



HAL
open science

Synthèse d'un additif procétane biosourcé par nitration : Modélisation et étude cinétique par calorimétrie réactionnelle

Adji Dieynaba Diop

► **To cite this version:**

Adji Dieynaba Diop. Synthèse d'un additif procétane biosourcé par nitration : Modélisation et étude cinétique par calorimétrie réactionnelle. Génie des procédés. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMR101 . tel-03484312

HAL Id: tel-03484312

<https://theses.hal.science/tel-03484312v1>

Submitted on 17 Dec 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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : Génie des Procédés

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Synthèse d'un additif procétane biosourcé par nitration : Modélisation et étude cinétique par calorimétrie réactionnelle

**Présentée et soutenue par
Adj Dielynaba DIOP**

**Thèse soutenue publiquement le 16 décembre 2019
devant le jury composé de**

M. Michel CABASSUD	Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse	Rapporteur
Mme Patricia ROTUREAU	Ingénieure d'études et de recherches INERIS	Rapporteuse
M. Jean-Louis HAVET	Professeur, Conservatoire des Arts et Métiers Paris	Examinateur
M. Nordine MOUHAB	Professeur, Université de Rouen Normandie	Examinateur
M. Francis STOESSEL	Professeur, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne	Examinateur
M. Bechara TAOUK	Professeur, INSA Rouen Normandie	Examinateur
M. Laurent BALLAND	MCF-HDR, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
M. Imed BEN TALOUBA	MCF, Université de Rouen Normandie	Examinateur

Thèse dirigée par M. Laurent BALLAND

Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC)-EA 4704



Résumé

L'utilisation d'additifs procétanes est indispensable pour respecter la réglementation en matière de lutte contre la pollution liée au moteur diesel. Ces molécules actives sont destinées à augmenter les performances du carburant. Aujourd'hui, l'additif procétane le plus utilisé est le 2-ethylhexyl nitrate (EHN), obtenu par nitration de l'iso-octanol (dérivé du pétrole). L'objectif de ce travail est de synthétiser un substitut biosourcé à l'EHN en réalisant la nitration d'un biodiesel. Cette étude sera complétée par une modélisation et une estimation des paramètres cinétiques et énergétiques associés à la réaction de synthèse. Ces paramètres sont déterminés grâce à une méthode inverse basée sur la reconstruction des profils de puissance mesurés par le RC1 en mode semi-batch. Afin de proposer un modèle fiable capable de reproduire de façon fine le comportement du milieu réactionnel, l'approche adoptée dans ce travail consiste à d'abord caractériser le milieu réactionnel. La caractérisation comporte une étude calorimétrique et une étude chimique qui permettent d'évaluer la stabilité thermique du milieu réactionnel, d'identifier les différentes espèces présentes dans le produit nitré et de déterminer leur sélectivité. Suite à la caractérisation, il a été possible de proposer un modèle chimique pour estimer les paramètres cinétiques de la réaction. La réaction de synthèse a été réalisée avec deux agents de nitration (le mélange sulfonitrique et le nitrate d'acétyle) sur une plage de température allant de 10 °C à 50 °C. Les performances des bioadditifs obtenus ont été évaluées grâce à un moteur CFR. La forte exothermicité de la réaction, combinée à l'instabilité de certains produits, conduit à effectuer une étude de sécurité de la réaction afin d'évaluer sa criticité.

Mots clés : nitration, biodiesel, indice de cétane, calorimétrie, stabilité thermique

Abstract

To fight against pollution related to diesel engines, several techniques are used. Among them, the use of cetane improver is essential to comply with regulations. These active molecules are intended to increase the performance of fuel. Today, the most used cetane improver is the 2-ethylhexyl nitrate (EHN), obtained by nitration of iso-octanol (petroleum based raw material). The aim of this work is to synthesize a bio-based substitute to EHN by nitrating biodiesel. This study will be complemented by a modeling and an estimation of the kinetic and energetic parameters corresponding to the synthesis reaction. These parameters are obtained using an inverse method based on the reconstruction of power profiles measured by the reaction calorimeter (RC1). In order to propose a reliable model capable of reproducing the thermal behavior of the reaction medium, the approach adopted in this work was to begin by characterizing the reaction medium. The characterization involves a calorimetric and a chemical study that help to evaluate the thermal stability of the reaction medium, to identify the different species existing in the nitrated product and their selectivity. Following the characterization, it was possible to propose a chemical model; which was used to estimate the reaction kinetic parameters. Two nitrating agents (mixing acid and acetyl nitrate) were used to synthesize the cetane improver between 10 °C and 50 °C. The bioadditive performance was evaluated using a CFR engine. The high exothermicity of the reaction, combined the instability of some of the products, lead us to perform a safety assessment of the reaction to evaluate its criticality.

Keywords : nitration, biodiesel, cetane improver, calorimetry, thermal stability

Remerciements

Au terme de ces trois années de recherche scientifique, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. Je n'aurais jamais pu réaliser ce travail sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et le soutien scientifique m'ont permis de progresser tout au long de ce travail de recherche.

D'abord, je tiens à remercier Professeur Béchara TAOUK de m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC), mais aussi pour son aide et son soutien. Mes remerciements vont à mon directeur de thèse Monsieur Laurent BALLAND pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger cette recherche. J'aimerais lui dire merci pour sa relecture finale méticuleuse de chacun des chapitres malgré les délais serrés.

Je remercie mon encadrant de thèse, Monsieur Imed BEN TALOUBA pour son aide soutenue tout au long de ces trois années.

Je tiens à remercier Monsieur Michel CABASSUD, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et Madame Patricia ROTUREAU, Ingénieure de recherche à l'INERIS d'avoir rapporté ce travail de thèse.

Je remercie messieurs Jean-Louis HAVET, Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers (CNAM) de Paris et Nordine MOUHAB, Professeur à l'université de Rouen Normandie d'avoir suivi ce travail à travers les Comités de Suivi Individuel (CSI), mais aussi pour avoir participé au jury de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à Professeur Francis STOESSEL dont les travaux m'ont beaucoup aidée dans la rédaction de ce manuscrit. Ses conseils m'ont permis d'appréhender avec plus de recul la décomposition de mon produit. Je le remercie d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Merci aussi à David LEGENDRE et Pierre GAMARD pour leur soutien technique et leur bonne humeur. Je remercie également Albert MARCUAL et Arnaud BARBIER

pour les analyses chimiques. Merci à Yahya CHETOUANI pour ses conseils.

Ensuite, je remercie mon cher mari Amadou Sall pour son soutien quotidien indéfectible, sa patience, son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux et son aide précieuse dans la rédaction de cette thèse.

Mention particulière à mon premier fan, mon père, pour son soutien sans faille et ses encouragements. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour avoir eu la patience de lire et de corriger ce manuscrit, mais aussi d'avoir été présent dans les moments de doutes. Je remercie également ma mère qui a toujours su trouver les mots justes pour me motiver.

Un grand merci à ma copine de galère, ma copine libanaise préférée Isabelle. « Camarade », merci d'avoir été là durant ces deux dernières années, merci pour ton aide tant du point de vue humain que scientifique. Merci à Michael, à Léa et à toute la communauté libanaise de l'université de Rouen dont je fais désormais partie.

Mes remerciements vont aussi à mes amis, à ma famille particulièrement à mon oncle Abdoulaye DIOP qui m'a encouragée à faire une thèse.

Et enfin, je remercie, tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidée pour la réussite de ce travail.

Production scientifique

Article

Diop, A., Ben Talouba, I., Balland, L., Mouhab, N., 2019, Thermal characterization of a biodiesel nitration : Bio-additive's synthesis by calorimetric methods. *Thermochimica Acta* 673, 138–146.

Congrès nationaux

Diop, A., Ben Talouba, I., Balland, L., Mouhab, N., Suivi de la synthèse d'un bioadditif procétane : Cinétique de la réaction de nitration et stabilité thermique **SFGP 2019** Nantes. Poster.

Diop, A., Ben Talouba, I., Balland, L., Mouhab, N., Caractérisation thermique de la nitration d'un biodiesel : suivi de la synthèse d'un bioadditif procétane par méthodes calorimétriques. 50e édition des Journées de Calorimétrie **JCAT 50 2019** Saint-Valery-en-Caux. Communication orale.

Diop, A., Ben Talouba, I., Balland, L., Mouhab, N., Étude d'une réaction de synthèse d'un additif vert pour carburant par calorimétrie réactionnelle **SFGP 2017** Nancy. Poster.

Congrès international

Diop, A., Ben Talouba, I., Balland, L., Mouhab, N., Study of a reaction of synthesis of green additive for diesel by using a calorimetric reactor. 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering **CHISA 2018** Prague. Poster.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
Remerciements	iii
Production scientifique	v
Introduction générale	1
1 Étude bibliographique	4
1.1 Généralités sur les additifs pour diesel	5
1.1.1 Les additifs procétanes : rôle et propriétés physico-chimiques	5
1.1.2 Des additifs d'origine fossile aux additifs d'origine végétale	10
1.2 Procédé de synthèse par nitration	14
1.2.1 Les agents de nitration	15
1.2.2 Mécanisme chimique de la réaction de nitration	19
1.2.3 Techniques analytiques	28
1.2.4 Exothermicité de la nitration et aspect sécurité	32
1.3 Modélisation de la réaction de nitration	40
1.3.1 Les modèles de transfert de matière sans réaction chimique	42
1.3.2 Modélisation de la réaction chimique avec transfert de matière	44
1.4 Estimation des paramètres cinétiques et énergétiques associés à la réaction	45
1.4.1 Suivi de la concentration par analyse chimique : HPLC, GC-MS	46
1.4.2 Suivi par méthodes calorimétriques	47

2	Étude expérimentale	50
2.1	Études calorimétriques de la réaction de nitration avec le mélange sulfonitrique	51
2.1.1	Synthèse de l'additif avec le réacteur calorimétrique RC1	52
2.1.2	Étude du comportement thermique du milieu réactionnel	67
2.2	Études chimiques de la réaction de nitration avec le mélange sulfonitrique .	74
2.2.1	Identification des nouveaux groupements	75
2.2.2	Détermination de la structure chimique des molécules synthétisées .	77
2.2.3	Conversion et sélectivité des molécules	81
2.3	Influence de l'agent de nitration sur le comportement thermique et chimique du milieu réactionnel	84
2.3.1	Influence de l'agent de nitration sur le comportement thermique du milieu réactionnel	84
2.3.2	Influence de l'agent de nitration sur le mécanisme réactionnel . . .	89
2.4	Mesure de l'indice de cétane	92
3	Étude de sécurité de la réaction de synthèse	95
3.1	Scénario d'emballage thermique	96
3.2	Classification de la criticité de Stoessel	98
3.3	Détermination de la Température Maximale de la Réaction de Synthèse (<i>MTSR</i>)	101
3.4	Évaluation de la T_{D24} de la réaction secondaire de décomposition	104
3.4.1	Détermination de la T_{D24} avec la DSC	104
3.4.2	Détermination de la T_{D24} avec l'Accelerating rate calorimeter (ARC)	111
4	Modélisation et estimation des paramètres cinétiques	122
4.1	Présentation de KinBuild	123
4.1.1	Principe global	123
4.1.2	Critère	124
4.1.3	Détermination du profil de puissance thermique calculée avec KinBuild	126
4.1.4	Méthode d'estimation	127
4.2	Modélisation de la réaction de synthèse avec le mélange sulfonitrique . . .	130

4.2.1	Modélisation de la décomposition du produit nitré	131
4.2.2	Modélisation de la nitration du biodiesel avec le mélange sulfonitrique	138
4.3	Modélisation de la réaction de synthèse avec le nitrate d'acétyle	147
4.4	Influence de l'agent de nitration sur la cinétique de la réaction de synthèse du bioadditif	150
Conclusion générale et perspectives		153
A Choix du débit d'ajout du nitrate d'acétyle		157
B Étude de l'influence des conditions opératoires sur les performances du bioadditif		159
B.1	Bioadditif obtenu avec le mélange sulfonitrique (PN_1)	159
B.2	Bioadditif obtenu avec le nitrate d'acétyle (PN_2)	160
C Étude du transfert de matière		162
Glossaire		165
Bibliographie		168

Liste des tableaux

1.1	Propriétés physico-chimiques des additifs procétanes	13
1.2	Paramètres énergétiques de la nitration de l'iso-octanol [69]	38
1.3	Paramètres cinétiques et énergétiques de la décomposition de l'EHN [69]	39
2.1	Composition du biodiesel	58
2.2	Comparaison des T_{onset} de décomposition entre l'EHN et le PN	73
2.3	Enthalpie de décomposition du produit nitré au contact de l'agent de nitration	73
2.4	Nouveaux groupements fonctionnels après la nitration avec le mélange sulfonitrique	76
2.5	Molécules issues de la nitration du biodiesel avec le mélange sulfonitrique	80
2.6	Conversion du biodiesel après la synthèse avec le mélange sulfonitrique	82
2.7	Conversion et sélectivité des molécules	83
2.8	Molécules identifiées après la synthèse avec le nitrate d'acétyle	90
2.9	Sélectivité des molécules issues de la nitration avec le nitrate d'acétyle	91
2.10	Indice de cétane de l'additif issu du mélange SN (PN_1)	92
2.11	Indice de cétane du produit nitré issu du nitrate d'acétyle (PN_2)	93
2.12	Étude comparative sur l'augmentation de l'indice de cétane (PN_2)	94
3.1	Calcul de la $MTSR$ de la réaction de synthèse avec le mélange sulfonitrique du biodiesel	102
3.2	$MTSR$ corrigée de la réaction de synthèse avec le mélange sulfonitrique	102
3.3	Calcul de la $MTSR$ pour la réaction de synthèse avec le nitrate d'acétyle	103
3.4	Évaluation de la gravité d'une réaction (Stoessel 2009)	104
3.5	Les T_{D24} obtenues avec l'ARC et le microcalorimètre DSC pour le nitrate d'acétyle	116

3.6	Critères de sécurité de la nitration avec le mélange sulfonitrique	118
3.7	Critères de sécurité de la nitration avec le nitrate d'acétyle	119
4.1	Les radicaux obtenus après la décomposition	132
4.2	Paramètres cinétiques et énergétiques de la décomposition de l'échantillon contenant 70% de SN et 30% de PN	136
4.3	Paramètres cinétiques et énergétiques de la décomposition de l'échantillon contenant 50% de SN et 50% de PN	136
4.4	Paramètres cinétiques de la décomposition de l'EHN en présence de mé- lange SN (Chen <i>et al.</i> 2012)	137
4.5	Paramètres cinétiques de la réaction de nitration du biodiesel avec les ré- sultats de la décomposition de l'échantillon 70% de SN et 30% de PN . . .	142
4.6	Paramètres cinétiques de la réaction de nitration du biodiesel avec les ré- sultats de la décomposition de l'échantillon 50% de SN et 50% de PN . . .	146
4.7	Paramètres cinétiques de la nitration avec le nitrate d'acétyle	149
4.8	Influence de l'agent de nitration sur la vitesse de la réaction	151
A.1	Énergie restante pour différents débits d'ajout	158
B.1	Influence du débit d'ajout sur les performances du PN_1	160
B.2	Influence du débit d'ajout sur les performances du PN_2	160
B.3	Détermination de la conversion du biodiesel	161

Table des figures

1.1	<i>n</i> -hexadécane (<i>n</i> cétane) et α -méthyl-naphtalène	6
1.2	Mécanisme de formation du <i>NO</i> -précoce de Fenimore [21]	9
1.3	Structure chimique et mécanisme de décomposition du DTBP	10
1.4	Effet du DTBP sur les émissions de <i>NO_x</i> et de <i>CO</i> [20]	11
1.5	Formule chimique du DMP	11
1.6	Effet du néopentane sur les émissions de <i>NO_x</i> et <i>CO</i> [17]	11
1.7	Structure chimique de l'EHN et son mécanisme de décomposition [32] . . .	12
1.8	Effets de l'EHN sur les performances du moteur [3]	12
1.9	Composition du mélange sulfonitrique Métivier 1998	15
1.10	Mécanisme de nitration avec le pentoxyde d'azote [49]	18
1.11	Exemple de substitution électrophile avec le benzène [4]	20
1.12	Phase réactionnelle du procédé isotherme [54] exemple de la nitration du benzène	21
1.13	Réaction pour le procédé adiabatique [54] exemple de la nitration du benzène	22
1.14	Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration en <i>H₂SO₄</i> [40]	23
1.15	Conversion en fonction de la quantité de <i>H₂SO₄</i> [68] (carré = 2% , losange = 15% de <i>H₂O</i>)	25
1.16	Estérification d'une huile végétale	26
1.17	Produits de la nitration de l'oléate de méthyle [80]	27
1.18	Nitration du biodiesel avec deux agents de nitration [81]	27
1.19	Analyse GC-MS du biodiesel avec ajout du nonadécanoate de méthyle comme étalon interne [92]	32
1.20	Principaux procédés industriels impliqués dans des emballements ther- miques (Braton et Nolan 1990)	33

1.21	Variation de température dans un système réactionnel en cas de panne de refroidissement[104]	36
1.22	Diagramme des limites (Westertep et Molga [108])	40
1.23	Différents types de modèle en génie des procédés [111]	41
1.24	Modèle du double film (Zaldivar et al 1996)	43
2.1	RC1 RTCal schéma de principe	54
2.2	Composition des huiles végétales (Benni 1997)	57
2.3	Influence de la vitesse d'agitation sur le comportement thermique du milieu	63
2.4	Étude de l'influence de l'excès stœchiométrique HNO_3 /oléate de méthyle .	64
2.5	Profils de puissance obtenus avec le RC1 lors de la synthèse avec le mélange sulfonitrique	66
2.6	Énergie dégagée par la réaction de synthèse avec le mélange sulfonitrique .	66
2.7	Spectre du palmitate de méthyle avant et après la réaction	68
2.8	Mesure de la chaleur de mélange	68
2.9	Schéma de principe de la DSC	69
2.10	Exemple de thermogramme obtenu en DSC	70
2.11	Thermogramme des produits seuls	71
2.12	Décomposition du produit nitré en présence de mélange sulfonitrique . . .	72
2.13	Spectre IR du biodiesel avant et après nitration	75
2.14	Zoom du spectre IR entre 1300 et 1800 cm^{-1}	76
2.15	Spectrométrie de masse à ionisation électrospray [147]	77
2.16	Modèle de Dole <i>et al.</i> (1968)	78
2.17	Modèle de Thomson et Iribarne 1979	79
2.18	Spectres biodiesel et biodiesel nitré	80
2.19	Profils de puissance dans le RC1-RTCal avec le nitrate d'acétyl comme agent de nitration	85
2.20	Énergie dégagée par la synthèse avec le nitrate d'acétyl	86
2.21	Thermogramme du milieu réactionnel obtenu avec le nitrate d'acétyl (70% de NA et 30% de PN)	87
2.22	Mesure de la chaleur de mélange du nitrate d'acétyl + palmitate de méthyle	88
2.23	Spectre IR des produits obtenus avec le nitrate d'acétyl	89
2.24	Spectre IR permettant la vérification de l'absence d'hydrolyse	91

3.1	Scenario d'emballage thermique (Stoessel 2009)	97
3.2	Classification de Stoessel	100
3.3	Détermination de la T_{onset} de la décomposition du milieu réactionnel avec le mélange sulfonitrique	107
3.4	Détermination de la T_{onset} de la décomposition du milieu réactionnel avec le nitrate d'acétyle	107
3.5	Thermogramme de l'analyse en mode isotherme (70 °C) du milieu réactionnel avec le mélange sulfonitrique	108
3.6	Thermogrammes en mode isotherme (64°C) du milieu réactionnel avec le nitrate d'acétyle	109
3.7	Exemple de détermination des \bar{q}_0 à différentes T_0	110
3.8	Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du produit nitré au contact du nitrate d'acétyle	111
3.9	Schéma de principe de l'ARC (extrait du site de Netzsch)	112
3.10	Principe du HWS, extrait du manuel de fonctionnement de l'ARC	113
3.11	Profil de température du milieu réactionnel avec le mélange sulfonitrique	115
3.12	Profil de température du milieu réactionnel obtenu avec le nitrate d'acétyle	116
3.13	Classification de Stoessel pour la synthèse effectuée avec le nitrate d'acétyle à 25 °C	119
4.1	Principe du logiciel KinBuild	124
4.2	Exemple de calcul du critère	125
4.3	Étapes de la méthode d'estimation	129
4.4	Mécanisme réactionnel de la décomposition du produit nitré	132
4.5	Mécanisme autocatalytique de la décomposition du produit nitré	133
4.6	Modélisation de la réaction de décomposition de l'échantillon contenant 70% de SN et 30% de PN	135
4.7	Modélisation de la réaction de décomposition de l'échantillon contenant 50% de SN et 50% de PN	135
4.8	Mécanisme réactionnel de la nitration du biodiesel avec le mélange sulfonitrique	139
4.9	Modélisation de la nitration à 25 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 70% de SN et 30% de PN	140

4.10	Modélisation de la nitration à 30 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 70% de SN et 30% de PN	140
4.11	Modélisation de la nitration à 40 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 70% de SN et 30% de PN	141
4.12	Modélisation de la nitration à 50 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 70% de SN et 30% de PN	141
4.13	Validation des paramètres cinétiques de la nitration estimés avec les résultats de la décomposition à 70% de SN et 30% de PN	143
4.14	Modélisation de la nitration à 25 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 50% de SN et 50% de PN	144
4.15	Modélisation de la nitration à 30 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 50% de SN et 50% de PN	144
4.16	Modélisation de la nitration à 40 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 50% de SN et 50% de PN	145
4.17	Modélisation de la nitration à 50°C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 50% de SN et 50% de PN	145
4.18	Validation des paramètres cinétiques de la synthèse obtenus avec les résultats de la décomposition de 50% SN et 50% PN	146
4.19	Mécanisme réactionnel de la synthèse avec le nitrate d'acétyle	147
4.20	Modélisation de la nitration avec le nitrate d'acétyle à 15°C	148
4.21	Modélisation de la nitration avec le nitrate d'acétyle à 25°C	148
4.22	Modélisation de la réaction de nitration avec le nitrate d'acétyle à 40°C . .	149
4.23	Validation des paramètres cinétiques estimés pour la nitration avec le nitrate d'acétyle à 30°C	150
A.1	Profils de puissance pour différents débits d'ajout	158
C.1	Suivi de la concentration de biodiesel dans la phase aqueuse à 40°C	163
C.2	Suivi de la concentration de palmitate dans la phase organique à 40°C . . .	163

Introduction générale

L'industrialisation et la motorisation accrues du monde au cours de ces dernières années ont entraîné une forte demande en produits pétroliers. Ce développement industriel s'accompagne également d'une hausse de la pollution qui joue un rôle important dans le réchauffement climatique. Ainsi, deux questions se posent : quelle est l'origine de cette pollution ? Comment faire pour la réduire ?

