexadécane (n -C₁₆). La linéarisation de la loi de Schulz-Flory est présentée sur le panneau de droite, à un temps de réaction de 135 min.

II.2.2. Rendements et distributions en produits oxygénés : les THFs, époxydes et cétones

Le craquage oxydant du *n*-décane, *n*-dodécane, *n*-tétradécane et du *n*-hexadécane mène à la formation de composés oxygénés de même nature : tétrahydrofuranes, époxydes et cétones (**Figure IV-6**). Ils sont issus de l'addition d'oxygène moléculaire suivie d'une cyclisation (**Chapitre III, Partie IV.1.1**) et sont exclusivement formés avec le même nombre d'atomes de carbone que la *n*-paraffine de départ. Toutes les positions des fonctions (THFs, époxydes et cétones) sont obtenues, ce qui implique une augmentation du nombre de composés dans chacune de ces familles avec la taille de la chaîne de carbone du réactif, à raison de un composé par familles et par incrément de deux atomes de carbone. Les THFs représentent la majorité des composés oxygénés résultant d'une cyclisation pour ces quatre *n*-paraffines supérieures, comme lors de l'étude présentée dans le chapitre précédent (**Chapitre III, Partie III.4**). L'absence de cétones dans le cas du craquage oxydant du *n*-hexadécane est probablement due à un problème analytique, de condensation ou de dégradation avant l'analyse en ligne. Le modèle présenté dans la **Partie IV.2** du **Chapitre III**, pour le calcul des distributions des composés oxygénés, peut être étendu à cette étude (**Figure IV-6**). L'addition d'oxygène moléculaire se produit donc aléatoirement sur les atomes de carbone secondaires de la chaîne des *n*-paraffines de la coupe kérosène.

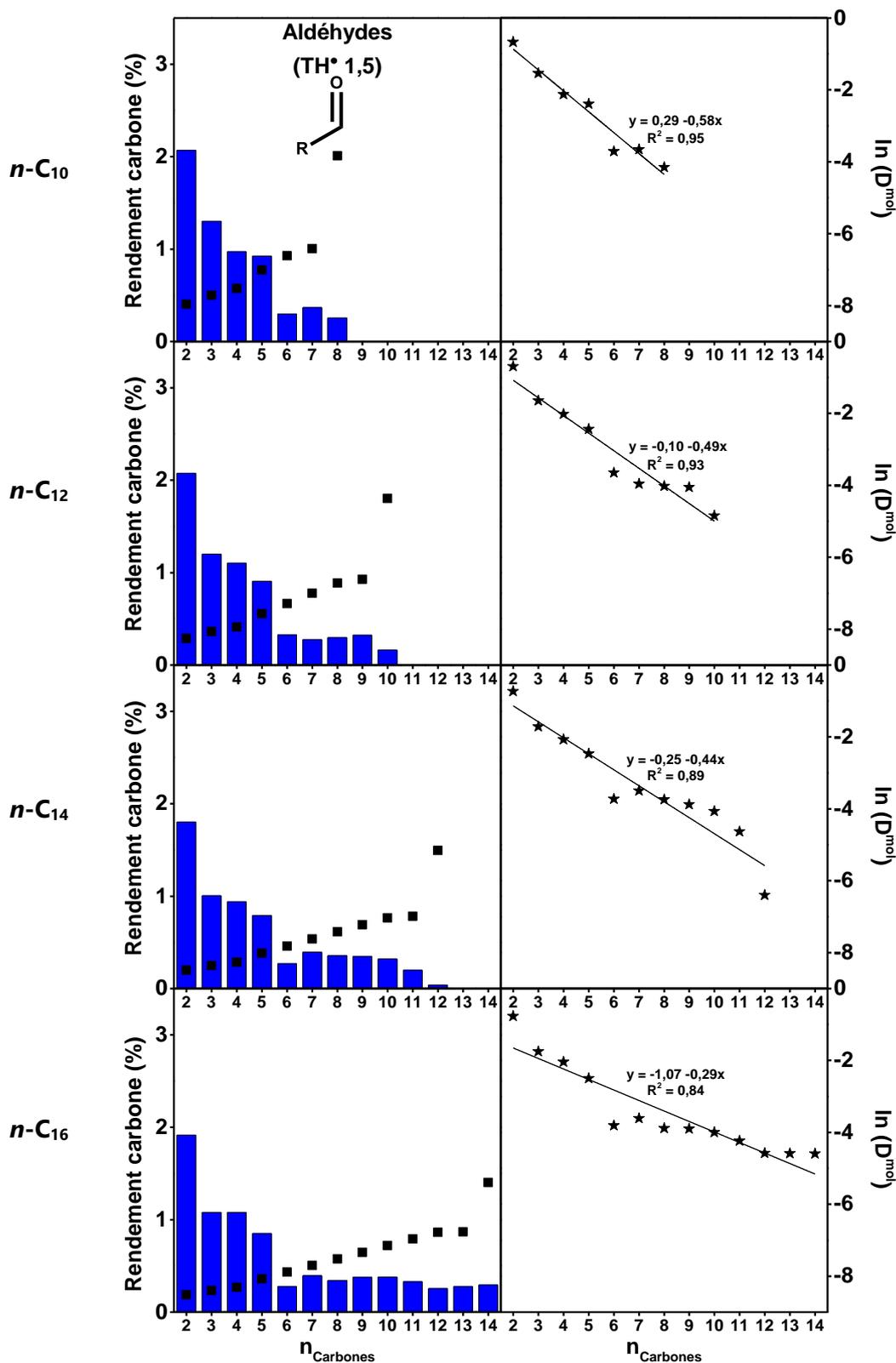


Figure IV-5. Histogrammes des rendements expérimentaux et des distributions calculées (■), en *n*-aldéhydes (panneau de gauche) en fonction de leur nombre d'atomes de carbone (n_{Carbones}) et linéarisation de la loi de Schulz-Flory (panneau de droite), à un temps de réaction de 135 min, lors de l'évaluation des quatre *n*-alcanes pour la réaction de craquage oxydant : *n*-décane (*n*-C₁₀), *n*-dodécane (*n*-C₁₂), *n*-tétradécane (*n*-C₁₄) et *n*-hexadécane (*n*-C₁₆).

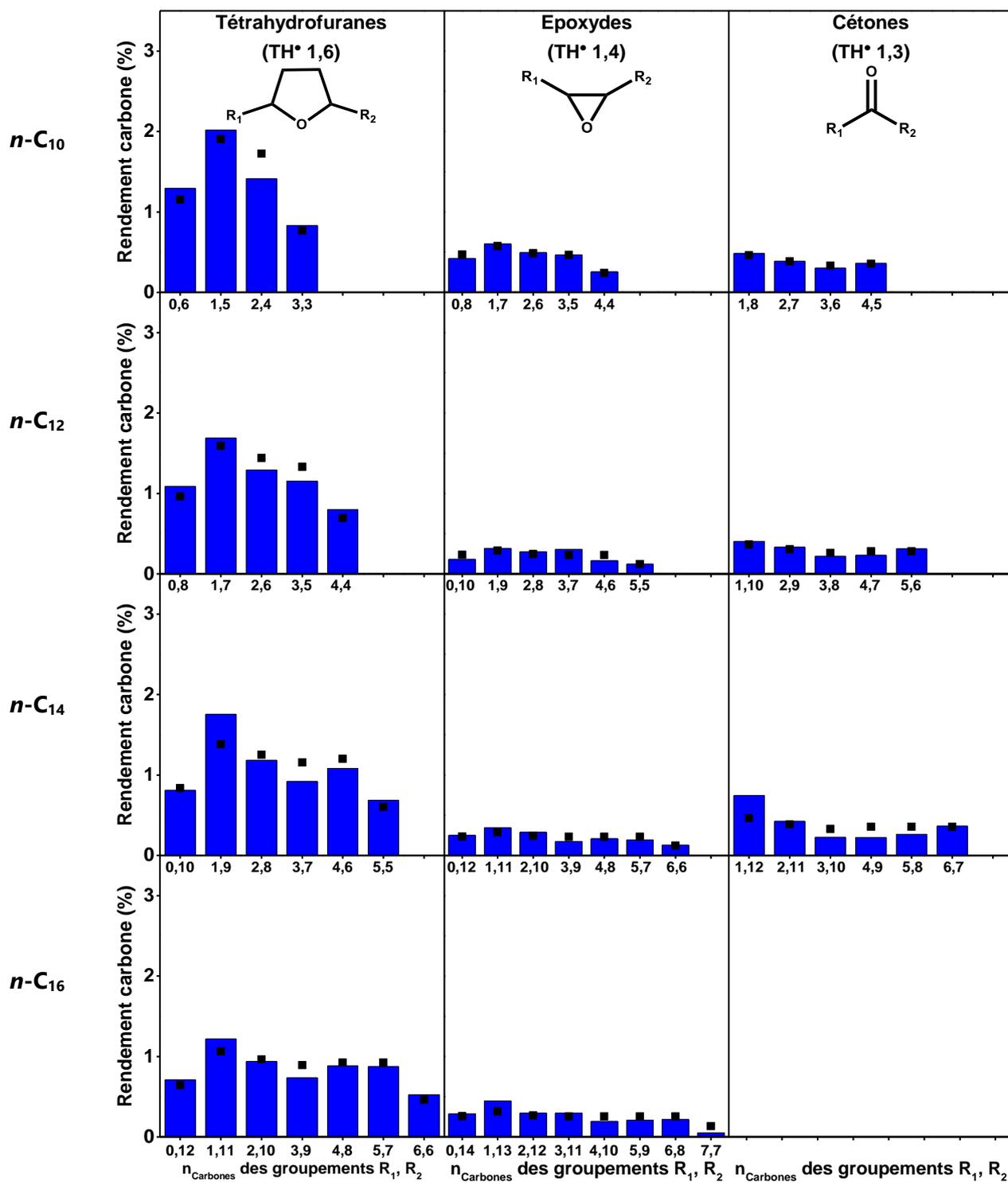


Figure IV-6. Histogrammes des rendements expérimentaux et des distributions calculées (■), en produits oxygénés comportant 10 atomes de carbone et résultant d'une addition de O₂ suivie d'un transfert de H⁺ (TH*), à un temps de réaction de 135 min, lors de l'évaluation des quatre *n*-alcane pour la réaction de craquage oxydant : *n*-décane (*n*-C₁₀), *n*-dodécane (*n*-C₁₂), *n*-tétradécane (*n*-C₁₄) et *n*-hexadécane (*n*-C₁₆).

III. Effet de la taille de la chaîne de carbone du *n*-alcane

Les températures d'équilibre du catalyseur sont de l'ordre de 440 °C pour le *n*-C₁₂, *n*-C₁₄ ainsi que le *n*-C₁₆ et de 490 °C pour le *n*-C₁₀ (**Figure IV-7**) à un temps de réaction de 135 min. Cet écart, déjà discuté dans la **Partie I** de ce chapitre, montre l'importance du dispositif de vaporisation et de préchauffage dans le contrôle des phénomènes thermiques et chimiques impliqués au sein d'un RMS appliqué à la transformation de composés dont les points d'ébullition sont supérieurs aux points d'auto-ignition. L'écart entre les températures mesurées à la surface du catalyseur (**Figure IV-7**) et les températures calculées en conditions adiabatiques, qui sont comprises entre 1150 et 1300 °C pour ces quatre *n*-alcane (**Partie II.3.3** du **Chapitre II**) rend compte des pertes thermiques le long du réacteur, où la phase gazeuse est le siège de la majorité des réactions. Cette zone réactionnelle homogène est donc plus étendue que la zone des réactions hétérogènes.

Le temps de réaction de 135 min a été choisi pour comparer la réactivité de ces hydrocarbures dans des conditions de température et d'alimentation proches. Dans ces conditions, la conversion du *n*-alcane augmente avec la taille de sa chaîne de carbone, celle du dioxygène reste constante (**Figure IV-7**).

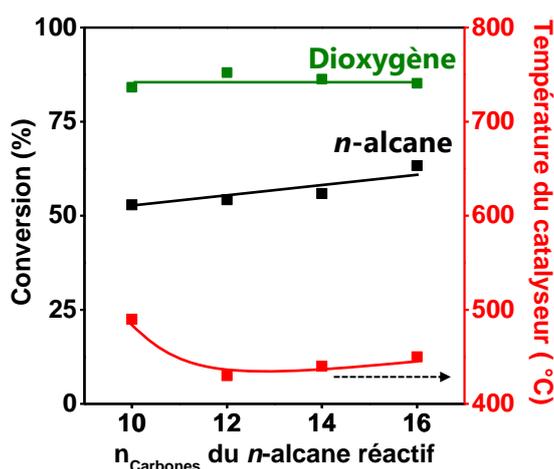


Figure IV-7. Conversions du dioxygène et du *n*-alcane et températures mesurées à la surface du catalyseur en fonction du nombre d'atomes de carbone (n_{Carbone}) de la chaîne du *n*-alcane évalué pour la réaction de craquage oxydant, à un temps de réaction de 135 min.

Le nombre d'atomes de carbone du *n*-alcane a peu d'influence sur les rendements en produits de combustion totale et partielle (**Figure IV-8-B**). Il en est de même pour les produits oxygénés et les oléfines ayant le même nombre d'atomes de carbone que la *n*-paraffine réactive (**Figure IV-8-B** et la **Figure IV-8-C**). Il faut noter que le faible accroissement des rendements de ces produits oxygénés présentés sur la **Figure IV-8-B** est dû à la pondération par leur nombre d'atomes de carbone. Seuls les rendements en LAOs augmentent avec le nombre d'atomes de carbone du *n*-alcane réactif (**Figure IV-8-C**).

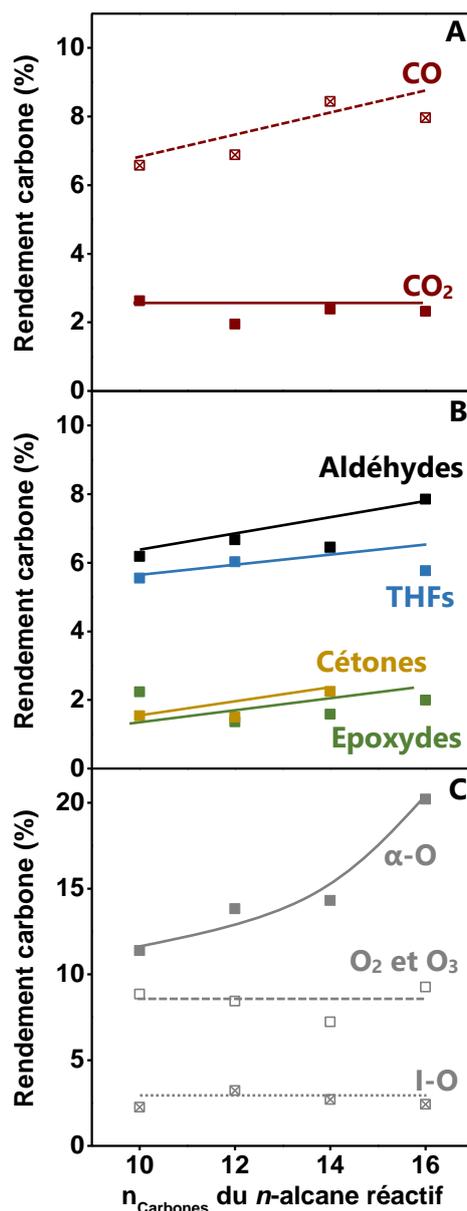


Figure IV-8. Impact de la taille de la chaîne de carbone (n_{Carbone}) du n -alcane réactif sur les rendements carbonés en (A) CO_x : monoxyde de carbone (CO) et dioxyde de carbone (CO_2), (B) en produits oxygénés : tétrahydrofuranes (THFs), époxydes, cétones et aldéhydes et (C) en oléfines : α -oléfines (α -O), oléfines légères : éthylène (O_2) et propylène (O_3) et isomères de position de la fonction alcène ayant le même nombre d'atomes de carbone que le n -alcane réactif (I-O) à un temps de réaction de 135 min.

En considérant une transformation de ces n -alcanes selon le mécanisme présenté dans la **Partie IV.1.2** du **Chapitre III**, les oléfines sont formées soit selon une voie impliquant l'oxygène moléculaire (voie peroxyalkyle), soit en l'absence de dioxygène (voie pyrolytique). Dans le cas présent, où l'augmentation des rendements en LAOs ne s'accompagne ni de celle des aldéhydes, ni de celle des autres composés oxygénés, l'accroissement de la réactivité des n -alcanes avec leur nombre d'atomes de carbone est dû à la voie pyrolytique qui gagne en importance. Les rendements constants en oléfines ayant le même nombre d'atomes de carbone que le n -alcane réactif (**Figure IV-8-C**) indiquent que l'augmentation de la quantité

de *n*-alcane initié est due à une intensification des ruptures homolytiques de liaisons C-C (initiation intramoléculaire), plutôt qu'à celle de l'arrachage de H[•] (initiation intermoléculaire). De plus, l'énergie des liaisons carbone-carbone diminue avec la longueur de la chaîne de la *n*-paraffine [17].

L'augmentation du paramètre α de l'équation de Schulz-Flory (**Parties III.3 et II.2.1** de ce chapitre) avec le nombre d'atomes de carbone du réactif (**Figure IV-9**) retranscrit un aplanissement des distributions en taille des produits de craquage (LAOs et aldéhydes) et ainsi la formation de composés ayant des chaînes carbonées linéaires plus longues.

Il s'avère donc dans le cas des LAOs, que les longueurs des chaînes des radicaux terminaux alkyles issus d'un premier clivage aléatoire de la chaîne de carbone du réactif sont préservées, et ce, quel que soit la voie réactionnelle de formation (peroxyalkyle ou pyrolytique). Cette observation et les quantités d'éthylène et de propylène produites qui restent stables avec l'allongement de la chaîne du réactif (**Figure IV-8-C**) montrent que les réactions de β scission C-H prédominent sur les réactions de β scission C-C. De plus, l'absence de composés dioléfiniques (comme le 1,3-butadiène) indique que ces produits ne subissent pas de réactions de surcraquage par de nouvelles initiations intramoléculaires. Il en est de même pour les aldéhydes, où une part de ces composés est préservée.

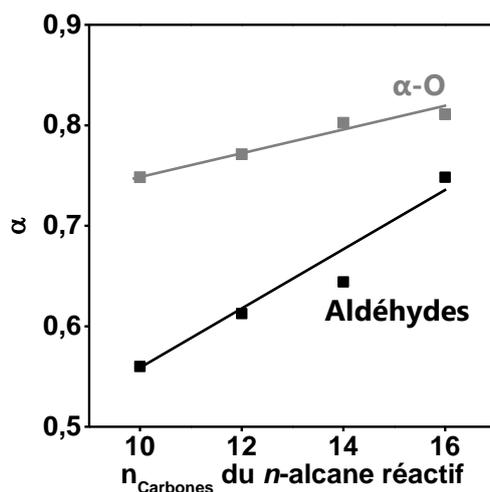


Figure IV-9. Impact de la taille de la chaîne de carbone (n_{Carbones}) du *n*-alcane réactif sur le paramètre α de l'équation de la loi de Schulz-Flory.

Conclusion

Le craquage oxydant en RMS des *n*-paraffines de la coupe kérosène met en jeu des mécanismes réactionnels similaires dont les différentes étapes, aux températures évaluées dans cette étude (entre 440 et 490 °C), font majoritairement intervenir l'oxygène moléculaire et les atomes d'hydrogène du réactif hydrocarboné. L'initiation du *n*-alcane se produit statistiquement sur tous les atomes de carbone secondaires de la chaîne, du fait d'une équiprobabilité d'arrachage des atomes d'hydrogène liés. Il en résulte une diversification croissante des composés au sein d'une famille de produits de même nature chimique avec l'allongement de la chaîne de carbone du réactif. Cela se traduit par un élargissement des gammes de taille des produits issus d'un craquage : aldéhydes et oléfines et par la formation de tous les isomères de position des fonctions chimiques des produits dont la chaîne de carbone est de même longueur que celle du réactif : THFs, époxydes, cétones et oléfines.

La réactivité des *n*-alcanes augmente avec leur taille, du fait d'une initiation par ruptures de liaisons carbone-carbone plus importante, les rendements en LAOs sont donc accrus. Les composés oxygénés et de combustion totale et partielle sont eux formés dans les mêmes proportions. Les conditions opératoires de température et de temps de séjour préservent les produits primaires issus du craquage oxydant de ces *n*-paraffines de transformations secondaires, telles qu'un surcraquage. En moyenne, la taille de la chaîne de carbone des radicaux alkyles formés par une première rupture de liaison carbone-carbone augmente avec la longueur du *n*-alcane réactif, nécessitant donc un nombre d'étapes successives d'élimination d'éthylène par β scission C-C supérieur pour parvenir à leur craquage total. La probabilité de stabiliser ces radicaux par β scission C-H est de fait plus importante, il en résulte des gammes de taille de LAOs élargies lorsque la chaîne de carbone du réactif est allongée.

Références

- [1] J. J. Krummenacher et L. D. Schmidt, "High yields of olefins and hydrogen from decane in short contact time reactors: rhodium versus platinum", *J. Catal.*, **2004**, vol. 222, n°2, p. 429-438.
- [2] J. J. Krummenacher, K. N. West, et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel", *J. Catal.*, **2003**, vol. 215, n°2, p. 332-343.
- [3] N. J. Degenstein, R. Subramanian, et L. D. Schmidt, "Partial oxidation of *n*-hexadecane at short contact times: Catalyst and washcoat loading and catalyst morphology", *Appl. Catal. Gen.*, **2006**, vol. 305, n°2, p. 146-159.
- [4] C. Marcilly, *Catalyse acido-basique : application au raffinage et à la pétrochimie.*, vol. 1, éd. Technip, **2003**.
- [5] J. Abbot et P. R. Dunstan, "Catalytic Cracking of Linear Paraffins: Effects of Chain Length", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, vol. 36, n°1, p. 76-82.
- [6] P. Zámotný, Z. Bělohav, L. Starkbaumová, et J. Patera, "Experimental study of hydrocarbon structure effects on the composition of its pyrolysis product", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2010**, vol. 87, n°2, p. 207-216.
- [7] C. Raimbault et G. Lefebvre, "Vapocraquage des hydrocarbures", *Techniques de l'ingénieur*, **1995**, p. 1-19.
- [8] J. G. Speight, "Thermal Cracking of Petroleum", dans *Natural and Laboratory-Simulated Thermal Geochemical Processes.*, éd. Springer, **2003**, p. 31-52.
- [9] M. Watanabe, T. Adschiri, et K. Arai, "Overall Rate Constant of Pyrolysis of *n*-Alkanes at a Low Conversion Level", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, vol. 40, n°9, p. 2027-2036.
- [10] J. Biet, M. H. Hakka, V. Warth, P.-A. Glaude, et F. Battin-Leclerc, "Experimental and Modeling Study of the Low-Temperature Oxidation of Large Alkanes", *Energy Fuels*, **2008**, vol. 22, n°4, p. 2258-2269.
- [11] Y.-F. Y. Yao, "Oxidation of Alkanes over Noble Metal Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1980**, vol. 19, n°3, p. 293-298.
- [12] C. L. Yaws, *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds: Physical, Thermodynamic and Transport Properties for 5,000 Organic Chemical Compounds.*, éd. McGraw-Hill, **2003**.
- [13] C. T. Goralski et L. D. Schmidt, "Lean catalytic combustion of alkanes at short contact times", *Catal. Lett.*, **1996**, vol. 42, n°1, p. 47-55.
- [14] C. T. Young, R. von Goetze, A. K. Tomov, F. Zaccaria, et G. J. P. Britovsek, "The Mathematics of Ethylene Oligomerisation and Polymerisation", *Top. Catal.*, **2020**, vol. 63, n°3, p. 294-318.

- [15] M. Claeys et E. van Steen, "Basic studies", dans Fischer-Tropsch Technology., éd. Elsevier, **2004**, p. 601-680.
- [16] O. L. Sydora, "Selective Ethylene Oligomerization", *Organometallics*, **2019**, vol. 38, n°5, p. 997-1010.
- [17] S. W. Benson, "III - Bond energies", *J. Chem. Educ.*, **1965**, vol. 42, n°9, p. 502-518.

CHAPITRE V

Conception d'un procédé RMS sélectif

Introduction

Les études reportées dans les chapitres précédents ont montré l'aptitude du RMS à la synthèse autotherme de LAOs. Cependant, son applicabilité est encore soumise à des enjeux de flexibilité, en termes de distributions en tailles et de sélectivités, dus à la formation concomitante de composés oxygénés. Dans un procédé tel que le réacteur milliseconde, alliant catalyse de combustion et production de composés à haute valeur ajoutée par des réactions évoluant dans la phase gazeuse du réacteur, la maîtrise et la compréhension de ces transformations homogènes sont des prérequis à son développement. Elles peuvent être circonscrites à la hauteur du lit catalytique, par le garnissage de la portion pré et post-catalytique du réacteur avec du carbure de silicium [1]. Le développement d'un RMS sélectif et autotherme peut alors s'appuyer sur deux paramètres opératoires : la température et le temps de contact. Les quelques travaux de Schmidt [2–4] sur le *n*-décane et le *n*-hexadécane, décrits dans la **Partie III.2.2** du **Chapitre I**, montrent l'évolution croissante des rendements en LAOs avec la diminution de la température de réaction. L'étude présentée dans le **Chapitre III** a esquissé une potentielle influence de ce paramètre sur les conversions, sélectivités et distributions en tailles des LAOs. De plus, le temps de contact peut avoir des répercussions sur les réactions secondaires. Pour étudier ce paramètre, deux systèmes catalytiques ont été utilisés. Le premier est un monolithe enduit d'alumine et imprégné par du platine (Pt-monolithe), il conduit à un temps de contact de l'ordre de 10 ms. Sa synthèse est décrite dans l'**Annexe I**, ses propriétés morphologiques et chimiques sont présentées dans la **Partie I.1** du **Chapitre III**. Le deuxième système est une gaze commerciale à 90 et 10 % massique de platine et de rhodium respectivement (Pt-Rh-gaze), il implique un temps de contact de l'ordre de 0,1 ms. Elle est décrite dans la **Partie II.2** du **Chapitre II**.