Il a été établi par le Centre Interprofessionnel des Techniques d'Étude de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) que le secteur automobile, notamment les moteurs diesel, joue un rôle prépondérant dans la pollution atmosphérique. Aux émissions polluantes issues du trafic routier (CO , COV , NO_x , SO_2), il faut ajouter celles du dioxyde de carbone (CO_2) issu de la combustion complète du carburant qui représente 70 % des émissions de gaz à effet de serre. Pour réduire cette pollution liée aux moteurs diesel, plusieurs études ont été menées. D'abord, les scientifiques ont eu une approche mécanique avec la mise en place de filtre à particules et de pots d'oxydation catalytique [1]. Les pots d'oxydation catalytique permettent de diminuer les émissions d'imbrulés hydrocarbonés (HC) et de monoxyde de carbone (CO) de l'ordre de 30 % [1]. Cependant, cette technique n'affecte pas les émissions d'oxydes d'azote (NO_x), polluant majeur du moteur diesel. Par la suite, il a fallu trouver un moyen qui permet de diminuer à la fois les émissions de monoxydes de carbone, d'hydrocarbures imbrulés et d'oxydes d'azote. Les scientifiques ont donc orienté leurs recherches vers le carburant puisque les performances d'un moteur sont aussi bien liées à la structure mécanique du moteur qu'à la structure chimique du carburant. La reformulation d'un carburant revient à ajouter un composé destiné à augmenter ses performances. C'est dans ce contexte que les additifs procétanes ont été créés. Ils sont utilisés par les industriels pour respecter la réglementation européenne qui exige que l'indice de cétane du carburant soit au moins égal à 51.

Les additifs procétanes sont des molécules actives destinées à augmenter l'indice de

cétane du diesel. Il existe plusieurs additifs procétanes, mais le plus utilisé actuellement est le 2-ethylhexyl nitrate (EHN) obtenu par nitration de l'iso-octanol (dérivé du pétrole). Il est produit à hauteur de 100 kt par année. Cependant, face à la raréfaction des énergies fossiles produire une si grande quantité d'EHN va devenir de plus en plus difficile. De plus, les dirigeants de l'UE ont fixé l'augmentation de la part des énergies renouvelables d'au moins 27 % d'ici 2030. Ainsi, il est indispensable de trouver un moyen de produire un additif procétane aussi efficace que l'EHN sans utiliser de ressource fossile. C'est dans ce sens que s'inscrit cette thèse qui porte sur la synthèse d'un additif procétane biosourcé par nitration.

La nitration est une réaction qui permet d'introduire un groupement nitro (NO_2) dans une molécule. Les dérivés nitrés sont utilisés dans beaucoup de domaines (pharmaceutique, engrais, colorants, explosifs, etc.). La nitration est en général associée à celle des composés aromatiques, puisque c'est l'une des réactions chimiques les plus anciennes. Dans la littérature, la majorité des études réalisées sur la nitration porte sur les composés aromatiques. Très peu d'articles traitent de la nitration des huiles végétales. De plus ces études n'abordent pas les aspects cinétique et énergétique.

L'objectif de ce travail est de synthétiser un substitut à l'EHN en faisant une nitration d'une huile végétale transestérifiée (biodiesel). Cette étude est complétée par une modélisation et une étude cinétique de la réaction par calorimétrie réactionnelle. Pour ce faire, un réacteur calorimétrique de type RC1-RTC_{al} de chez Mettler est utilisé en mode semi-batch. Ce réacteur permet de mesurer la puissance dégagée ou absorbée par la réaction de synthèse au cours du temps. Cette information énergétique recueillie est par la suite utilisée pour l'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques associés à la réaction de nitration du biodiesel grâce à une méthode inverse. La méthode inverse consiste à reconstruire les profils de puissance mesurés avec le RC1 et d'estimer les paramètres cinétiques à l'aide d'un algorithme génétique combiné à une méthode localement convergente.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le chapitre 1 est consacré à l'étude bibliographique. D'abord, les principaux additifs procétanes sont présentés, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques et leur impact sur les émissions de particules polluantes. Ensuite, la recherche est orientée vers le procédé de synthèse par nitration et les techniques analytiques utilisés puisque l'objectif de ce travail est de réaliser la nitration d'un biodiesel. Une synthèse des travaux qui traitent

de la modélisation et de l'estimation des paramètres cinétiques associés à la réaction de nitration est également présentée à la fin de ce chapitre.

Le chapitre 2 porte sur l'étude expérimentale de la réaction de nitration du biodiesel. Il traite d'abord du choix du système réactionnel et des conditions opératoires de synthèse en RC1. Ensuite, les résultats des études calorimétriques et chimiques ainsi que ceux de l'influence de l'agent de nitration sur le comportement du milieu réactionnel sont présentés. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la mesure de l'indice de cétane pour évaluer les performances du bioadditif synthétisé.

La réaction de nitration est une réaction très exothermique. C'est l'une des principales causes d'accidents industriels. Ainsi, une étude de sécurité de synthèse du bioadditif est effectuée dans le chapitre 3 afin d'évaluer la criticité de la réaction de nitration du biodiesel dans nos conditions opératoires avec la classification de Stoessel. Cette étude de sécurité est effectuée sur la réaction de nitration avec les deux agents de nitration (le mélange sulfonitrique et le nitrate d'acétyle). Elle permet d'évaluer la stabilité thermique des milieux réactionnels à travers la détermination des paramètres de sécurité tels que la $MTSR$ et la T_{D24} . L'évaluation de la T_{D24} se fera avec deux techniques calorimétriques différentes : la DSC et l'ARC.

Le dernier chapitre est dédié à la modélisation et à l'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques associés à notre réaction. Le réacteur calorimétrique mesure une information globale qui nécessite d'être analysée pour connaître la part de chaque phénomène présent lors de la synthèse du bioadditif. Ainsi, la microcalorimétrie DSC est utilisée pour étudier la stabilité thermique du milieu réactionnel. Les résultats de l'étude calorimétrique (DSC et RC1) combinés aux études chimiques menées dans le chapitre 2 seront utilisés pour accéder aux paramètres cinétiques de la réaction de nitration du biodiesel. L'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques associés aux systèmes réactionnels sera menée grâce à une méthode mixte développée au laboratoire. Elle est composée d'un algorithme génétique couplé à une méthode localement convergente. Pour valider le modèle proposé, les paramètres cinétiques estimés seront utilisés pour simuler le comportement thermique des milieux réactionnels obtenus dans d'autres conditions opératoires.

Une conclusion générale rappellera enfin les principaux résultats de ce travail et en exposera les principales perspectives.

Chapitre 1

Étude bibliographique

Introduction

Pour améliorer les performances et réduire les émissions de particules polluantes des moteurs diesel, l'utilisation d'additifs destinés à augmenter l'indice de cétane du carburant est la solution la plus courante. Ces additifs sont appelés additifs procétanes. Les additifs procétanes sont nombreux et variés, mais le plus utilisé est le 2-ethylhexyl nitrate (EHN) [2, 3]. Ce dernier est obtenu par nitration de l'iso-octanol qui est un dérivé du pétrole. L'objectif de cette thèse est de synthétiser un substitut à l'EHN en réalisant une nitration d'une huile végétale transestérifiée (un biodiesel).

Découverte en 1834, la nitration est l'une des réactions les plus anciennes dans l'industrie. Elle consiste à greffer un ou plusieurs groupements nitro sur une molécule. Les produits issus de la nitration sont utilisés dans beaucoup de domaines notamment dans la chimie de spécialités [4].

Ce chapitre portant sur l'étude bibliographique est essentiellement orienté vers la réaction de nitration. Il est divisé en quatre sections. La première section intitulée Généralités sur les additifs pour diesel fait une brève présentation des additifs procétanes existants. La section 2 est orientée vers le procédé de synthèse chimique par nitration. Et enfin, les sections 3 et 4 traitent respectivement de la modélisation et de l'estimation des paramètres cinétiques associés à la réaction de synthèse.

1.1 Généralités sur les additifs pour diesel

Il existe plusieurs types d'additifs utilisés pour améliorer la qualité du diesel. Certains sont anticorrosifs, antioxydants, antimousses tandis que d'autres sont procétanes. Les additifs procétanes sont des molécules actives destinées à améliorer les performances du moteur diesel. Améliorer les performances d'un moteur diesel, revient à diminuer sa consommation de carburant tout en limitant les émissions de particules polluantes.

1.1.1 Les additifs procétanes : rôle et propriétés physico-chimiques

Partout dans le monde, il existe des réglementations qui régissent la composition du carburant ainsi que la quantité de particules polluantes émises dans l'atmosphère. En Europe, plusieurs directives concernant ces émissions ont été établies. Nous pouvons citer la réglementation sur les émissions de NO_x qui est en perpétuelle évolution. En effet, en janvier 2002, la Commission européenne avait fixé les émissions de NO_x pour les voitures équipées d'un moteur diesel à 500 mg/km. Par la suite, elle a durci à plusieurs reprises la limite d'émission maximale et elle est aujourd'hui égale à 80 mg/km avec la norme Euro 6b de 2014 [5]. Pour respecter ces contraintes liées au moteur diesel, scientifiques et chercheurs se sont tournés vers l'utilisation des additifs procétanes. Ces additifs sont destinés à améliorer les performances du moteur diesel tout en diminuant les émissions de particules polluantes. Cette amélioration des performances du moteur passe par l'augmentation de l'indice de cétane du carburant. Ainsi, la norme européenne exige un indice de cétane supérieur à 51 pour le diesel.

1.1.1.1 Définition et mesure de l'indice de cétane

La notion d'indice de cétane est entrée en vigueur vers les 1930 [6]. Les chercheurs du laboratoire Delft aux Pays-Bas ont essayé de mettre au point une procédure qui permettrait de déterminer la capacité de combustion du diesel à l'image de l'indice d'octane pour le moteur essence. Ainsi, l'indice de cétane peut être défini comme étant un indicateur de la qualité du diesel. Il traduit son aptitude à l'auto-inflammation. Autrement dit, l'indice de cétane est une mesure relative du délai entre l'injection du carburant dans la chambre de combustion et le début de la combustion elle-même. Plus l'indice de cétane est élevé, plus le délai d'auto-inflammation est court et meilleure est la qualité du carburant. Ainsi,

il est possible de dire qu'une bonne combustion se traduit par une inflammation rapide suivie d'une combustion complète du carburant. De même, un indice de cétane faible pourrait s'accompagner d'une combustion incomplète, de difficultés de démarrage à froid et d'une augmentation du bruit de fonctionnement au ralenti.

Le délai d'auto-inflammation dépend de deux facteurs :

1. Un facteur physique qui est influencé par des propriétés telles que la densité, la vitesse de l'air, sa température à l'entrée de la chambre de combustion, la forme du spray, la tension de surface, etc.
2. Un facteur chimique lié à la formation des radicaux libres dans la chambre de combustion. Ces derniers entraînent l'oxydation rapide du diesel (ignition).

La mesure de l'indice de cétane se fait généralement avec un moteur diesel expérimental à taux de compression variable, communément appelé moteur CFR (Cooperative Fuel Research), suivant la norme ASTM D 613. Le principe consiste à utiliser une courbe d'étalonnage obtenue à partir de différents mélanges binaires de deux composés de référence (le *n*-hexadécane et le α -méthyl-naphtalène, voir figure 1.1) afin de déterminer l'indice de cétane du carburant. Au *n*-hexadécane qui s'auto-enflamme très facilement est attribué un indice de 100 tandis qu'un indice de 0 est affecté au α -méthyl-naphtalène qui présente des difficultés d'auto-inflammation [7].

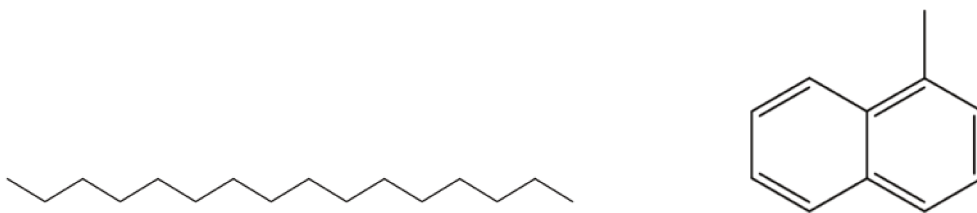


FIGURE 1.1 – *n*-hexadécane (*n* cétane) et α -méthyl-naphtalène

Cette technique de mesure expérimentale est coûteuse. Ainsi, plusieurs chercheurs ont tenté de trouver un autre moyen de déterminer l'indice de cétane du diesel, mais les études menées jusqu'ici n'ont permis que de faire des prédictions sur un nombre limité de molécules. Les travaux de Lapuerta *et al.* 2009 [8], Chukwuezie *et al.* 2017 [9], Koussiloudou *et al.* 2008 [10] et Knothe 2005 [11] ont mis en évidence une relation entre l'indice de cétane, la longueur de la chaîne carbonée, la présence de doubles liaisons et la position d'un groupement carbonyle. Leurs travaux ont également montré que l'indice de cétane

augmentait avec la longueur de la chaîne aliphatique et diminuait avec l'augmentation des insaturations. Une autre relation a été développée par Freedman et Bagby [12]. Celle-ci permet de prédire l'indice de cétane en fonction des propriétés telles que le nombre d'atomes de carbone, la densité et le point de bulle. D'autres auteurs comme Borroto *et al.* (2014) [13], Hosseinpour *et al.* (2016) [14] ont mis au point des modèles basés sur un réseau de neurones artificiels (ANN Artificial Neural Network). La méthode consiste à prédire l'indice de cétane à partir de la composition chimique de l'acide gras avec lequel le biodiesel a été obtenu.

Malgré le fait qu'elles soient théoriques, les méthodes présentées ci-dessus donnent des résultats assez proches de ceux obtenus avec le moteur CFR. Borroto *et al.* (2014) affirment que les modèles qui ont été développés dans leur étude ont montré une précision supérieure à 95%.

Les additifs procétanes, utilisés pour améliorer les performances du moteur diesel, vont jouer un rôle important sur les émissions de particules polluantes comme le monoxyde d'azote (NO) le dioxyde d'azote (NO_2), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2) et les hydrocarbures imbrulés (HC). Pour comprendre le rôle des additifs procétanes sur la réduction des émissions de particules polluantes, il faut répondre à ces deux questions : comment sont formées ces particules ? À quel moment de la combustion apparaissent-elles ?

1.1.1.2 Mécanisme de formations des gaz et particules polluantes

La composition des gaz d'échappement issus des moteurs diesel dépend de deux facteurs [15] : un facteur mécanique (la structure du moteur) et un facteur chimique (le rapport air/ carburant ou la richesse du mélange carburé). La compréhension du mécanisme de formation des particules polluantes passe ainsi par la connaissance du mode de fonctionnement du moteur diesel. La combustion dans un moteur diesel se déroule en trois phases [16] :

- Une phase initiale, généralement incontrôlée qui se traduit par une inflammation spontanée accompagnée d'une hausse de la température.
- Une deuxième phase caractérisée par une étape de propagation de la flamme toujours alimentée par l'injecteur. C'est durant cette étape que certains composés sont susceptibles de se former.

- Et enfin, une troisième étape qui met fin à la combustion avec la stabilisation des produits formés.

La formation des particules polluantes relève donc des différentes étapes ainsi présentées et se déroule de la façon suivante :

Mécanisme de formation du NO et du NO_2

Principal polluant des moteurs diesel, le NO est obtenu par une réaction entre l'oxygène et l'azote au cours du processus de combustion. Il est formé pendant la deuxième phase de la combustion dans les zones moins riches en carburant et plus chaudes [15]. Velmurugan et Gowthamn (2012) [17] ainsi que d'autres auteurs [18, 19] affirment que la quantité de NO formée lors de la combustion augmente considérablement avec la température, la pression, la quantité d'oxygène et de radicaux OH contenus dans le milieu. Patel et Singh (2014) affirment que cette température tourne autour de 1700 K [20].

Deux mécanismes de formation du NO sont principalement décrits dans la littérature : le mécanisme du NO -thermique et celui du NO précoce [21, 22, 20].

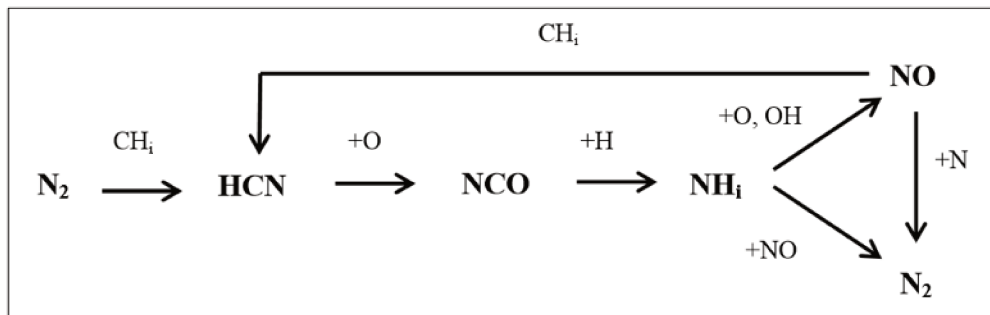
Le mécanisme du NO -thermique ou mécanisme de Zeldovich (1946) consiste en la formation du monoxyde d'azote à travers une série de réactions de l'azote contenu dans l'air à haute température :



Le mécanisme de Fenimore (1971) dit du NO -précoce traduit la formation rapide du monoxyde d'azote dans les milieux riches en combustibles. Ce mécanisme est initié par la réaction entre les radicaux hydrocarbonés et le diazote de l'air suivant l'équation suivante [21] :



L'azote formé va par la suite réagir suivant le mécanisme décrit précédemment tandis que HCN est rapidement oxydé en NO ou N_2 selon le mécanisme développé par Fenimore en 1971 (figure 1.2).


 FIGURE 1.2 – Mécanisme de formation du NO -précoce de Fenimore [21]

Produit en quantité moins significative, le NO_2 est obtenu par la réaction du monoxyde d'azote avec un radical hydroperoxyde HO_2 (composé intermédiaire se trouvant dans la zone du gradient de température).



Le NO_2 obtenu est susceptible d'être converti en NO de façon très rapide toujours selon Marschallek et Ghasnot (2007) [21].

Mécanisme de formation du CO

Le monoxyde de carbone résulte d'une combustion incomplète du carburant. Sa formation est liée à une insuffisance d'oxygène. Cependant, la quantité de CO produite peut être oxydée en mettant en place des pots d'oxydation catalytique.

Mécanisme de formation des HC

Le diesel contient des hydrocarbures qui ont des températures d'ébullition très élevées. Ces hydrocarbures imbrulés se forment dans la troisième phase de la combustion. La formation des hydrocarbures saturés imbrulés est essentiellement due à des délais d'auto-inflammation trop longs [15]. Velmurugan et Gowthamn (2012) [17], quant à eux, montrent dans leurs travaux que la quantité de HC émise varie suivant la température de la chambre de combustion, mais aussi suivant le mode de fonctionnement du moteur (s'il fonctionne à pleine charge ou au ralenti). À la lumière de ces informations, il apparaît clairement que les émissions de gaz polluants varient suivant la température, la pression, la nature de la combustion (complète ou incomplète), le temps d'injection, la quantité d'oxygène présente

dans la chambre de combustion, et le délai d'auto-inflammation. Ainsi, pour réduire ces émissions, l'additif procétane va devoir agir sur ces différents paramètres.

Les additifs procétanes sont des composés qui se décomposent en radicaux libres. Ces radicaux déclenchent l'auto-inflammation diminuant ainsi la température et la pression dans la chambre de combustion [2]. Étant donné que les gaz et particules polluantes, notamment le NO_x , sont majoritairement synthétisés à haute température et à haute pression, une baisse de ces paramètres permet de réduire leurs émissions. En effet les auteurs qui ont travaillé sur ce sujet [23, 24, 25, 26], affirment que les additifs procétanes permettent de diminuer considérablement les émissions de particules polluantes.

1.1.2 Des additifs d'origine fossile aux additifs d'origine végétale

Les additifs procétanes sont principalement des peroxydes, des nitrites et des thioaldéhydes [3]. Cependant, les plus commercialisés sont le Di-Tert-Butyl Peroxyde (DTBP) [2], le néopentane [17] et le 2-ethylhexyl nitrate (EHN) [27, 28, 29].

Le DTBP ($C_8H_{18}O_2$) est un composé organique constitué d'un groupement peroxyde et de deux groupements tert-Butyle. Il subit une réaction d'homolyse (rupture d'une liaison covalente pour former deux radicaux) à des températures supérieures à 100 °C (figure 1.3). C'est d'ailleurs pour cette raison qu'il est utilisé comme amorceur pour les réactions de polymérisation.

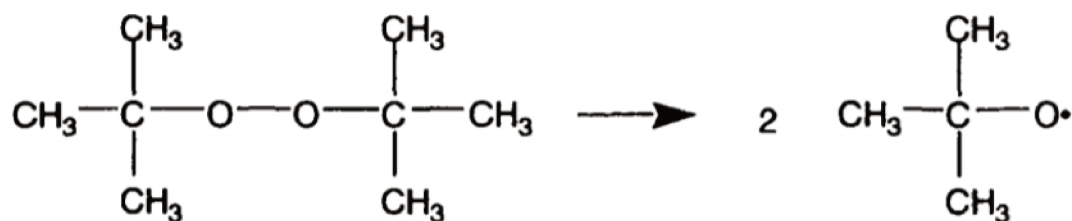


FIGURE 1.3 – Structure chimique et mécanisme de décomposition du DTBP

Des études sur le DTBP ont montré qu'il pouvait jouer le rôle d'additif procétane [20, 30, 31].

La figure 1.4 extraite des travaux de Patel et Sing [20] présente la variation des quantités de NO_x et de CO émises dans l'atmosphère lors de la combustion du diesel, du diesel mélangé avec 50% d'un ester méthylique (B50), et du B50 avec différentes concentrations

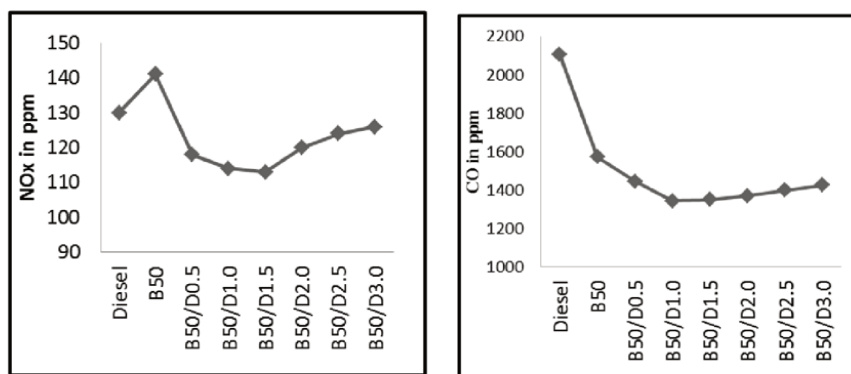


FIGURE 1.4 – Effet du DTBP sur les émissions de NO_x et de CO [20]

de DTBP. Il apparaît clairement que l'ajout de l'additif procétane entraîne une diminution des émissions NO_x et de CO comme évoqué dans la section 1.1.1.

Le Diméthylpropane (DMP) ou néopentane (figure 1.5) est un alcane ramifié très volatil de formule brute C_5H_{12} . Il est très inflammable même à température ambiante. Lorsqu'il est ajouté au diesel ou au biodiesel, il en résulte une diminution des émissions de particules polluantes notamment de celles de NO_x et de CO (figure 1.6).

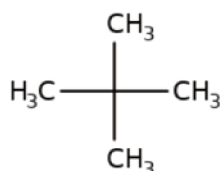


FIGURE 1.5 – Formule chimique du DMP

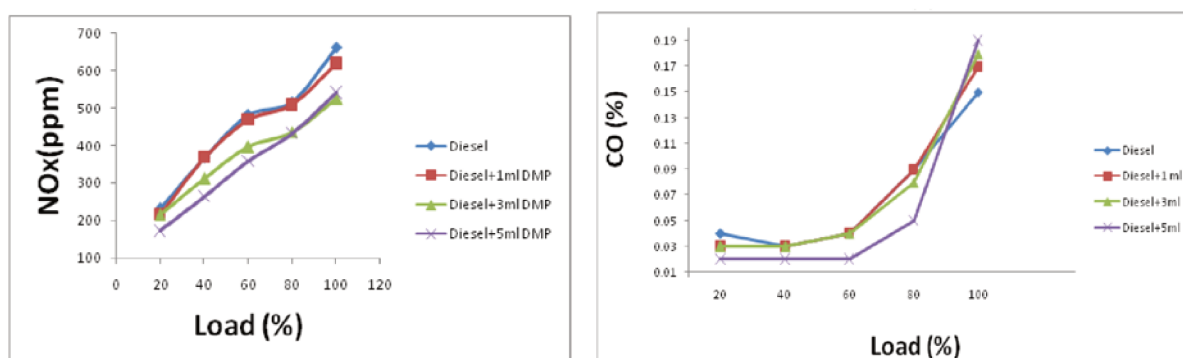


FIGURE 1.6 – Effet du néopentane sur les émissions de NO_x et CO [17]

Le néopentane permet de diminuer les émissions NO_x , de HC et de CO respectivement

de 21%, 17% et 20% (ajout de 3 mL de DMP) [17].

Le 2-ethylhexyl nitrate (EHN), quant à lui, est un composé organique issu de la nitration de l'iso-octanol. Il est connu pour être l'un des principaux additifs procétanes utilisés pour les moteurs diesel. Lors de la combustion dans le moteur diesel, le 2-ethylhexyl nitrate (EHN) se décompose en radicaux libres (figure 1.7) qui vont déclencher l'auto-inflammation du carburant.

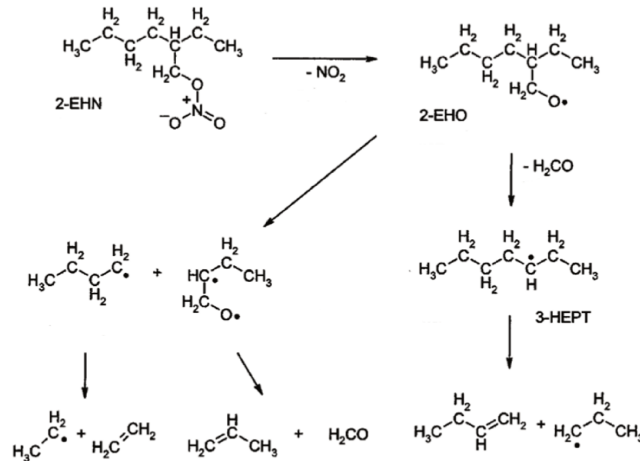


FIGURE 1.7 – Structure chimique de l'EHN et son mécanisme de décomposition [32]

Cet additif permet d'améliorer le démarrage à froid, de diminuer la consommation en carburant tout en réduisant les émissions de particules polluantes [3]. Comme le montre la figure 1.8 l'ajout de l'EHN permet de diminuer considérablement les émissions de monoxydes de carbone et d'hydrocarbures imbrulés lors du freinage (Brake Power).

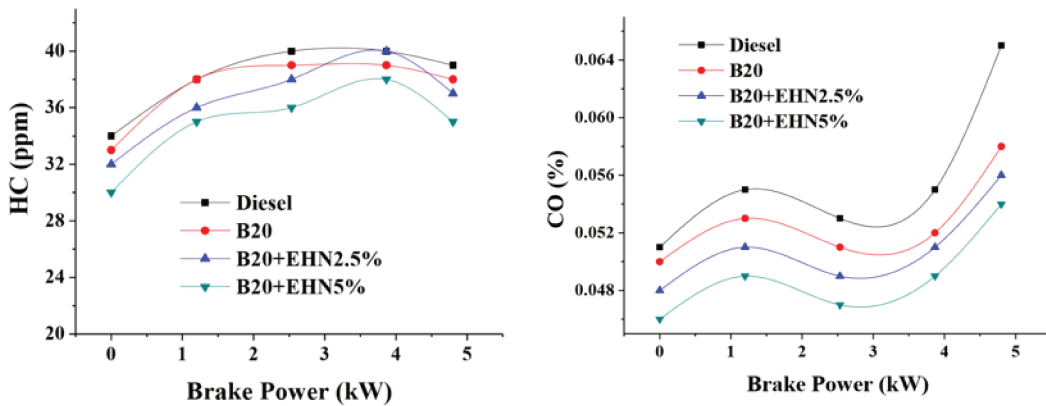


FIGURE 1.8 – Effets de l'EHN sur les performances du moteur [3]

Au vu des différentes études, il apparait clairement que les additifs procétanes sus-

mentionnés jouent un rôle important au niveau des émissions de particules polluantes particulièrement celles de NO_x et de CO . Ces additifs sont caractérisés par les propriétés physico-chimiques données dans le tableau 1.1

TABLE 1.1 – Propriétés physico-chimiques des additifs procétanes

Additifs	Formule brute	Masse Molaire (g/mol)	Masse volumique (kg/m ³)	Point de bulle (°C)	Température de décomposition (°C)
EHN	$C_8H_{17}NO_3$	175,23	967	70	150
DTBP	$C_8H_{18}O_2$	146,23	800	109–111	>100
DMP	C_5H_{12}	72,15	627	9,5	>100

En dehors de ces 3 principaux additifs procétanes, d'autres mélanges peuvent aussi servir à augmenter l'indice de cétane. Par exemple la combinaison nanoparticules de carbone / argent, biodiesel et diesel a montré une augmentation des performances du moteur de 2% par rapport au diesel normal [33]. De même, une augmentation des émissions de CO_2 de 17% et une baisse de celles de CO de 28% ont été mises en évidence. Ceci traduit un passage d'une combustion incomplète à une combustion complète. Aghbashlo *et al.* 2015 [34] ont également travaillé sur la possibilité d'utiliser le polystyrène mélangé avec du biodiesel comme additif.

Certains auteurs ont mené des études sur l'utilisation des composés oxygénés comme le pentanol [35], l'éthanol et l'isopropanol [36] comme additifs pour le diesel. Les résultats, ont montré une augmentation des émissions d' HC , de CO et NO_x (dans certains cas). Ainsi, il est possible de dire que les alcools ne peuvent être utilisés comme additif procétane.

Cette étude bibliographique montre que la plupart des articles qui traitent de l'augmentation de l'indice de cétane du diesel [20, 3], utilisent le biodiesel en plus des additifs procétanes. Les études montrent que l'indice de cétane du biodiesel est toujours supérieur à 47 tandis que celui du diesel fossile reste voisin de 42. Il faut aussi prendre en compte le fait que le biodiesel contient 10 à 11 % d'atome d'oxygène, ce qui peut conduire à une combustion plus complète que celle du diesel fossile. Étant donné que le biodiesel est complètement miscible au diesel fossile, les mélanger entraîne donc une amélioration de la qualité du carburant avec une augmentation de l'indice de cétane accompagnée d'une

combustion plus complète. Toutefois, certaines études ont mis en évidence une augmentation des émissions de monoxyde et de dioxyde d'azote (figure 1.4) lorsque le mélange (biodiesel + diesel) est utilisé sans additif procétane [20].

Aujourd'hui, en termes d'utilisation, les alkyles nitrates, notamment le 2-ethylhexyl nitrate (EHN), dominant le marché avec une production mondiale de 100 kilotonnes par année [2, 3]. Ceci est dû en grande partie à leur faible coût de production. Cependant, face à la raréfaction des énergies fossiles, produire une si grande quantité d'EHN va devenir de plus en plus difficile. Ainsi, il devient indispensable de trouver un autre moyen de produire cet additif procétane sans utiliser l'iso-octanol. De plus, dans le cadre de la lutte contre le réchauffement climatique, les dirigeants de l'UE ont fixé des objectifs à atteindre d'ici 2030 dont les principaux sont : la réduction des émissions de gaz à effet de serre d'au moins 40% (par rapport au seuil de 1990) et l'augmentation de la part des énergies renouvelables d'au moins 27% [37].

C'est dans ce sens que s'inscrit cette thèse qui porte sur la synthèse d'un substitut à l'EHN en faisant une nitration d'une huile végétale transestérifiée (biodiesel). Cet additif, une fois synthétisé, doit apporter les mêmes propriétés que l'EHN au diesel ou au biodiesel auquel il est ajouté. La production de ce bioadditif permet de transformer les molécules du biodiesel en d'autres avec une plus haute valeur ajoutée. Autrement dit, la réaction de nitration va rendre les molécules du biodiesel plus énergétiques. Étant donné que l'EHN est obtenu par nitration, notre recherche bibliographique sera essentiellement orientée vers la réaction de nitration et les différentes techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des produits nitrés obtenus.

1.2 Procédé de synthèse par nitration

Réaction jugée très exothermique ($\Delta H_r \approx -130 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [38], la nitration a été découverte en 1834 par Mitcherlich et exploitée industriellement en 1847 [39]. Aujourd'hui, elle est utilisée dans beaucoup de domaines notamment dans la chimie de spécialités. La réaction consiste à greffer un groupement NO_2 à une molécule de départ. Pour ce faire, l'utilisation d'un agent de nitration est nécessaire.

1.2.1 Les agents de nitration

Les cinq agents de nitration les plus utilisés dans la littérature sont : le mélange acide nitrique / acide sulfurique (mélange sulfonitrique), l'acide nitrique fumant, le mélange acide nitrique / anhydride acétique (nitrate d'acétyle), le pentoxyde d'azote et le mélange acide nitrique / acide phosphorique. L'espèce active de l'agent de nitration est principalement l'ion nitronium NO_2^+ issu de la déshydratation de l'acide nitrique [4]. Chaque agent de nitration a des propriétés qui lui sont propres. Ainsi, le choix de l'agent de nitration repose sur la nature du produit à nitrer et sur les réactions secondaires qui doivent être évitées. Les agents de nitration utilisés dans l'industrie sont généralement issus de l'acide nitrique ou du mélange d'acide nitrique et un acide fort protonique.

1.2.1.1 Le mélange sulfonitrique (acide nitrique / acide sulfurique)

Le mélange de l'acide nitrique avec de l'acide sulfurique à différentes concentrations est l'un des agents de nitration les plus utilisés dans l'industrie du fait de son faible coût. Il est aussi bien utilisé pour la nitration des composés cycliques que pour celle des chaînes aliphatiques notamment l'iso-octanol. Métivier 1998 [4] affirme que « *la teneur en acide nitrique d'un mélange sulfonitrique, ainsi que l'acidité totale de l'acide résiduaire formé constituent les caractéristiques essentielles d'un mélange de nitration* ». Ainsi, il est nécessaire de choisir soigneusement les proportions d'acide nitrique, d'acide sulfurique et d'eau (figure 1.9).

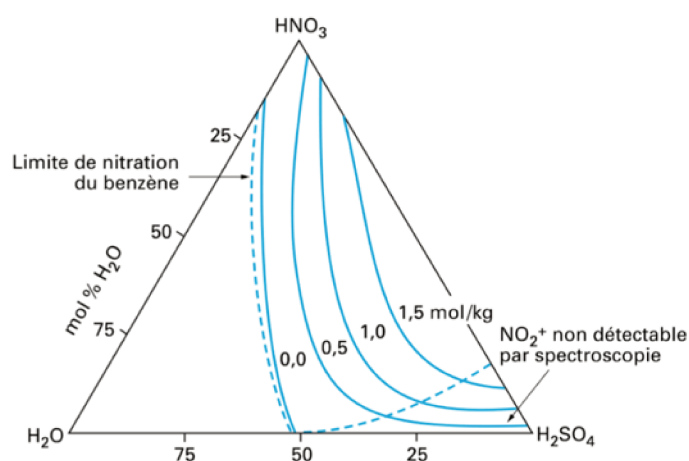


FIGURE 1.9 – Composition du mélange sulfonitrique Métivier 1998

Hogget 1971 [39] affirme que la présence d'une certaine quantité d'eau peut affecter

l'équilibre conduisant à la formation des ions nitronium. De plus, ses études montrent que l'intensité du pic du spectre de Raman associé à l'ion nitronium diminue avec la présence de molécules d'eau. Par conséquent, une forte concentration en eau dans l'agent de nitration pourrait entraîner une diminution de la conversion de la réaction.

Pendant la nitration, l'acide sulfurique présent dans le mélange sulfonitrique va jouer le rôle de catalyseur dans un milieu avec une forte concentration en HNO_3 . Zaldivar *et al.* 1996 [40] affirment qu'en augmentant la quantité d'acide sulfurique présent dans le milieu, la constante de vitesse de la réaction de nitration des composés aromatiques est augmentée.

L'ionisation totale de l'acide nitrique en ion nitronium (équation 1.6) nécessite l'utilisation d'un acide sulfurique dont la concentration est supérieure à 89 % [39].



Selon la littérature [4], les risques d'oxydation demeurent l'inconvénient majeur de l'utilisation du mélange sulfonitrique comme agent de nitration. En effet, l'acide nitrique et les oxydes d'azote sont susceptibles de réagir avec les composés organiques. Ainsi, la mise en œuvre d'une réaction de nitration notamment à l'échelle industrielle doit être considérée comme une réaction délicate.

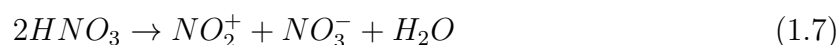
1.2.1.2 L'acide nitrique fumant

L'acide nitrique fumant est une solution concentrée d'acide nitrique contenant du dioxyde d'azote dissout dans des proportions plus ou moins significatives. Il existe sous deux formes [41] :

- L'acide nitrique fumant blanc qui contient 97,5 % d'acide nitrique, 2 % d'eau et 0,5% de dioxyde d'azote.
- L'acide nitrique fumant rouge qui contient plus de 85% d'acide nitrique, moins de 5% d'eau et un pourcentage compris entre 10% et 15% en dioxyde d'azote.

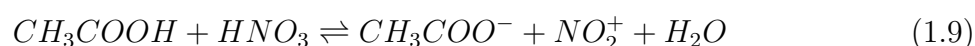
Sous sa forme liquide, il se décompose facilement sous l'action de la lumière ou de la température. Cette décomposition se manifeste par le changement de la couleur due à la présence du dioxyde d'azote qui colorie l'échantillon en jaune. L'acide nitrique fumant est un acide fort, un agent de nitration ainsi qu'un oxydant. Il attaque généralement tous les métaux à l'exception de l'or et du platine. La réaction de nitration avec cet

agent passe par « l'auto-formation » de l'ion nitronium (équation 1.7) qui va par la suite attaquer la molécule de départ. Nous pouvons citer les travaux de Knighton et Chaplin 2015 [42] qui traitent de la nitration du 1,2-difluorobenzène. Brocklehurst *et al.* 2011 [43] ont travaillé sur la possibilité d'utiliser l'acide nitrique fumant (22,4 M) mélangé avec de l'acide acétique (1 M) pour la nitration du 8-bromo-1H-quinolin-2-one. La particularité de ce mélange réside dans le fait qu'il soit moins visqueux que le mélange classique utilisé dans l'industrie (sulfonitrique); ce qui lui permet d'avoir de grand débit en mode continu. Toutefois, son utilisation n'est pas très répandue en industrie du fait de son instabilité thermique.



1.2.1.3 L'acide nitrique dilué avec un solvant organique (anhydride acétique ou acide acétique) : nitrate d'acétyle

Généralement utilisé pour la nitration des substances réactives telles que le phénol, l'acide nitrique dilué peut présenter des propriétés oxydantes [39]. La dilution se fait généralement avec un solvant d'origine organique : acide acétique ou anhydride acétique. Cependant, Briner et Bolle (1935) [44] affirment qu'à concentration égale, la nitration est plus rapide en milieu acétique qu'en milieu aqueux. L'ion nitronium à l'origine de la réaction de nitration se forme grâce aux interactions entre l'acide nitrique et l'anhydride acétique par exemple, suivant l'équation 1.9 [45] :



Une fois formé, l'ion NO_2^+ va réagir avec la molécule à nitrer pour former un nouveau produit. Cet agent de nitration s'est révélé être très efficace notamment pour la nitration des amines aromatiques, de l'anisole, des alcools et des composés aromatiques sensibles aux acides forts [46]. Il constitue donc une alternative à l'utilisation d'un acide fort comme l'acide sulfurique. Il est également un agent de nitration rapide et efficace pour les alcènes [46].