La compréhension des paramètres modulant les conversions et sélectivités, indissociable de l'optimisation du RMS, permettra de faire apparaître les schémas réactionnels apparents et de les quantifier, par leurs énergies d'activation. Elle s'appuie sur l'étude de la conversion du *n*-hexadécane et nécessite d'opérer à iso-conversion et aux mêmes pressions partielles en *n*-C₁₆. Le débit d'air a donc été fixé à 2 NL min⁻¹, le rapport molaire C/O à 1,80 ± 0,15.

I. Réacteurs et température

Différentes configurations du réacteur-2 ont été évaluées pour le craquage oxydant du *n*-hexadécane, leur influence sur la thermicité ainsi que sur les conversions et rendements est présentée sur la **Figure V-1**. Pour chacune de ces expériences, après activation à une température de consigne de 450 °C, le four réactionnel a été maintenu à 320 °C afin d'éviter toute condensation le long du réacteur de l'un des composants présent dans le flux. Dans la configuration du réacteur-2-*vide*, malgré le refroidissement de la phase gazeuse, la température est suffisante pour initier les réactions homogènes (**Figure V-1, Vide**). En présence d'un catalyseur Pt-monolithe, les conversions sont augmentées et le flux traverse un gradient thermique post-catalytique plus étendu (**Figure V-1, Vide + Pt-monolithe**).

Lorsque le réacteur est rempli par du carbure de silicium (SiC), matériau à haute conductivité thermique ($320 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), la température de la phase gazeuse s'homogénéise rapidement (**Figure V-1, SiC**). Le processus radicalaire d'oxydation des hydrocarbures en phase homogène est sensible à l'environnement dans lequel il évolue. L'augmentation de la surface non catalytique (quartz, SiC), au contact de laquelle se produisent des réactions de terminaison, diminue la quantité de radicaux présents dans le milieu et ainsi abaisse les conversions des réactifs [1,5–7]. Les réactions de propagation se produisent, elles, dans la phase gazeuse. Ainsi, plus le rapport surface de matériaux non catalytiques sur volume de *vide* est important, plus l'oxydation de l'hydrocarbure est inhibée. Dans le cas présent, la granulométrie du SiC (1,19 mm) est un compromis entre cet effet inhibant, la réduction du temps de séjour du flux en amont et en aval du catalyseur (**Chapitre II, Partie II.2**) et la perte de charge du réacteur. En l'absence de catalyseur, le garnissage du réacteur avec du SiC permet de limiter voire d'annihiler l'ignition du *n*-hexadécane dans la phase gazeuse (**Figure V-1, SiC**).

Deux catalyseurs d'oxydation ont été utilisés dans cette configuration, une gaze de platine rhodié et un monolithe au platine. Les conversions et rendements obtenus en présence de ces deux catalyseurs sont également plus faibles dans la configuration du réacteur-2-SiC (**Figure V-1, SiC + Pt-Rh-gaze** et **SiC + Pt-monolithe**) que dans celle du réacteur-2-*vide* (**Figure V-1, Vide + Pt-monolithe**).

Le RMS chargé par une gaze de Pt-Rh a un profil thermique catalytique et post-catalytique homogène durant l'état stationnaire (**Figure V-1, SiC + Pt-Rh-gaze**). Dans le cas du catalyseur Pt-monolithe (**Figure V-1, SiC + Pt-monolithe**), le système n'est pas stable, il alterne entre des phases d'ignition, d'état stationnaire et d'extinction. Un gradient thermique s'instaure dans la phase gazeuse post-catalytique, son évolution au cours du temps est affectée par les périodes de fonctionnement et d'arrêt du catalyseur.

Les profils des rendements en produits, obtenus avec ces deux systèmes catalytiques à des températures et des conversions du *n*-C₁₆ proches, ne sont pas similaires (70 et 135 min pour *SiC + Pt-Rh-gaze* et 135 min pour *SiC + Pt-monolithe*, **Figure V-1**). La gaze favorise la formation de produits organiques, notamment oxygénés. En présence du Pt-monolithe, les oléfines sont majoritaires et les rendements en CO₂ supérieurs.

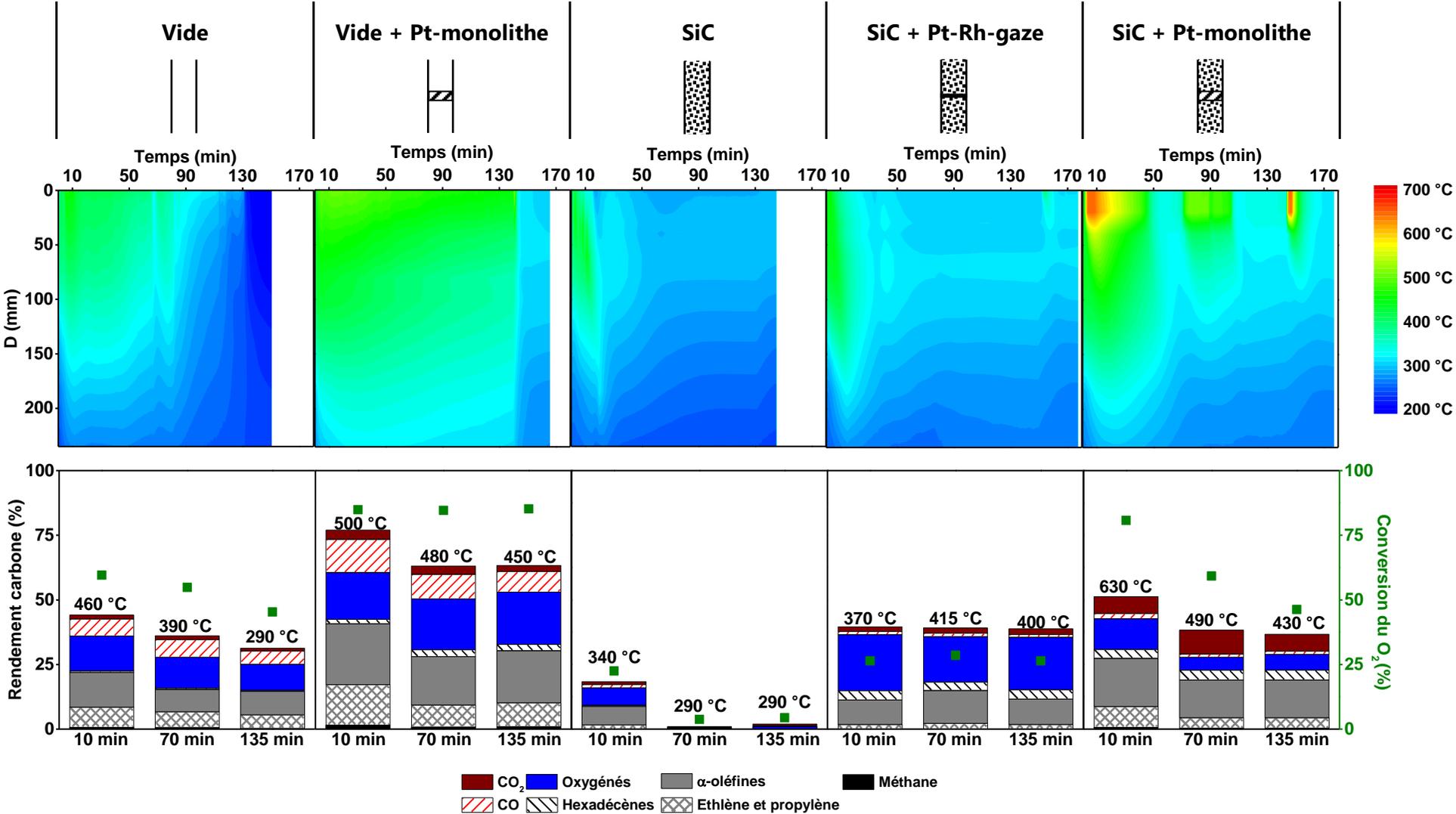


Figure V-1. Profils thermiques, conversions et rendements obtenus avec les cinq configurations du réacteur-2 évaluées pour le craquage oxydant du *n*-hexadécane. La disposition des thermocouples dans l'unique puit thermométrique du réacteur est présentée dans le **Tableau A.II-1** de l'**Annexe II**.

Contrairement au réacteur-2-vide, où l'hydrocarbure et le dioxygène sont susceptibles de réagir tout le long du réacteur en traversant un gradient thermique, l'inhibition partielle des réactions radicalaires pré- et post-catalytiques par du SiC permet de restreindre la zone réactionnelle homogène à une seule valeur de température, elle correspond à la température mesurée à la surface du catalyseur. Dans la suite de ce chapitre, l'optimisation du RMS pour la production des LAOs par le craquage oxydant du *n*-hexadécane s'appuiera sur les résultats obtenus dans la configuration du réacteur-2-SiC en présence des catalyseurs Pt-Rh-gaze et Pt-monolithe.

II. Performances du RMS : conversions, rendements

L'étude des performances du RMS en termes de conversions et de rendements s'appuie sur les deux systèmes catalytiques Pt-monolithe et Pt-Rh-gaze. La zone réactionnelle homogène, en grande majorité restreinte à la hauteur du catalyseur, est ici considérée comme isotherme. Ces deux systèmes ayant des répercussions différentes sur la température de la phase gazeuse (**Partie I** de ce chapitre), l'influence de ce paramètre expérimental sur les performances du RMS et les transformations homogènes impliquées peut ainsi être examiné.

II.1. Conversions et température

Le Pt-monolithe a une fenêtre thermique d'opération allant de 430 à 700 °C, elle est plus étendue que celle de la gaze qui s'étend de 370 à 415 °C (**Figure V-2**). Les conversions du *n*-C₁₆ à des températures inférieures à 500 °C sont similaires pour les deux systèmes catalytiques (de 35 à 40 %). Aux températures supérieures, en présence du Pt-monolithe, elles augmentent.

A iso-température, le dioxygène est plus faiblement consommé par la gaze. En présence du Pt-monolithe, sa conversion augmente avec la température de réaction.

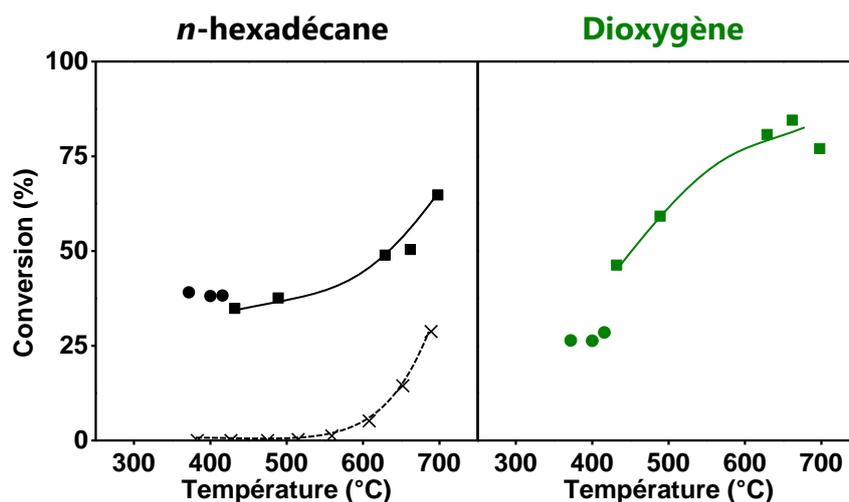


Figure V-2. Impact de la température de réaction sur les conversions de l'hydrocarbure et du dioxygène lors du craquage oxydant du *n*-hexadécane en présence d'un catalyseur Pt-monolithe (■) ou Pt-Rh-gaze (●) et lors de la pyrolyse du *n*-hexadécane (X).

Dans cette configuration (réacteur-2-SiC), les réactions homogènes sont supposées se produire uniquement dans les espaces de vide du catalyseur (dans les canaux et entre les mailles pour le monolithe et la gaze respectivement), le temps de séjour est donc présumé être égal au temps de contact des réactifs avec le catalyseur (environ 10 et 0,1 ms pour le monolithe et la gaze respectivement).

Le craquage thermique du *n*-hexadécane a été évalué par sa pyrolyse en l'absence de catalyseur et de dioxygène, à différentes températures (de 380 à 700 °C) imposées par le second four du pilote. Le temps de séjour du flux dans cette portion de réacteur est de 0,4 s pour une température de 550 °C. Les conditions d'alimentation dans les cas du craquage oxydant et de la pyrolyse sont similaires (préchauffage et composition du flux), seul l'air a été remplacé par du diazote. Le *n*-hexadécane se craque thermiquement à des températures de pyrolyse supérieures à 500 °C, sa conversion, comme dans le cas du craquage oxydant en présence du Pt-monolithe, augmente avec la température de réaction (**Figure V-2**). Dans la gamme de températures évaluée (370 à 700 °C), la présence de dioxygène et d'un catalyseur d'oxydation permet d'atteindre des conversions d'hydrocarbure supérieures à celles obtenues en milieu anaérobie (**Figure V-2**), et ce, malgré un temps de séjour inférieur (10 et 0,1 ms pour le craquage oxydant et 400 ms pour la pyrolyse).

II.2. Rendements et température

Le craquage oxydant du *n*-hexadécane mène à la formation de différents produits. Comme dans les chapitres précédents, ils peuvent être regroupés par familles de nature chimique pour simplifier leur description : CO_x , composés oxygénés et oléfines. L'influence de la température du milieu réactionnel sur leurs rendements est présentée sur la **Figure V-3**.

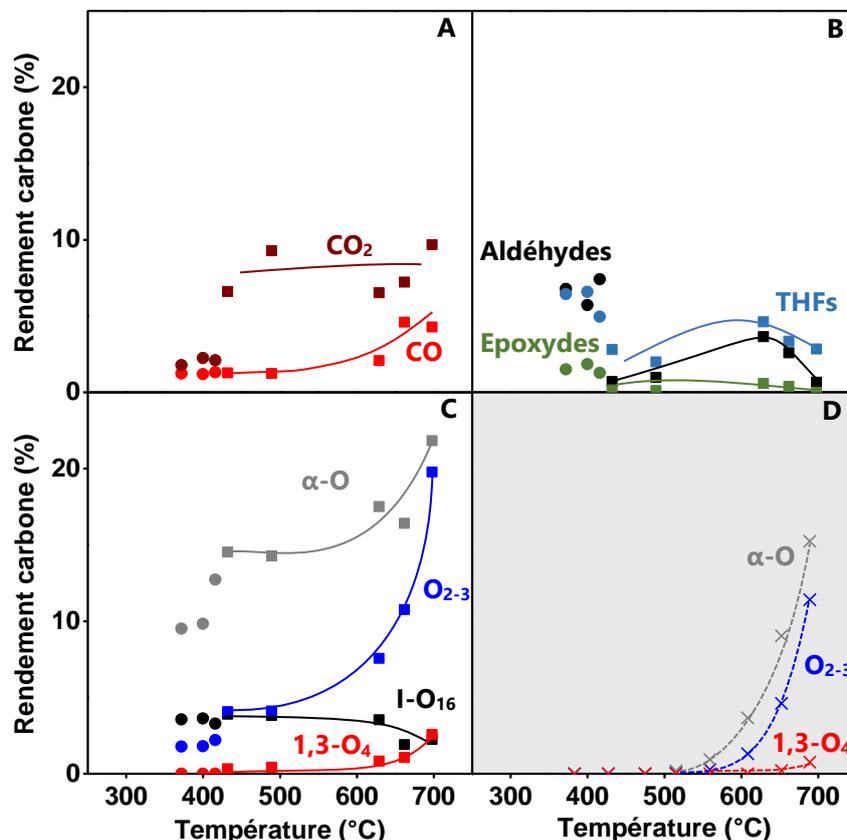


Figure V-3. Impact de la température de réaction sur les rendements en produits obtenus lors du craquage oxydant du *n*-hexadécane dans la configuration du réacteur-2-SiC en présence d'un catalyseur Pt-monolithe (■) ou Pt-Rh-gaze (●) : CO_x (A), composés oxygénés (B) et oléfines (C) et lors de la pyrolyse du *n*-hexadécane : oléfines (D).

Les tracés des rendements en produits en fonction de la conversion du *n*- C_{16} (RC) sont présentés sur la **Figure V-4**. Ces courbes RC permettent d'établir un schéma apparent de réaction en mettant en évidence les produits primaires et secondaires. Les extrapolations aux faibles valeurs de conversion, dans le cas du craquage oxydant, s'appuient sur les tracés des sélectivités en fonction de la conversion du *n*- C_{16} (SC) présentées dans l'**Annexe A.III-1** et ne tiennent compte que des résultats obtenus avec le système catalytique Pt-monolithe.

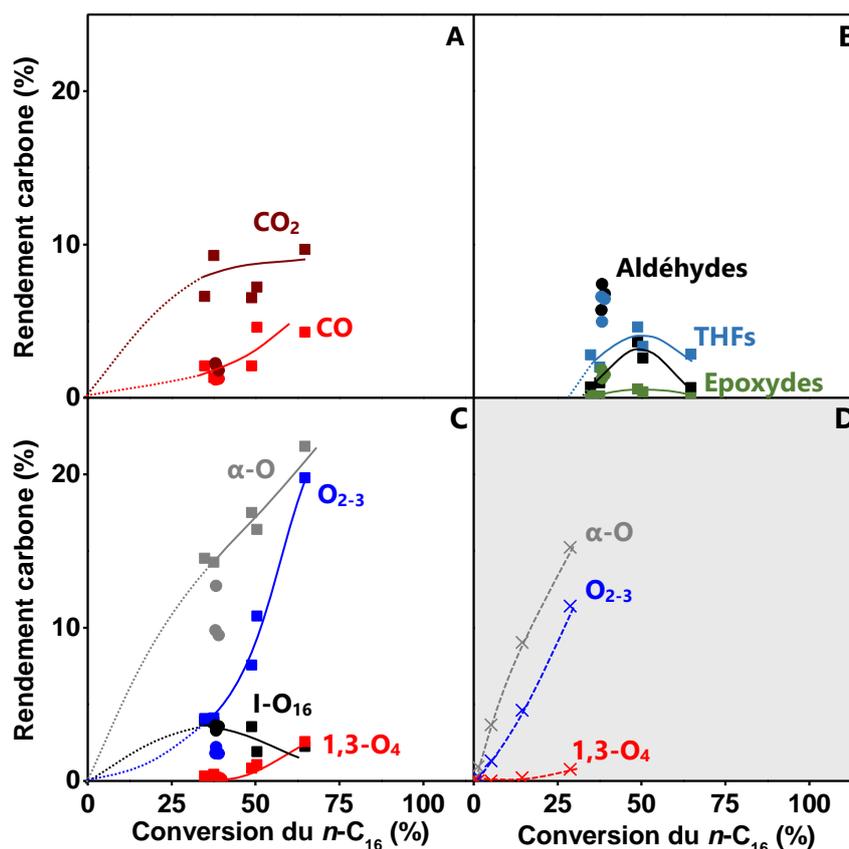


Figure V-4. Rendements en fonction de la conversion obtenus lors du craquage oxydant du n -hexadécane dans la configuration du réacteur-2-SiC en présence d'un catalyseur Pt-monolithe (■) ou Pt-Rh-gaze (●) : CO_x (A), composés oxygénés (B) et oléfines (C) et lors de la pyrolyse du n -hexadécane : oléfines (D).

Les CO_x (CO et CO_2) sont des produits primaires (**Figure V-4. A**). Le rendement en CO_2 est constant sur la gamme de températures évaluée, celui du monoxyde de carbone l'est également jusqu'à 500 °C et augmente au-delà (**Figure V-3. A**). Quelle que soit la valeur de la température de réaction, le CO_2 est le produit majoritaire de la famille des CO_x (**Figure V-3. A**). Les évolutions des rendements en aldéhydes, tétrahydrofuranes et époxydes sont semblables pour ces trois familles (**Figure V-3. B**) et sont similaires à celles obtenues par d'autres équipes de recherche lors de travaux sur l'oxydation en phase gazeuse du n -décane à différentes températures [8–10]. Les quantités produites augmentent avec la température (**Figure V-3. B**) pour atteindre un maximum à 415 °C, au-delà, leurs rendements diminuent. Ces composés sont des produits secondaires, la diminution de leurs rendements aux conversions du $n\text{-C}_{16}$ supérieures à 38 % (température de 415 °C) peut retranscrire un changement de mécanisme ou une consommation de ces produits (**Figure V-4. B**). Les rendements en mono-oléfines, présentés sur la **Figure V-3. C**, décrivent deux allures différentes selon qu'elles aient seize atomes de carbone ou moins. Les rendements en I-O_{16} diminuent avec la température, ceux des oléfines légères (O_{2-3}) et des LAOs ($\alpha\text{-O}$) augmentent sur toute la gamme de températures évaluée (**Figure V-3. C**). Au-delà de 500 °C (**Figure V-3. C**), l'évolution est exponentielle, et du 1,3-butadiène ($1,3\text{-O}_4$) commence à être formé. Ces composés oléfiniques, issus du craquage oxydant du n -hexadécane, sont des produits primaires, hormis le $1,3\text{-O}_4$, qui est secondaire (**Figure V-4. C**).

Lors du craquage thermique du $n\text{-C}_{16}$, qui débute à des températures supérieures à 500 °C, seules les oléfines avec un nombre d'atomes de carbone inférieur à seize sont formées (**Figure V-3. D**). Les rendements en mono-oléfines terminales (O_{2-3} et $\alpha\text{-O}$) augmentent exponentiellement avec la température (**Figure V-3. D**), ces produits sont primaires (**Figure V-4. D**). Le 1,3- O_4 , qui est un produit secondaire (**Figure V-4. D**), est lui formé à des températures de pyrolyse excédant 650 °C (**Figure V-3. D**). Le détail par tailles de chaîne des RC des oléfines est présenté en **Annexe A.III-2.1** et **A.III-2.2** pour le craquage oxydant et la pyrolyse respectivement.

II.3. Energies d'activation apparentes

Les énergies d'activation globales apparentes de transformation du n -hexadécane et de formation des oléfines (O_{2-3} et $\alpha\text{-O}$) peuvent être déterminées par la linéarisation de la loi d'Arrhenius (équation (V. 1)) :

$$\ln(X) = \ln(A) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{V. 1})$$

Avec : X la conversion du n -hexadécane, le rendement en O_{2-3} ou en $\alpha\text{-O}$ (%), A le facteur pré-exponentiel, Ea l'énergie d'activation (J mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et T la température de réaction (K).

Les tracés de cette loi sont présentés sur la **Figure V-5** pour les deux systèmes réactionnels : le craquage oxydant en présence du catalyseur Pt-monolithe et la pyrolyse du $n\text{-C}_{16}$. Seules les données correspondant à une conversion du $n\text{-C}_{16}$ inférieure à 50 % ont été utilisées. Dans cette plage, la linéarité de l'équation (V. 1) est respectée (**Figure V-5**).

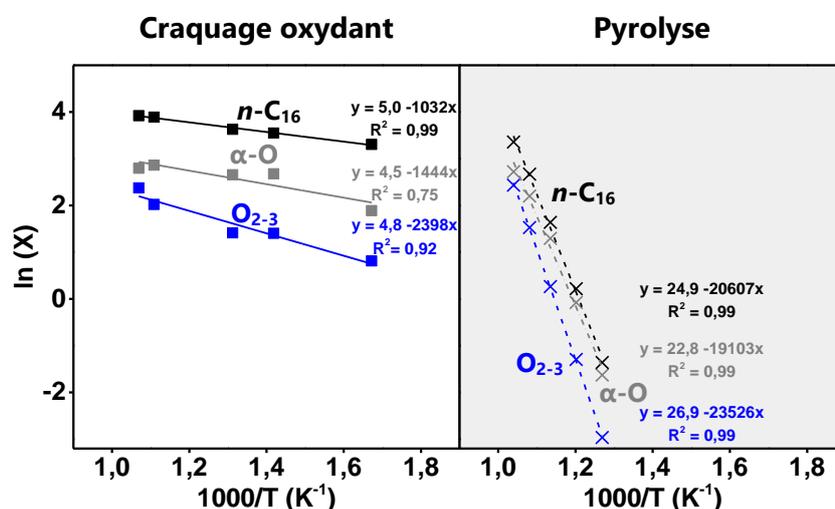


Figure V-5. Tracés de la loi d'Arrhenius pour le n -hexadécane ($n\text{-C}_{16}$), l'éthylène et le propylène (O_{2-3}) et les α -oléfines ($\alpha\text{-O}$), lors du craquage oxydant du n -hexadécane dans la configuration du réacteur-2-SiC en présence d'un catalyseur Pt-monolithe (gauche) et lors de la pyrolyse du n -hexadécane (droite). $\ln(X)$ se réfère au logarithme népérien de la conversion du n -hexadécane, du rendement en oléfines légères (éthylène et propylène) ou en α -oléfines.

Les valeurs de ces énergies d'activation, regroupées dans le **Tableau V-1**, sont nettement inférieures dans le cas d'une transformation du *n*-hexadécane par craquage oxydant (de 9 à 20 kJ mol⁻¹), que par pyrolyse (de 159 à 196 kJ mol⁻¹).

Tableau V-1. Energies d'activation apparentes (Ea) obtenues par linéarisation de la loi d'Arrhenius (**Figure V-5**) lors du craquage oxydant et de la pyrolyse du *n*-hexadécane à des températures allant respectivement de 370 à 660 °C et de 515 à 690 °C.

| | Ea / kJ mol ⁻¹ | |
|---------------------------|------------------------------|----------|
| | Craquage oxydant | Pyrolyse |
| <i>n</i> -C ₁₆ | 9 | 171 |
| O ₂₋₃ | 20 | 196 |
| α-O | 12 | 159 |

Les énergies d'activation des étapes de formation des oléfines par oxydation en phase gazeuse ou pyrolyse d'alcane provenant de la littérature scientifique sont regroupées dans le **Tableau V-2** ainsi que les énergies globales de transformation. En conditions oxydantes, que l'intermédiaire soit un radical alkyle ou hydroperoxyalkyle, l'étape de rupture de chaîne par β scission C-C est celle nécessitant l'énergie d'activation la plus élevée (**Tableau V-2**). L'initiation de l'alcane par transfert de H^{*} intermoléculaire requiert une énergie d'activation quasiment nulle, de -6 à 16 kJ mol⁻¹ selon le radical oxygéné impliqué (**Tableau V-2**). En conditions pyrolytiques, l'initiation par la rupture homolytique d'une liaison C-C est l'étape impliquant l'énergie d'activation la plus élevée.

Tableau V-2. Energies d'activation (Ea) globales et des étapes mécanistiques impliquées dans la formation des oléfines lors de la transformation des hydrocarbures en phase gazeuse, en conditions oxydantes et pyrolytiques, déterminées par différents groupes de recherche.

| | Réaction | Ea / kJ mol ⁻¹ | Référence(s) |
|----------------|--|------------------------------|---------------|
| Oxydation | Initiation du <i>n</i>-alcane | | |
| | $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+2} + \text{O}^{\bullet} \rightarrow n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}^{\bullet} + \text{OH}^{\bullet}$ | 7 – 16 | [11–13] |
| | $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+2} + \text{HO}^{\bullet} \rightarrow n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$ | < 3 | [9,11,13,14] |
| | Formation des oléfines | | |
| | $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}^{\bullet} \rightarrow \text{oléfines} + \text{H}^{\bullet}$ (β scission C-C) | 110 – 134 | [13,15–17] |
| | $n\text{-C}_x\text{H}_{2x}\text{-OOH} \rightarrow \text{aldéhyde} + \text{oléfine} + \text{OH}^{\bullet}$ (β scission C-C) | 105 – 125 | [15,16] |
| | Aldéhyde → CO + oléfine | 65 | [9] |
| | Globale | | |
| | $n\text{-C}_{16}$ (en phase gazeuse et Rh) | 20 | [18] |
| | $n\text{-C}_4$ (Pt, Pd, Ni) | 54-75 | [19] |
| Pyrolyse | Initiation du <i>n</i>-alcane | | |
| | Rupture homolytique C-C | 250 – 340 | [20–24] |
| | Formation des oléfines | | |
| | $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}^{\bullet} \rightarrow \text{oléfine} + \text{H}^{\bullet}$ (β scission C-H) | 168 – 210 | [20] |
| | $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}^{\bullet} \rightarrow \text{oléfines}$ (β scission C-C) | 100 – 130 | [20–25] |
| Globale | | | |
| | $n\text{-C}_{16}$ | 162 – 263 | [15,21,26–30] |

L'énergie apparente de 9 kJ mol^{-1} de transformation du $n\text{-C}_{16}$ en conditions oxydantes, déterminée dans cette étude (**Tableau V-1**), est du même ordre de grandeur que celles obtenues par d'autres équipes de recherche ($20\text{-}75 \text{ kJ mol}^{-1}$, **Tableau V-2**). Les différents travaux présents dans la littérature sur la pyrolyse du $n\text{-C}_{16}$ rapportent une énergie d'activation globale comprise entre 162 et 263 kJ mol^{-1} (**Tableau V-2**), selon les conditions expérimentales. Dans la présente étude, l'énergie d'activation globale apparente est similaire (171 kJ mol^{-1} , **Tableau V-1**)

III. Schéma réactionnel apparent et moléculaire

Les schémas apparents de la transformation du n -hexadécane par pyrolyse (milieu anaérobie) et par craquage oxydant (milieu aérobie), déduits des courbes des RC présentées dans la partie précédente, sont établis dans cette partie.

III.1. En milieu anaérobie (500-690 °C)

Le schéma réactionnel apparent de la pyrolyse du $n\text{-C}_{16}$ est simple (**Schéma V-1**), les oléfines légères et $\alpha\text{-O}$, produits primaires (**Figure V-4**), sont formées en parallèle. Le 1,3-butadiène, produit secondaire (**Figure V-4**), résulte de la succession de deux étapes, impliquant les LAOs (**Schéma V-1**).

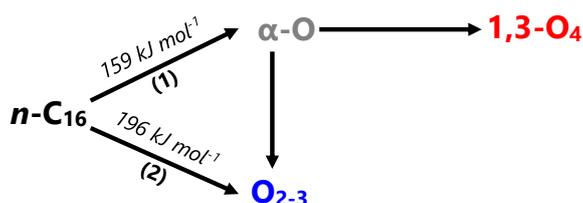


Schéma V-1. Schéma réactionnel apparent de transformation du $n\text{-C}_{16}$ en milieu anaérobie et énergies d'activation apparentes de formation des mono-oléfines terminales.

Le craquage thermique du $n\text{-C}_{16}$ a été évalué dans des conditions de pyrolyse où seules des réactions radicalaires intramoléculaires se produisent. Les composés hydrocarbonés dont la formation implique une étape réactionnelle intermoléculaire (transfert de H^\bullet ou addition radicalaire), tels que des I-O_{16} , n -alcane ou composés plus lourds que le n -hexadécane, ne sont pas formés, du fait notamment de la faible pression partielle de $n\text{-C}_{16}$ due à sa dilution dans un gaz inerte [31]. Dans ces conditions de pyrolyse, les mono-oléfines terminales (O_{2-3} et $\alpha\text{-O}$) proviennent du craquage primaire du n -alcane (**Schéma V-1**, voies 1 et 2), elles apparaissent à des températures supérieures à 500 °C (**Figure V-3**). La chaîne carbonée du n -hexadécane est donc initiée par la rupture homolytique d'une liaison C-C (**Schéma V-2**, voie rouge), la stabilisation des deux fragments radicalaires terminaux alkyles en résultant est assujettie à la concurrence des réactions de β scission C-C ou C-H ($\beta_{\text{C-C}}$ vs $\beta_{\text{C-H}}$). Les distributions en tailles des LAOs, modélisées par la loi de Schulz-Flory, évoluent vers les oléfines légères à mesure que la température du milieu réactionnel est accrue (**Figure V-6**), ce qui est en accord avec la prévalence croissante des β scissions C-C sur les β scissions C-H lorsque la température de réaction augmente [32,33]. Les rendements en oléfines et les droites de linéarisation de l'équation de Schulz-Flory aux différentes températures de pyrolyse sont présentés en **Annexe A.III-3.1**.

De ces différentes étapes, l'initiation de la chaîne est celle nécessitant l'énergie d'activation la plus élevée, de 250 à 340 kJ mol⁻¹ (**Tableau V-2**), les autres (β scissions C-C et C-H) impliquent des énergies d'activation allant de 100 à 210 kJ mol⁻¹ (**Tableau V-2**). Les énergies d'activation apparentes de formation des oléfines, obtenues par linéarisation de la loi d'Arrhenius (**Tableau V-1**), sont du même ordre de grandeur. L'énergie d'activation globale de transformation du *n*-C₁₆, déterminée dans ces conditions de pyrolyse (**Tableau V-1**), est similaire à celles obtenues par d'autres équipes de recherche (**Tableau V-2**).

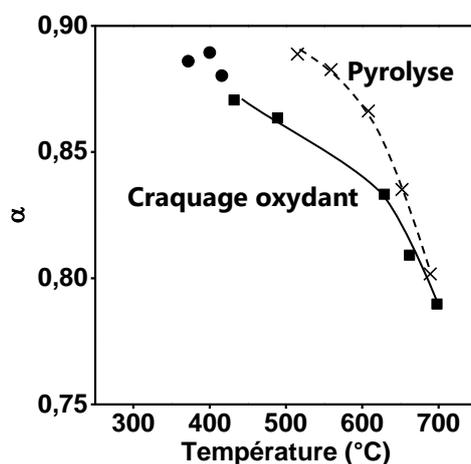


Figure V-6. Impact de la température de réaction sur le paramètre α lors du craquage oxydant du *n*-hexadécane dans la configuration du réacteur-2-SiC en présence d'un catalyseur Pt-monolithe (■) ou Pt-Rh-gaze (●) et lors de la pyrolyse du *n*-hexadécane (×).

Le 1,3-butadiène, produit secondaire et formé en faibles proportions dans ces conditions (rendement de 0,8 % à 690 °C), provient d'une nouvelle rupture homolytique d'une liaison C-C en δ de l'alcène terminal d'une LAO (**Schéma V-1**). Un nouveau fragment radicalaire terminal alkyle est dans le même temps formé, la taille de la chaîne de l'oléfine résultant de sa stabilisation est dépendante de la compétition des réactions de β scission C-C et C-H.

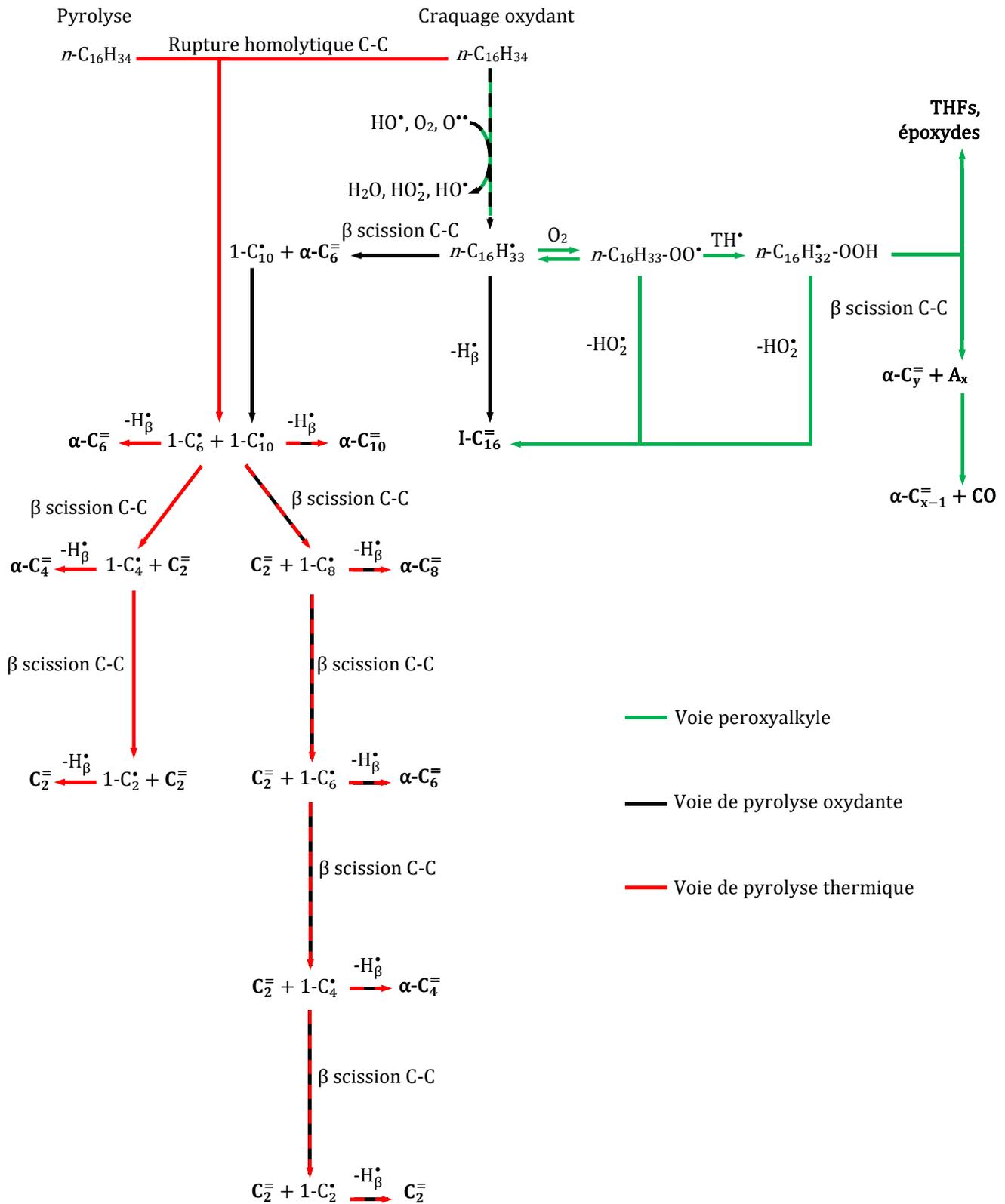


Schéma V-2. Mécanismes réactionnels de formation des produits organiques par craquage oxydant et pyrolyse du *n*-hexadécane.

III.2. En milieu aérobie (370-700 °C)

Le schéma réactionnel apparent de la transformation du $n\text{-C}_{16}$ en milieu oxydant (**Schéma V-3**) est plus complexe que celui de la pyrolyse. Le craquage oxydant mène à la formation de produits de différentes natures chimiques, impliquant des étapes parallèles et successives de transformation des réactifs.

Les CO_x et mono-oléfines, produits primaires (**Figure V-4**), sont formés en parallèle (**Schéma V-3**, voies 1 à 4). Le 1,3-butadiène, produit secondaire (**Figure V-4**), résulte, comme lors de la pyrolyse, de deux étapes successives.

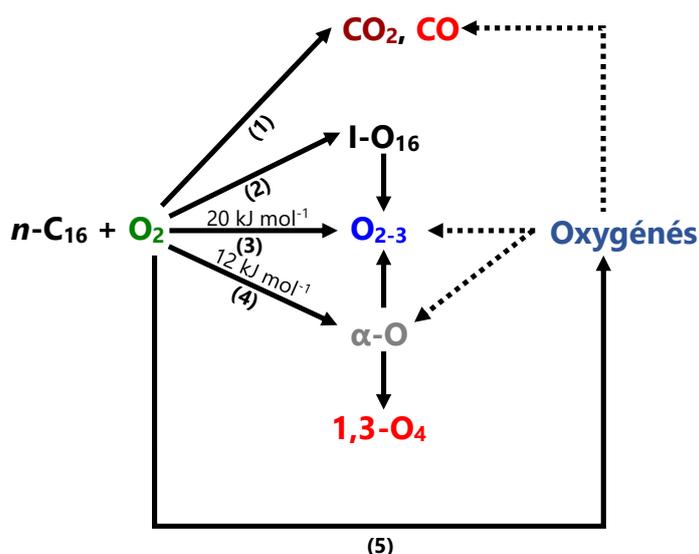


Schéma V-3. Schéma réactionnel apparent de transformation du $n\text{-C}_{16}$ en milieu aérobie et énergies d'activation apparentes de formation des mono-oléfines terminales.

Les produits oxygénés (aldéhydes, tétrahydrofuranes et époxydes), apparaissent comme secondaires et intermédiaires de réaction sur les tracés des RC (**Figure V-4**). Les aldéhydes, obtenus avec différentes tailles de chaînes (de 2 à 14 atomes de carbone), peuvent être formés à partir des oléfines (produits primaires) par un mécanisme de Waddington [34-36]. Cependant, dans le cas des THFs et époxydes, composés ne comportant pas d'insaturations autres que l'éther cyclique et ayant seize atomes de carbone, leur nature chimique ne permet pas d'envisager une formation à partir des oléfines [35,37]. Les voies de production et de décomposition des oxygénés ne peuvent pas être étayées avec les présents résultats, néanmoins, sur la base des hypothèses suivantes, ils peuvent être considérés comme primaires et leur décomposition supposée mener à la formation de CO_x et d'oléfines (**Schéma V-3**, voie 5 et voies successives). En effet, la présence du catalyseur Pt-monolithe peut engendrer leur combustion totale, là où la gaze, moins active en combustion, fournit des rendements plus importants en oxygénés (**Figure V-3**). A faible température, soit à faible conversion, les oxygénés formés seraient donc transformés en CO_2 en présence du Pt-monolithe, expliquant le fait qu'ils ne soient pas observés dans ces conditions.

La formation de ces produits implique l'addition d'oxygène moléculaire sur un radical hexadécyle (**Schéma V-2**, voie verte) pour former un composé radicalaire peroxyhexadécyle (équation **(V. 2)**) :



Il s'ensuit un transfert de H[•] intramoléculaire puis une décomposition par cyclisation pour former les THFs et époxydes ou par β scission C-C pour donner un aldéhyde et une oléfine. L'étape d'addition de dioxygène (équation **(V. 2)**) est équilibrée, elle est favorisée à basse température (inférieure à 450 °C) et a une énergie d'activation qui peut être considérée comme nulle [15,38]. Au-delà de 450 °C, l'équilibre se déplace dans le sens des réactifs [9,38] avec une énergie d'activation allant de 125 à 146 kJ mol⁻¹ [15,38]. La diminution des rendements en produits oxygénés, constatée aux températures supérieures à 415 °C (**Figure V-3**), rend compte du déplacement de l'équilibre de la réaction de formation de l'intermédiaire commun peroxyhexadécyle vers les réactifs (équation **(V. 2)**). Ces produits, notamment les aldéhydes, peuvent également être consommés pour former des oléfines [39,40].

La pyrolyse du *n*-C₁₆ a montré que les ruptures homolytiques de liaisons C-C du *n*-alcane aux températures inférieures à 500 °C sont inexistantes. Par conséquent, l'étape d'initiation du *n*-hexadécane aux faibles températures survient exclusivement par des transferts de H[•] intermoléculaires, probablement avec des radicaux oxygénés tels que HO[•] [9]. Ce mode d'initiation requiert une énergie d'activation nettement inférieure à celle d'une rupture homolytique de liaison C-C, elles sont comprises respectivement entre -6 et 16 kJ mol⁻¹ et entre 250 et 340 kJ mol⁻¹ (**Tableau V-2**).

A partir du radical hexadécyle ainsi formé, les LAOs peuvent provenir de deux voies parallèles. La première, la pyrolyse oxydante (**Schéma V-2**, voie noire), implique le clivage d'une liaison C-C en β du radical pour produire une oléfine et un radical terminal alkyle. La compétition β_{C-C} vs β_{C-H} régie la taille finale de l'oléfine formée à partir de ce radical alkyle. La deuxième voie met en jeu l'intermédiaire peroxyhexadécyle (**Schéma V-2**, voie verte), dont le réarrangement intramoléculaire en radical hydroperoxyhexadécyle par transfert de H[•] (1,5), suivi de sa décomposition par β scission C-C mène à la formation d'une oléfine et d'un aldéhyde. Que leur formation découle de la voie de pyrolyse oxydante ou peroxyalkyle, les énergies d'activation des étapes de rupture de la chaîne sont similaires, elles sont comprises respectivement entre 110 et 134 kJ mol⁻¹ et entre 105 et 125 kJ mol⁻¹ (**Tableau V-2**).

Aux températures supérieures à 500 °C, une troisième voie de formation des LAOs apparaît, la pyrolyse thermique (**Schéma V-2**, voie rouge). A la différence de la pyrolyse oxydante, elle ne fait pas intervenir l'oxygène dans les étapes du mécanisme réactionnel (présentée dans la **Partie III.1** de ce chapitre).

L'accroissement de la température du milieu réactionnel induit une production de LAOs avec des tailles de chaîne plus courtes (**Figure V-6**), phénomène exacerbé par l'apparition de la voie de pyrolyse thermique (températures supérieures à 500 °C) et qui s'accompagne de rendements en oléfines légères plus importants (**Figure V-3**). Cela peut retranscrire la différence entre un craquage de la chaîne consécutif à une initiation par TH[•] intermoléculaire

(pyrolyse oxydante) et un craquage par la rupture homolytique d'une liaison C-C (pyrolyse thermique). Dans le premier cas, seul l'un des deux fragments est de nature radicalaire, dans le second, les deux le sont (**Schéma V-2**). La probabilité de former de longues oléfines par pyrolyse est ainsi diminuée. Les distributions complètes en tailles des LAOs, ainsi que les droites de linéarisation de la loi de Schulz-Flory sont regroupées en **Annexe A.III-3.2** pour l'ensemble des températures évaluées lors du craquage oxydant du *n*-C₁₆. Les oléfines légères proviennent également des trois voies de formation susdites. La prédominance progressive des β scissions C-C sur les β scissions C-H avec l'augmentation de la température de réaction, conduit à l'accroissement de leurs rendements (**Figure V-3**). De plus, l'apparition du 1,3-butadiène aux températures supérieures à 500 °C (**Figure V-3**) traduit de nouvelles ruptures de chaînes, impliquant les LAOs, soit de nouveaux radicaux alkyles susceptibles de former de l'éthylène par la succession de β scissions C-C.

Quant aux I-O₁₆, elles peuvent être formées par la voie de pyrolyse oxydante, qui implique la rupture d'une liaison C-H en β d'un radical hexadécyle ou par la décomposition de l'intermédiaire peroxyhexadécyle par élimination concertée de H• et du peroxyde, ou encore de l'intermédiaire hydroperoxyhexadécyle par élimination de HO₂• [9,16].

A iso-température (**Figure V-3**) et iso-conversion (**Figure V-4**), le chargement du RMS par un catalyseur Pt-monolithe permet d'atteindre des rendements en LAOs plus importants (15 % à 430 °C) qu'en présence d'une gaze de platine rhodié (10 % à 400 °C). Cependant, le temps de séjour des réactifs, d'un ordre de grandeur deux fois supérieur en présence du monolithe, induit des tailles de chaînes carbonées plus courtes (**Figure V-6**) et davantage d'oléfines légères produites (**Figure V-3** et **Figure V-4**). Le système catalytique Pt-Rh-gaze, favorise, lui, la voie peroxyalkyle ($\dot{n}_{\text{aldéhydes}}/\dot{n}_{\alpha\text{-oléfines}} \approx 1$) et préserve les produits primaires d'éventuelles réactions secondaires. Il en résulte une formation accrue de produits organiques à longues chaînes (α-oléfines et oxygénés), les rendements sont de 24 % et 18 % pour le catalyseur Pt-Rh-gaze (400 °C) et Pt-monolithe (430 °C) respectivement.

IV. Mécanismes réactionnels et température : optimisation du procédé

Les mécanismes réactionnels et intermédiaires réactionnels impliqués dans la transformation du *n*-hexadécane en milieu anaérobie et aérobie sont présentés sur le **Schéma V-2**. La synthèse des LAOs en RMS met en jeu trois voies mécanistiques : la voie de pyrolyse oxydante, la voie peroxyalkyle et la voie de pyrolyse thermique. Chacune de ces voies évolue dans un domaine de température qui lui est propre. Leur répartition en fonction de la température ainsi que les performances du RMS en termes de sélectivités en oléfines et en produits oxygénés sont présentés sur le **Schéma V-4**, pour un réacteur chargé par un catalyseur Pt-monolithe et Pt-Rh-gaze. Les voies peroxyalkyle et de pyrolyse oxydante co-existent aux températures comprises entre 300 et 600 °C, la voie de pyrolyse thermique, qui requiert des énergies d'activation plus élevées, apparaît aux températures supérieures à 500 °C (**Schéma V-4**).

Outre la prédominance croissante des β scissions C-C sur les β scissions C-H avec l'augmentation de la température de réaction, le domaine thermique dans lequel le RMS opère revêt une importance. La production de longues LAOs est plus ou moins sensible au processus β_{C-C} vs β_{C-H} , selon que la voie impliquée fasse intervenir ou non un intermédiaire alkyle (R') (**Schéma V-2**). En négligeant un surcraquage par de nouvelles ruptures homolytiques de liaisons C-C et en supposant un premier clivage équiprobable en tout point de la chaîne de carbone, mais n'impliquant pas la formation de radicaux méthyle (CH_3^*), ces trois voies peuvent être classées en termes de probabilité croissante de formation d'une longue LAO :

Pyrolyse thermique ($2 R'$) < pyrolyse oxydante ($O^\cdot + R'$) < peroxyalkyle (O^\cdot).

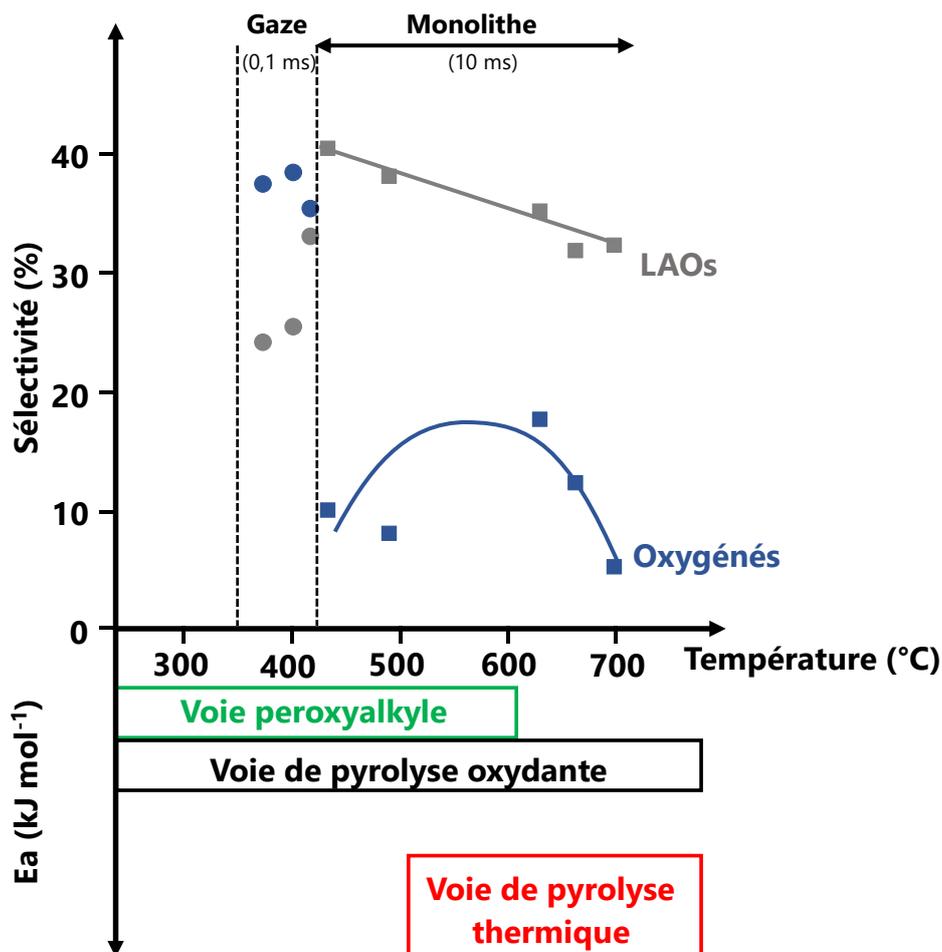


Schéma V-4. Domaines de température des différentes voies de formation des oléfines et sélectivités en LAOs et produits oxygénés (aldéhydes, THFs et époxydes) obtenues lors du craquage oxydant du *n*-hexadécane en RMS.