1.2.1.4 Le pentoxyde d'azote N_2O_5

Le pentoxyde d'azote est très réactif et peut être utilisé pour les composés non compatibles en milieu acide [4]. Plusieurs travaux ont été réalisés sur ce sujet. Caesar et Goldfrank (1946) [47] font partie des premiers auteurs à travailler sur la possibilité d'utiliser le pentoxyde d'azote comme agent de nitration. Ils ont réalisé une nitration avec de l'amidon en présence de fluorure. Hill *et al.* 2004 [48] ont également utilisé cet agent pour la nitration d'un composé aromatique en présence de zirconium (IV) 2,4-pentanedionate (catalyseurs). Chafin et Mervin 2000 [49] quant à eux ont nitré le 1,3,5-Triazine avec le pentoxyde d'azote en présence de nitrométhane (CH_3NO_2).

Le pentoxyde d'azote contrairement aux autres agents de nitration, ne génère pas un ion nitronium ; il va directement réagir avec le composé à nitrer (figure 1.10).

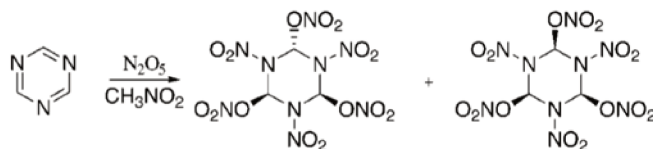


FIGURE 1.10 – Mécanisme de nitration avec le pentoxyde d'azote [49]

Il peut être obtenu soit par ozonolyse de NO_2 soit par électrolyse de l'acide nitrique suivie d'une extraction. L'utilisation de cet agent de nitration à l'échelle industrielle à l'heure actuelle est limitée aux produits à très haute valeur ajoutée du fait du coût élevé de production du pentoxyde d'azote [4].

1.2.1.5 Le mélange acide nitrique + acide phosphorique

Ce mélange peut être également utilisé comme agent de nitration. Les études qui sont menées sur ce sujet montrent une sélectivité différente de celle obtenue avec l'acide sulfurique [50]. Schofield (1980) [50] mentionne dans son article que le sel de nitronium, mélangé avec un solvant organique inerte a déjà été utilisé comme agent de nitration. Les rendements sont généralement bons, mais en termes de travail, cette méthode est avantageuse uniquement pour les composés présentant un risque d'hydrolyse.

Il existe également d'autres agents de nitration comme le mélange acide nitrique/ acide de Lewis où l'acide de Lewis joue le rôle de catalyseur. Ce système est très sensible à l'eau puisque les acides de Lewis peuvent être naturellement hydrolysés par cette dernière.

Pour conclure sur cette partie, il est possible de dire que parmi les agents de nitrations disponibles, le plus utilisé en industrie demeure le mélange sulfonitrique (acide nitrique + acide sulfurique). Néanmoins, quelques autres agents de nitration très efficaces liés à l'acide nitrique ont été découverts au cours des années et utilisés principalement à l'échelle laboratoire.

1.2.2 Mécanisme chimique de la réaction de nitration

Le terme nitration est souvent associé à la nitration des composés aromatiques, puisque c'est l'un des principaux procédés utilisés en industrie. Cependant, les composés cycliques, tout aussi bien que les composés aliphatiques peuvent être nitrés. La nitration peut être soit électrophile soit radicalaire [51]. Celle des composés aromatiques est plus souvent électrophile tandis que celle des chaînes aliphatiques est radicalaire.

1.2.2.1 Nitration par substitution électrophile

Les composés nitroaromatiques sont utilisés pour la synthèse des produits pharmaceutiques, des explosifs, des pesticides, etc [51, 52, 4]. Entre 1960 et 1980, la nitration des composés aromatiques a fait l'objet de plusieurs études [53] qui ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes notamment sur le mécanisme réactionnel. Lors de la nitration, il convient de veiller à ce qu'il y ait suffisamment d'ions dans le milieu réactionnel pour nitrer des composés aromatiques par substitution électrophile. Ceci demande de travailler avec un excès en acide nitrique. Si la concentration est trop faible, les réactions secondaires d'oxydation seront abondantes. Le mécanisme général de la nitration des composés cycliques est la substitution électrophile (figure 1.11) qui se fait en 3 étapes en phase liquide : d'abord, il y a la formation du réactif électrophile (ion nitronium) suivant les différents mécanismes présentés précédemment. Ensuite, l'ion obtenu va attaquer le noyau aromatique pour former un produit peu stable appelé intermédiaire de Wheland (complexe π). Il s'ensuit une élimination rapide du proton pour ainsi reformer le système des 3 doublets d'électrons. Plus simplement, la substitution électrophile peut être définie comme étant le remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupement NO_2 [4].

Certaines études notamment celle de Métivier (1998) *et al.* [4] expliquent que la substitution électrophile peut être orientée. En effet, lorsque le noyau dispose déjà d'un substituant, la nature de ce dernier détermine le ou les carbones qui seront attaqués. Autrement

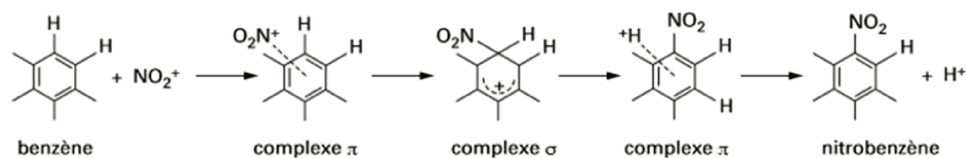


FIGURE 1.11 – Exemple de substitution électrophile avec le benzène [4]

dit, l'attaque électrophile est d'autant plus aisée que la densité électronique du carbone est plus élevée. La nitration des composés aromatiques notamment benzène, avec un mélange sulfonitrique comme agent de nitration est l'une des réactions les plus présentes dans l'industrie de la chimie de synthèse. À l'échelle industrielle, la réaction de nitration peut se faire en mode discontinu ou en mode continu.

Les réacteurs discontinus

Selon Métivier (1998), les nitrations discontinues sont essentiellement utilisées pour la fabrication de produits en petits tonnages. Les réacteurs discontinus sont équipés de systèmes intérieurs et extérieurs de refroidissement, et d'une agitation suffisamment efficace. Généralement, ces derniers fonctionnent en mode semi-batch. Le produit à nitrer est chargé dans le réacteur auquel le mélange sulfonitrique est ajouté. Il est à noter que le débit d'ajout de l'agent de nitration est régulé avec le niveau thermique du réacteur. Une fois la réaction terminée, le produit obtenu constitué de l'acide résiduaire et du produit nitré est séparé par décantation.

Les réacteurs continus

Les réacteurs de nitration continus doivent prendre en considération deux fonctions principales : une fonction de mélange au vu du caractère hétérogène liquide-liquide de la réaction de nitration et une fonction d'échange thermique. En industrie, les procédés de fabrication classiques utilisés sont le procédé isotherme et le procédé adiabatique [54].

Le procédé isotherme ou procédé de Biazzi (figure 1.12) fonctionne en deux étapes. Tout d'abord, le composé organique initial est mis en contact avec l'acide résiduaire issu de la nitration en sortie de procédé dans le dénitreur N1 afin d'absorber les résidus de produits nitrés présents dans la phase aqueuse. Le mélange obtenu est par la suite décanté dans un séparateur de type Biazzi : la phase organique est redirigée vers le dispositif réactionnel

(N2 et N3) tandis que l'acide est reconcentré par évaporation pour être recyclé.

La réaction de nitration s'effectue dans une série de réacteurs agités (N2 et N3). Le mélange sulfonitrique issu du mélangeur M est introduit dans le réacteur N2 préalablement rempli de composé organique. La masse réactionnelle déborde dans le N3 où se poursuit la réaction. Le produit obtenu est soutiré, refroidi puis séparé dans un séparateur de type Biazzi. La phase organique constituée du produit nitré est par la suite lavée et purifiée tandis que l'acide résiduaire est reconcentré par évaporation pour être envoyé au réacteur N1. La température du milieu réactionnel est comprise entre 40 et 60°C [54, 55].

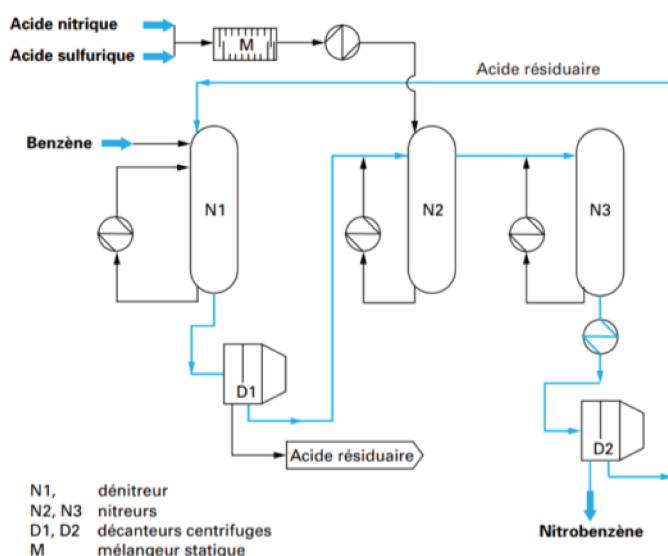


FIGURE 1.12 – Phase réactionnelle du procédé isotherme [54] exemple de la nitration du benzène

Breveté et développé en 1990 par la société Noram Engineering and Constructors, la particularité du procédé adiabatique (figure 1.13) réside dans l'utilisation d'un réacteur piston. L'agent de nitration est préparé par injection d'acide nitrique pur à 68% massique dans la boucle contenant de l'acide sulfurique. Le composé organique est par la suite injecté par dispersion fine dans le réacteur piston contenant le mélange sulfonitrique. Le temps de séjour est habituellement très court (25 s).

American Cyanamid a été l'un des premiers à industrialiser le procédé adiabatique qui limite l'élévation de température [55]. Ils ont utilisé un très grand excès d'acide par rapport au benzène (14 fois le poids du benzène au lieu de 3 fois pour le procédé classique). Le fort excès d'acide va jouer le rôle de tampon thermique en absorbant la quantité de chaleur dégagée par la réaction pour que la température n'excède pas 145 °C. Ceci permet

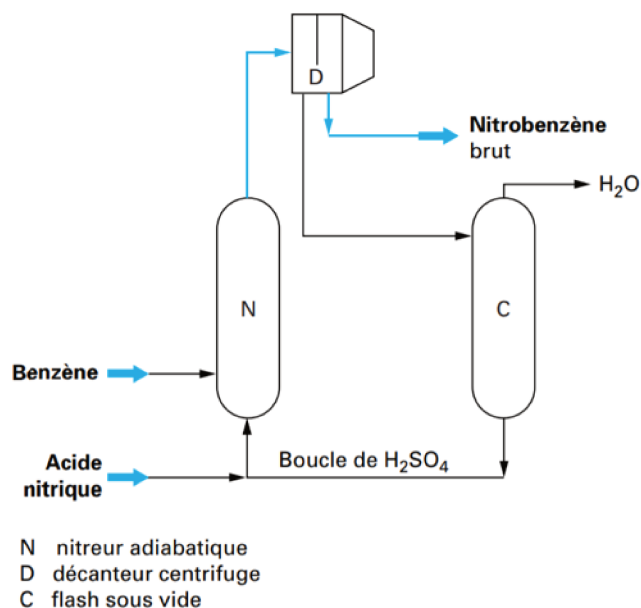


FIGURE 1.13 – Réaction pour le procédé adiabatique [54] exemple de la nitration du benzène

d'éviter les réactions secondaires indésirables tout en augmentant la vitesse de la réaction.

Les études qui portent sur la nitration des composés aromatiques montrent que cette réaction se déroule en milieu hétérogène liquide-liquide avec le mélange sulfonitrique. En effet, lors de la nitration une phase organique (composé aromatique) et une phase aqueuse (le mélange sulfonitrique) coexistent tout au long de la réaction. L'existence de ces deux phases non miscibles entraîne un transfert de matière par diffusion / convection [56]. Plusieurs auteurs affirment que la réaction de nitration se déroule dans la phase aqueuse [57, 58, 56]. Il a été mis en évidence que les molécules de la phase organique diffusent vers la phase aqueuse où elles sont attaquées par les ions nitronium. La vitesse de diffusion de ces molécules organiques ainsi que la vitesse de la réaction dépendent de la concentration en acide sulfurique et de l'agitation du milieu [58, 59]. Lorsque la concentration en acide sulfurique du milieu réactionnel est faible ($< 10 \text{ kmol/m}^3$), la réaction est très lente et a un ordre global de 2. À l'inverse, dans un milieu avec une forte concentration en H_2SO_4 la vitesse de la réaction dépend de l'aire de l'interface et du coefficient de transfert de matière. Zaldivar *et al.* [57] (1995) ont montré dans leurs travaux que la constante de vitesse de la nitration du benzène augmentait d'un facteur 3 lorsque la concentration en acide sulfurique passait de 50 % à 80 % (massique) comme le montre la figure 1.14.

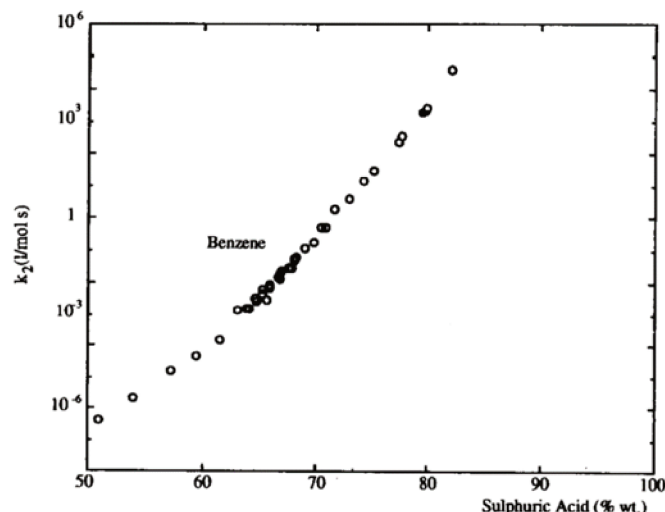


FIGURE 1.14 – Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration en H_2SO_4 [40]

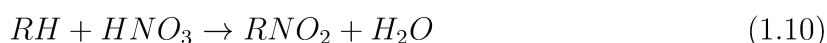
L'acide nitrique étant très corrosif pour les métaux, l'équipement utilisé lors de la synthèse des produits nitrés doit être composé des matériaux résistants aux acides tels que le ferrosilicium, l'acier inoxydable spécial ou l'or. Cette propriété corrosive est l'inconvénient de l'utilisation des agents de nitration comportant des acides forts comme le mélange sulfonitrique.

En dehors des molécules aromatiques, d'autres composés peuvent aussi être nitrés, mais très peu d'articles existent sur ce sujet.

1.2.2.2 Nitration des composés aliphatiques

La nitration électrophile des composés aromatiques décrite ci-dessus est une réaction bien étudiée et bien comprise, contrairement à celle des chaînes aliphatiques. Les composés aliphatiques peuvent être saturés (alcanes, paraffines, etc.) ou insaturés (alcène, alcyne, acide gras, etc.). Leur mode de nitration va ainsi dépendre de la stabilité des liaisons qui les composent.

Olah *et al.* (1997) [60] affirment que Beitstein et Kurbatov ont été les premiers à étudier la nitration de la paraffine (chaîne d'hydrocarbure saturé C_nH_{2n+2}) avec de l'acide nitrique (équation 1.10).



Les résultats de leur étude ont montré que les produits obtenus étaient plus issus d'une oxydation que d'une nitration. En effet, Ballod *et al.* (1976) [61] assurent que lors de la nitration des alcanes, le composé nitré formé subit immédiatement une oxydation supplémentaire en aldéhyde, cétone, alcool, monoxyde et dioxyde de carbone.

Contrairement à la nitration des composés aromatiques qui se fait facilement avec le mélange sulfonitrique, celle des alcanes est plus difficile à cause de leur faible réactivité selon Ballini et Palmieri (2018) [62]. Généralement, la nitration des alcanes se fait à des températures comprises entre 350 °C et 450 °C et à une pression de 8 bars en présence d'acide nitrique et d'un gaz inerte [63]. La chaîne est nitrée grâce à une succession de réactions impliquant les radicaux libres issus de l'homolyse des liaisons $C-H$ [64]. Souvent, à des températures aussi élevées, les alcanes subissent en plus de l'homolyse de la liaison $C-H$, un clivage de certaines liaisons entre carbones ($C-C$) [65].

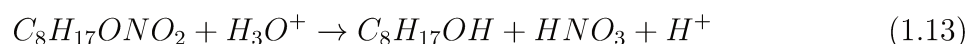
Au fil des années, plusieurs inventions ont découlé de ce procédé notamment l'utilisation d'un mélange de vapeur d'acide nitrique et de méthanol (solvant) comme agent de nitration dans un lit catalytique fixe. Ce procédé permet de maintenir la température de synthèse entre 150 °C et 350 °C [66]. Plus récemment, Thrauth *et al.* 2018 [67] ont mis au point un processus de nitration des hydrocarbures saturés qui utilise un réacteur à flux descendant tout en jouant sur la concentration de l'agent de nitration (entre 10 et 50 % massique) et les conditions opératoires ($P = 34$ bars et T comprise entre 140 et 325 °C). Ceci a permis de limiter considérablement l'oxydation des produits et d'augmenter le taux de conversion de la réaction.

À l'échelle industrielle, le mélange sulfonitrique est généralement utilisé pour produire l'EHN qui est pour rappel le principal additif procétane utilisé pour les moteurs diesel. La réaction se produit entre l'agent de nitration précédemment cité et l'iso-octanol (alcool gras de formule brute $C_8H_{18}O$). La synthèse de l'additif se fait à température ambiante et en mode semi-batch. L'iso-octanol est ajouté au milieu réactionnel contenant déjà l'agent de nitration avec un faible débit (goutte à goutte). Afin d'éviter les réactions secondaires d'oxydation, la température du milieu est maintenue basse [75]. La synthèse de l'EHN, à l'image de la nitration des composés aromatiques, est fortement exothermique et se déroule en milieu hétérogène liquide-liquide [68]. La forte exothermicité de la réaction de nitration force également les industriels à limiter la température de synthèse à des valeurs assez basses, inférieures à 30 °C [69]. La nitration de l'iso-octanol se déroule suivant le

mécanisme ci-dessous :



Travailler avec de fortes concentrations en acide sulfurique du milieu réactionnel peut entraîner l'hydrolyse du produit nitré formé (équation 1.13) [68].



Comme pour les composés aromatiques, la concentration en acide sulfurique de l'agent de nitration joue un rôle important dans la nitration des alcools (figure 1.15). En effet, les études montrent qu'elle influence la sélectivité des produits en plus de la vitesse de la réaction [68]. Toutefois, son impact est limité par la quantité d'eau présente dans le milieu.

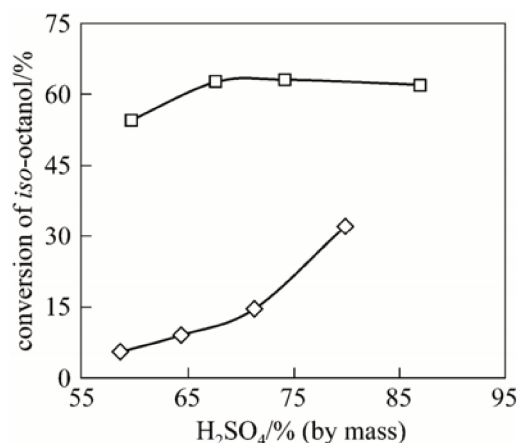


FIGURE 1.15 – Conversion en fonction de la quantité de H_2SO_4 [68] (carré = 2% , losange = 15% de H_2O)

Des travaux récents ont été dédiés à la nitration du biodiesel. Ce dernier a fait l'objet de plusieurs études notamment aux États-Unis [70, 71]. Il est obtenu par transestérification d'une huile végétale. Certaines études à l'image de celle de Schuchardt *et al.* 1998 [72] montrent que les huiles végétales pourraient être directement utilisées comme carburant. Toutefois, leurs performances ne seraient pas satisfaisantes du fait de leur viscosité élevée, de leur faible volatilité, et des éventuelles formations de dépôt sur le moteur. Elles ont donc été transestérifiées pour répondre aux exigences des moteurs diesel (diminution de la

viscosité et augmentation de la volatilité). La transestérification consiste à faire réagir une huile végétale avec un alcool en présence d'un catalyseur pour former des esters (oléate de méthyle, palmitate de méthyle, linoléate de méthyle, linoléate de méthyle) [72, 73, 74, 75] (figure 1.16). La nitration du biodiesel rentre donc dans le cadre de la nitration des chaînes aliphatiques.

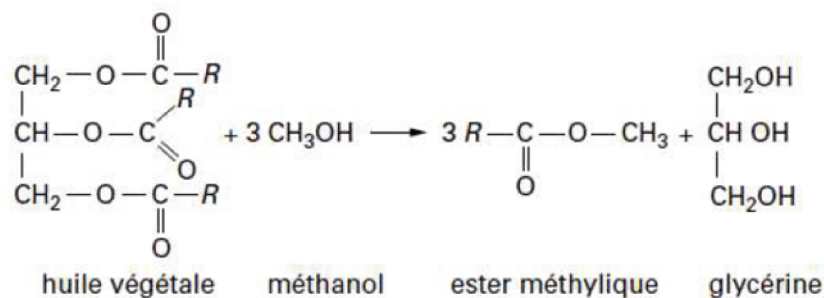


FIGURE 1.16 – Estérification d'une huile végétale

Les mono-esters obtenus suite à la transestérification présentent des propriétés physico-chimiques assez proches de celles du diesel fossile [76, 77]. Riadi *et al.* 2015 [78] affirment que les avantages du biodiesel résident dans sa teneur en oxygène. En effet, ils affirment que « *les atomes d'oxygène de la fonction ester améliorent la combustion de la même façon que les oxygénés réduisent les émissions de monoxyde de carbone pour l'essence* » ce qui expliquerait l'engouement des chercheurs. De même, sa production annuelle a augmenté de 23 % entre 2005 et 2015 [79].