Le RMS opéré en présence du Pt-monolithe est plus sélectif en LAOs (**Schéma V-4**). Cependant, ce système réactionnel implique des transformations successives de craquage : β scissions C-C et ruptures homolytiques de chaînes de carbone, et de combustion. Les oléfines sont ainsi formées avec des tailles de chaîne plus courtes et le maintien de la phase gazeuse à des températures suffisantes pour les produire requiert un sacrifice du réactif hydrocarboné plus important. Les rendements en CO_2 , supérieurs au CO (**Figure V-3**), sont imputables à la présence de ce catalyseur de combustion [41–44], lors de l'oxydation purement homogène des

alcanes, le monoxyde de carbone est le CO_x majoritaire [8–11,15]. En présence de la gaze de platine rhodié, où les LAOs sont produites avec de longues chaînes par la voie peroxyalkyle, les sélectivités en oxygénés (entre 35 et 38 %) sont supérieures à celles des α-oléfines (26 et 33 %).

Une voie d'optimisation serait de recycler le réactif non transformé et les produits oxygénés pour augmenter les rendements en LAOs. Des travaux brevetés sur l'oxydation en phase gazeuse du *n*-hexadécane montrent que la transformation d'une charge composée par 93,5 %massique de *n*-C₁₆ et 6,5 %massique de produits oxygénés, issus d'une première transformation, permet d'augmenter les rendements en α-O_{≥5} de 2 %massique (**Tableau V-3**).

Tableau V-3. Rendements en LAOs ($n_{\text{Carbones}} \geq 5$) pour différentes charges réactives transformées par oxydation en phase gazeuse à une température maintenue à 650 °C et un temps de séjour de 0,2 s [40].

| | | | | | |
|---|-----------------------------|-------------|------|------|------|
| Composition de la charge en entrée | <i>n</i>-hexadécane | / %massique | 100 | 95,2 | 93,5 |
| | Oxygénés¹ | / %massique | 0 | 4,8 | 6,5 |
| Rendement en α-O_{≥5} | | / %massique | 43,5 | 44,9 | 45,6 |

¹Composés carbonylés et éthers cycliques dont le point d'ébullition est supérieur à celui du *n*-hexadécane (287 °C).

Un tel système impliquerait la séparation des composants du flux en sortie du réacteur par distillations successives. Les CO_x, H₂O et LAOs seraient isolés, les composés oxygénés et la *n*-paraffine n'ayant pas réagi recyclés (**Schéma V-5**). Concernant les aldéhydes, produits valorisables (**Chapitre I, Partie I.2**), ils pourraient être soit isolés, soit recyclés, selon la finalité du RMS souhaitée. La multiplication du nombre de cycles, permettrait d'augmenter d'autant plus le rendement en LAOs, mais cela peut engendrer une baisse de sélectivité en longues α-oléfines. Un système réactionnel tel que la gaze de platine-rhodium, qui maintient une température constante à l'état stationnaire et limite les transformations secondaires, apparaît plus adapté à une optimisation du RMS par transformation des produits oxygénés, composés sensibles à la combustion. Un prérequis à la mise en œuvre d'une telle technologie est de déterminer les mécanismes de décomposition des fonctions oxygénées, telles que les carbonyles, éthers cycliques et carboxyles.

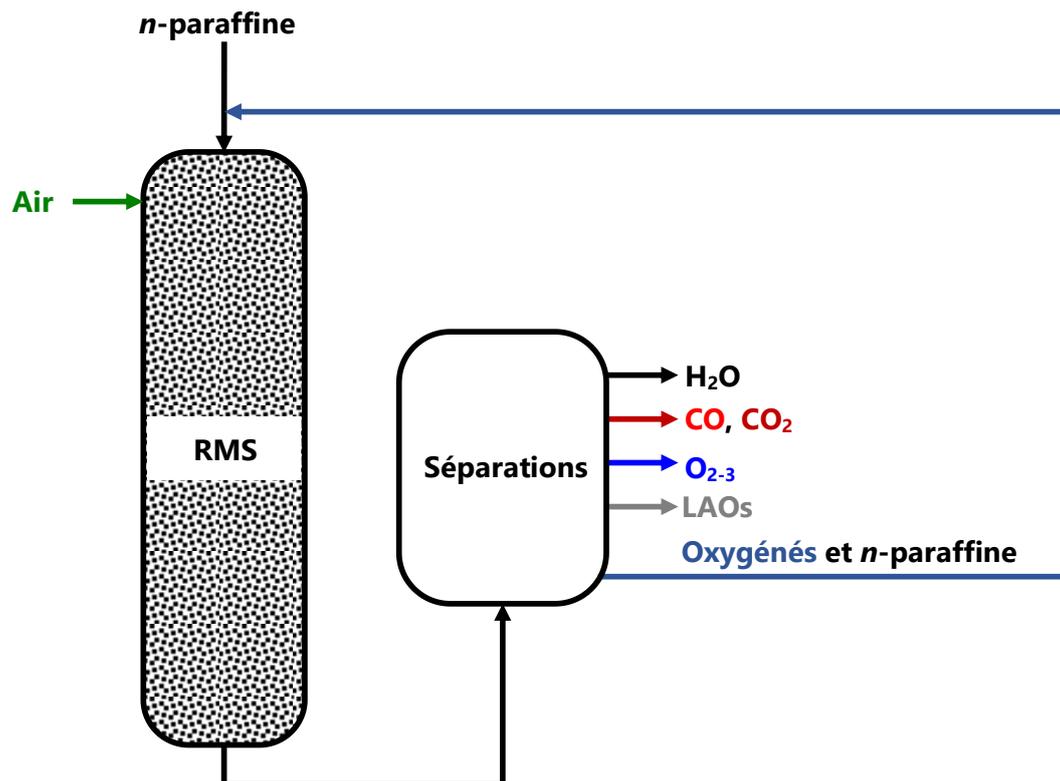


Schéma V-5. Principe d'un RMS optimisé par le recyclage d'une partie de la charge en sortie de réacteur.

Conclusion

Le RMS dédié à la production de LAOs est un procédé mettant en jeu des transformations homogènes, assistées par catalyse hétérogène. La restriction de ces réactions à la hauteur du lit catalytique apparaît indispensable à leur contrôle et ainsi à l'optimisation du réacteur milliseconde. Les propriétés du système catalytique employé, en termes d'activité et de temps de séjour, impactent les performances du RMS. Directement, par la production de CO₂, limitant ainsi les sélectivités en produits organiques, mais indissociable d'un fonctionnement autotherme. Indirectement, par la température de la phase gazeuse. Ce paramètre opératoire permet, comme pour l'oligomérisation de l'éthylène, d'ajuster la distribution en tailles des LAOs formées (**Chapitre I, Partie II.1.2.3**). Cependant, à l'inverse de ce procédé, en RMS, les longues oléfines sont obtenues aux basses températures et les distributions évoluent vers les oléfines légères à mesure que la température de réaction est augmentée.

En craquage oxydant, les LAOs sont formées selon trois voies mécanistiques différentes : la voie peroxyalkyle, la voie de pyrolyse oxydante et la voie de pyrolyse thermique. Chacune d'entre elles évolue dans un domaine de température qui lui est propre. La taille des LAOs produites dépend de la voie empruntée, qui est plus ou moins sensible au processus de stabilisation des radicaux terminaux alkyles en oléfines par la concurrence des β scissions C-C et C-H, lui-même subordonné à la température de réaction. Aux températures inférieures à 500 °C, la formation des LAOs s'effectue par les voies peroxyalkyle et de pyrolyse oxydante, peu voire pas impactées par le processus β_{C-C} vs β_{C-H} . Aux températures supérieures, la pyrolyse thermique, régie par ce processus concurrentiel, domine. Dans le même temps, les β scissions C-C prévalent progressivement sur les β scissions C-H avec l'augmentation de la température.

Un RMS autotherme et sélectif en LAOs n'est pas une utopie, mais nécessite le développement de dispositifs de séparation et de recyclage des produits oxygénés. Cela implique également l'élaboration de systèmes catalytiques capables de favoriser l'une ou l'autre des voies de formation des LAOs. Les mécanismes de transformation de divers composés fonctionnalisés et l'impact de ces fonctions sur les sélectivités et sur l'éventuelle orientation du craquage doivent au préalable être déterminés.

Références

- [1] H. B. Friedrich, N. Govender, et M. R. Mathebula, "The effect of voids and dilution on *n*-hexane oxidation over a VMgO catalyst", *Appl. Catal. Gen.*, **2006**, vol. 297, n°1, p. 81-89.
- [2] R. Subramanian et L. D. Schmidt, "Renewable Olefins from Biodiesel by Autothermal Reforming", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, vol. 44, n°2, p. 302-305.
- [3] J. J. Krummenacher et L. D. Schmidt, "High yields of olefins and hydrogen from decane in short contact time reactors: rhodium versus platinum", *J. Catal.*, **2004**, vol. 222, n°2, p. 429-438.
- [4] J. J. Krummenacher, K. N. West, et L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel", *J. Catal.*, **2003**, vol. 215, n°2, p. 332-343.
- [5] A. A. Lemonidou et A. E. Stambouli, "Catalytic and non-catalytic oxidative dehydrogenation of *n*-butane", *Appl. Catal. Gen.*, **1998**, vol. 171, n°2, p. 325-332.
- [6] R. N. Magomedov, A. Yu. Proshina, B. V. Peshnev, et V. S. Arutyunov, "Effects of the gas medium and heterogeneous factors on the gas-phase oxidative cracking of ethane", *Kinet. Catal.*, **2013**, vol. 54, n°4, p. 394-399.
- [7] R. G. W. Norrish et J. D. Reagh, "The surface as a limiting factor in the slow combustion of hydrocarbons", *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, **1940**, vol. 176, n° 967, p. 429-448.
- [8] P. Dagaut, M. Reuillon, M. Cathonnet, et D. Voisin, "High pressure oxidation of normal decane and kerosene in dilute conditions from low to high temperature", *J. Chim. Phys.*, **1995**, vol. 92, p. 47-76.
- [9] J. Biet, M. H. Hakka, V. Warth, P.-A. Glaude, et F. Battin-Leclerc, "Experimental and Modeling Study of the Low-Temperature Oxidation of Large Alkanes", *Energy Fuels*, **2008**, vol. 22, n°4, p. 2258-2269.
- [10] P. Dagaut, M. Reuillon, et M. Cathonnet, "High Pressure Oxidation of Liquid Fuels from Low to High Temperature. 3. *n*-Decane", *Combust. Sci. Technol.*, **1994**, vol. 103, n°1-6, p. 349-359.
- [11] A. Ristori, P. Dagaut, et M. Cathonnet, "The oxidation of *n*-Hexadecane: experimental and detailed kinetic modeling", *Combust. Flame*, **2001**, vol. 125, n°3, p. 1128-1137.
- [12] S. W. Mayer et L. Schieler, "Activation energies and rate constants computed for reactions of oxygen with hydrocarbons", *J. Phys. Chem.*, **1968**, vol. 72, n°7, p. 2628-2631.
- [13] C. Chevalier, J. Warnatz, et H. Melenk, "Automatic Generation of Reaction Mechanisms for the Description of the Oxidation of Higher Hydrocarbons", *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, **1990**, vol. 94, n°11, p. 1362-1367.

- [14] R. Atkinson, "Estimations of OH radical rate constants from H-atom abstraction from C-H and O-H bonds over the temperature range 250-1000 K", *Int. J. Chem. Kinet.*, **1986**, vol. 18, n°5, p. 555-568.
- [15] E. Ranzi, M. Dente, A. Goldaniga, G. Bozzano, et T. Faravelli, "Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures", *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2001**, vol. 27, n°1, p. 99-139.
- [16] P. Gaffuri, T. Faravelli, E. Ranzi, N. P. Cernansky, D. Miller, A. d'Anna, A. Ciajolo, "Comprehensive kinetic model for the low temperature oxidation of hydrocarbons", *AIChE J.*, **1997**, vol. 43, n°5, p. 1278-1286.
- [17] W. Tsang, "Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3: Propane", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, vol. 17, n°2, p. 887-951.
- [18] K. A. Williams et L. D. Schmidt, "Catalytic autoignition of higher alkane partial oxidation on Rh-coated foams", *Appl. Catal. Gen.*, **2006**, vol. 299, p. 30-45.
- [19] M. Aryafar et F. Zaera, "Kinetic study of the catalytic oxidation of alkanes over nickel, palladium, and platinum foils", *Catal. Lett.*, **1997**, vol. 48, n°3, p. 173-183.
- [20] D. L. Allara et R. Shaw, "A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of *n*-alkane molecules", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1980**, vol. 9, n°3, p. 523-560.
- [21] F. Khorasheh et M. R. Gray, "High-pressure thermal cracking of *n*-hexadecane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, vol. 32, n°9, p. 1853-1863.
- [22] A. Nigam et M. T. Klein, "A mechanism-oriented lumping strategy for heavy hydrocarbon pyrolysis: imposition of quantitative structure-reactivity relationships for pure components", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, vol. 32, n°7, p. 1297-1303.
- [23] P. A. Willems et G. F. Froment, "Kinetic modeling of the thermal cracking of hydrocarbons. 2. Calculation of activation energies", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, vol. 27, n°11, p. 1966-1971.
- [24] F. Doue et G. Guiochon, "Étude théorique et expérimentale de la cinétique de décomposition thermique du *n*-hexadécane, de son mécanisme et de la composition du mélange des produits obtenus", *J. Chim. Phys.*, **1968**, vol. 65, p. 395-409.
- [25] E. Ranzi, M. Dente, S. Pierucci, et G. Biardi, "Initial product distributions from pyrolysis of normal and branched paraffins", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1983**, vol. 22, n°1, p. 132-139.
- [26] D. Depeyre, C. Flicoteaux, et C. Chardaire, "Pure *n*-hexadecane thermal steam cracking", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1985**, vol. 24, n°4, p. 1251-1258.
- [27] E. Barteková et M. Bajus, "Pyrolysis of Hexadecane", *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **1997**, vol. 62, n°7, p. 1057-1069.

- [28] J. A. Fairburn, L. A. Behie, et W. Y. Svrcek, "UltrapYROLYSIS of *n*-hexadecane in a novel micro-reactor", *Fuel*, **1990**, vol. 69, n°12, p. 1537-1545.
- [29] H. Groenendyk, E. J. Levy, et S. F. Sarner, "Controlled Thermolytic Dissociation of Hexadecane and Methyl Decanoate", *J. Chromatogr. Sci.*, **1970**, vol. 8, n°3, p. 115-121.
- [30] M. Watanabe, M. Tsukagoshi, H. Hirakoso, T. Adschiri, et K. Arai, "Kinetics and product distribution of *n*-hexadecane pyrolysis", *AIChE J.*, **2000**, vol. 46, n°4, p. 843-856.
- [31] F. Doue et G. Guiochon, "The formation of alkanes in the pyrolysis of *n*-hexadecane: effect of an inert gas on the decomposition of alkyl radicals", *Can. J. Chem.*, **1969**, vol. 47, n°18, p. 3477-3480.
- [32] W. A. Hartgers, J. S. Sinninghe Damsté, et J. W. de Leeuw, "Curie-point pyrolysis of sodium salts of functionalized fatty acids", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1995**, vol. 34, n°2, p. 191-217.
- [33] M. L. Poutsma, "Free-radical thermolysis and hydrogenolysis of model hydrocarbons relevant to processing of coal", *Energy Fuels*, **1990**, vol. 4, n°2, p. 113-131.
- [34] M. Mehl, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, K. Yasunaga, C. Conroy, et H. J. Curran, "Autoignition behavior of unsaturated hydrocarbons in the low and high temperature regions", *Proc. Combust. Inst.*, **2011**, vol. 33, n°1, p. 201-208.
- [35] M. Mehl, G. Vanhove, W. J. Pitz, et E. Ranzi, "Oxidation and combustion of the *n*-hexene isomers: A wide range kinetic modeling study", *Combust. Flame*, **2008**, vol. 155, n°4, p. 756-772.
- [36] D. J. M. Ray, R. Ruiz Diaz, et D. J. Waddington, "Gas-phase oxidation of butene-2: The role of acetaldehyde in the reaction", *Symp. Int. Combust.*, **1973**, vol. 14, n°1, p. 259-266.
- [37] S. Touchard, R. Fournet, P. A. Glaude, V. Warth, F. Battin-Leclerc, G. Vanhove, M. Ribaucour, et R. Minetti, "Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature", *Proc. Combust. Inst.*, **2005**, vol. 30, n°1, p. 1073-1081.
- [38] C. K. Westbrook, "Chemical kinetics of hydrocarbon ignition in practical combustion systems", *Proc. Combust. Inst.*, **2000**, vol. 28, n°2, p. 1563-1577.
- [39] M. Pelucchi, E. Ranzi, A. Frassoldati, et T. Faravelli, "Alkyl radicals rule the low temperature oxidation of long chain aldehydes", *Proc. Combust. Inst.*, **2017**, vol. 36, n°1, p. 393-401.
- [40] "Procédé de fabrication d'oléfines", FR 137,902,7 A, **1964**.
- [41] A. Beretta, E. Ranzi, et P. Forzatti, "Production of olefins via oxidative dehydrogenation of light paraffins at short contact times", *Catal. Today*, **2001**, vol. 64, n°1-2, p. 103-111.
- [42] F. D. T. Caputo, G. Russo, A. Di Benedetto, et R. Pirone, "Modeling ethane oxy-dehydrogenation over monolithic combustion catalysts", *AIChE J.*, **2004**, vol. 50, n°9, p. 2233-2245.

- [43] M. C. Huff, I. P. Androulakis, J. H. Sinfelt, et S. C. Reyes, "The Contribution of Gas-Phase Reactions in the Pt-Catalyzed Conversion of Ethane–Oxygen Mixtures", *J. Catal.*, **2000**, vol. 191, n°1, p. 46-54.
- [44] A. Beretta et P. Forzatti, "High-Temperature and Short-Contact-Time Oxidative Dehydrogenation of Ethane in the Presence of Pt/Al₂O₃ and BaMnAl₁₁O₁₉ Catalysts", *J. Catal.*, **2001**, vol. 200, n°1, p. 45-58, mai 2001.

CHAPITRE VI

Synthèse de bio α -oléfines à longues chaînes *via* le RMS

Introduction

L'évaluation de la réactivité de différentes *n*-paraffines pétrosourcées a dévoilé le potentiel de la technologie du réacteur milliseconde pour la synthèse de longues LAOs. La perspective d'un RMS optimisé appliqué à la production autotherme d' α -oléfines biosourcées suscite un intérêt d'un point de vue environnemental, tant par l'emploi de carbone renouvelable, que par sa transformation à moindres coûts énergétiques.

Les acides gras issus de la biomasse oléagineuse pourraient alors être une matière première adaptée aux exigences d'un tel procédé. Ils comportent des chaînes aliphatiques linéaires saturées et insaturées [1,2]. L'orientation du RMS vers une chimie durable nécessite au préalable l'examen de la réactivité de ces molécules fonctionnalisées. La stabilité de la double liaison et de la fonction oxygénée ainsi que leur impact sur les sélectivités, l'autothermie et le craquage de la chaîne sont autant de points à éclaircir.

Pour esquisser les contours d'un RMS dédié à la synthèse de bio α -oléfines, le craquage oxydant de quatre esters méthyliques d'acides gras, plus stables et impliquant des températures de fusion et d'ébullition inférieures à une forme acide carboxylique [3–8], a été évalué. Cette étude s'appuie sur le décanoate et l'heptanoate de méthyle, présentant une chaîne aliphatique saturée et sur le *n*-décane pour l'impact de la fonction oxygénée ; sur le undécyléate de méthyle et l'oléate de méthyle pour l'influence de l'insaturation oléfinique. Les propriétés physico-chimiques et les puretés de ces esters sont regroupées dans le **Tableau A.IV-1** de l'**Annexe IV** et dans le **Tableau II-1** du **Chapitre II** pour la *n*-paraffine.

I. Conditions opératoires

Le craquage oxydant des différents réactifs dans le réacteur milliseconde a été évalué dans la configuration du réacteur-2-SiC, alimenté par 2 NL min⁻¹ d'air et par un débit de réactif organique permettant d'atteindre un C/O de $1,8 \pm 0,2$, en tenant compte uniquement du carbone du réactif et de l'oxygène provenant de l'air en entrée du réacteur. Les différentes températures de consigne et de contrôle des éléments chauffants du pilote sont regroupées dans le **Tableau A.IV-2** de l'**Annexe IV** pour les réactifs oxygénés et dans le **Tableau II-3** du **Chapitre II** pour le *n*-décane. Pour opérer dans des conditions où la réactivité est importante, le système catalytique employé est un monolithe enduit d'alumine, imprégnée par 0,8 %molaire de platine. Sa méthode de synthèse est présentée dans l'**Annexe I**, ses propriétés morphologiques et chimiques dans la **Partie I.1** du **Chapitre III**.

II. Réactivité de la fonction ester et impact de la longueur de la chaîne aliphatique saturée

L'étude de la réactivité de la fonction ester s'appuie sur la transformation en RMS d'une *n*-paraffine à dix atomes de carbone : le *n*-décane (P_{10}) et d'un ester méthylique dont la chaîne aliphatique comporte dix atomes de carbone : le décanoate de méthyle (E_{10}). L'examen de l'influence de la longueur de cette chaîne sur la transformation des esters méthyliques repose quant à lui sur la comparaison de la conversion du décanoate de méthyle et de l'heptanoate de méthyle (E_7) en réacteur milliseconde. Les chromatogrammes obtenus sur la voie FID en aval de la colonne SCION-1MS sont présentés sur la **Figure VI-1** pour les trois réactifs évalués. Qu'il comporte ou non une fonction oxygénée, les produits formés sont majoritairement plus légers que le réactif hydrocarboné (**Figure VI-1**). Dans le cas du *n*-décane, ce sont principalement des oléfines qui sont obtenues (α -O et I-O₁₀). La fonctionnalisation du réactif par un ester méthylique complexifie les chromatogrammes en multipliant par deux le nombre de produits formés. Aux oléfines s'ajoutent des esters α -oléfiniques (E^-). Ces derniers ont été identifiés par CPG/SM après condensation du flux en sortie de réacteur.

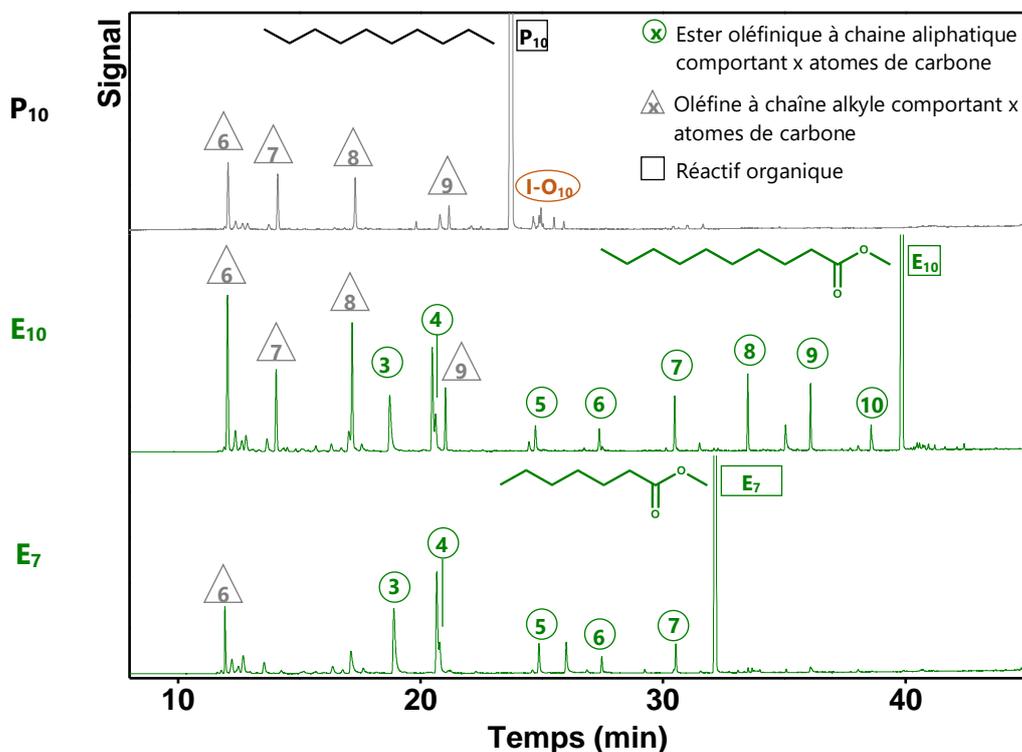


Figure VI-1. Chromatogrammes de la voie FID en aval de la colonne SCION-1MS, dont les pics sont indexés, obtenus lors du craquage oxydant du *n*-décane (P_{10}), décanoate de méthyle (E_{10}) et de l'heptanoate de méthyle (E_7), à un temps de réaction de 10 min.