La nitration du biodiesel n'est pas un procédé courant puisque très peu d'articles traitent de ce sujet. Les seules études qui existent sont à l'échelle laboratoire avec l'utilisation de ballons et d'agitateurs magnétiques dans la plupart des publications. Malins et Houle (1963) [80] ont été les premiers à étudier la nitration de l'oléate de méthyle avec du nitrate d'acétyle (5 mL d'acide nitrique et 70 mL d'anhydride acétique) comme agent de nitration. La température du milieu réactionnel était maintenue à 25°C pendant 1 heure, puis la réaction était stoppée par ajout d'une eau froide. Les résultats de cette étude ont montré la présence de trois nouvelles molécules dans le produit nitré (figure 1.17).

Canoira *et al.* (2006) [81] ont effectué la nitration du biodiesel en se basant principalement sur les travaux de Malins et Houle. La réaction a été réalisée avec du nitrate d'acétyle (105 mL de HNO_3 pur à 70 % + 350 mL d'anhydride acétique) et de l'acide nitrique fumant à 25 °C. Grâce aux techniques analytiques, différentes molécules ont pu

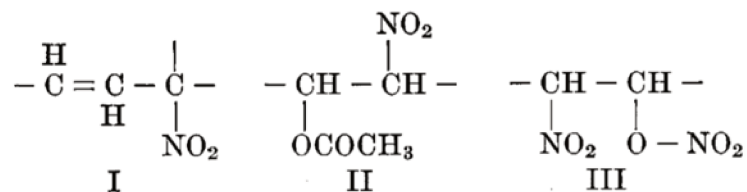


FIGURE 1.17 – Produits de la nitration de l'oléate de méthyle [80]

être identifiées : certaines perdent leur insaturation tandis que d'autres la conservent (figure 1.18).

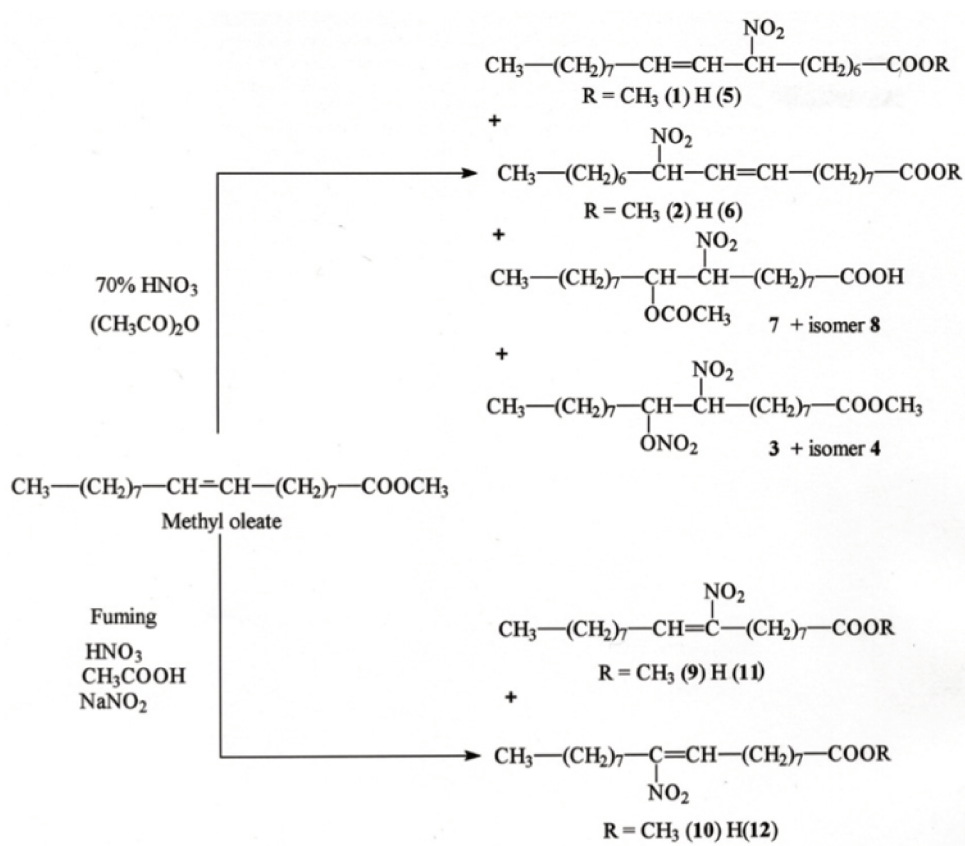


FIGURE 1.18 – Nitration du biodiesel avec deux agents de nitration [81]

Abdullah *et al.* (2010 et 2011) [82, 45] ont également travaillé sur ce sujet. Ils ont d'abord effectué une nitration de l'huile de jatropha avec un mélange sulfonitrique dans le but de produire un additif procétane. Cette étude a mis en évidence une augmentation de la conversion de la réaction en fonction du nombre de moles d'acide nitrique présent dans le milieu. Ensuite, ils ont réalisé la nitration du ricinoléate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_3$) avec du nitrate d'acétyle. Leurs travaux ont montré que les paramètres cinétiques de la réaction

étaient liés uniquement à la quantité de ricinoléate présente dans le milieu. Ils ont trouvé une vitesse de réaction de $3,73 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une concentration de 0,375 M. Ces auteurs affirment également que lors de la réaction de nitration, les groupements NO_2 et NO_3 réagissent avec l'atome de carbone ayant la double liaison. Ceci est en contradiction avec les autres études menées sur ce sujet [74, 81] dans lesquelles la double liaison est conservée pour certaines molécules. Au vu des idées défendues par les différents auteurs, il est prudent de considérer que la nitration des esters du biodiesel est une réaction peu comprise.

1.2.3 Techniques analytiques

Dans les articles qui traitent de la nitration, principalement de celle du biodiesel, différentes méthodes d'analyse ont été utilisées pour caractériser les produits synthétisés. Parmi ces techniques, il est possible de distinguer les méthodes d'identification et les méthodes de quantification.

1.2.3.1 Identification des produits de la nitration

Analyse infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer le spectre d'absorption d'un composé. Deux types d'infrarouge sont utilisés en industrie : l'infrarouge dispersif et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [83]. La FTIR, qui a remplacé l'IR dispersif, occupe aujourd'hui une place importante dans l'industrie. En effet, l'IR couvre une large zone qui peut être divisée en 3 régions : l'IR proche (entre 4000 et 14 000 cm^{-1}), l'IR moyen (entre 400 et 4 000 cm^{-1}) et l'IR lointain (entre 10 et 400 cm^{-1}). L'IR moyen permet d'observer les spectres d'absorption de toutes les liaisons qui caractérisent les produits chimiques telles que les liaisons $\text{O} - \text{H}$, $\text{N} - \text{H}$, $\text{C} - \text{O}$ et $\text{C} - \text{H}$ [84]. Les données récoltées peuvent se présenter sous la forme d'absorbance ou de transmittance suivant le nombre d'onde. La spectroscopie IR a été pendant longtemps utilisée comme moyen d'identification des liaisons chimiques. Avec l'avènement de la FTIR, son utilisation s'est généralisée à une analyse quantitative. Cependant, le dosage des constituants nécessite la mise en place préalable d'une courbe d'étalonnage obtenue avec l'analyse des spectres des produits purs.

Dans le domaine de la nitration des esters du biodiesel, la spectrométrie infrarouge (FTIR) a été utilisée pour l'identification des groupements (NO_2 ou ONO_2) qui se sont greffés à la molécule de départ [74, 81, 82, 45]. L'analyse IR permet de faire une étude comparative du spectre de la molécule de départ et celui de la molécule nitrée pour ainsi identifier les nouveaux groupements. Toutefois, aucune autre information sur la structure chimique des molécules synthétisées (formule brute, position du groupement nitro sur la chaîne, masse molaire, etc.) n'est donnée. Cette technique reste donc incomplète pour l'identification des produits issus de la réaction de nitration.

La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse occupe une place privilégiée parmi les méthodes analytiques grâce à ses nombreuses caractéristiques : sa sensibilité et sa limite de détection n'ont pas encore d'égale. Grâce aux progrès effectués dans ce domaine, elle est devenue aujourd'hui une technique de détection, d'identification et de quantification des produits chimiques.

La spectrométrie de masse peut être couplée avec des techniques de séparation notamment la chromatographie. Cette méthode combine les performances de la chromatographie pour la séparation des composés de l'échantillon et la spectrométrie de masse pour leur identification en fonction du rapport masse sur charge. La combinaison la plus utilisée est la GC-MS (chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse).

Le principe de la chromatographie en phase gazeuse consiste à séparer l'échantillon en ses constituants en faisant passer une phase gazeuse mobile sur une phase stationnaire absorbante ou adsorbante [85]. L'échantillon est introduit dans la colonne balayée en continu par un gaz vecteur. La température de la colonne est régulée et les analytes étudiés sont séparés en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. En sortie de colonne, les composés sont recueillis au niveau du spectre de masse pour procéder à leur identification. Cette technique d'analyse a été utilisée en premier par Malins et Houle 1963 [80] pour l'identification des produits nitrés synthétisés à partir de biodiesel. Canoira *et al.* 2007 [81] ainsi que Abdullah *et al.* 2010 [82] en ont fait de même.

L'inconvénient majeur de cette technique (GC-MS) est la température élevée de la colonne de séparation. Cette température peut dégrader les molécules thermiquement instables et qui présentent des liaisons fragiles notamment les liaisons $C - N$. La GC-MS peut également être utilisée pour analyser quantitativement les produits. Cette partie sera

développée dans section 1.2.3.2 portant sur les méthodes quantitatives.

L'analyse élémentaire

L'analyse de la composition élémentaire, ou caractérisation élémentaire, consiste à déterminer les proportions d'atomes qui constituent la molécule et d'en identifier la nature. Chaque molécule présente des propriétés physico-chimiques qui lui sont propres (densité, température de fusion), mais la masse molaire est la seule caractéristique utilisée pour l'identification. Les techniques utilisées pour la caractérisation élémentaire varient suivant la nature des éléments. Le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène est déterminé par dosage du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau formée lors de la combustion de l'échantillon. Le nombre d'atomes d'azote, quant à lui, est déterminé avec la méthode de Kjeldahl [86]. L'analyse élémentaire peut être utilisée seule [87] ou couplée avec d'autres systèmes notamment la spectrométrie [88]. En ce qui concerne la nitration des huiles végétales transestérifiées, le LECO CHN-600 est l'analyseur le plus adapté [81]. Cet appareil encore appelé analyseur CHNS (carbone, hydrogène, azote et soufre) est utilisé dans plusieurs domaines, particulièrement dans la caractérisation des protéines, des carburants, du sol et des végétaux.

1.2.3.2 Quantification des produits de la nitration

Analyse de l'indice d'iode

La méthode de l'indice d'iode est généralement utilisée pour quantifier la perte des doubles liaisons d'un ester ou d'un acide gras. Elle permet de mesurer le degré d'insaturation d'une molécule et est directement reliée à la proportion de liaisons $C = C$ présentes dans les esters aliphatiques [89]. La méthode de Wijs est la méthode utilisée pour la détermination de l'indice d'iode du biodiesel (esters) ou des acides gras. Le principe consiste à ajouter du cyclohexane et du réactif de Wijs dans une masse d'huile (ou biodiesel) connue, puis d'effectuer un dosage avec du thiosulfate de potassium. Les résultats obtenus sont basés sur la corrélation stœchiométrique entre l'insaturation et l'iode consommée pour 100 g d'échantillon. Selon Tubino et Aricetti (2013) [89], l'indice d'iode pourrait également refléter la tendance du biodiesel à s'oxyder.

Certaines contradictions existent sur l'utilisation de l'indice d'iode pour mesurer le degré d'insaturation du biodiesel. En effet, selon la norme ASTM D1959 [90], l'indice

d'iode ne reflète pas le nombre total d'insaturations présentes dans le biodiesel puisque certaines doubles liaisons conjuguées ne réagissent pas avec l'iode. Toutefois, leur présence n'est pas significative, ce qui rend leur impact sur la mesure de l'indice d'iode assez négligeable.

Il existe d'autres méthodes pour le calcul de cet indice notamment celle de Tubino et Aricetti (2013) [89]. Ils ont développé une méthode potentiométrique verte qui utilise un mélange eau éthanol comme solvant pour la détermination de l'indice d'iode. Cette méthode d'analyse est moins coûteuse que celle de Wijs et les résultats sont quasi identiques. Lapuerta *et al.* (2009) [8] ont également mis en place une corrélation entre l'indice de cétane et l'indice d'iode.

La mesure de l'indice d'iode du biodiesel avant et après la réaction de nitration permet de déterminer la conversion des insaturations. Elle a ainsi été utilisée par Abdullah *et al.* (2010) [82] qui affirment que lors de la nitration, les nouveaux groupements réagissent avec les atomes de carbone ayant la double liaison (en position alpha).

GC avec l'étalon interne

Comme mentionné dans la section 1.2.3.1 portant sur les méthodes d'analyse, la spectrométrie (GC-MS) est utilisée pour caractériser qualitativement les produits chimiques. Elle peut également servir pour les analyses quantitatives. Cette caractérisation quantitative passe par l'ajout d'un étalon interne.

Un étalon interne est une molécule chimique à ajouter au produit pour le quantifier. Celui-ci ne doit pas être présent dans le mélange de départ et doit éluer en dehors de tout pic du mélange.

Agilent technologies a développé une méthode qui permet d'analyser la composition du biodiesel. Il s'agit de la norme EN 14103–2011. Le principe consiste à réaliser deux séries d'analyses. Une première série analyse le produit de départ (biodiesel) avec ajout d'une quantité connue d'étalon interne. Une seconde série analyse le produit issu de la synthèse toujours avec la même quantité d'étalon interne. La comparaison des surfaces des pics obtenus avant et après réaction (avec l'étalon interne pris comme référence), permet de quantifier les différentes molécules synthétisées. Les études de Ragonèse *et al.* (2009) [91] utilisent le heptadécanoate de méthyle (C_{17}) comme étalon interne pour l'analyse du biodiesel ou de ses dérivés. Dans notre travail de thèse, le nonadécanoate de

méthyle ($M = 312 \text{ g/mol}$) sera l'étalon interne utilisé. La figure 1.19 illustre un exemple de chromatogramme des différentes molécules présentes dans le biodiesel lors d'une analyse effectuée avec le même étalon interne [92].

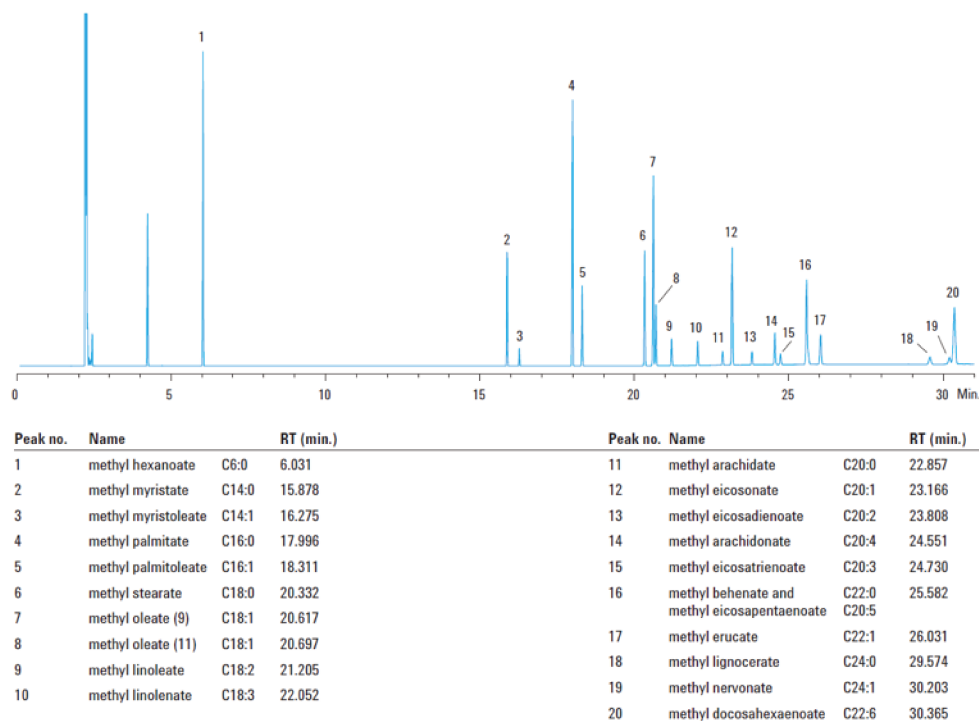


FIGURE 1.19 – Analyse GC-MS du biodiesel avec ajout du nonadécanoate de méthyle comme étalon interne [92]

1.2.4 Exothermicité de la nitration et aspect sécurité

Les produits nitrés sont réputés pour leur instabilité face à la température. Cette instabilité thermique se manifeste par leur décomposition. Leur décomposition conduit à un fort dégagement d'énergie qui, combinée à la forte exothermicité de la réaction de synthèse elle-même peut entraîner une perte de contrôle de la température du réacteur et donc un emballement thermique.

1.2.4.1 Accidentologie des réactions de nitration

La nitration est la deuxième cause (figure 1.20) d'accidents industriels après la polymérisation (chiffres de l'INERIS 2014). Le fort taux d'accidents liés à la réaction de synthèse résulte de son exothermicité élevée. En effet, la réaction de nitration dégage

une enthalpie d'environ -150 kJ/mol et celle de la décomposition des composés nitrés est voisine de -350 kJ/mol [38].

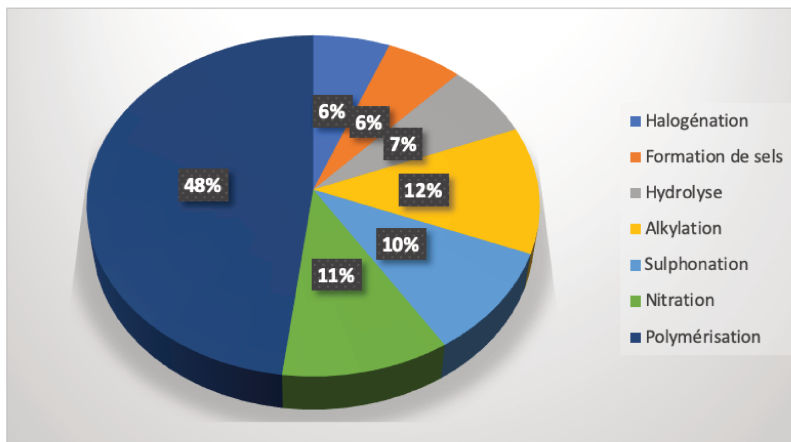


FIGURE 1.20 – Principaux procédés industriels impliqués dans des emballages thermiques (Braton et Nolan 1990)

Les causes de ces accidents sont diverses et variées. Selon les retours d'expérience de la base ARIA (Analyse, Recherche et Information sur les Accidents), les accidents peuvent survenir à n'importe quel moment du procédé de nitration : de la synthèse au stockage. Le premier accident en lien avec la nitration, répertorié par la base ARIA date de 1921 (N° 14 373). Cet accident s'est produit en Allemagne. Il s'agit de l'explosion d'un bâtiment de stockage de sulfonitrate d'ammonium suite à un tir d'explosif. Le bilan de cet accident est très lourd : 561 morts, 1952 blessés et 7500 sans-abris.

Un second accident a eu lieu en France en 1987 (N° 37091-1/01/1987). Une détonation s'est produite lors du dégel du circuit contenant l'acide résiduaire (voir procédé de nitration). Les experts ont pu expliquer ce phénomène par une décomposition chimique autocatalytique de la nitroglycérine suite à des contraintes thermiques et mécaniques. Ceci montre que la nitroglycérine est instable thermiquement.

Par la suite, plusieurs autres accidents se sont produits avec notamment l'explosion d'un réacteur de nitration du mononitrotoluène avec de l'acide nitrique en France en 2004.

D'autres accidents liés à la nitration de l'iso-octanol avec un mélange sulfonitrique ont également été répertoriés. Ces accidents sont généralement causés par une perte de contrôle de la température du milieu réactionnel qui a entraîné la décomposition des produits et des réactifs [69]. Beaucoup d'accidents se sont produits en Chine selon Chen *et al.* (2012) [69] et l'un des plus importants était celui de 1998 avec l'explosion d'un pro-

cédé de fabrication d'EHN. Dans ce cas particulier, la température du milieu réactionnel était supposée être comprise entre 5 °C et 30 °C, mais à cause d'une défaillance du capteur, la température mesurée était nettement inférieure à la température réelle. D'autres phénomènes ont également contribué à cet accident notamment un débit d'alimentation trop élevé et un temps de réaction très long. D'après les retours d'expériences, la plupart des accidents industriels liés à la réaction de nitration sont généralement causés par une décomposition des produits nitrés synthétisés.