Le flux en sortie de réacteur a été analysé par CPG en ligne à des temps de réaction de 10, 110 et 200 min pour les trois réactifs évalués. Lorsque le RMS est alimenté en *n*-décane ou en décanoate de méthyle, le système catalytique employé ne permet pas de maintenir une température stable. En conséquence, les conversions de ces réactifs diminuent au cours du temps (**Figure VI-2-A**).

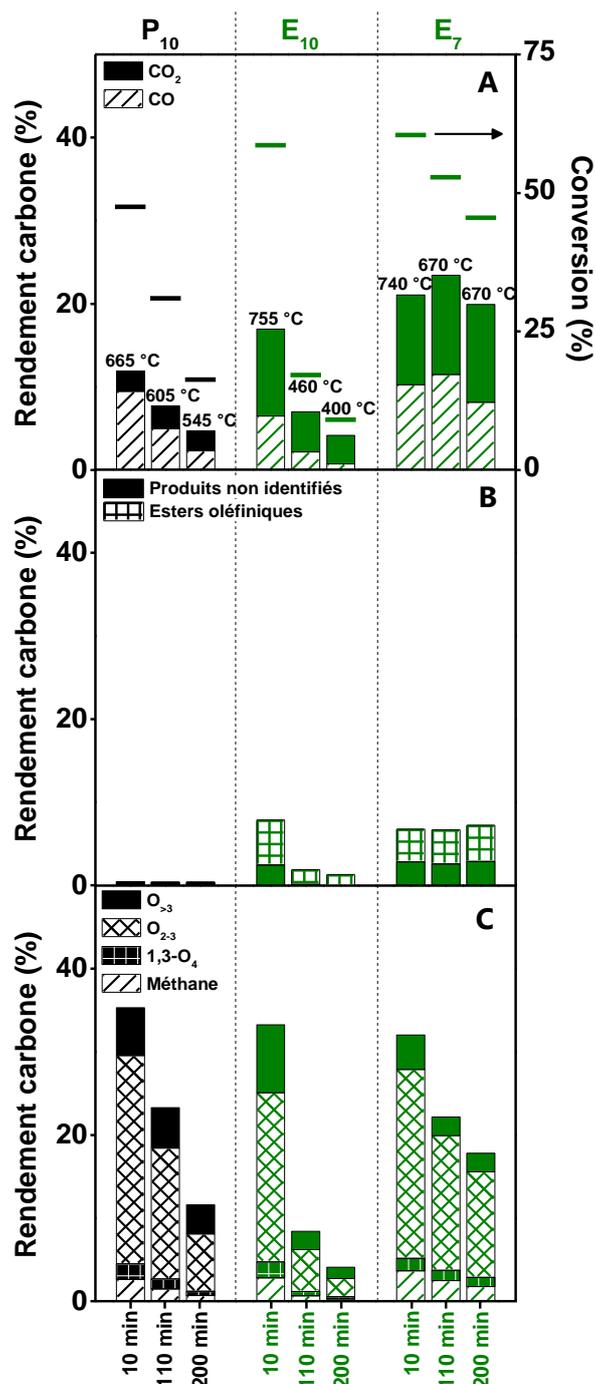


Figure VI-2. Conversions des réactifs organiques (—) et histogrammes des rendements carbone en CO_x (A), produits oxygénés et produits non identifiés (B), méthane et oléfines (C), obtenus à différents temps de réaction et aux températures du catalyseur correspondantes, lors du craquage oxydant du *n*-décane (P_{10}), décanoate de méthyle (E_{10}) et de l'heptanoate de méthyle (E_7).

Aux températures évaluées, les conversions du E_7 et E_{10} ne sont pas totales. A 755 °C (10 min), la conversion du décanoate de méthyle atteint 59 %, en comparaison celle du *n*- C_{10} est de 48 % à une température 90 °C inférieure (10 min). Aucun composé oxygéné n'est formé à partir du *n*-décane, quelle que soit la température évaluée (Figure VI-2-B).

Concernant le E₁₀ et E₇, les esters oléfiniques représentent la majorité des produits oxygénés. La fonction ester est donc partiellement préservée dans ces conditions opératoires. En tenant compte du réactif non transformé et des produits comportant la fonction ester, dans le cas du E₁₀ à 755 °C, la fonction ester est préservée à 52 %. Sa transformation mène à une formation accrue de CO_x, notamment de CO₂ (**Figure VI-2-A**), par décarbonylation et décarboxylation $\left(\left(\frac{\dot{n}_{CO_x} E_{10}}{\dot{n}_{CO_x} P_{10}} \right)_{10 \text{ min}} = 1,8 \right)$.

Les chaînes alkyles des trois réactifs évalués subissent de nombreuses réactions de surcraquage, produisant du 1,3-O₄ et des O₂₋₃, ces dernières représentent la majorité des mono-oléfines formées (**Figure VI-2-C**). Malgré l'écart de température de 90 °C à 10 min de réaction entre le *n*-C₁₀ et le E₁₀, la sélectivité en oléfines légères est plus faible lorsque le réactif comporte une fonction ester (sélectivité de 53 et 35 % pour P₁₀ et E₁₀ respectivement). Les LAOs sont quant à elles obtenues avec de faibles rendements (**Figure VI-2-C**) et sans impact de la fonctionnalisation du réactif sur leurs sélectivités, elles sont de 12 et 15 % à 10 min pour P₁₀ et E₁₀ respectivement. Dans le cas du décanoate de méthyle, la diminution de la température du milieu réactionnel a peu d'influence sur la sélectivité en LAOs, qui est maintenue à 15 % à 755 °C (10 min) et 400 °C (200 min).

Dans ces conditions de réaction, il y a donc peu d'addition d'oxygène moléculaire sur les chaînes alkyles des réactifs. Les produits hydrocarbonés sont formés par des réactions de craquage. A ces températures, les deux voies de formation des oléfines par pyrolyse oxydante et pyrolyse thermique et leurs modes d'initiation de la chaîne respectifs coexistent (**Chapitre V, Partie III.2**). Le clivage de la chaîne de carbone du P₁₀ forme deux fragments alkyles (**Schéma VI-1**). Dans le cas de l'E₁₀ et E₇, ce sont un fragment alkyle et un fragment portant la fonction ester qui sont produits (**Schéma VI-1**).

Le détail des rendements en produits mono-oléfiniques est présenté sur la **Figure VI-3** pour les trois réactifs évalués à un temps de réaction de 10 min, soit des températures de réaction proches (**Figure VI-2-A**). Les rendements en oléfines et en esters oléfiniques présentent les mêmes allures, avec une formation plus importante de produits à courtes chaînes. Les distributions molaires des produits au sein de ces deux familles peuvent être modélisées par la loi de Schulz-Flory (**Figure VI-3**). La fonctionnalisation du réactif avec un ester méthylique n'influe pas sur les distributions en tailles des oléfines, la valeur de α obtenue pour P₁₀ et E₁₀ est de 0,64. Le mode d'initiation de la chaîne et la propagation du craquage par élimination d'éthylène sont donc similaires pour ces deux composés.

Les esters oléfiniques à chaîne aliphatique à trois atomes de carbone sont pris en compte dans la linéarisation de la loi de Schulz-Flory (**Figure VI-3**). Car, contrairement aux radicaux éthyles et propyles où leur stabilisation par β scission C-H n'est pas en concurrence avec une β scission C-C, les fragments radicalaires esters à trois atomes de carbone peuvent soit se stabiliser (β scission C-H), soit subir une β scission C-C pour former de l'éthylène et des CO_x. Concernant les E⁻ formés à partir du décanoate de méthyle, deux domaines de linéarité de la loi de Schulz-Flory sont obtenus (**Figure VI-3**), ils traduisent deux comportements différents. Lorsque leur chaîne aliphatique comporte 3 à 6 atomes de carbone (E₃₋₆⁻), la valeur de α est faible (0,44). Elle rend compte d'une formation fortement impactée par les réactions de surcraquage, notamment les β scissions C-C. Les esters oléfiniques ayant une chaîne

aliphatique allant de 7 à 9 atomes de carbone ($E_{7-9}^{\bar{=}}$) sont eux formés avec un moindre impact de ces phénomènes de surcraquage ($\alpha = 0,91$).

Dans ce domaine de températures, où les β scissions C-C prédominent sur les C-H (**Chapitre V, Partie III.2**), l'influence restreinte du processus de β_{C-C} vs β_{C-H} sur la formation des $E_{7-9}^{\bar{=}}$ est due à la stabilisation immédiate des fragments esters issus du clivage de la chaîne aliphatique du E_{10} sous la forme oléfinique. Dans ces conditions, les $E_{7-9}^{\bar{=}}$ proviennent exclusivement de la voie de pyrolyse oxydante, par laquelle l'ester oléfinique est formé sans faire intervenir d'intermédiaire radicalaire terminal (**Schéma VI-1**). Si le fragment ester formé par la voie de pyrolyse oxydante ou de pyrolyse est de nature radicalaire (**Schéma VI-1**), sa stabilisation sous forme oléfinique est soumise au processus de β_{C-C} vs β_{C-H} . Par conséquent, dans ces cas de figure les $E_{3-6}^{\bar{=}}$ sont favorisés et si l'élimination d'éthylène n'est pas interrompue par une β scission C-H, la fonction ester disparaît [3,6].

La formation des esters oléfiniques à partir de l'heptanoate de méthyle est comparable aux $E_{3-6}^{\bar{=}}$ provenant du décanoate de méthyle. Ces produits sont fortement impactés par le surcraquage ($\alpha = 0,39$). Les distributions en tailles des oléfines et $E^{\bar{=}}$ sont similaires (**Figure VI-3**). La stabilisation de ces intermédiaires radicalaires par β scission C-H est donc régie par les mêmes règles.

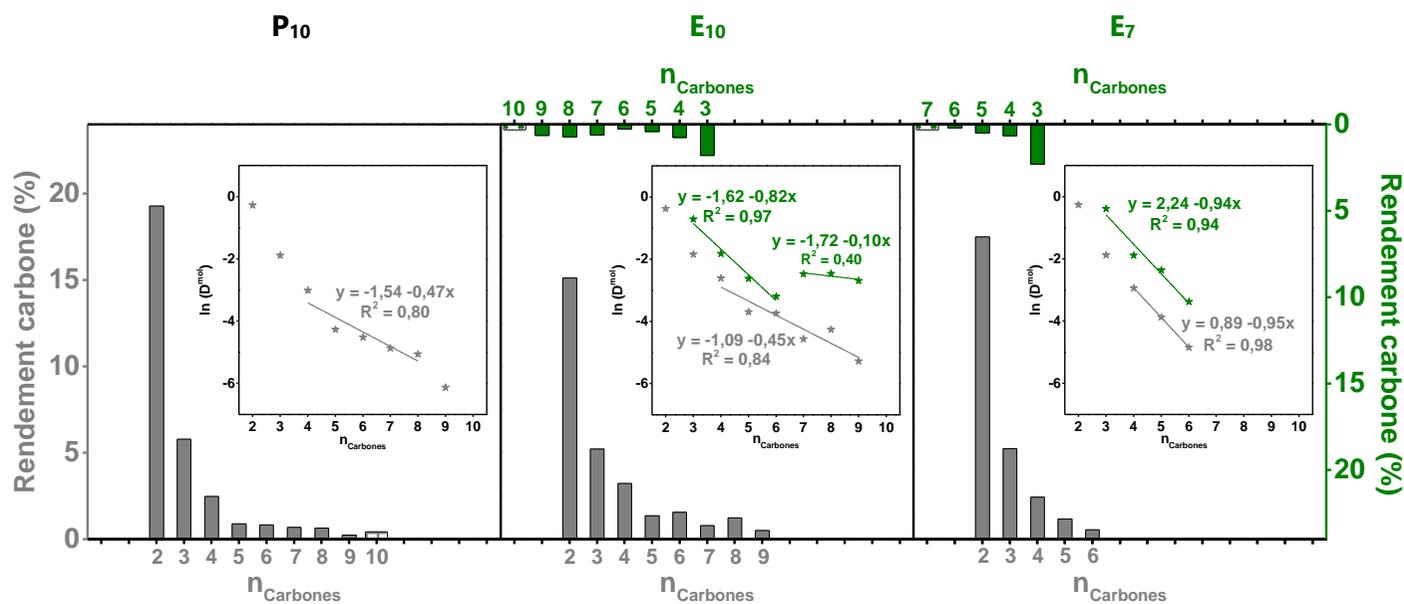


Figure VI-3. Histogrammes des rendements carbone en **oléfines** et en **esters oléfiniques** en fonction du nombre d'atomes de carbone (n_{Carbones}) de la chaîne **alkyle** et **aliphatique** respectivement, et tracés de la linéarisation de la loi de Schulz-Flory, obtenus lors du craquage oxydant du *n*-décane (**P₁₀**), décanoate de méthyle (**E₁₀**) et de l'heptanoate de méthyle (**E₇**), à un temps de réaction de 10 min.

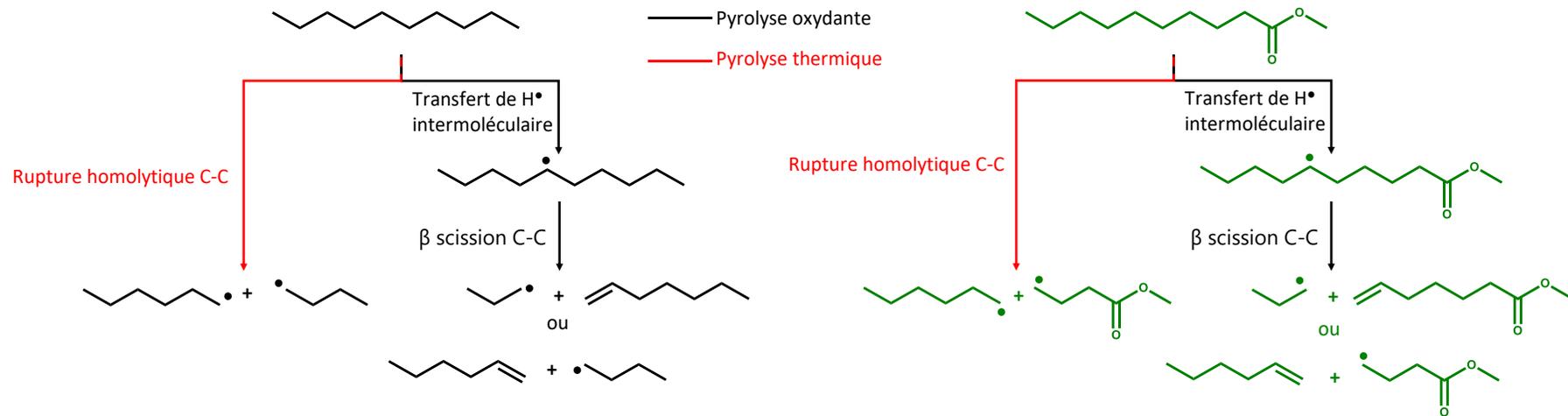


Schéma VI-1. Fragmentation du *n*-décane et du **décanoate de méthyle** selon les voies de pyrolyse oxydante et de pyrolyse thermique.

III. Sélectivités et chaînes aliphatiques insaturées

L'étude de la réactivité des chaînes aliphatiques insaturées s'appuie sur la transformation de l'undécylénate de méthyle (10-E⁻₁₁) et de l'oléate de méthyle (9-E⁻₁₈), esters d'acide gras présentant respectivement une double liaison terminale et en milieu de chaîne. La présence de cette insaturation sur la chaîne du réactif accroît le nombre de produits issus de son craquage oxydant (**Tableau VI-1**), les chromatogrammes obtenus en sont d'autant plus complexes (**Figure VI-4**).

Tableau VI-1. Rendements en LAOs, en esters oléfiniques (E⁻) et dénombrement des produits condensables à partir des chromatogrammes pour les réactifs oxygénés et le *n*-décane, évalués à une température de craquage oxydant proche de 700 °C.

| Réactif (température de réaction) | Rendement en LAOs / % | Rendement en E ⁻ / % | Nombre de produits condensables ¹ |
|--|--------------------------|------------------------------------|---|
| E ₇ (740 °C) | 4,2 | 4,0 | 15 |
| P ₁₀ (665 °C) | 5,8 | / | 12 |
| E ₁₀ (755 °C) | 8,7 | 5,5 | 22 |
| 10-E ⁻ ₁₁ (700 °C) | Dq ² | 6,8 | 28 |
| 9-E ⁻ ₁₈ (700 °C) | Dq ² | 7,7 | 59 |

¹Déterminé d'après le décompte des pics présents sur les chromatogrammes de la **Figure VI-1** et **Figure VI-4**, dont l'aire est supérieure ou égale à 0,15 % de l'aire totale du chromatogramme. ²Difficilement quantifiable.

A ces températures de réaction, l'addition d'oxygène sur les atomes de carbone sp² de la chaîne aliphatique ne semble pas se produire (**Partie II** de ce chapitre et **Partie III.2** du **Chapitre V**). Cependant, aux réactions de craquage déjà existantes, peuvent s'ajouter celles propres à la double liaison, comme l'addition de radicaux oxygénés tels que HO[•] et HO₂[•]. La décomposition des intermédiaires ainsi obtenus peut mener à la fonctionnalisation des produits par un aldéhyde ou un époxyde par exemple [9–11]. L'identification formelle des produits condensables par l'analyse hors ligne CPG/SM est limitée par leur nombre et leur dilution dans le réactif de départ. Un fractionnement pré-analytique du mélange liquide contenant ces produits nécessiterait un long développement et la mise en œuvre de diverses techniques de séparation successives telles que la distillation et la chromatographie sur colonne de silice. Cependant, pour ces deux esters insaturés (10-E⁻₁₁ et 9-E⁻₁₈), quelques dioléfiniques à longues chaînes ($n_{\text{Carbones}} \geq 6$) ont pu être identifiées. Dans le cas du 9-E⁻₁₈, des esters di-oléfiniques sont également présents ($n_{\text{Carbones}} \geq 11$). La corrélation entre le temps de rétention de ces produits en CPG/SM et CPG en ligne est rendue difficile par la présence de nombreux autres pics avec des intensités similaires (**Figure VI-4**). Les pics des esters oléfiniques autres que ceux présents sur les chromatogrammes de la **Figure VI-1** ont été indexés en considérant une variation linéaire de leur temps de rétention avec leur nombre d'atomes de carbone. Cela concerne les E⁻ avec une chaîne aliphatique comportant 11 à 14 atomes de carbone (**Figure VI-4**).

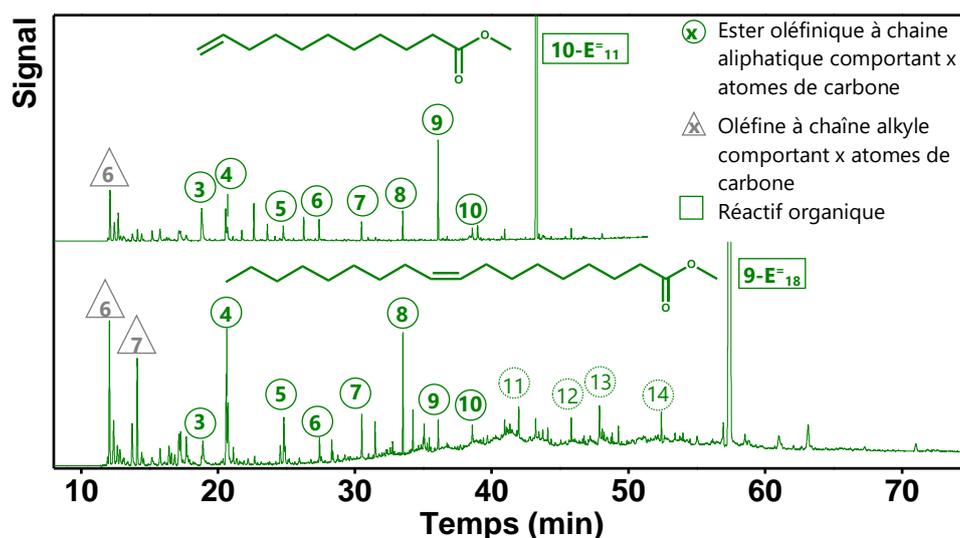


Figure VI-4. Chromatogrammes de la voie FID en aval de la colonne SCION-1MS, dont les pics sont indexés, obtenus lors du craquage oxydant de l'undécylénate de méthyle (**10-E⁻¹¹**) et de l'oléate de méthyle (**9-E⁻¹⁸**) à une température de réaction de 700 °C.

Le craquage oxydant de l'oléate de méthyle à une température inférieure (440 °C), où les réactions secondaires sont limitées, ne permet pas d'alléger le spectre des produits formés, ni de faire apparaître une quelconque sélectivité. Le chromatogramme correspondant est présenté en **Annexe V**.

Qu'elle soit terminale ou interne, l'insaturation semble orienter le craquage. La chaîne aliphatique est clivée préférentiellement entre l'atome de carbone vinylique le plus proche de l'ester et l'atome de carbone allylique voisin. L'arrachage des atomes d'hydrogène en position allylique est plus favorable, du fait de la stabilisation du radical ainsi formé par les électrons de la double liaison [11–15]. L'ester oléfinique majoritaire a donc une chaîne aliphatique à neuf atomes de carbone dans le cas de l'undécylénate de méthyle et à huit atomes de carbone dans le cas de l'oléate de méthyle (**Figure VI-5**). Les distributions en tailles des esters oléfiniques peuvent être modélisées par la loi de Schulz-Flory (**Figure VI-5**). L'oléate de méthyle présente deux domaines de linéarité, qui, comme dans le cas du décanoate de méthyle, peuvent rendre compte de deux modes de surcraquage. Cependant, les résultats présents ne permettent pas d'établir un mécanisme de réaction.

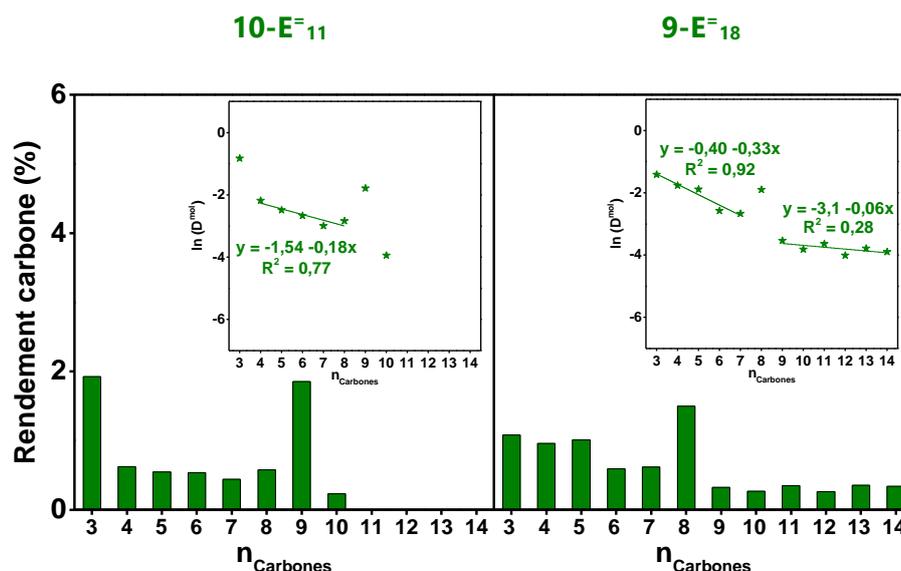


Figure VI-5. Histogrammes des rendements carbone en **esters oléfiniques** en fonction du nombre d'atomes de carbone (n_{Carbone}) de la chaîne **aliphatique** et tracés de la linéarisation de la loi de Schulz-Flory, obtenus lors du craquage oxydant de l'undécylénate de méthyle (**10-E=11**) et de l'oléate de méthyle (**9-E=18**) à une température de réaction de 700 °C.

IV. Contours d'un RMS dédié à la synthèse de bio α -oléfines

Le RMS opéré en conditions de craquage oxydant est un procédé sensible à la nature chimique de la charge d'alimentation. Là où le craquage milliseconde d'une chaîne alkyle linéaire fonctionnalisée par un ester méthylique est similaire à celui d'une n -paraffine, la présence d'une fonction alcène, quel que soit sa position, oriente le clivage de la chaîne. Bien qu'il puisse être envisageable de produire des oléfines avec une sélectivité en tailles par ce biais, l'insaturation de la chaîne diversifie la nature chimique des composés formés par l'introduction de nouvelles réactions, la sélectivité totale en LAOs en est ainsi limitée. La complexité de la séparation des produits et les modestes performances en termes de rendements impliqueraient des coûts d'exploitation conséquents.

Du fait de la préservation de la fonction oxygénée, les α -oléfines sont formées concomitamment avec des esters α -oléfiniques. Ces composés bifonctionnels peuvent être valorisés comme co-monomères, notamment pour la synthèse de polyesters [16–20].

La perspective d'un RMS dédié à la valorisation de la biomasse oléagineuse pour la production de LAOs biosourcées est concevable, mais nécessite une charge d'alimentation composée exclusivement d'esters d'acides gras à chaînes aliphatiques saturées. Cela implique le prétraitement des réactifs insaturés par hydrogénation. Une telle matière première offre diverses tailles de chaînes linéaires de carbone (env. de 8 à 22 atomes de carbone) [2,21–23], dont de longues chaînes, condition *sine qua none* à un RMS sélectif en LAOs supérieures (**Chapitre IV**). Cependant, à partir de quatorze atomes de carbone, les esters méthyliques d'acides gras sont solides à température ambiante [8,24]. Le procédé devra donc être adapté non pas à la transformation de composés à hauts points d'ébullition, mais à hauts points de

fusion. Il devra également intégrer soit un système d'injection liquide chauffé, soit un dispositif d'alimentation en solides, tel qu'une trémie à vis [25–28].

Conclusion

Le réacteur milliseconde dédié à la synthèse d' α -oléfinnes linéaires à longues chaînes fait preuve d'une flexibilité quant à la nature de la matière première employée, à condition qu'elle ne comporte que des chaînes alkyles saturées. Au terme d'optimisations, ce procédé pourrait intégrer des marchés de niche pour la production de LAOs biosourcées, composés aux multiples voies de valorisation (**Chapitre I, Partie I.2**) ou de molécules plus fonctionnalisées destinées à des applications ciblées. Initialement développée pour la conversion d'hydrocarbures fossiles, le déploiement de tout le potentiel du réacteur milliseconde catalytique pour la synthèse autotherme de composés α -oléfiniques biosourcés à haute valeur ajoutée augure d'un avenir prometteur pour cette technologie.

Références

- [1] A. Karleskind, Manuel des corps gras., vol. 1, éd. Technique et Documentation, **1992**.
- [2] A. J. Dijkstra, "Corps gras", *Techniques de l'ingénieur*, **2013**, p. 1-23.
- [3] D. C. Rennard, P. J. Dauenhauer, S. A. Tupy, et L. D. Schmidt, "Autothermal Catalytic Partial Oxidation of Bio-Oil Functional Groups: Esters and Acids", *Energy Fuels*, **2008**, vol. 22, n°2, p. 1318-1327.
- [4] J. S. Kruger, D. C. Rennard, T. R. Josephson, et L. D. Schmidt, "Effect of Functional Groups on Autothermal Partial Oxidation of Bio-oil. Part 1: Role of Catalyst Surface and Molecular Oxygen", *Energy Fuels*, **2011**, vol. 25, n°7, p. 3157-3171.
- [5] J. S. Kruger, D. C. Rennard, T. R. Josephson, et L. D. Schmidt, "Effect of Functional Groups on Autothermal Partial Oxidation of Bio-oil. Part 2: Role of Homogeneous and Support-Mediated Reactions", *Energy Fuels*, **2011**, vol. 25, n°7, p. 3172-3185.
- [6] R. Subramanian et L. D. Schmidt, "Renewable Olefins from Biodiesel by Autothermal Reforming", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, vol. 44, n°2, p. 302-305.
- [7] C. L. Yaws, Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds: Physical, Thermodynamic and Transport Properties for 5,000 Organic Chemical Compounds., éd. McGraw-Hill, **2003**.
- [8] G. Knothe et R. O. Dunn, "A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2009**, vol. 86, n°9, p. 843-856.
- [9] M. Mehl, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, K. Yasunaga, C. Conroy, et H. J. Curran, "Autoignition behavior of unsaturated hydrocarbons in the low and high temperature regions", *Proc. Combust. Inst.*, **2011**, vol. 33, n°1, p. 201-208.
- [10] S. Touchard, R. Fournet, P. A. Glaude, V. Warth, F. Battin-Leclerc, G. Vanhove, M. Ribaucour, et R. Minetti, "Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature", *Proc. Combust. Inst.*, **2005**, vol. 30, n°1, p. 1073-1081.
- [11] M. Mehl, G. Vanhove, W. J. Pitz, et E. Ranzi, "Oxidation and combustion of the *n*-hexene isomers: A wide range kinetic modeling study", *Combust. Flame*, **2008**, vol. 155, n°4, p. 756-772.
- [12] O. Herbinet, W. J. Pitz, et C. K. Westbrook, "Detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation of biodiesel fuels blend surrogate", *Combust. Flame*, **2010**, vol. 157, n°5, p. 893-908.
- [13] C. V. Naik, C. K. Westbrook, O. Herbinet, W. J. Pitz, et M. Mehl, "Detailed chemical kinetic reaction mechanism for biodiesel components methyl stearate and methyl oleate", *Proc. Combust. Inst.*, **2011**, vol. 33, n°1, p. 383-389.

- [14] S. Bax, M. H. Hakka, P.-A. Glaude, O. Herbinet, et F. Battin-Leclerc, "Experimental study of the oxidation of methyl oleate in a jet-stirred reactor", *Combust. Flame*, **2010**, vol. 157, n°6, p. 1220-1229.
- [15] C. K. Westbrook, C. V. Naik, O. Herbinet, W. J. Pitz, M. Mehl, S. M. Sarathy, et H. J. Curran, "Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels", *Combust. Flame*, **2011**, vol. 158, n°4, p. 742-755.
- [16] T. Seidensticker, H. Busch, C. Diederichs, J. J. von Dincklage, et A. J. Vorholt, "From Oleo Chemicals to Polymer: *Bis*-hydroaminomethylation as a Tool for the Preparation of a Synthetic Polymer from Renewables", *ChemCatChem*, **2016**, vol. 8, n°18, p. 2890-2893.
- [17] R. Nagano, "Polymer composition of olefin/carboxylic acid copolymer and elastomer", US 4,584,348 A, **1986**.
- [18] C. Coburn, F. Ngantung, et P. Kaufman, "Olefinic Ester Compositions and Their Use in Remediating Wax Buildup in Oil- and Gas-Related Applications", US 2019,0264,086 A1, **2020**.
- [19] O. K. McKinney, D. A. Eversdyk, et M. E. Rowland, "Process for producing homogeneous modified copolymers of ethylene/ α -olefin carboxylic acids or esters", US 4,988,781 A, **1991**.
- [20] A. M. Nelson, K. Zhang, T. E. Long, et P. A. Bertin, "Renewably Derived Polyesters and Methods of Making and Using the Same", US 2017,0313,810 A1, **2017**.
- [21] A. Köckritz et A. Martin, "Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2008**, vol. 110, n°9, p. 812-824.
- [22] K. Hill et R. Höfer, "Natural Fats and Oils", dans *Sustainable Solutions for Modern Economies.*, éd. Royal Society of Chemistry, **2009**, p. 167-237.
- [23] M. S. Graboski et R. L. McCormick, "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines", *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1998**, vol. 24, n°2, p. 125-164.
- [24] N. Meiri, P. Berman, L. A. Colnago, T. B. Moraes, C. Linder, et Z. Wiesman, "Liquid-phase characterization of molecular interactions in polyunsaturated and *n*-fatty acid methyl esters by $(1)H$ low-field nuclear magnetic resonance", *Biotechnol. Biofuels*, **2015**, vol. 8, n°96, p. 1-12.
- [25] C. M. Balonek, J. L. Colby, N. E. Persson, et L. D. Schmidt, "Rapid Ablative Pyrolysis of Cellulose in an Autothermal Fixed-Bed Catalytic Reactor", *ChemSusChem*, **2010**, vol. 3, n°12, p. 1355-1358.
- [26] N. E. Persson, S. D. Blass, C. Rosenthal, A. Bhan, et L. D. Schmidt, "On-line deoxygenation of cellulose pyrolysis vapors in a staged autothermal reactor", *RSC Adv.*, **2013**, vol. 3, n°43, p. 20163-20170, 2013.

- [27] P. J. Dauenhauer, B. J. Dreyer, N. J. Degenstein, et L. D. Schmidt, "Millisecond Reforming of Solid Biomass for Sustainable Fuels", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, vol. 46, n°31, p. 5864-5867.
- [28] J. L. Colby, P. J. Dauenhauer, et L. D. Schmidt, "Millisecond autothermal steam reforming of cellulose for synthetic biofuels by reactive flash volatilization", *Green Chem.*, **2008**, vol. 10, n°7, p. 773-783.

CONCLUSION GENERALE

ET

PERSPECTIVES

Sur la base d'une esquisse tracée par L. D. Schmidt il y a près de quinze ans, l'étude développée dans ce manuscrit de thèse de doctorat a illustré le potentiel et la légitimité du réacteur milliseconde pour la synthèse d' α -oléfines linéaires à longues chaînes carbonées. La caractérisation des phénomènes thermiques et chimiques régissant le RMS, appuyée par la mise en œuvre d'un pilote et de ses instruments de mesure adéquats, a permis d'en comprendre le fonctionnement, étape nécessaire à la poursuite de son développement et à une éventuelle application.

Le réacteur milliseconde ne peut pas être décrit comme un système binaire, où la variation d'un paramètre en entrée influe sur un second, mais comme un système à l'équilibre, symbiose multi-échelles. A l'échelle du réacteur, la combustion catalytique d'une portion des réactifs fournit la chaleur requise pour la production des LAOs dans la phase gazeuse. Si la présence indispensable du catalyseur de combustion pour le maintien du procédé à l'état stationnaire est avérée, son éventuelle implication dans les mécanismes radicalaires homogènes, notamment comme initiateur de radicaux, est encore obscure. Un RMS performant implique une mise en forme et une nature de la phase active du catalyseur optimales et une adiabaticité de la zone réactionnelle pour minimiser la conversion des réactifs en CO_x , intrinsèquement liée à son fonctionnement. Par la restriction de la zone réactionnelle homogène à la hauteur du lit catalytique, le développement du catalyseur pour influencer sur ces réactions prend tout son sens. Ces transformations radicalaires sont sensibles à l'environnement dans lequel elles évoluent. De faibles températures et temps de séjour permettent de limiter les réactions secondaires et successives, néfastes à la production de longues LAOs. Ces produits d'intérêt sont alors formés par des mécanismes radicalaires faisant intervenir l'oxygène moléculaire, la composition de la charge d'alimentation et l'activité en combustion du catalyseur doivent donc permettre à ce réactif de subsister dans la phase gazeuse. La production de longues α -oléfines linéaires implique une matière première comportant de longues chaînes alkyles linéaires et saturées. Sa transformation en produits organiques qui est régie par un processus radicalaire, synonyme d'étapes réactionnelles aléatoires, est une limite au contrôle de la sélectivité du RMS. En termes de longues LAOs, la rupture équiprobable des liaisons entre deux atomes de carbone secondaires ne permet pas de cibler une taille ou une gamme spécifique. En termes de rendements, le développement du procédé doit encore se poursuivre pour optimiser les performances du réacteur milliseconde, en outre, par la recirculation du réactif non transformé et des produits oxygénés issus de voies réactionnelles parallèles.

L'ensemble des distributions en produits organiques peuvent être modélisées au sein de chaque famille par des lois empiriques, leur diversité imposera le fractionnement du flux en sortie de réacteur par des méthodes de séparation telles que la distillation dans le cas d'une éventuelle industrialisation. Cette séparation, plus complexe que celles opérées dans les procédés d'oligomérisation de l'éthylène, sera plutôt semblable aux unités de Fischer-Tropsch, où les produits sont fractionnés par natures chimiques et par tailles.

Une technologie compacte comme celle du RMS présente l'avantage de faciliter la montée en échelle par la multiplication du nombre d'unités. Cependant, en considérant les limites et voies d'améliorations possibles, établies dans ce travail de recherche, le recours au réacteur milliseconde comme alternative aux procédés conventionnels d'oligomérisation de l'éthylène est peu plausible.

L'étape de vapocraquage des hydrocarbures qui fournit une flexibilité concernant la nature de la charge d'alimentation, ces mêmes vapocraqueurs qui alimentent d'autres marchés solidement établis comme ceux des BTX, propylène, polyéthylène et 1,3-butadiène et les procédés d'oligomérisation de l'éthylène qui sont très sélectifs en LAOs sont autant d'éléments avec lesquels le RMS ne peut pas rivaliser. De plus, combien faudrait-il d'unités optimisées de réacteur milliseconde pour atteindre les tonnages de ces mastodontes de la pétrochimie ?

Sans aucun doute, le réacteur milliseconde est envisageable uniquement pour une application dans des marchés restreints, à haute valeur ajoutée. Le recours à cette technologie pour substituer les LAOs pétrosourcées par des LAOs biosourcées dans les domaines demandeurs comme ceux des polymères, cosmétiques, peintures et produits d'hygiène semble pertinent. Les esters d'acides gras saturés présents dans la biomasse oléagineuse pourraient fournir la matière première pour produire de longues α -oléfinés linéaires biosourcées et dans le même temps des composés plus fonctionnalisés, tels que les esters α -oléfiniques. Ces derniers ouvriraient la voie à de nouveaux marchés pour le réacteur milliseconde catalytique, la présence de la double liaison terminale permettant de concevoir de multiples possibilités de fonctionnalisation et ainsi la production de divers composés bifonctionnels biosourcés.

Dans la perspective d'une industrialisation d'un tel procédé durable, la compréhension et le développement du RMS doivent se poursuivre pour dépasser le niveau 3-4 sur l'échelle de la maturité technologique (en anglais : *technology readiness level* (TRL)) atteint à l'issue de cette étude. La conception d'un RMS viable requiert indéniablement une approche transversale, elle ne peut se cantonner à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP, 86), mais doit s'appuyer sur les savoir-faire, les compétences et les connaissances de différents acteurs de la recherche scientifique présents à diverses échelles géographiques (**Schéma 1**).

A l'échelle locale et régionale, l'Institut Pprime (Poitiers, 86) et l'Institut des Corps Gras & produits apparentés (ITERG, Canéjan, 33) pourraient apporter leur expertise dans les domaines de la thermique et de l'oléochimie respectivement.

A l'échelle nationale, les compétences du Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC, Villeurbanne, 69) pourraient être mises à profit pour le volet de génie des procédés, à l'échelle du pilote, du réacteur et du catalyseur (mise en forme).

L'instrumentation du RMS par un spectromètre de masse, tel que le spectromètre de masse à photo-ionisation unique (en anglais : *single photoionization mass spectrometer* (SPI-MS)) développé par A. Dufour *et al.*¹ au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP, Nancy, 54), permettrait un suivi fin en ligne et en temps réel des produits de réaction. L'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE, Orléans, 45) serait alors un atout pour la compréhension et la maîtrise des réactions chimiques se produisant dans la phase gazeuse du RMS.

¹L. Y. Jia et al, *Green Chem.*, **2017**, vol. 19, n°22, p. 5442-5459.

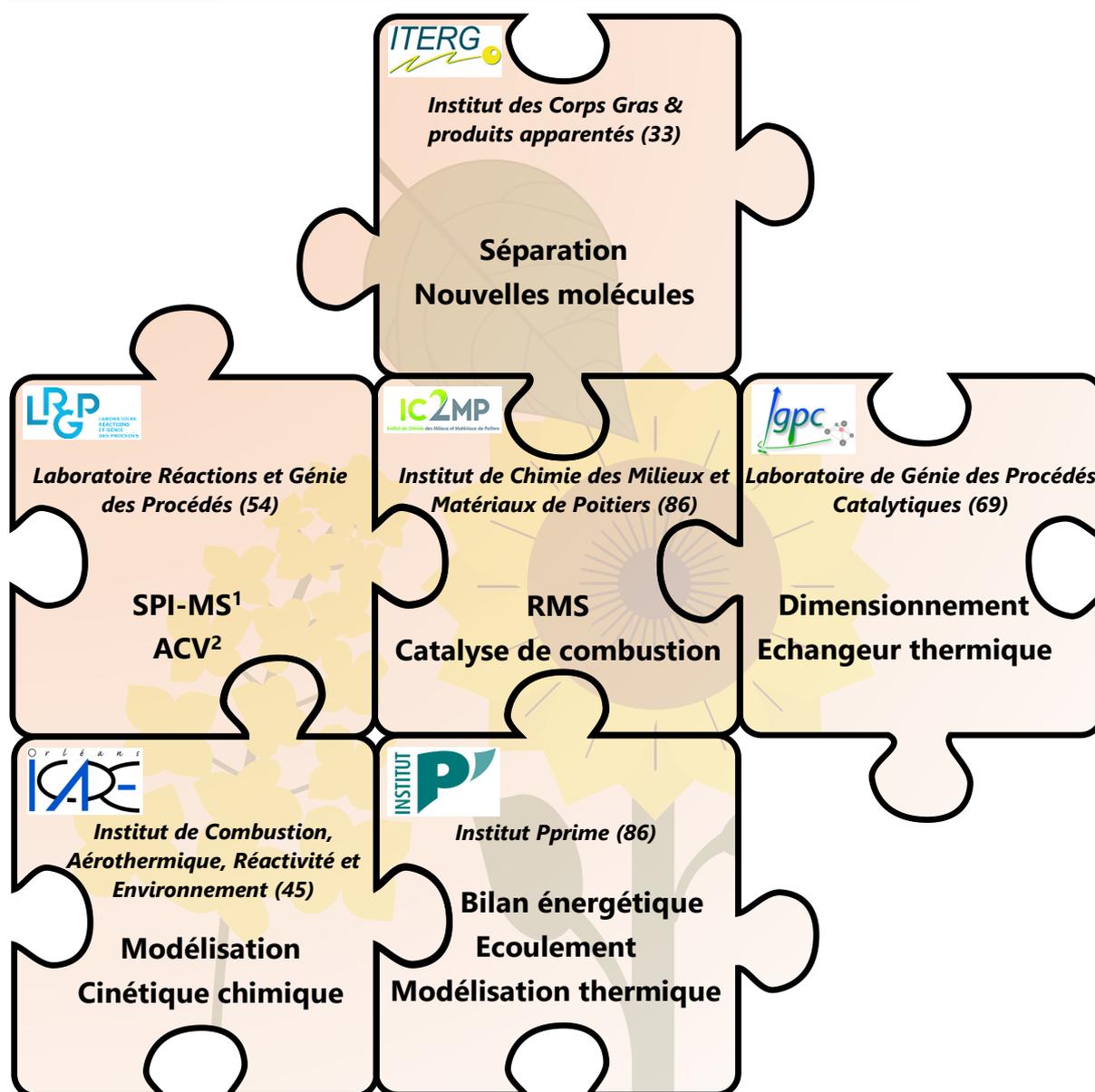


Schéma 1. Partenaires potentiels pour le développement d'un RMS dédié à la synthèse de bio α -oléfines. ¹Single photoionization mass spectrometer. ²Analyse du cycle de vie.

Les interactions entre les différentes entités de cette liste non exhaustive et l'association d'un partenaire industriel sont nécessaires à l'avancée des investigations fondamentales et appliquées. Un tel projet, aux interfaces de multiples domaines, peut être appuyé par divers supports financiers à l'échelle nationale, régionale et locale (**Schéma 2**).

Sur les fondations établies dans cette étude, c'est par la cohésion des savoirs et des passions que la pérennité du réacteur milliseconde catalytique dédié à une chimie durable sera bâtie.

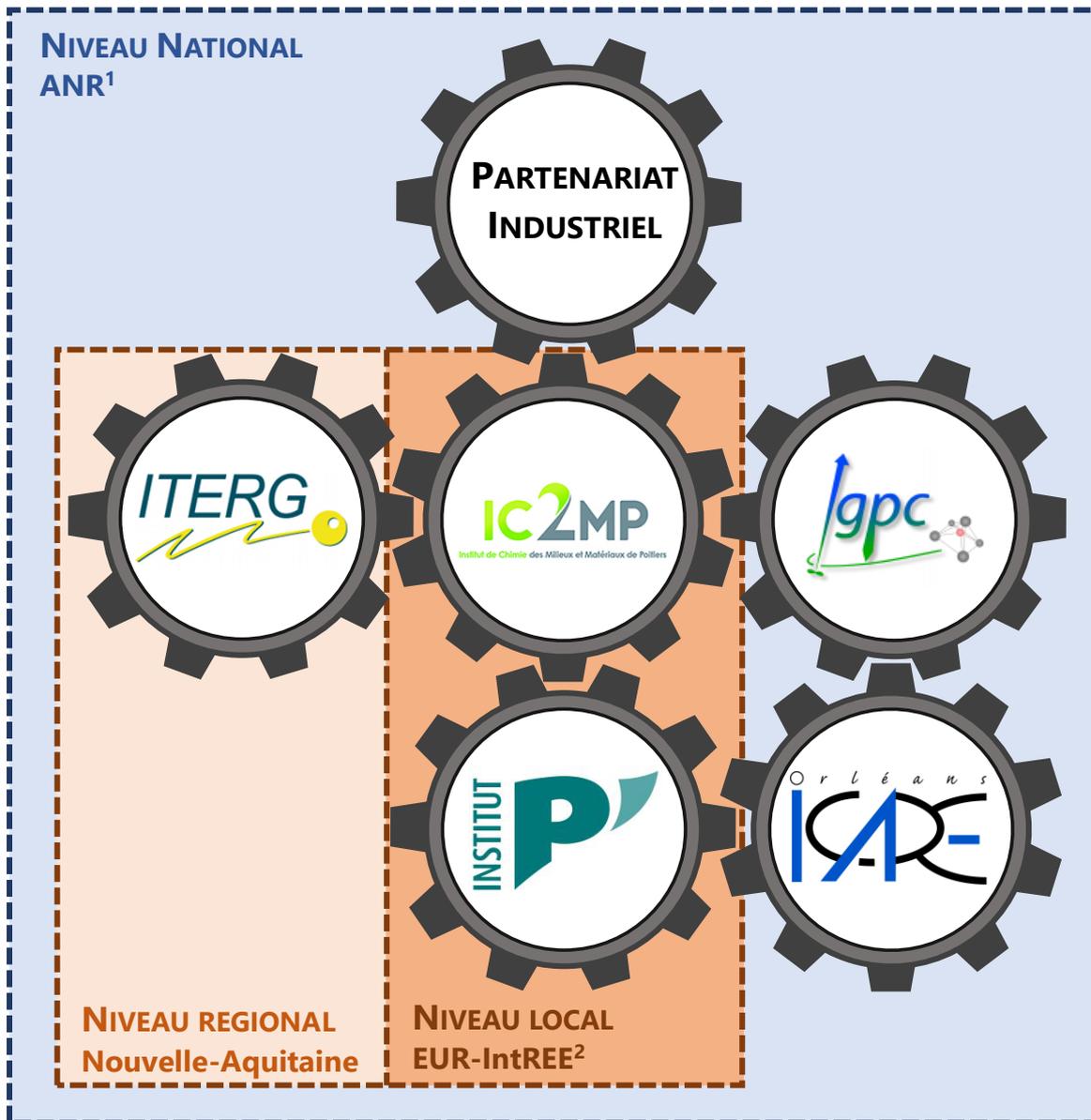


Schéma 2. Contours possibles des différents programmes pouvant financer le développement du RMS. ¹Agence Nationale de la Recherche. ²Ecoles universitaires de recherche-Interfaces pour des applications aéronautiques, énergétiques et environnementales.

| ANNEXES

Table des Annexes

| | |
|--|-------------|
| Annexe I. Préparation et caractérisations des catalyseurs | i |
| A.I-1. Synthèse des catalyseurs monolithiques | i |
| A.I-1.1. Découpe et traitements préliminaire | i |
| A.I-1.2. Enduction des monolithes par Al_2O_3 | i |
| A.I-1.3. Imprégnation | i |
| A.I-1.4. Traitements thermiques | i |
| A.I-2. Méthodes de caractérisation | iii |
| A.I-2.1. Spectroscopie d'émission optique avec plasma couplé par induction (ICP-OES) | iii |
| A.I-2.2. Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) | iv |
| A.I-2.3. Imagerie par microscopie électronique en transmission (MET) | v |
| A.I-2.4. Sorptiométrie d'azote | v |
| A.I-2.5. Réaction de déshydrogénation du propane | vii |
| Références | viii |
| Annexe II. Distances entre les thermocouples et la face arrière du catalyseur | ix |
| Annexe III. Courbes des rendements et sélectivités | x |
| A.III-1. Sélectivités, température et conversion | x |
| A.III-2. Rendements en oléfines issues d'un clivage de chaîne | xi |
| A.III-2.1. Craquage oxydant du <i>n</i> -hexadécane | xi |
| A.III-2.2. Pyrolyse du <i>n</i> -hexadécane | xii |
| A.III-3. Rendements en mono-oléfinés et linéarisations de la loi de Schulz-Flory | xiii |
| A.III-3.1. Pyrolyse du <i>n</i> -hexadécane | xiii |
| A.III-3.2. Craquage oxydant du <i>n</i> -hexadécane | xiv |
| Annexe IV. Propriétés physico-chimiques des esters d'acides gras et températures de consigne et de contrôle des éléments chauffants du pilote | xvi |
| Annexe V. Craquage oxydant de l'oléate de méthyle à 440 °C | xvii |

Annexe I. Préparation et caractérisations des catalyseurs

A.I-1.Synthèse des catalyseurs monolithiques

A.I-1.1. Découpe et traitements préliminaire

Les supports des catalyseurs (cylindriques) proviennent de la découpe de blocs (cylindriques) de cordiérite. Des sections d'une épaisseur de $5,0 \text{ mm} \pm 0,3 \text{ mm}$ sont découpées à la scie circulaire puis les cylindres d'un diamètre égal à $15,8 \text{ mm}$ sont obtenus par leur forage à la scie cloche. Après découpe et soufflage à l'air comprimé, les monolithes sont immergés individuellement dans de l'acide nitrique (HNO_3) à 69 % pendant 2 h, puis rincés à l'eau ultra pure et séchés à l'air libre. Un premier traitement thermique est effectué au four à moufle à $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

A.I-1.2. Enduction des monolithes par Al_2O_3

L'enduction des monolithes avec de l'alumine est effectuée par la méthode sol-gel. La solution colloïdale est obtenue par ajout d'urée (Sigma-Aldrich, 99 %) et de boehmite (Disperal P2, Sasol) dans une solution aqueuse d'acide nitrique ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) mise sous l'agitation d'un disperseur (ultraturax). Les monolithes sont ensuite immergés individuellement dans le gel pendant 1 h 30 min. Un viscosimètre (Fungilab, Smart Series) est utilisé pour suivre l'évolution de la viscosité durant cette dernière étape.