1.2.4.2 Stabilité thermique des réactifs et des produits de la nitration

L'instabilité thermique de l'EHN est souvent évoquée dans les différentes publications [93, 69, 94, 95]. Cette instabilité thermique se manifeste par sa décomposition qui entraîne une hausse de la température du milieu réactionnel pouvant occasionner une perte du contrôle de la température du réacteur et un emballement thermique.

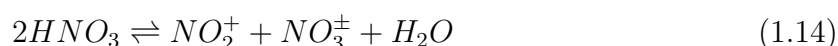
La synthèse de l'EHN se fait généralement en mode semi-batch. L'agent de nitration (le mélange sulfonitrique) est d'abord introduit dans le réacteur à une certaine concentration puis chauffé à la température souhaitée ($T < 30$ °C). L'iso-octanol est par la suite ajouté au milieu réactionnel. Cette méthode, bien qu'assez fiable (température faible, mode semi-batch) peut présenter des risques. Un fort débit d'ajout et une durée assez longue de la réaction peuvent déclencher la décomposition du produit synthétisé [69]. Les travaux de Yang *et al.* 2014 [93] ont mis en évidence l'instabilité thermique de l'EHN en présence d'acide. Ils ont étudié l'influence de la concentration d'acide sulfurique, d'acide nitrique et de mélange sulfonitrique sur la stabilité thermique du produit de la réaction. La température T_{onset} , correspondant à la température de début de la décomposition de l'EHN, a été évaluée par microcalorimétrie entre 140 et 160 °C [94].

La décomposition de l'EHN est une préoccupation de nombreux chercheurs, puisque d'autres auteurs ont également étudié la stabilité thermique de l'EHN avant Zeng. Il s'agit de Borneman *et al.* (2002) [32] et Pritchard (1989) [96]. Borneman et Pritchard [32] ont pu identifier les produits issus de la décomposition de l'EHN pour ainsi proposer un mécanisme réactionnel. D'après leurs études, la décomposition de l'EHN passe par la formation de NO_2 , de formaldéhyde et de radicaux alkyle (C_n). Ces radicaux sont présentés sur la figure 1.7.

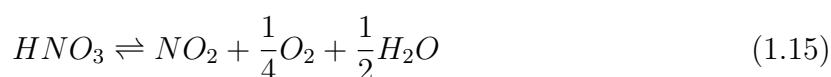
Par ailleurs l'EHN n'est pas le seul composé organique instable en présence d'acide.

En effet, les peroxydes utilisés comme additifs procétanes sont également instables. Le comportement thermique du Tert-Butyl HydroPeroxyde (TBHP) en présence de HNO_3 et H_2SO_4 a été étudiée par Chou *et al.* (2014) [97]. Leurs études montrent que ces deux acides influencent la stabilité thermique du TBHP. La même observation a été faite avec le 1.1-bis (ter-butylperoxy) cyclohexane (BTBPC) en présence d'acide nitrique [98]. Les auteurs ont montré que cette instabilité thermique augmentait avec la concentration en acide nitrique et la température du milieu réactionnel. La température à laquelle il est possible de travailler sans risque d'initier la réaction de décomposition du mélange $BTBPC+HNO_3$ (1 N) (conditions normales de sécurité) est de 34,9 °C.

L'acide nitrique et l'acide sulfonitrique qui sont les principaux agents de nitration utilisés sont également très instables sous certaines conditions. Plusieurs études sur leur décomposition ont été réalisées. Reynolds et Taylor (1912) [99] ont été parmi les premiers à évoquer la décomposition de l'acide nitrique. Ils ont montré dans leurs travaux que l'acide nitrique se décomposait sous l'effet de la lumière en oxygène, en eau et en peroxyde d'azote (N_2O_4) [99]. Selon Robertson *et al.* (1955) [100], le mécanisme réactionnel de la décomposition de l'acide nitrique dépend de sa concentration (pureté). En effet, l'acide nitrique fumant (> 85%) se décompose en dioxyde d'azote, en eau et en oxygène tandis que l'acide nitrique contenant moins de 5% d'eau va se décomposer en dioxyde d'azote (NO_2), en nitrate (NO_3) et en eau (H_2O) (équation 1.14).



En présence d'acide sulfurique, l'acide nitrique se décompose suivant le mécanisme réactionnel ci-dessous [101] (équation 1.15) :



Au terme de cette étude sur la stabilité thermique des réactifs et des produits de la nitration, il apparait clairement que la réaction de nitration met en jeu une forte quantité d'énergie. En effet, à la chaleur liée à l'exothermicité de la réaction de synthèse, il faut ajouter celle des éventuelles décompositions des produits ou des réactifs. Par conséquent, une étude sécurité de la réaction de nitration est nécessaire.

1.2.4.3 Détermination des paramètres de sécurité

Il existe deux modes de synthèse discontinus dans l'industrie chimique : le mode batch et le mode semi-batch. Il a été évoqué dans la section 1.2 portant sur la réaction de nitration que cette dernière se déroulait en mode semi-batch. Ainsi, l'étude sécurité se fera uniquement suivant ce mode de fonctionnement.

D'après Serra *et al.* (1997), l'évaluation des risques associés à une réaction chimique exothermique dépend des valeurs relatives de cinq paramètres : la température du procédé, la Température Maximale de la Réaction de Synthèse (*MTSR* Maximum Temperature of the Synthesis Reaction), la température maximale de sécurité (*MAXST* MAXimal Safe Temperature), le temps jusqu'à la vitesse maximale (*TMR* Time to Maximal Rate) et la variation de température en mode adiabatique (ΔT_{ad}) [102]. La première étape de l'étude des paramètres de sécurité associés à une réaction en mode semi-batch, consiste à déterminer l'existence ou non de réactions secondaires pouvant entraîner la formation de gaz non condensables. L'évaluation de l'importance de réactions secondaires peut être faite avec un Accelerating Rate Calorimeter (ARC) [103].

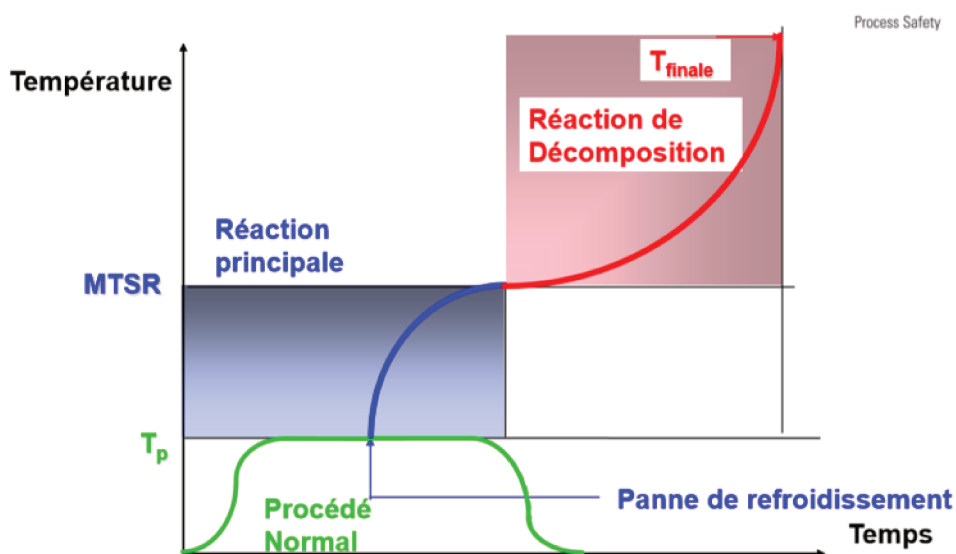


FIGURE 1.21 – Variation de température dans un système réactionnel en cas de panne de refroidissement[104]

La figure 1.21 présente un scénario d'emballement thermique qui peut survenir en cas de panne de refroidissement. Elle présente deux zones : une zone de synthèse et une zone de dégradation qui sont délimitées par des paramètres de sécurité. La *MTSR* est la tempéra-

ture atteinte par le mélange réactionnel du fait de l'exothermie de la réaction de synthèse en cas de perte de refroidissement du réacteur (considéré alors adiabatique) (figure 1.21). En mode semi-batch, la $MTSR$ (équation 1.16) est calculée en prenant en compte la variation de température adiabatique du milieu réactionnel, la température de procédés (T_p) et l'accumulation maximale (X_{acc}). Celle-ci est obtenue à la fin de l'ajout [105].

$$MTSR = T_p + X_{acc}\Delta T_{ad} \quad (1.16)$$

Ainsi, il faut d'abord évaluer la variation de température adiabatique avec l'équation 1.17 :

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q_R^{exp}}{C_P m_r X_r'} \quad (1.17)$$

Avec :

Q_R^{exp} la quantité de chaleur dégagée par la réaction,

C_P et m_r respectivement la capacité calorifique et la masse du milieu réactionnel,

X_r' la conversion de la réaction.

La température du milieu réactionnel peut continuer à augmenter au-delà de la $MTSR$ en raison de l'exothermie d'éventuelles réactions de décomposition des composés présents dans le milieu [105]. Ainsi entre en compte le TMR_{ad} (Time to Maximal Rate) qui est le temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale des réactions de décomposition en condition adiabatique, à partir d'une température initiale T_0 . Il est uniquement lié à la réaction de décomposition et non à la réaction de synthèse. Le TMR_{ad} évolue selon l'expression 1.18 [106] :

$$\ln(TMR_{ad}) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) - \ln(k_\infty) \quad (1.18)$$

Avec :

E_a : l'énergie d'activation de la réaction secondaire de décomposition

k_∞ : le facteur pré-exponentiel

L'équation 1.18 montre que le TMR_{ad} décroît en fonction de l'inverse de la température de façon exponentielle, forme similaire à l'équation d'Arrhenius. Le facteur pré-exponentiel de l'équation 1.18 n'étant pas simple à déterminer expérimentalement, il est possible d'utiliser l'équation 1.19 pour calculer le TMR_{ad} [107]. L'utilisation de cette équation repose sur certaines hypothèses qui seront détaillées dans le chapitre 3, section 3.4.

$$TMR_{ad} = \frac{C_p R T_0^2}{\bar{q}_0 E_a} \quad (1.19)$$

Avec \bar{q}_0 la puissance massique dégagée par la décomposition des produits à la température T_0 .

Les expériences qui permettent d'accéder au \bar{q}_0 sont effectuées avec un microcalorimètre différentiel à balayage (DSC) en mode isotherme à T_0 .

Lorsque le TMR_{ad} est égal à 24 heures, la température associée à cette valeur est une température seuil qui définit la criticité d'un procédé chimique [102, 69, 107]. Cette température est appelée *MAXST* (*MAX*imal *Safe Temperature*) ou alors T_{D24} [104]. Une autre température peut également être associée au TMR_{ad} . Il s'agit de la température pour laquelle le TMR_{ad} est égal à 8h (T_{D8}). La T_{D24} et la T_{D8} sont des paramètres utilisés lors de l'étude de sécurité des réactions chimiques.

En ce qui concerne la nitration de l'iso-octanol, Chen *et al.* (2012) [69] ont effectué une étude de sécurité de la réaction de synthèse et de décomposition du produit nitré. L'information énergétique (tableau 1.2) utilisée pour déterminer les paramètres de sécurité de la réaction a été obtenue grâce à la calorimétrie (réacteur calorimétrique RC1 et DSC). La conversion de la réaction a été déterminée par spectrométrie ultraviolette. La variation de température adiabatique, quant à elle, est calculée avec l'équation 1.17.

TABLE 1.2 – Paramètres énergétiques de la nitration de l'iso-octanol [69]

Température de synthèse (°C)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	Conversion (%)	ΔT_{ad} (°C)
55	252,7	69,4	-
45	202,3	71,6	-
30	202,3	53,5	-
20	41,6	50,7	89
10	36,0	43,6	89

Les résultats rassemblés dans le tableau 1.3 montrent que la température de décomposition de l'échantillon (T_{onset}) diminue avec la quantité d'acide présent dans le milieu. De même, les T_{D8} et T_{D24} (température à laquelle le TMR est respectivement égal à 8h et 24h) sont très sensibles à la proportion d'acide de l'échantillon. Il apparait clairement

TABLE 1.3 – Paramètres cinétiques et énergétiques de la décomposition de l’EHN [69]

Echantillon	T_{onset} (°C)	E_a (kJ / mol)	T_{D24} (°C)	T_{D8} (°C)
1-EHN	147,6	258	122	127
2- EHN+SN (1 : 1,7) m/m	70,4	211	53	58
3- EHN+SN (1 : 2,5) m/m	50,1	123	23	30

que l’échantillon 3 est plus instable que les autres échantillons. Ainsi, si le système est rendu adiabatique à une température supérieure ou égale à 23°C, l’échantillon 3 atteindra sa vitesse maximale de décomposition en moins de 24h compte tenu de sa T_{D24} .

Les expressions de détermination des paramètres de sécurité associés aux réactions de synthèse et de décomposition utilisent certains paramètres cinétiques et énergétiques comme l’énergie d’activation, la quantité de chaleur dégagée par la réaction, etc.

Westertep et Molga (2006) [108] ont développé une méthode appelée « *boundary diagrams* » ou « *diagramme des limites* », qui se présente sous la forme de diagramme comprenant des délimitations suivant la situation dans laquelle le système se trouve (figure 1.22). Ce graphe trace la réactivité de la réaction (R_y) en fonction de son exothermicité (E_x). L’allure de la courbe leur permet d’identifier les différentes zones de fonctionnement. La zone où l’emballement thermique est observé se situe dans le « creux » de la courbe.

Bien que le diagramme des limites soit un outil puissant pour identifier les conditions de fonctionnement créant des accumulations excessives dans les réacteurs, il ne fournit aucune information directe sur l’augmentation de température attendue dans le système réactionnel. Pour pallier ce manque, Maestri et Rota 2006 [109] ont mis au point une méthode qui combine le diagramme des limites à un diagramme de température.

Dans certains cas, la détermination des paramètres cinétiques de la réaction est assez difficile, voire impossible. Il a donc fallu développer des méthodes afin d’évaluer les risques d’emballement thermique sans utiliser la cinétique. Gygax 1988 [110] a été l’un des premiers à aborder l’étude de sécurité des réactions sous cet angle. Il affirme qu’un bon dimensionnement du procédé et des conditions opératoires pourraient permettre une diminution assez significative des risques de perte de contrôle de la température du réacteur.

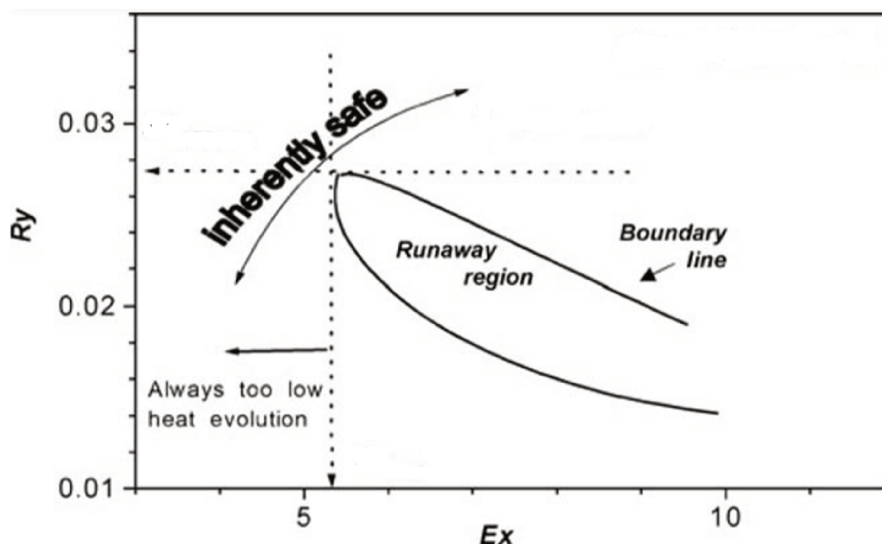


FIGURE 1.22 – Diagramme des limites (Westertep et Molga [108])

Comme présenté ci-dessus, l'étude de sécurité de la réaction de nitration nécessite l'accès à un certain nombre de paramètres cinétiques et énergétiques qui sont parfois difficiles à déterminer. Pour prévenir les risques associés à notre réaction de synthèse, il est possible de mettre au point un modèle qui reproduit de façon fine le comportement du milieu réactionnel. Cette technique permet d'estimer certains paramètres comme la conversion et la quantité de chaleur dégagée par la réaction. Avec ces paramètres, il est possible de calculer la ΔT_{ad} et la $MTSR$ de la réaction de synthèse avec les équations 1.16 et 1.17; ce qui permet d'avoir un aperçu de la dangerosité de la réaction.

1.3 Modélisation de la réaction de nitration

Modéliser le comportement d'un système chimique revient à donner l'ensemble des équations construites sur la base de données expérimentales, qui permettent de représenter les relations entre les entrées et les sorties de ce système [111]. La mise en place d'un modèle s'appuie sur l'expérience et la connaissance qui sont deux facteurs liés [111]. En effet, l'analyse des données expérimentales conduit à un approfondissement de la connaissance qui est nécessaire à l'élaboration d'un modèle fiable. Il existe quatre types de modèles qui sont représentés sur la figure 1.23.

Dans la littérature, les modèles phénoménologiques sont très souvent présentés [111]. Cependant, ils sont plus difficiles à mettre en œuvre car ils nécessitent l'intégration de

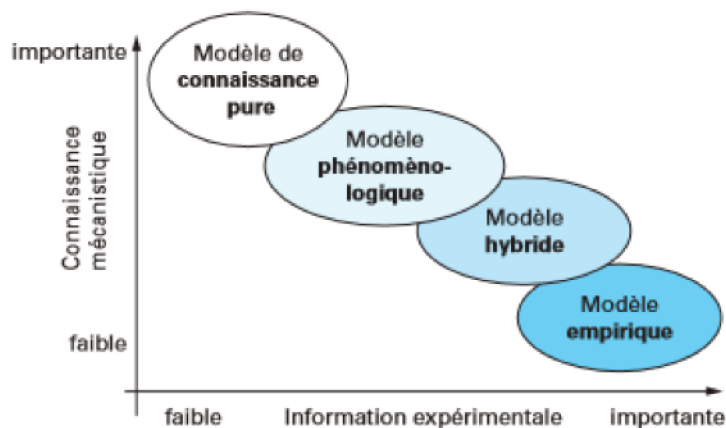


FIGURE 1.23 – Différents types de modèle en génie des procédés [111]

plusieurs aspects : l'hydrodynamique, la thermodynamique et le bilan de matière [111, 112]. Pour les rendre plus accessibles, les chercheurs développent des modèles qui sont à mi-chemin entre les modèles empiriques et phénoménologiques. Ces modèles sont très présents dans la littérature. La mise en place de ce genre de modèle passe par plusieurs étapes dont les principales sont :

- L'identification de l'objectif principal de la modélisation (ce qui doit être modélisé),
- La caractérisation du système étudié (comportement thermodynamique, cinétique, identification des principaux phénomènes).

Généralement, la modélisation de la réaction de nitration peut se faire suivant deux approches : une modélisation en milieu pseudo-homogène et une modélisation en milieu hétérogène.

Il est connu que la nitration est une réaction qui se fait en milieu hétérogène liquide-liquide avec le mélange sulfonitrique comme agent de nitration : d'une part la phase organique qui est constituée du produit nitré et de la molécule organique de départ et d'autre part la phase aqueuse qui est constituée de l'agent de nitration (mélange sulfonitrique). Au vu de l'existence de ces deux phases, il est nécessaire de prendre en compte aussi bien le phénomène lié au transfert de matière que celui lié à la cinétique chimique de la réaction lors de l'établissement d'un modèle cinétique. Par ailleurs, de nombreux problèmes de prédictions du comportement de la réaction de nitration existent du fait de la coexistence de ces deux phénomènes [113]. La mise en place d'un tel modèle est assez complexe à cause de la compétition qui se fait entre la cinétique de transfert de matière et la cinétique de la réaction chimique. Dans un premier temps, il est nécessaire de déter-

miner l'étape limitante de la nitration et dans quelle phase se déroule la réaction (phase aqueuse ou phase organique). De nombreux travaux dans la littérature ont affirmé que la nitration des composés aromatiques se déroulait dans la phase aqueuse et que l'étape limitante était la réaction chimique des ions nitronium avec les composés organiques [57, 53]. Cependant, une étude antérieure a montré que la réaction de nitration peut aussi bien se dérouler dans la phase aqueuse que dans la phase organique, mais que la partie la plus importante se passe dans la phase aqueuse (85 à 90 %) [114].

En considérant que la réaction se fait uniquement dans la phase aqueuse, le transfert du produit à nitrer de la phase organique vers la phase aqueuse ainsi que le transfert du produit nitré de la phase aqueuse vers la phase organique doivent être pris en compte pour représenter complètement tous les phénomènes.

1.3.1 Les modèles de transfert de matière sans réaction chimique

Le transfert de matière peut être défini comme étant le déplacement d'un ou plusieurs composés d'une phase à l'autre. Tant que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint pour un des composés, le transfert de ce dernier se fait d'une phase à l'autre. Ce transfert de matière peut se faire par diffusion au niveau de la couche limite ou par convection au-delà de cette couche [115].

La détermination des paramètres du transfert de matière entre les deux phases repose sur la détermination de la concentration des espèces dans chacune des phases. En effet, Di-Micelli (2008) [115] explique dans sa thèse que les concentrations à l'interface, à proximité de l'interface et au sein de la phase en elle-même sont différentes. Ainsi, l'accès à ces valeurs n'est pas trivial.

Différents modèles ont été développés pour décrire le phénomène de transfert de matière. Les approches les plus utilisées sont le modèle du double film, le modèle de la pénétration et le modèle de renouvellement de l'interface.

Le modèle du double film développé par Lewis et Whitman en 1924 [116] considère que l'interface entre les deux fluides est constituée de deux films stagnants dans lesquels se fait le transfert de matière (existence d'un gradient de concentration). Ce modèle suppose que la concentration est uniforme au-delà de ces deux couches (figure 1.24). Autrement dit la résistance au transfert de matière est uniquement contenue dans le film. Le flux de matière de l'espèce j qui diffuse d'une phase à l'autre peut s'écrire en utilisant l'équation

ci-dessous :

$$\Phi_{j,1 \rightarrow 2} = K_{j,1} A^* (C_{j,1} - C_{j,1}^s) = K_{j,2} A^* (C_{j,2}^s - C_{j,2}) \quad (1.20)$$

$$\Phi_{j,1 \rightarrow 2} = k_{j,1} A^* (C_{j,1} - C_{j,1}^i) = k_{j,2} A^* (C_{j,2}^i - C_{j,2}) \quad (1.21)$$

Avec :

A^* l'aire interfaciale totale

$K_{j,1}$ et $K_{j,2}$ les coefficients globaux de transfert de matière de l'espèce j rapportés à la phase correspondante

$k_{j,1}$ et $k_{j,2}$ les coefficients partiels de transfert de matière de l'espèce j rapportés à la phase correspondante

$C_{j,1}$ et $C_{j,2}$ les concentrations de l'espèce j respectivement dans la phase 1 et 2

$C_{j,1}^s$ La concentration à la saturation de l'espèce j dans la phase 1.

$C_{j,1}^i$ et $C_{j,2}^i$: les concentrations de l'espèce j à l'interface.

Les coefficients partiels et globaux sont reliés par le coefficient de partage (m). La relation est présentée avec les équations 1.22 et 1.23.

$$\frac{1}{K_{j,1}} = \frac{1}{k_{j,1}} + \frac{1}{mk_{j,2}} \quad (1.22)$$

$$\frac{1}{K_{j,2}} = \frac{1}{k_{j,2}} + \frac{m}{k_{j,1}} \quad (1.23)$$

Les coefficients de transfert de matière sont influencés par la composition des phases, la température du milieu réactionnel, les propriétés physico-chimiques du système (densité, viscosité, etc.) et la vitesse d'agitation à laquelle le milieu réactionnel est soumis [117].

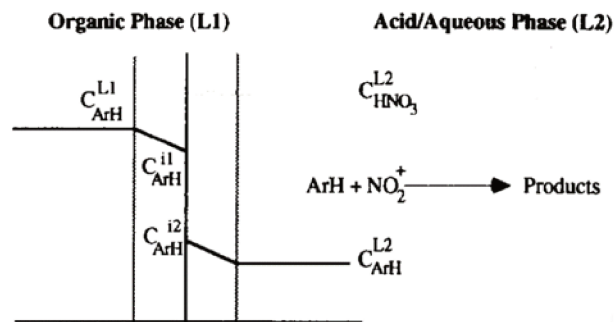


FIGURE 1.24 – Modèle du double film (Zaldivar et al 1996)

Proposée par Higbie en (1935), la théorie de la pénétration suppose que l'interface est continuellement renouvelée. Le transfert de matière est modélisé comme un mouvement perpétuel d'éléments de fluide qui sont transportés par convection du sein de la phase jusqu'à l'interface [118]. À l'interface, le transfert de matière se fait par diffusion : les éléments du film stagnant sont périodiquement remplacés par des nouveaux après avoir séjourné dans l'interface pendant un temps appelé temps d'exposition (t_{ex}).

$$k = 2\sqrt{\frac{D^*}{\pi t_{exp}}} \quad (1.24)$$

En 1951, Danckwerts a par la suite modifié le modèle de la pénétration présenté ci-dessus. La différence entre la théorie de Higbie et celle de Danckwerts réside au niveau du temps d'exposition. En effet, contrairement à Higbie, Danckwerts affirme que tous les éléments de fluide n'ont pas le même temps d'exposition. De ce fait, l'interface est composée de plusieurs éléments de fluide avec des « âges » différents. Le coefficient partiel de transfert de matière peut ainsi être obtenu avec l'équation 1.25.

$$k = \sqrt{\frac{D^*}{t_{Mexp}}} \quad (1.25)$$

Avec :

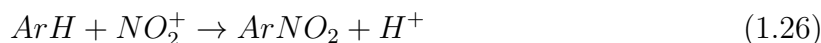
t_{Mexp} le temps moyen d'exposition.

D^* coefficient de diffusion

Le modèle du double film est le plus utilisé du fait de sa simplicité. Toutefois, les études montrent que ces trois théories donnent des résultats assez similaires.

1.3.2 Modélisation de la réaction chimique avec transfert de matière

Appliquée à la réaction de nitration, l'étude du transfert de matière permet de déterminer la concentration de l'espèce organique qui diffuse de la phase organique à la phase aqueuse où elle réagit avec les ions nitroniums. Une fois cette concentration déterminée, l'étude cinétique de la réaction peut avoir lieu. Prenons l'exemple de la nitration du benzène qui se déroule suivant le mécanisme réactionnel suivant :



Dans la littérature [57], cette réaction (équation 1.26) est connue comme étant une réaction du second ordre. La vitesse de la réaction peut donc être déterminée avec la loi définie par l'équation 1.27 :

$$r = \frac{n_{P_0}}{V} \frac{dX}{dt} = kC_P C_{N^*} \quad (1.27)$$

Avec P le produit organique à nitrer et N^* l'ion nitronium.

La difficulté de la modélisation des réactions chimiques en milieu hétérogène réside dans la détermination de la concentration des espèces dans chaque phase [119]. Ainsi, il est possible de casser la résistance induite par le transfert de matière au niveau de l'interface en apportant une agitation suffisante au système. De ce fait, il est possible d'appliquer un modèle cinétique simple appelé modèle pseudo-homogène. Cependant, Hanson *et al.* [120] ont montré dans leurs travaux que l'effet du transfert de matière ne pouvait pas être complètement éliminé en agitant le mélange réactionnel, mais il peut être très faible, voire négligeable, lorsque le nombre de Reynolds est supérieur à 9000.

Par ailleurs, il existe une méthode assez simple pour établir un modèle cinétique de la réaction de nitration en utilisant une technique de dégénérescence. Elle a été utilisée par Abdullah *et al.* (2012) [45] dans leurs travaux sur l'étude cinétique de la nitration du ricinoléate de méthyle. Lorsque l'agent de nitration est en large excès par rapport au produit organique, la vitesse de la réaction va varier uniquement en fonction de la concentration de produit organique : il s'agit d'un modèle du pseudo-premier ordre [121].

1.4 Estimation des paramètres cinétiques et énergétiques associés à la réaction

Les techniques les plus utilisées pour l'estimation des paramètres cinétiques de la nitration sont les méthodes qui permettent l'accès à la consommation de produit organique. Plusieurs techniques d'analyses chimiques telles que la chromatographie en phase gazeuse [57, 40], l'HPLC [122] ont été utilisées pour suivre la variation de la concentration des espèces organiques au cours du temps. De même, des techniques calorimétriques, notamment la DSC (calorimétrie différentielle à balayage), l'ARC (Accelerating Rate Calorimeter) et les réacteurs calorimétriques, ont été employées pour le suivi de la cinétique [123, 124, 125, 126].

1.4.1 Suivi de la concentration par analyse chimique : HPLC, GC-MS

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) est une technique d'analyse utilisée en chimie analytique. Elle permet l'identification et la séparation des composés chimiques contenus dans un mélange. Elle est assez identique à la GC et peut également être couplée à la spectrométrie de masse. Un fluide appelé phase mobile parcourt la colonne qui peut soit contenir des granulés poreux (colonne remplie) ou tout juste être remplie d'un film mince (colonne capillaire). Le mélange à séparer est injecté dans la colonne après être préalablement dilué avec un solvant (généralement de l'acétonitrile). Ensuite il est entraîné le long de la colonne par la phase mobile. Les affinités des solutés avec la phase stationnaire vont entraîner une différence au niveau de leur temps de rétention, permettant ainsi leur séparation. Cette technique a été employée par Russo *et al.* (2017) dans leurs travaux sur l'étude cinétique de la nitration du benzaldéhyde [122]. Leur démarche consiste à réaliser la nitration dans un réacteur batch (30 mL) équipé d'une double enveloppe. La température du milieu réactionnel est maintenue à 30 °C. Des prélèvements du milieu réactionnel sont effectués au cours du temps. Les échantillons ont été analysés en HPLC et les résultats leur ont permis de tracer la variation de la concentration des différentes espèces présentes dans le milieu en fonction du temps. Ces expériences ont été effectuées à différentes températures (20 °C-30 °C et 40 °C). Ceci leur a permis de mettre en place un modèle mathématique qui considère que les réactions sont irréversibles. L'énergie d'activation estimée est comprise entre 83 et 110 kJ/mol. Abdullah *et al.* (2012) [45] ont également utilisé les méthodes chimiques pour accéder à la constante de vitesse de la réaction de nitration du ricinoléate de méthyle (ester méthylique). Le principe consistait à mesurer la variation de la quantité de ricinoléate de méthyle non réagi au cours du temps en GC. Les auteurs ont fait la synthèse de sorte que l'acide nitrique et l'anhydride acétique soient largement en excès par rapport à l'ester. Ceci leur permet de considérer que la réaction est du pseudo-premier ordre par rapport à l'ester méthylique. La loi de vitesse du premier ordre est donnée par l'équation 1.28. La constante de vitesse k' déterminée s'élève à $6,66 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

$$r = k' C_P \tag{1.28}$$

Malgré des résultats satisfaisants, le suivi des concentrations par des méthodes d'ana-

lyses chimiques présente certaines limites. En effet, il est nécessaire de ralentir la cinétique de la réaction en travaillant à faible température ou à faible concentration pour assurer le suivi analytique ; conditions qui ne correspondent pas à la synthèse industrielle. De même le procédé industriel ne peut se faire en mode batch, alors que c'est le mode utilisé pour ces techniques.

1.4.2 Suivi par méthodes calorimétriques

Depuis quelques décennies, de nombreux auteurs ont travaillé sur la possibilité d'utiliser la calorimétrie pour accéder aux paramètres cinétiques et énergétiques associés à une réaction de synthèse ou de décomposition [123, 124, 125, 126]. Lorsque la réaction est fortement exothermique ou endothermique, il est possible d'utiliser des méthodes qui se basent sur l'exploitation de l'énergie dégagée/ absorbée par la réaction. Les premières études qui existent sur ce sujet traitaient essentiellement de la réaction de polymérisation et de décomposition de certains composés organiques [127, 128, 107]. Récemment, les auteurs se sont orientés vers l'utilisation de la calorimétrie pour l'étude cinétique des réactions de nitration [129, 130]. À titre d'exemple, Sharikov *et al.* (2001) [129] ont étudié la cinétique de la nitration du chlorobenzène avec un calorimètre Calvet C-80. L'analyse des données s'est faite avec un logiciel MKF développé au sein de leur laboratoire. Ils ont mis en place un modèle basé sur des bilans d'énergie et de matière. Ceci leur a permis de déterminer une énergie d'activation de 57 kJ/mol et une variation d'enthalpie de -142 kJ/mol pour une nitration effectuée avec un agent de nitration composé de 74,9% d'acide nitrique. Chen *et al.* (2008) [130] ont également effectué une étude cinétique de la réaction de nitration du toluène, mais avec un réacteur calorimétrique de type RC1. La synthèse du nitrotoluène a été effectuée en mode semi-batch à différentes températures (30°C-50°C). L'exploitation des profils de puissance obtenus repose sur l'utilisation du modèle de nitration rapide qui considère que la réaction est du second ordre [131]. Ce modèle est régi par l'équation 1.29 :

$$r = a' \sqrt{D^* k_2 C_N C_P} \quad (1.29)$$

Avec :

D^* , le coefficient de diffusion du toluène.

N , l'acide nitrique.

a' , la surface spécifique.

L'énergie d'activation estimée avec cette méthode s'élève à 30 kJ/mol avec une variation d'enthalpie comprise entre -169 et -177 kJ/mol.

Il est possible d'utiliser une méthode inverse basée sur la reconstruction des profils de puissance obtenus pour estimer les paramètres cinétiques et énergétiques associés à la réaction de nitration. Cette méthode développée par Balland *et al.* (2002) [123] combine un algorithme génétique et une méthode localement convergente pour accéder à ces paramètres. C'est cette méthode inverse qui sera utilisée pour l'étude cinétique de la réaction de synthèse de notre bioadditif procétane.

Conclusion

La nitration des huiles végétales n'est pas un thème très présent dans la littérature. En effet, les quelques articles qui traitent de ce sujet montrent une synthèse à très petite échelle et sans étude cinétique ni thermique. Dans ce chapitre, les différentes techniques expérimentales utilisées pour synthétiser et caractériser les produits ont été présentées. L'agent de nitration le plus présent dans la littérature est le mélange sulfonitrique. Il est utilisé aussi bien pour les composés cycliques que pour les composés aliphatiques notamment l'iso-octanol. L'inconvénient majeur de cet agent de nitration est sa corrosivité essentiellement due à la présence d'acide sulfurique. Il existe d'autres agents de nitration moins agressifs et moins corrosifs que le mélange sulfonitrique. Il s'agit du nitrate d'acétyle utilisé généralement pour nitrer les composés aromatiques sensibles aux acides forts. L'ensemble des travaux répertoriés considèrent que la nitration se déroule en milieu hétérogène liquide-liquide. La modélisation de cette réaction peut se faire suivant deux configurations : un modèle pseudo-homogène et un modèle hétérogène qui prend en compte le transfert de matière.

L'objectif principal de cette thèse est de synthétiser un substitut à l'EHN en faisant une nitration d'un biodiesel. Il s'agira principalement de faire des essais préliminaires pour la détermination des conditions opératoires et de caractériser le produit obtenu (caractérisation chimique et thermique).

Au vu de la forte exothermicité de la réaction de nitration et des problèmes de stabilité thermique évoqués dans les différents articles sur l'EHN, une étude de sécurité sera éga-

lement effectuée.

Par ailleurs, nous allons réaliser une modélisation de notre réaction de nitration pour compléter cette étude. L'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques associés à la réaction se fera par le biais de la reconstruction des profils de puissance obtenus grâce au réacteur calorimétrique RC1 et au microcalorimètre DSC.

Chapitre 2

Étude expérimentale

Introduction

Ce chapitre, destiné à l'étude expérimentale de la réaction de synthèse du bioadditif, s'articule autour de quatre axes principaux : les études calorimétriques et chimiques de la synthèse avec le mélange sulfonitrique, l'influence de l'agent de nitration sur le comportement thermique et chimique du milieu réactionnel et la mesure de l'indice de cétane.

Les techniques calorimétriques donnent une information énergétique globale qui correspond à la somme des chaleurs dégagées ou absorbées par les transformations chimiques ou physiques. L'information énergétique recueillie doit être analysée pour déterminer les phénomènes présents lors de la synthèse du produit.

La synthèse est effectuée dans un réacteur calorimétrique de type RC1-RTC_{al} de chez Mettler de 0,5 L de capacité. L'utilisation d'un profil de puissance mesuré par le biais de ce réacteur est plus avantageuse que celle d'un simple profil de concentration. En effet, contrairement au profil de concentration, le profil de puissance est proportionnel aux vitesses des réactions chimiques et donc aux constantes cinétiques. Ceci évite ainsi d'autres traitements numériques risquant d'atténuer la sensibilité du signal. De plus, les calorimètres fournissent les données énergétiques expérimentales telles que la chaleur spécifique du milieu, l'enthalpie globale de la synthèse, la température du milieu réactionnel etc. Dans le cas du réacteur calorimétrique utilisé, des mesures de puissance toutes les deux secondes sont effectuées et le signal peut être considéré comme presque continu.

Les techniques d'analyse chimique telles que la GC-MS, la spectrométrie infrarouge sont utilisées dans ce travail. Elles permettent de caractériser le milieu réactionnel par la

détermination du taux de conversion du réactif de départ et de la sélectivité des molécules obtenues. Ces analyses permettent de proposer un mécanisme réactionnel et d'établir un modèle chimique de la nitration du biodiesel. Avec ce modèle chimique, il est possible d'estimer les paramètres cinétiques et énergétiques associés à la réaction de synthèse par la reconstruction du profil de puissance obtenu lors des différentes expériences réalisées dans le réacteur calorimétrique (chapitre 4). Les études calorimétriques et les études chimiques sont respectivement présentées dans les sections 2.1 et 2.2 de ce chapitre. L'influence de la nature de l'agent de nitration sur les comportements thermique et chimique est présentée dans la section 2.3. Les performances du bioadditif sur la qualité de carburant sont établies par la mesure de l'indice de cétane et elles sont présentées dans la section 2.4 de ce chapitre. L'influence de la température de synthèse sur l'indice de cétane est mise en évidence.

2.1 Études calorimétriques de la réaction de nitration avec le mélange sulfonitrique

Joseph Black (1728-1799) célèbre médecin et chimiste écossais est le précurseur de la science de la calorimétrie. En effet, il a été le premier à reconnaître la différence qui existait entre la chaleur et la température. Par la suite, Antoine Lavoisier (1743-1794) fut le premier à créer un appareil permettant de mesurer les échanges thermiques. Cet appareil considéré aujourd'hui comme le premier calorimètre a été conçu sur les bases des calculs et des découvertes de Joseph Black [132]. Ainsi, la calorimétrie peut être définie comme une science qui permet de mesurer la chaleur dégagée ou absorbée par un système. Cette chaleur peut être liée soit à la réaction chimique soit aux transformations physiques (changement d'état, chaleur de mélange, etc.). Lorsque la synthèse chimique étudiée est exothermique ou endothermique, il est possible d'utiliser la calorimétrie pour accéder à certains paramètres cinétiques et énergétiques associés aux réactions mises en jeu dans la synthèse. Elle permet également de simuler des scénarios de défaillance en toute sécurité et dans des conditions réelles (agitation, température, pression, rampes de dosage, etc.). La calorimétrie fournit des données nécessaires au calcul des différents paramètres de sécurité (*MTSR*, *TMR*, etc.) indispensables pour le *scale up* des procédés (passage de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote ou industrielle). Aujourd'hui, la calorimétrie est uti-

lisée pour optimiser les conditions opératoires d'un procédé de synthèse. Cette technique concerne généralement les procédés semi-batch [132], mais peut s'adapter aux procédés batch. Balland *et al.* (1997 et 2002) [123, 133] ont également mis au point une démarche qui permet d'accéder aux paramètres cinétiques de la réaction à partir de l'information énergétique recueillie. Cette méthode a également été utilisée par d'autres auteurs [107, 134, 135] pour la détermination des paramètres cinétiques et énergétiques associés aux réactions de décomposition de certains produits mais aussi à la polymérisation. Ainsi, il existe dorénavant quatre domaines d'application de la calorimétrie réactionnelle : la sécurité des procédés, le développement et l'optimisation de procédés, l'étude cinétique et la caractérisation des matériaux. Tout au long de notre étude, nous avons utilisé plusieurs techniques calorimétriques qui peuvent être réparties en deux catégories : celles utilisées pour la réaction de synthèse et celles utilisées pour l'étude de la stabilité thermique du bio-additif. Il s'agit du réacteur calorimétrique RC1, du microcalorimètre DSC et du réacteur adiabatique de réaction (ARC).

2.1.1 Synthèse de l'additif avec le réacteur calorimétrique RC1

2.1.1.1 Principe du RC1

Les réacteurs calorimétriques ou encore calorimètres de réaction ont initialement été développés pour la sécurité des procédés mais ont très rapidement trouvé leur place dans les laboratoires de développement de procédés. Il existe trois types de réacteurs calorimétriques qui se différencient par leur principe de mesure [136].

Le réacteur calorimétrique à puissance compensée ou calorimètre à compensation

Ce dispositif permet de contrôler la température du milieu réactionnel en faisant varier la puissance d'un chauffage de compensation inséré directement dans le milieu. Ce réacteur maintient toujours une différence de température constante entre le milieu réactionnel et la double enveloppe. Comme pour un chauffage électrique, il n'existe pas de système de refroidissement avec ce type de réacteur. Le refroidissement du milieu passe donc par l'arrêt de puissance dissipée par la résistance [126].

Le calorimètre à bilan

Dans ce type de réacteur, le bilan est effectué sur le fluide caloporteur qui circule dans la double enveloppe. Sa capacité thermique est donnée en fonction de la température et le débit de circulation est fixé par le constructeur. La différence qui réside entre ce réacteur et celui présenté ci-dessous (réacteur à flux) est le débit de circulation du fluide caloporteur. En effet, pour avoir une différence de température notable entre l'entrée et la sortie de la double enveloppe, le débit doit être faible. L'inconvénient majeur du calorimètre à bilan est la déviation de la température (par rapport à la consigne) en cas de forte puissance.