Le surplus de gel obstruant les canaux des monolithes est ensuite évacué par soufflage à l'air comprimé et le matériau, après une étape de maturation, est traité thermiquement au four à moufle jusqu'à $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

A.I-1.3. Imprégnation

Les monolithes sont immergés individuellement dans leur solution d'imprégnation. Celle-ci est préparée par dissolution de la quantité de sel précurseur ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar) voulu dans de l'eau ultra pure. Les piluliers contenant les monolithes immergés dans leur solution d'imprégnation respective sont mis sous agitation orbitale puis sont ensuite placés au bain de sable ($60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$) jusqu'à évaporation complète du liquide.

A.I-1.4. Traitements thermiques

Les catalyseurs sont d'abord calcinés sous un flux d'argon et de dioxygène à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures, puis, réduits sous un flux d'argon et de dihydrogène dans un réacteur à paniers (**Schéma A.I-1**) jusqu'à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.

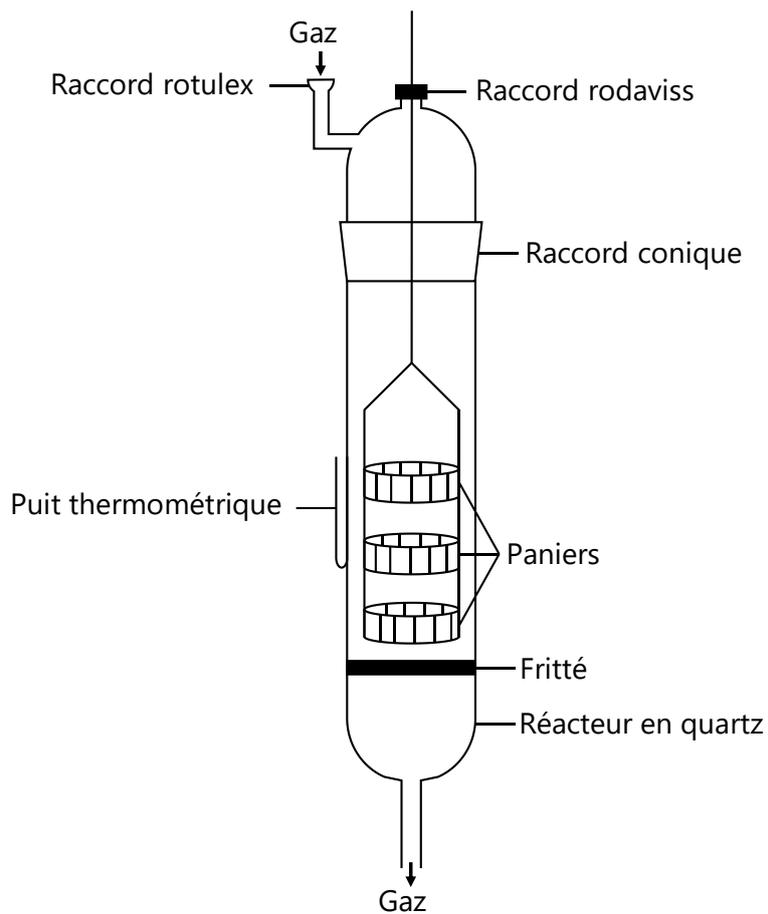


Schéma A.I-1. Réacteur à paniers utilisé pour les traitements thermiques des monolithes sous flux de gaz.

A.I-2.Méthodes de caractérisation

Les méthodes de caractérisation utilisées sont regroupées dans le **Tableau A.I-1** et détaillées dans la suite de cette partie.

Tableau A.I-1. Méthodes de caractérisation utilisées pour accéder aux informations structurales et chimiques des catalyseurs.

| Méthode de caractérisation | Informations |
|--|---------------------------------|
| ICP-OES (Spectroscopie d'émission optique avec plasma couplé par induction) | Analyse élémentaire |
| Sorptiométrie d'azote | Surface spécifique et porosité |
| MET (Microscopie Electronique en transmission) | Taille des particules |
| MEB (Microscopie Electronique à Balayage) | Epaisseur de l'enduit d'alumine |
| Réaction de déshydrogénation du propane | Activité catalytique initiale |

A.I-2.1. Spectroscopie d'émission optique avec plasma couplé par induction (ICP-OES)

A.I-2.1.1. Principe

La technique de spectroscopie d'émission optique avec plasma couplé par induction (en anglais : *Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*) permet de quantifier un élément chimique présent dans un échantillon. L'échantillon est ionisé par excitation thermique dans une torche à plasma. La longueur d'onde des photons émis par les électrons des atomes pour retourner dans leur état fondamental est caractéristique de l'élément. L'intensité de la lumière émise est mesurée et comparée à une calibration externe pour la quantification.

A.I-2.1.2. Traitements des résultats

Teneur en alumine

Pour calculer la teneur massique en alumine des matériaux finaux (monolithe final) après les traitements thermiques (**Annexe A.I-1.4**), l'aluminium contenu dans le support en cordiérite (monolithe vierge) a été dosé par ICP à l'issue du traitement préliminaire (**Annexe A.I-1.1**). La teneur en alumine est ensuite calculée selon la relation suivante :

$$\%mass(Al_2O_3)_{MF} = \frac{\%mass(Al)_{MF}^{ICP} \times m_{MF} - \%mass(Al)_{MV}^{ICP} \times m_{MV}}{2 \times M_{Al}} \times M_{Al_2O_3} \times 100 \quad (\text{A-I.1})$$

Avec : $\%mass(Al_2O_3)_{MF}$ le pourcentage massique en alumine du monolithe final (%massique), $\%mass(Al)_{MF}^{ICP}$ et $\%mass(Al)_{MV}^{ICP}$ les pourcentages massique déterminés par dosage ICP en aluminium respectivement du monolithe final et à l'issue du traitement préliminaire (vierge) (%massique), m_{MF} et m_{MV} les masses du monolithe final et à l'issue du traitement préliminaire (vierge) respectivement (g), $M_{Al_2O_3}$ et M_{Al} les masses molaires respectivement de l'alumine et de l'aluminium ($g \text{ mol}^{-1}$).

Teneur en platine

La teneur molaire en platine est exprimée par rapport au nombre de moles de platine et d'alumine composant l'enduit :

$$\%mol(Pt)_{Enduit} = \frac{\frac{\%mass(Pt)_{MF}^{ICP} \times m_{MF}}{M_{Pt}}}{m_{MF} \times \left(\frac{\%mass(Pt)_{MF}^{ICP}}{M_{Pt}} + \frac{\%mass(Al_2O_3)_{MF}}{M_{Al_2O_3}} \right)} \times 100 \quad (\text{A-I.2})$$

Avec : $\%mol(Pt)_{Enduit}$ le pourcentage molaire de platine de l'enduit (%molaire), $\%mass(Pt)_{MF}^{ICP}$ le pourcentage massique de platine déterminé par dosage ICP du monolithe final (%massique) et M_{Pt} la masse molaire du platine (g mol^{-1}).

A.I-2.1.3. Conditions expérimentales

Un spectromètre ICP-OES Agilent 5110 avec un analyseur Perkin Elmer Optima 2000 DV et un plasma d'argon a été utilisé pour déterminer les teneurs en platine et en aluminium des catalyseurs. Les échantillons ont été préalablement minéralisés par micro-onde (Anton-Paar Multiwave Pro) dans une solution acide contenant 3 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) d'une concentration supérieure à 95 %, 3 mL d'acide phosphorique (H_3PO_4) à environ 85 %, 2 mL d'acide fluorhydrique (HF) à 47-51 % et 4 mL d'eau ultra pure.

A.I-2.2. Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

A.I-2.2.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB), permet d'obtenir des clichés de l'échantillon avec une résolution allant jusqu'au nanomètre. Le principe repose sur la détection des électrons secondaires émis par l'échantillon après balayage par un faisceau d'électrons. L'image est reconstituée à partir de la collecte et de l'amplification de ces électrons secondaires.

Une cartographie chimique de l'échantillon peut être réalisée par couplage du MEB avec un détecteur EDS (en anglais : *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Lors du bombardement de l'échantillon par le faisceau d'électrons primaires, des électrons des niveaux de cœur peuvent être éjectés. Un électron d'une couche superficielle de l'atome peut prendre sa place, il émet alors un photon X lors de la désexcitation. La longueur d'onde du photon émis est caractéristique de la transition, donc de l'élément. La sonde EDS permet l'analyse de ces photons.

A.I-2.2.2. Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un microscope JEOL 7900 F équipé d'un canon à électrons FEG, la sonde EDS est de la marque Bruker.

A.I-2.3. Imagerie par microscopie électronique en transmission (MET)

A.I-2.3.1. Principe

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'observer la morphologie des matériaux à l'échelle du nanomètre. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons obtenu par le chauffage d'un filament LaB₆. Une partie de ces électrons sont transmis (ils traversent l'échantillon) et passent par des lentilles magnétiques pour arriver au détecteur. L'absorption plus ou moins importante par l'échantillon des électrons, issus du faisceau primaire, est à l'origine du contraste observé sur les clichés MET.

A.I-2.3.2. Traitement des résultats

A partir des clichés ainsi obtenus les tailles de particules sont mesurées avec un logiciel de traitement et d'analyse d'image (ImageJ), permettant de déterminer la taille moyenne des particules du métal et sa dispersion. La dispersion est calculée selon la relation suivante [1] :

$$D_{\text{Métal}} (\%) = \frac{6 \times M_{\text{Métal}}}{\rho_{\text{Métal}} \times N_a \times a_m \times \bar{d}_{\text{Métal}}} \times 100 \quad \text{(A-I.3)}$$

Avec : $D_{\text{Métal}} (\%)$ la dispersion du métal (%), $M_{\text{Métal}}$ la masse molaire du métal (g mol^{-1}), $\rho_{\text{Métal}}$ la masse volumique du métal (g cm^{-3}), N_a le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_m la surface occupée par un atome de métal (cm^2) et $\bar{d}_{\text{Métal}}$ le diamètre moyen des particules de métal déterminé par MET (cm). Les données sont issues de [1].

A.I-2.3.3. Conditions expérimentales

Le microscope utilisé est un JEOL 2100 UHR fonctionnant à 200 kV et muni d'une source d'électrons de type LaB₆. Les monolithes ont été préalablement broyés puis dispersés sous ultrasons dans de l'éthanol et déposés sur une grille de carbone pour être introduits dans le microscope.

A.I-2.4. Sorptiométrie d'azote

A.I-2.4.1. Principe

La physisorption de gaz inertes (He, Ar, N₂) est une méthode permettant d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux et à la taille moyenne des pores du matériau. L'isotherme d'adsorption est établie par l'introduction successive de quantités connues de diazote dans le tube de mesure à basse température. La pression de diazote à l'équilibre est mesurée pour chaque ajout. La diminution croissante de la pression de N₂ permet d'établir l'isotherme de désorption.

A.I-2.4.2. Traitement des résultats

Surface spécifique

La surface spécifique, normalisée par grammes de catalyseur, est déterminée selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller [2] qui se base sur l'hypothèse d'une adsorption des molécules de diazote sous la forme d'une monocouche. L'équation est exprimée sous la forme suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_{mono} \times N_a \times \sigma}{V_m \times m} \quad (\text{A-I.4})$$

Avec : S_{BET} la surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), V_{mono} le volume de diazote adsorbé à la monocouche dans les conditions STP (en anglais : *Standard Temperature and Pressure*) de température et de pression correspondant à 273,15 K et 1 bar respectivement ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), N_a le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), σ la surface occupée par une molécule de diazote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$ [3]), V_m le volume occupé par une mole de gaz parfait dans les conditions STP ($22,4 \text{ L mol}^{-1}$), m la masse de l'échantillon (g).

Le volume de diazote adsorbé à la monocouche est obtenu par linéarisation de l'équation de B.E.T. :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads}(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_{mono} \times C} + \frac{C - 1}{V_{mono} \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{A-I.5})$$

Avec : $\frac{P}{P_0}$ la pression partielle de diazote à l'équilibre, V_{ads} le volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre dans les conditions STP ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) et C une constante qui peut être exprimée selon la relation suivante [3] :

$$C = e^{\frac{E_1 - E_l}{RT}} \quad (\text{A-I.6})$$

Avec : T la température d'adsorption (K), E_1 l'énergie d'adsorption de la première couche (J mol^{-1}) et E_l l'énergie de liquéfaction du diazote (J mol^{-1}).

Volume poreux

Le volume poreux total (V_{tot}) est calculé à partir du volume de diazote adsorbé à une pression partielle (P/P_0) proche de 0,96, où il est admis que les pores du matériau sont remplis par du N_2 adsorbé sous forme liquide. Il est calculé selon l'équation suivante :

$$V_{tot} = \frac{\rho_{gaz} \times V_{ads}}{\rho_{liq}} \quad (\text{A-I.7})$$

Avec : V_{tot} le volume poreux total ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), V_{ads} le volume d'azote adsorbé à la pression partielle d'équilibre $P/P_0 = 0,96$ dans les conditions STP ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), ρ_{gaz} la masse volumique du diazote à l'état gazeux dans les conditions STP ($1,25 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$) et ρ_{liq} la masse volumique du diazote à l'état liquide (à $-196 \text{ }^\circ\text{C}$: $0,81 \text{ g cm}^{-3}$).

A.I-2.4.3. Conditions expérimentales

La mesure est effectuée avec environ 300 mg de monolithe, qui est qualitativement fragmenté en morceaux pour être introduit dans le tube de mesure. Les espèces adsorbées à la surface de l'échantillon en sont retirées par le dégazage de l'échantillon, sous un vide de 0,01 mmHg atteint à une vitesse de 5,0 mmHg s⁻¹. Le programme de température du dégazage est donné sur la figure suivante :

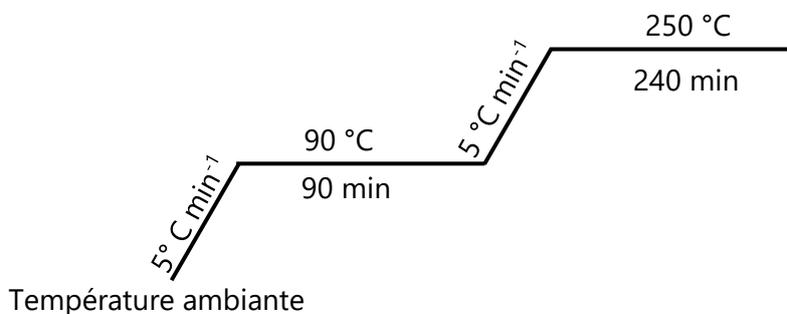


Schéma A.I-2. Programmation en température du dégazage des échantillons.

L'appareil utilisé pour les mesures d'isothermes d'adsorption est un Tristar 2 de marque Micromeritics. Les mesures ont été effectuées à -196 °C.

A.I-2.5. Réaction de déshydrogénation du propane

La réaction de déshydrogénation du propane a été utilisée pour comparer les activités initiales (A_0 en mol h⁻¹ g_{Pt}⁻¹) des matériaux catalytiques.

A.I-2.5.1. Conditions expérimentales

La réaction de déshydrogénation du propane a été menée dans un réacteur cylindrique (diamètre interne : 6 mm) inséré dans un four tubulaire. Les catalyseurs monolithiques ont été broyés et tamisés pour obtenir une granulométrie des particules comprise entre 0,10 et 0,20 mm. Le réacteur a été chargé par une masse de catalyseur calculée pour correspondre à 0,22 mg de platine et 1,4 g de carbure de silicium d'une granulométrie de 0,21 mm (Prolabo).

A.I-2.5.2. Prétraitement

Deux protocoles de prétraitement ont été utilisés pour permettre d'évaluer les matériaux tout en conservant un état chimique initial similaire à celui en RMS.

Les matériaux frais ont été prétraités sous un flux réducteur de dihydrogène (60 ml min⁻¹) selon la programmation en température suivante :

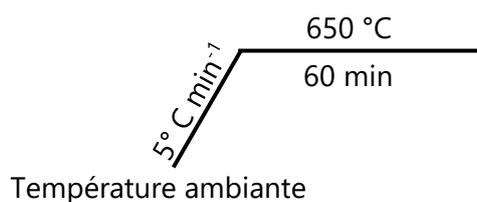


Schéma A.I-3. Programmation en température du prétraitement réducteur des catalyseurs frais.

Les matériaux âgés ont été prétraités sous un flux inerte de diazote (60 mL min^{-1}) selon la programmation en température suivante :

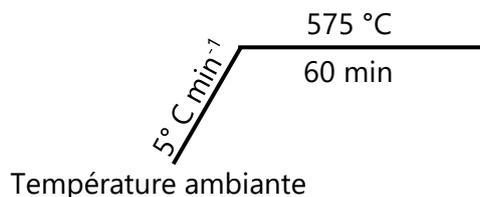


Schéma A.I-4. Programmation en température du prétraitement des catalyseurs âgés.

A.I-2.5.3. Réaction

La réaction de déshydrogénation du propane a été menée à une température de 575°C . Le réacteur a été alimenté par un flux gazeux total de $0,1 \text{ NL min}^{-1}$ composé de $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{H}_2$ à un pourcentage volumique de 50/45/5. La hauteur du lit catalytique de $3,3 \text{ cm}$ correspond à une vitesse volumique horaire de $18\,300 \text{ h}^{-1}$.

Références

- [1] G. Bergeret et P. Gallezot, "Particle Size and Dispersion Measurements", dans Handbook of Heterogeneous Catalysis., éd. Wiley-VCH, **2008**, p. 738-741.
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, vol. 60, n°2, p. 309-319.
- [3] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, et J. Rouquerol, "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux", *Techniques de l'ingénieur*, **2003**, p. 1-27.

Annexe II. Distances entre les thermocouples et la face arrière du catalyseur

Tableau A.II-1. Distances entre les thermocouples de type K et la face arrière du catalyseur pour la mesure de la température de la phase gazeuse post-catalytique.

| Distance entre le thermocouple de type K et la face arrière du catalyseur / mm | Portion mesurée |
|---|---|
| 0 | Face arrière du catalyseur |
| 20 | Phase gazeuse de la portion de réacteur imbriquée dans le four réactionnel |
| 40 | |
| 60 | |
| 80 | |
| 100 | |
| 120 | Phase gazeuse de la portion de réacteur imbriquée dans l'enceinte thermorégulée |
| 185 | |
| 235 | |

Annexe III. Courbes des rendements et sélectivités

A.III-1. Sélectivités, température et conversion

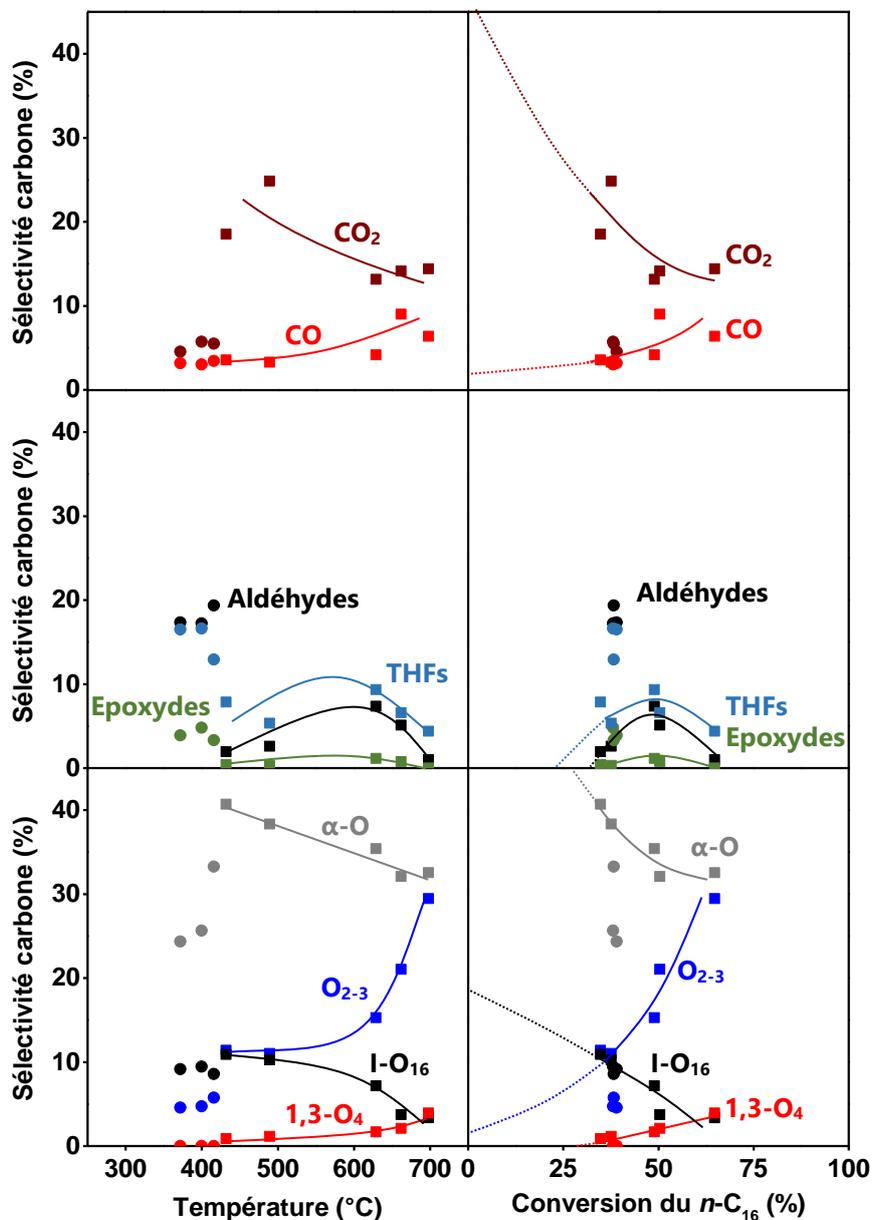


Figure A.III-1. Evolution des sélectivités en produits carbonés avec la température de réaction (panneau de gauche) et en fonction de la conversion du $n\text{-C}_{16}$ (panneau de droite) obtenus lors du craquage oxydant du $n\text{-hexadécane}$ dans la configuration du réacteur-2-SiC en présence d'un catalyseur Pt-monolithe (■) ou Pt-Rh-gaze (●). Le méthane et les composés non identifiés n'étant pas présentés, la somme des sélectivités n'est pas égale à 100.

A.III-2. Rendements en oléfines issues d'un clivage de chaîne

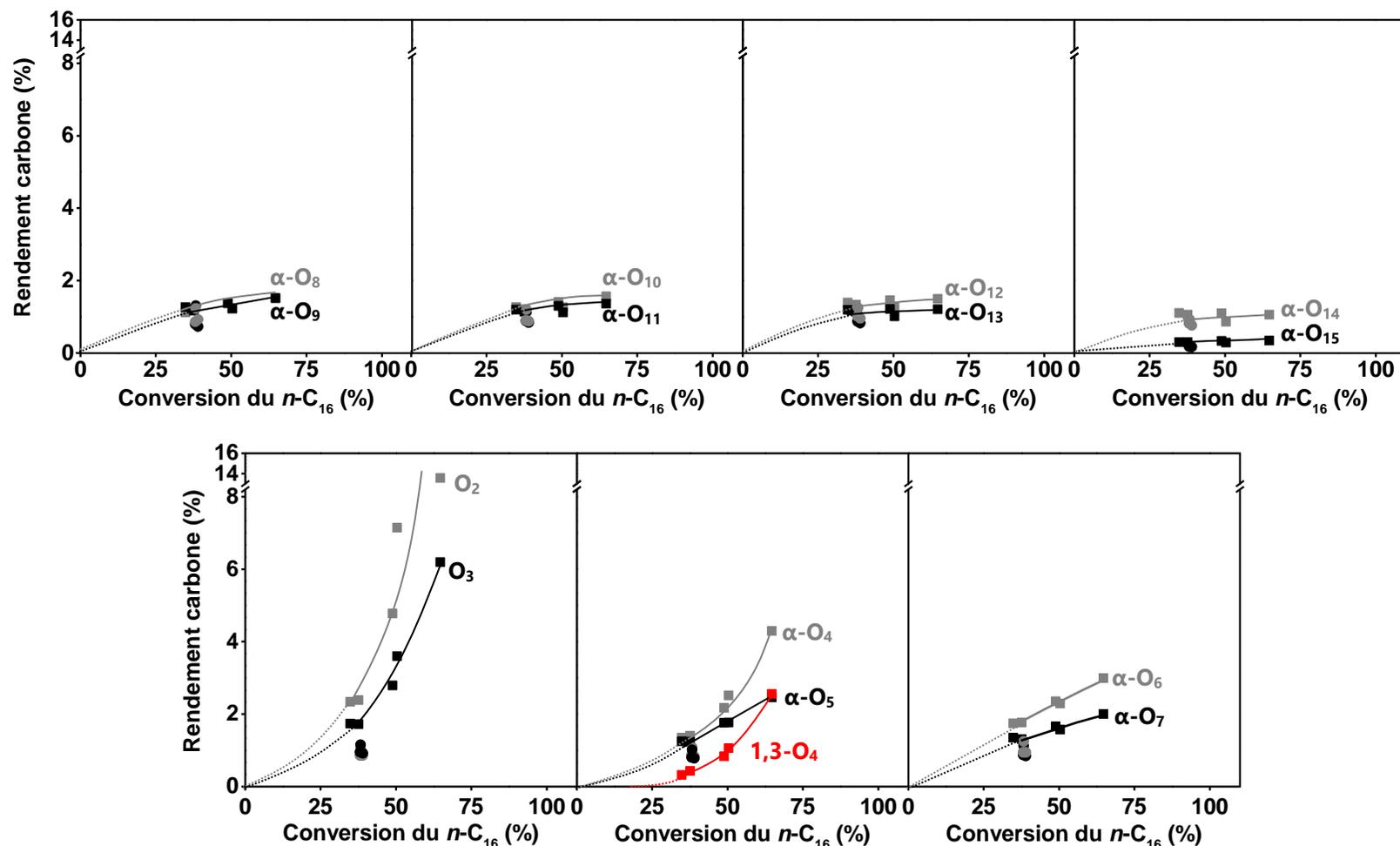
A.III-2.1. Craquage oxydant du *n*-hexadécane

Figure A.III-2. Rendements en oléfines issues d'un clivage de chaîne de carbone en fonction de la conversion du *n*-C₁₆, obtenues lors du craquage oxydant du *n*-hexadécane dans la configuration du réacteur 2-SiC en présence d'un catalyseur Pt-monolithe (■) ou Pt-Rh-gaze (●).

A.III-2.2. Pyrolyse du *n*-hexadécane

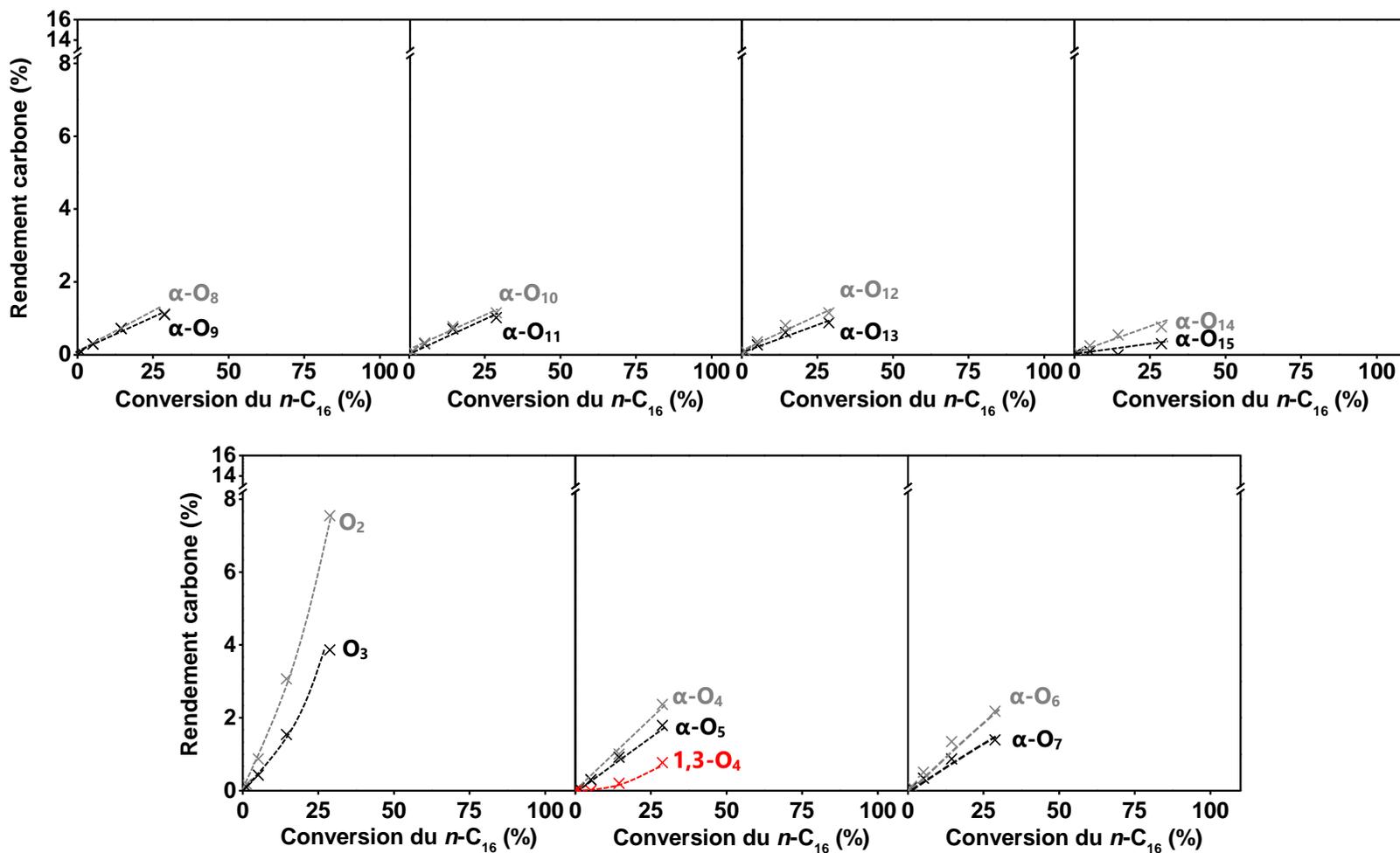


Figure A.III-3. Rendements en oléfines issues d'un clivage de chaîne de carbone en fonction de la conversion du *n*-C₁₆, obtenues lors de la pyrolyse du *n*-hexadécane.

A.III-3. Rendements en mono-oléfines et linéarisations de la loi de Schulz-Flory

A.III-3.1. Pyrolyse du *n*-hexadécane

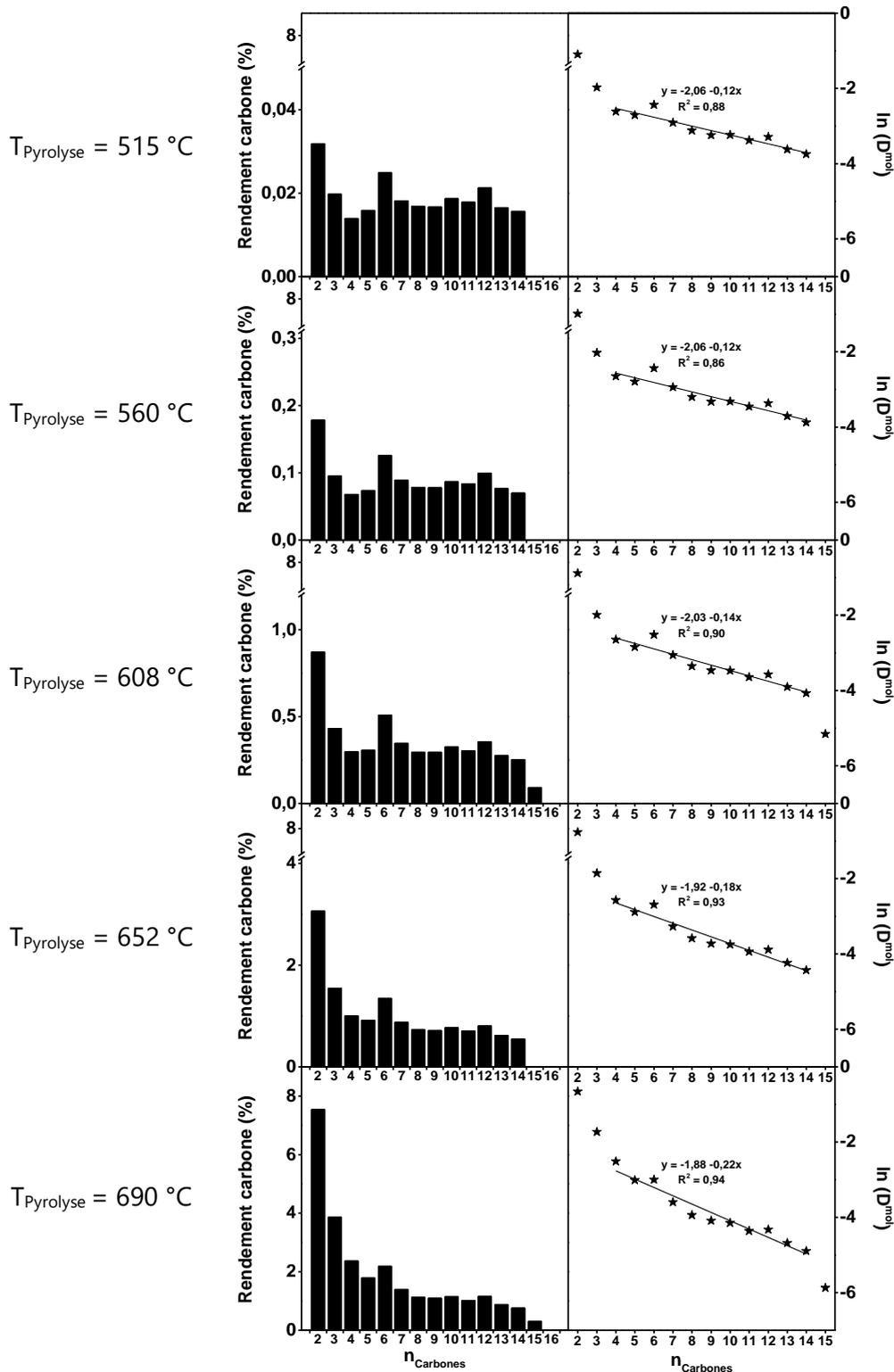


Figure A.III-4. Histogrammes des rendements (panneau de gauche) en α -oléfines en fonction du nombre d'atomes de carbone de leur chaîne (n_{Carbones}) et linéarisations de la loi de Schulz-Flory (panneau de droite) à différentes températures de pyrolyse du *n*-hexadécane.

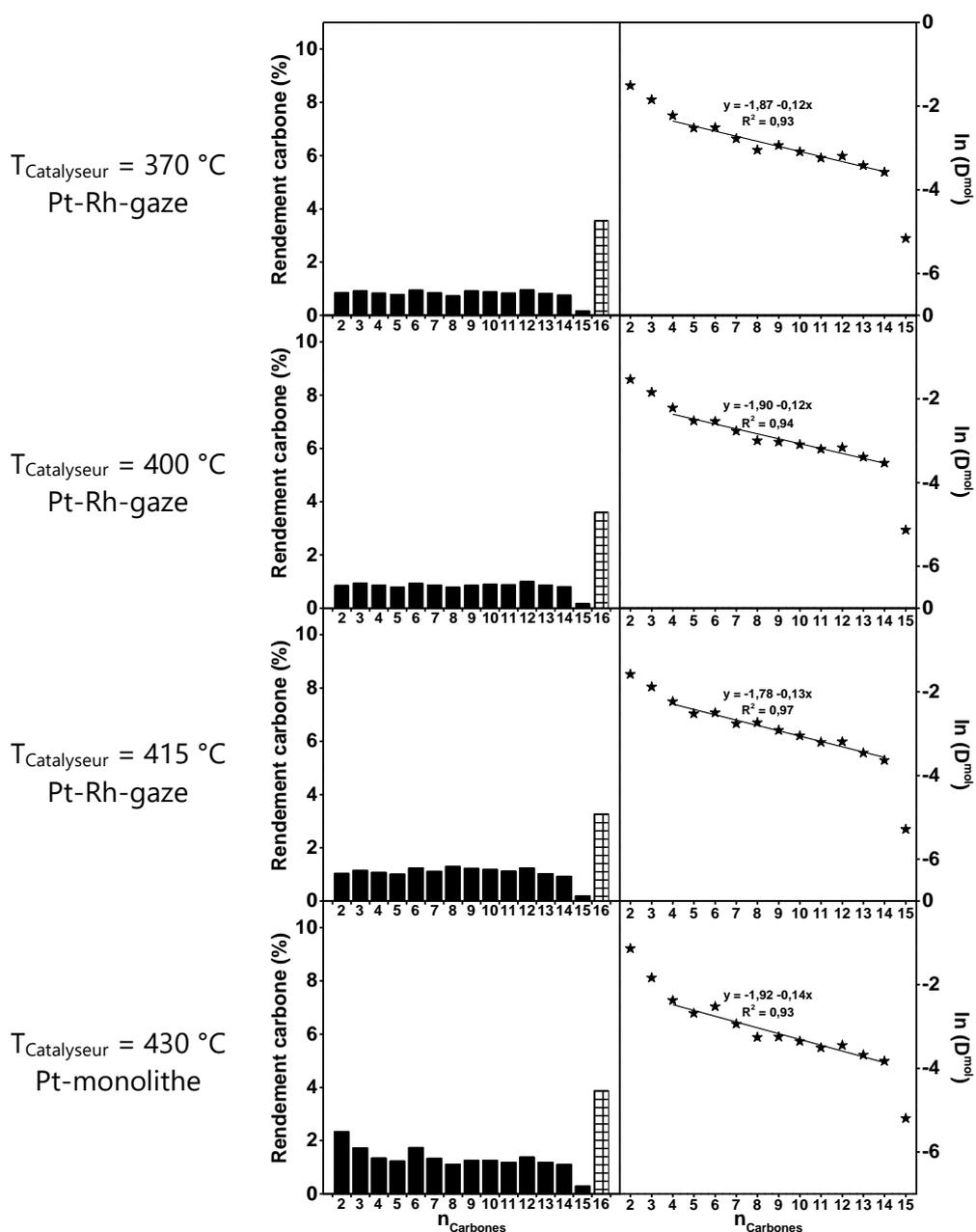
A.III-3.2. Craquage oxydant du *n*-hexadécane

Figure A.III-5. Histogrammes des rendements (panneau de gauche) en α -oléfines (barres solides) et en isomères de position de la fonction alcène du *n*-hexadécène (barres hachurées) en fonction du nombre d'atomes de carbone de leur chaîne (n_{Carbones}) et linéarisations de la loi de Schulz-Flory (panneau de droite) à différentes températures de craquage oxydant du *n*-hexadécane, obtenus dans la configuration du réacteur-2-SiC en présence d'un catalyseur Pt-monolithe ou Pt-Rh-gaze.

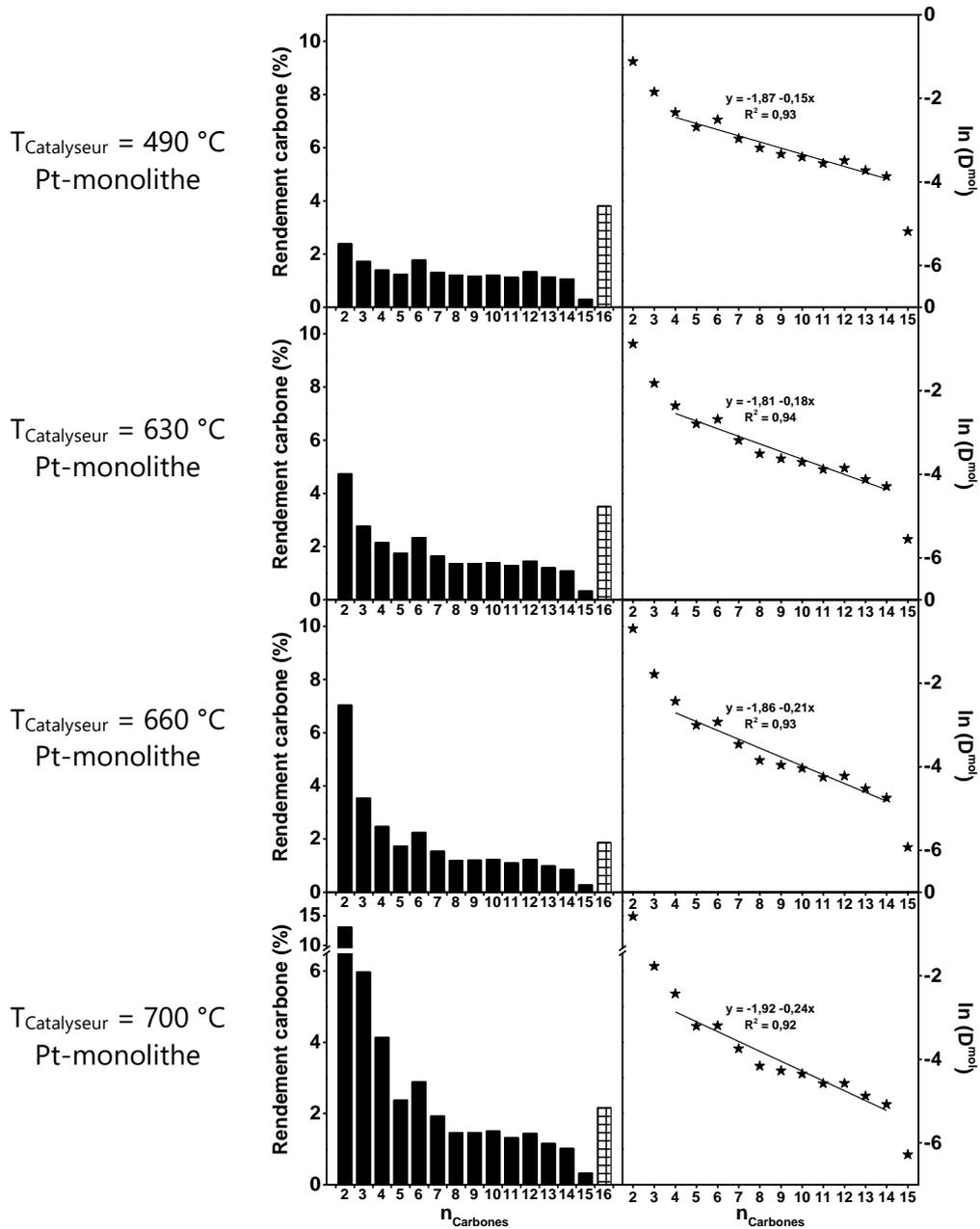


Figure A.III-6. Histogrammes des rendements (panneau de gauche) en α -oléfines (barres solides) et en isomères de position de la fonction alcène du n -hexadécane (barres hachurées) en fonction du nombre d'atomes de carbone de leur chaîne (n_{Carbones}) et linéarisations de la loi de Schulz-Flory (panneau de droite) à différentes températures de craquage oxydant du n -hexadécane, obtenus dans la configuration du réacteur-2-SiC en présence d'un catalyseur Pt-monolithe ou Pt-Rh-gaze.

Annexe IV. Propriétés physico-chimiques des esters d'acides gras et températures de consigne et de contrôle des éléments chauffants du pilote

Tableau A.IV-1. Fournisseurs, puretés et données physicochimiques des réactifs oxygénés évalués.

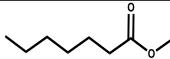
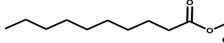
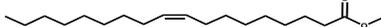
| Nom | Structure | Fournisseur | Pureté / % | T_{Fusion} | $T_{Ebullition}$ | $T_{Auto-ignition}$ | Viscosité (25 °C) / cP | Densité (25 °C) / g cm ⁻³ |
|-------------------------|--|---------------|---------------|--------------|------------------|---------------------|------------------------------|--|
| | | | | / °C | / °C | / °C | | |
| Heptanoate de méthyle |  | Sigma-Aldrich | 99 | -56 | 173 | / | / | 0,88 |
| Décanoate de méthyle |  | Sigma-Aldrich | 99 | -18 | 224 | / | / | 0,87 |
| Undécylénate de méthyle |  | Arkema | / | -28 | 245 | / | / | / |
| Oléate de méthyle |  | Alfa Aesar | 96 | -20 | 344 | 340 | 4,48 | 0,87 |

Tableau A.IV-2. Températures de consigne et de contrôle des éléments chauffants du pilote.

| Réactif | Températures | | | | | | Enceinte thermostabilisée | Cordon chauffant | |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|---------------------------|------------------|----------|
| | Four de vaporisation | | Four d'activation ¹ | | | Consigne | | | Consigne |
| | Consigne ² | Contrôle ³ | Consigne ² | Contrôle ⁴ | Consigne ² | | | | |
| | / °C | / °C | t = 0 / °C | t = 0 / °C | t > 0 / °C | | | | |
| Heptanoate de méthyle | 290 | 270 | 450 | 420 | 250 | 250 | 250 | | |
| Décanoate de méthyle | 330 | 310 | 450 | 420 | 300 | 300 | 300 | | |
| Undécylénate de méthyle | 330 | 310 | 450 | 420 | 310 | 300 | 300 | | |
| Oléate de méthyle | 470 | 450 | 450 | 420 | 450 | 400 | 400 | | |

¹Le point de consigne imposé pour atteindre le point de contrôle se réfère à la position du lit catalytique du réacteur-2, ²consigne suivie par le thermocouple de type K inséré dans la pierre réfractaire du four, ³contrôle par le thermocouple de type K inséré entre la pierre réfractaire du four et la paroi du réacteur, ⁴contrôle par le thermocouple de type K inséré dans le puit thermométrique sous le catalyseur.

Annexe V. Craquage oxydant de l'oléate de méthyle à 440 °C

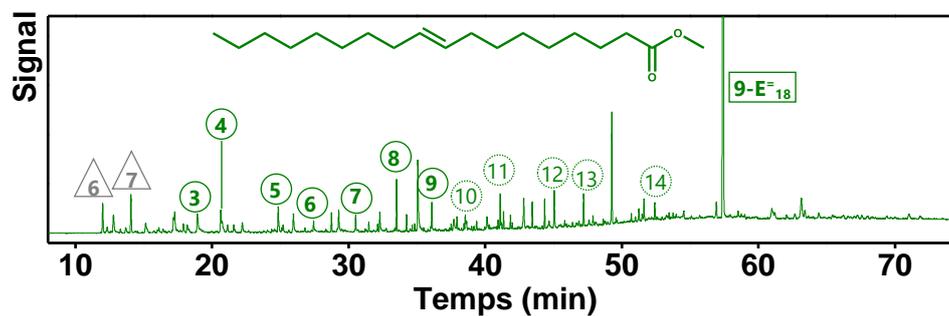


Figure A.V-1. Chromatogramme de la voie FID en aval de la colonne SCION-1MS, dont les pics sont indexés, obtenu lors du craquage oxydant de l'oléate de méthyle (**9-E-18**) à une température de réaction de 440 °C. Avec : \odot Ester oléfinique dont la chaîne aliphatique comporte x atomes de carbone, \triangle oléfine dont la chaîne alkyle comporte x atomes de carbone et \square ester d'acide gras réactif.

Résumé

Les α -oléfines linéaires, briques élémentaires de la pétrochimie, entrent dans la fabrication de divers produits de la vie courante, tels que des produits d'hygiène, cosmétiques, lubrifiants, emballages et matériaux de construction. Les procédés d'oligomérisation de l'éthylène actuellement employés pour les produire opèrent en présence de catalyseurs homogènes et requièrent une étape préalable de vapocraquage des hydrocarbures à des températures allant de 800 à 1100 °C, selon la nature de la charge.

Une alternative consisterait à produire ces oléfines directement par le craquage des hydrocarbures en réacteur milliseconde (RMS) autotherme. Initialement développée pour l'oxydation partielle du méthane et la déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane, l'application de cette technologie à la conversion d'hydrocarbures plus lourds nécessite encore la compréhension des phénomènes thermiques et des mécanismes chimiques mis en jeu.

Le développement d'un pilote de RMS et l'étude de la réactivité de molécules modèles, telles que les *n*-paraffines supérieures, par une approche multi-échelle : thermique, chimique et spatio-temporelle ont montré la possibilité de produire des α -oléfines et permis d'établir les deux domaines réactionnels coexistant au sein du réacteur. Le catalyseur monolithique Pt/Al₂O₃, inhérent au fonctionnement autotherme du RMS, fournit la chaleur nécessaire à la production des oléfines dans la phase gazeuse du réacteur par la combustion d'une partie des réactifs. Les mécanismes régissant cette zone homogène du réacteur milliseconde sont de nature radicalaire et évoluent dans des domaines de température différents. Ainsi, la formation d' α -oléfines à longues chaînes carbonées est favorisée aux basses températures (< 400 °C), où l'oxygène moléculaire est impliqué dans les voies mécanistiques et les réactions de surcraquage limitées.

Un RMS sélectif n'est pas concevable sans des temps de réaction de l'ordre de la milliseconde et un contrôle strict de la thermicité du réacteur, prérequis à la restriction des transformations aux premières étapes des mécanismes. Dans ce procédé homogène assisté par catalyse hétérogène, les sélectivités en α -oléfines sont influencées par la nature chimique de la charge. Qu'ils soient d'origine fossile ou biosourcés, les réactifs hydrocarbonés doivent comporter une chaîne alkyle saturée.

Ce travail exploratoire pose les fondations d'un RMS dédié à la synthèse d' α -oléfines supérieures, sur lesquelles s'appuient des propositions d'amélioration en termes d'ingénierie du procédé et de son orientation vers une chimie durable.

Mots-clés : catalyse hétérogène, oxydation en phase gazeuse, craquage oxydant, α -oléfines, autotherme, milliseconde, Pt/Al₂O₃.

Abstract

Linear α -olefins are pervasive molecules as building blocks for the production of detergents, cosmetics, lubricants and packaging. Current synthesis ways occur through ethylene oligomerization catalysed by homogeneous complexes and require a first step of hydrocarbons steam cracking at temperatures ranging from 800 to 1100 °C.

A cleaner technology could consist into the one-step synthesis by hydrocarbons cracking in an autothermal millisecond reactor (MSR). This MSR was primarily developed for methane partial oxidation and oxidative dehydrogenation of ethane and propane. Higher hydrocarbons conversion through the MSR still requires to understand both thermal and chemical phenomena implied.

The development of a laboratory scale unit and the study of model molecules reactivity such as *n*-paraffins have demonstrated its relevance for α -olefins production. The MSR is a 2-zone reaction system implying catalytic combustion of a part of the reactants on a Pt/Al₂O₃ monolith to provide heat for the gas phase oxidative cracking of hydrocarbons. Thermal sensitive mechanisms govern this homogeneous area. Low temperatures and millisecond reaction times are then required to produce long chain olefins through an oxygen-assisted mechanism and to limit secondary reactions such as overcracking.

In this homogeneous process assisted by heterogeneous catalysis, the chemical nature of the feedstock impacts the selectivities into α -olefins: fossil or bio-sourced reagents must have a saturated alkyl chain.

This exploratory work lays the foundations of an RMS dedicated to the synthesis of α -higher olefins, on which proposals for improvement in terms of process engineering and its orientation towards a sustainable chemistry are based.

Key words: heterogeneous catalysis, gas-phase oxidation, oxidative cracking, α -olefins, millieconde, autothermal, Pt/Al₂O₃.