Le réacteur calorimétrique à flux

Dans ce réacteur, la température T_r est contrôlée en faisant varier la température du fluide caloporteur de la double enveloppe (T_j). Le flux de chaleur échangé entre le milieu réactionnel et la double enveloppe est déterminé en utilisant la différence de température entre T_r et T_j en plus du coefficient de transfert thermique. Le principe du flux de chaleur dont la plupart des réacteurs calorimétriques sont dotés a été développé par Regenass [136].

Le réacteur calorimétrique RC1-RTCal[®] de Mettler Toledo utilisé pour faire notre étude est présenté dans la figure 2.1. Celui-ci est un réacteur double enveloppe en verre Duran[®] d'une capacité de 0,5 L. Il est équipé d'un système d'agitation avec une vitesse maximale de 1 000 tr/min et d'un système de chauffage/refroidissement. Ce dernier fonctionne avec un fluide unique permettant de travailler sur une plage de température allant de -15 °C à +200 °C. Le débit du fluide caloporteur est fixé par le constructeur et s'élève à 1,33 L.s⁻¹. La paroi de la cuve est graduée sur sa surface extérieure afin de faciliter la lecture du volume réactionnel. De plus, le réacteur est équipé d'un système d'agitation (turbine 4 pales) et d'une chicane qui permettent d'améliorer l'hydrodynamique du milieu réactionnel et d'éviter la formation du vortex. La partie supérieure du réacteur est fermée par un couvercle en téflon.

La chaleur dégagée ou absorbée par les phénomènes thermiques se déroulant au sein du milieu réactionnel est obtenue grâce à un bilan d'énergie effectué par le réacteur toutes les 2 secondes (équation 2.1). Pour ce faire, il dispose de 4 sondes de température à résistance de platine (Pt-100), dont la précision est 0,01 °C, qui permettent de mesurer les températures du milieu réactionnel (T_r), du fluide caloporteur à l'entrée de la double en-

veloppe (T_f), du réactif ajouté (T_{aj}) et du milieu extérieur (T_{amb}). De plus, la paroi interne du réacteur est équipée de capteurs de flux dotés d'une technologie de mesure RTCal™ (*Real Time Calorimetry*), qui permettent un suivi en temps réel du flux thermique traversant la paroi sans procéder à une calibration. Ces capteurs se présentent sous forme de bandes horizontales et verticales capables de mesurer le flux thermique à l'aide de l'effet Peltier. Le dispositif est également équipé d'un système d'ajout composé de deux pompes doseuses et deux balances qui permet de contrôler la quantité de réactifs introduits dans le milieu réactionnel et donc la masse totale du milieu réactionnel. Le dialogue entre l'utilisateur et l'installation est assuré à l'aide d'un logiciel, doté d'un système de gestion en temps réel qui peut exécuter simultanément plusieurs tâches. Il regroupe principalement les trois sous-programmes de commande, d'acquisition et d'enregistrement des données (températures, flux de chaleur, etc.). Ceci permet l'affichage en temps réel des mesures pour leur exploitation ultérieure. Enfin, l'installation dispose d'un système de sécurité qui permet d'envoyer de l'huile froide dans la double enveloppe en cas de perte de contrôle de la température du milieu réactionnel. Ce système de sécurité est également programmé pour pallier certains aléas comme les coupures de communication.

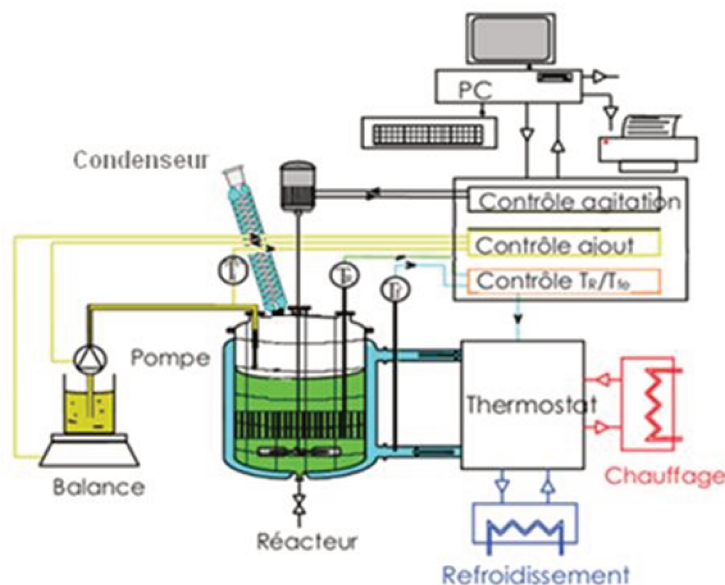


FIGURE 2.1 – RC1 RTCal schéma de principe

Le logiciel d'exploitation du RC1 établit un bilan d'énergie (équation 2.1) toutes les deux secondes en prenant en compte plusieurs termes :

$$q_f + q_{cond} + q_{pertes} + q_{mes} + \sum_j q_{aj,j} = q_{acc} + q_{ins} \quad (2.1)$$

q_f : Puissance échangée entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe à une température T_j . Elle est mesurée à l'aide des capteurs de flux thermique présents sur la paroi interne du réacteur.

q_{cond} : Puissance cédée par les vapeurs au niveau du condenseur déterminée par l'équation 2.2 :

$$q_{cond} = \frac{dm_{cond}}{dt} C_{p_{eau}} \Delta T_{cond} \quad (2.2)$$

Avec $\frac{dm_{cond}}{dt}$ le débit d'eau circulant dans le condenseur et ΔT_{cond} la différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie du condenseur.

q_{pertes} : Puissance échangée entre le milieu réactionnel et l'extérieur à travers le couvercle par convection, se calcule avec l'équation 2.3 :

$$q_{pertes} = U_{couv} A_{couv} (T_{amb} - T_r) \quad (2.3)$$

Avec U_{couv} le coefficient de transfert thermique et A_{couv} la surface d'échange du couvercle.

$\sum_j q_{aj,j}$: Puissance apportée par l'ajout de réactifs :

$$q_{aj,j} = \frac{dm_{aj,j}}{dt} C_{p_j} T_{aj} \quad (2.4)$$

Avec $\frac{dm_{aj,j}}{dt}$ le débit d'ajout de l'espèce j et C_{p_j} sa chaleur spécifique.

q_{acc} : Puissance accumulée par le milieu réactionnel de masse m_r et de chaleur spécifique C_{p_r}

$$q_{acc} = m_r C_{p_r} \frac{dT_r}{dt} + \frac{dm_r}{dt} C_{p_r} T_r \quad (2.5)$$

q_{ins} : Puissance accumulée par les éléments (mobile d'agitation, sondes, etc.).

$$q_{ins} = m_{ins} C_{p_{ins}} \frac{dT_r}{dt} \quad (2.6)$$

La puissance mesurée q_{mes} correspond à la somme entre la puissance expérimentale dégagée ou absorbée par les phénomènes physico-chimiques se déroulant dans milieu réactionnel et le bruit de fond (puissance correspondant à tous les éléments non mesurés).

$$q_r^{exp} = q_{mes} - q_{base} \quad (2.7)$$

La puissance expérimentale correspond aussi à :

$$q_r = -V_r r \Delta H_r + q_{pp} \quad (2.8)$$

Avec V_r le volume du milieu réactionnel, ΔH_r la variation d'enthalpie de la réaction, r la vitesse de la réaction et q_{pp} la puissance liée aux phénomènes physiques (changement d'état).

L'information énergétique mesurée en temps réel dans le RC1 sera utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques et énergétiques associés à la réaction de synthèse.

2.1.1.2 Réaction de nitration : choix du système chimique

Le biodiesel

Le choix du biodiesel s'est porté sur l'huile de colza pour deux raisons : sa composition chimique (nombre d'insaturations) et sa disponibilité dans la région de Normandie. Lors de la nitration, les groupements NO_2 et NO_3 se greffent aux atomes de carbones reliés par une double liaison. Ainsi, plus la quantité de doubles liaisons contenue dans le biodiesel de départ est élevée, plus la réaction a de possibilités de se produire [82]. En dehors de l'huile de lin, l'huile de colza présente le plus grand nombre d'insaturations (figure 2.2). Par ailleurs, la Normandie produit près de 80% des additifs et des huiles français et 40% de la production européenne, ce qui explique pourquoi l'huile de colza est très abondante dans la zone.

La composition du biodiesel issu de l'huile de colza a été déterminée en GC-MS. L'appareil utilisé pour l'identification des molécules du biodiesel est le GC6850 équipé d'une MSD 5975C. Une colonne capillaire à 5% de phenylmethylsiloxane (Agilent 190191S-433 E) avec un diamètre interne de 0,25 mm et une longueur de 30 m a été utilisée. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 15 mL/min.

Les résultats de l'analyse ont montré que le biodiesel était constitué majoritairement d'oléate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_2$) à hauteur de 92%. Le pourcentage restant est réparti entre le linoléate de méthyle, le linoléate de méthyle, le palmitate de méthyle et le stéarate de méthyle (tableau 2.1). Ce biodiesel est directement fourni par l'entreprise Saipol du

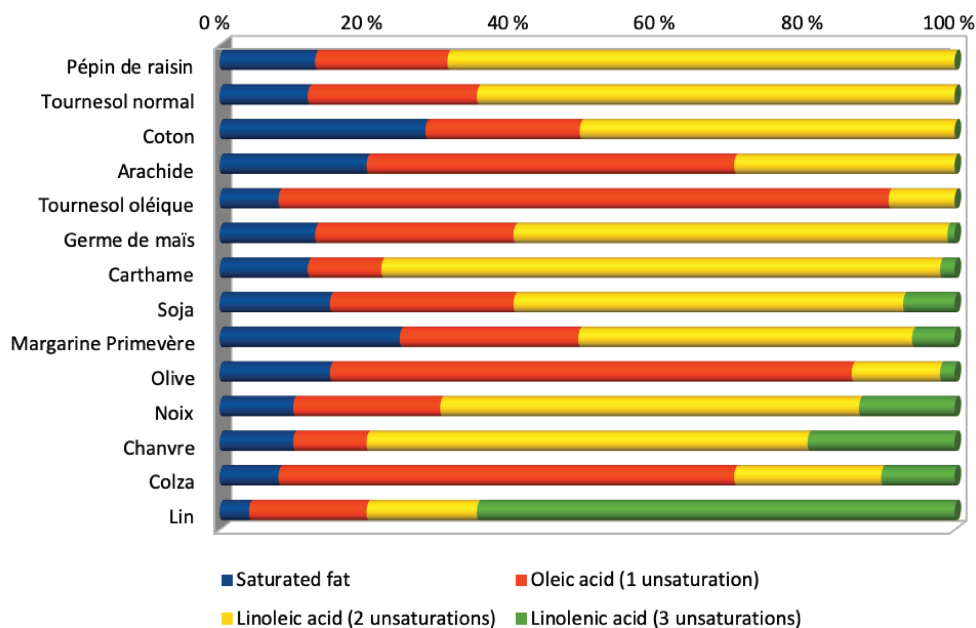


FIGURE 2.2 – Composition des huiles végétales (Benni 1997)

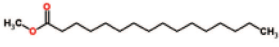
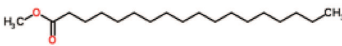
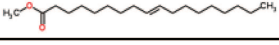

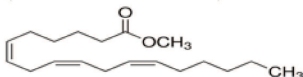
groupe Avril établie à Grand-Couronne (Normandie). Elle fabrique le biodiesel sous la marque Diester[®] pour son incorporation dans le gazole.

Les agents de nitration

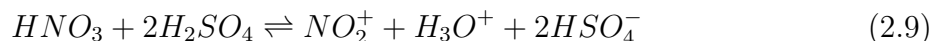
Les agents de nitration se présentent généralement sous la forme $R - NO_2$. Miller *et al.* (1964) [137] affirment que l'aptitude des agents de nitration à attaquer les composés aromatiques est proportionnelle à l'affinité électronique de R . En se basant sur ce principe, ils ont mis en place un classement des différents agents de nitration suivant leur affinité avec les composés organiques. Il en résulte que l'ion nitronium (NO_2^+) issu de la déshydratation de l'acide nitrique est l'agent de nitration le plus actif. L'acide nitrique ainsi que le nitrate d'acétyl sont les moins corrosifs.

Dans l'industrie, le mélange sulfonitrique est l'agent de nitration le plus utilisé. Il est constitué d'acide nitrique, d'acide sulfurique et d'eau. Les proportions de chaque constituant doivent être choisies avec précaution puisque l'eau présente dans le milieu peut empêcher la formation des ions nitronium. L'acide sulfurique présent dans l'agent de nitration peut jouer le rôle d'absorbeur d'humidité. Ainsi, la quantité de H_2SO_4 présent dans le mélange doit être suffisamment élevée afin d'absorber toute la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel [138]. Il permet la protonation de l'acide nitrique suivant

TABLE 2.1 – Composition du biodiesel

Constituants	% massique	Masse molaire (g/mol)
Palmitate de méthyle 	2,2	274
Stéarate de méthyle 	0,5	298
Oléate de méthyle (1 insaturation) 	92,0	296
Linoléate de méthyle (2 insaturations) 	2,5	294
Linoléate de méthyle (3 insaturations) 	2,8	292

le mécanisme décrit par l'équation 2.9 ci-dessous :

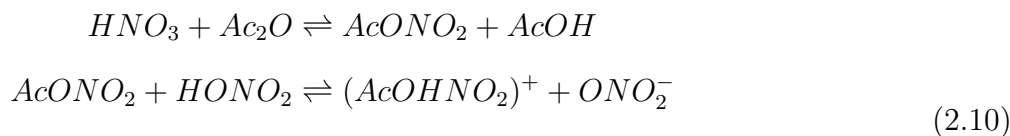


Pour la nitration des composés aromatiques, particulièrement du toluène, le mélange sulfonitrique est constitué de 60% de H_2SO_4 de 28% de HNO_3 et de 12% de H_2O [138]. Cependant, ces proportions peuvent légèrement varier suivant la pureté des acides utilisés pour faire le mélange. La forte acidité et la corrosivité du mélange sulfonitrique combinées avec la température à laquelle se fait la réaction de synthèse des composés aromatiques (50–160 °C) rendent cette réaction particulièrement dangereuse.

Pour étudier l'influence de l'agent de nitration sur le comportement thermique et chimique de notre milieu réactionnel, il a été décidé d'étudier la synthèse avec un autre agent de nitration utilisé pour les composés sensibles en milieu acide. Il s'agit du nitrate d'acétyle.

Le nitrate d'acétyle (mélange acide nitrique + anhydride acétique) est utilisé depuis des années comme agent de nitration. Il s'est révélé être très efficace notamment pour la nitration des amines aromatiques, de l'anisole, des alcools et des composés aromatiques sensibles aux acides forts [46]. Selon Borwell *et al.* (1960) [46] la composition de ce mélange était méconnue par la plupart des chercheurs pendant des années. En effet, durant plusieurs décennies, les chercheurs ont considéré que l'ion nitronium issu de l'acide nitrique était le principal agent de nitration présent dans le mélange acide nitrique + anhydride acétique, mais cette hypothèse est aujourd'hui controversée. Des études ont montré l'absence de cet ion lorsque le titre molaire d'anhydride acétique est supérieur ou égal à 31% [139]. De plus, Marcus et Fresco (1957) [139] affirment que les ions nitronium sont favorisés pour de faibles concentrations en anhydride (8%).

Lorsque l'anhydride acétique est mélangé à l'acide nitrique, il convertit presque entièrement ce dernier en nitrate d'acétyle protoné ($AcOHNO_2^+$), de façon équimolaire (équation 2.10). La présence d'acide acétique et de pentoxyde d'azote (N_2O_5) [46] est également détectable avec un léger excès d'acide nitrique. Ainsi, le nitrate d'acétyle, l'acide acétique, l'acide nitrique et le pentoxyde d'azote coexistent dans des proportions variant suivant la composition du mélange de départ (acide nitrique + anhydride acétique). Actuellement, les nitrations avec cet agent de nitration se font avec un excès d'anhydride pour favoriser la formation du nitrate d'acétyle protoné qui va attaquer les composés organiques [140].



La synthèse du bioadditif se fera avec les deux agents de nitration présentés ci-dessus : le mélange sulfonitrique et le nitrate d'acétyle. L'influence de ces deux types d'agents de nitration sur la cinétique globale de la réaction et sur l'efficacité du bioadditif sera présentée dans ces travaux. Cependant, avant d'effectuer la synthèse, une étude préliminaire est nécessaire afin de choisir les conditions opératoires (débit d'ajout d'agent de nitration et sa composition, gamme de température de synthèse et vitesse d'agitation).

2.1.1.3 Études préliminaires

Pour que l'appareil puisse mesurer correctement l'information énergétique générée par la réaction, il faut que les capteurs disposés le long de la paroi interne du réacteur soient entièrement recouverts par le milieu réactionnel. Ainsi, il existe un volume réactionnel minimal en dessous duquel la puissance mesurée par le RC1 est erronée. Ce volume minimal correspond à 150 g de biodiesel soit 0,466 moles d'oléate de méthyle pour le milieu initial. Suite au choix de la quantité de biodiesel, l'étape suivante est la réaction de synthèse. Celle-ci se fera en deux phases : la préparation de l'agent de nitration et la nitration elle-même.

Préparation des agents de nitration

Le mélange conduisant à la formation des deux agents de nitration (mélange sulfonitrique et nitrate d'acétyle) étant très exothermique, il a été décidé d'utiliser le RC1 pour contrôler le débit d'ajout et la température du milieu réactionnel afin d'éviter un emballement thermique et d'éventuelles décompositions des produits.

- Préparation du mélange sulfonitrique

Le réacteur calorimétrique est préalablement rempli d'acide nitrique à 65%. La température du milieu réactionnel est maintenue à 5 °C pour éviter tout risque de décomposition du produit. L'acide sulfurique (98% de pureté) est ajouté au milieu avec un débit

de 4 g/min jusqu'à l'obtention des proportions en eau, acide nitrique et acide sulfurique respectivement de 15%, 27% et 58%. Le milieu est soumis à une vitesse d'agitation de 600 tr/min. Une fois l'ajout terminé, le réacteur est vidé et le mélange sulfonitrique est conservé au réfrigérateur et utilisé pour la nitration dans la même journée. Suite aux différentes expériences effectuées, il a été mis en évidence qu'une décomposition du mélange sulfonitrique pouvait survenir en présence d'impuretés. Ainsi, il est recommandé de travailler avec un réacteur calorimétrique très propre.

- *Préparation du nitrate d'acétyle*

L'étape de préparation de l'agent de nitration est assez proche de celle décrite précédemment pour le mélange sulfonitrique. Le réacteur est préalablement rempli d'anhydride acétique auquel l'acide nitrique est ajouté avec un débit de 1 g/min. Le débit d'ajout est fixé à 1 g/min pour maintenir la température en dessous de la température de décomposition du nitrate d'acétyle (60 °C) en raison de la forte exothermicité de la réaction [46]. Le milieu réactionnel est soumis à la même vitesse d'agitation que pour le sulfonitrique et la température est maintenue à 15 °C tout au long de la réaction. L'agent de nitration synthétisé est constitué de 28% d'acide nitrique pur à 65% et de 72% d'anhydride acétique pur à 99%. Ces conditions opératoires ont été extraites des travaux de Canoira *et al.* (2007) [81] portant sur la nitration d'une huile végétale.

Réaction de nitration

Avec le mélange sulfonitrique comme agent de nitration, la réaction de nitration est connue pour se dérouler en milieu hétérogène liquide-liquide. L'agent de nitration est la phase aqueuse tandis que le biodiesel va constituer la phase organique. La présence de ces deux phases va entraîner un transfert de matière qui se fera entre ces dernières. Ce transfert de matière est influencé par les conditions hydrodynamiques au sein du réacteur. Ainsi, l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation fera partie intégrante de la mise en place de ce protocole opératoire. De ce fait, deux études seront réalisées :

- L'étude de l'impact de la vitesse d'agitation sur le comportement thermique du milieu réactionnel.
- L'étude de la quantité d'agent de nitration sur la conversion de la réaction.

Ces études préliminaires se feront avec le mélange sulfonitrique. Le protocole opératoire

mis au point sera par la suite utilisé dans la synthèse du bioadditif avec comme agent de nitration le nitrate d'acétyle.

La nitration a été réalisée en mode semi-batch comme pour la préparation de l'agent de nitration. Ce dernier est introduit au cours de l'expérience. La pompe doseuse à membrane (ProMinent®) reliée au RC1 permet de contrôler la quantité exacte introduite dans le milieu réactionnel. Lors de l'ajout, il est important de veiller à ce que le débit d'introduction de l'agent de nitration ne soit pas cinétiquement l'étape limitante. En effet, lorsque le système est limité par l'ajout, la puissance mesurée par le RC1 est proportionnelle au débit d'ajout et non à la réaction chimique. Étant donné que notre objectif est d'utiliser l'information énergétique recueillie par le RC1 pour accéder à la vitesse globale de la réaction et par la suite aux paramètres thermocinétiques de la réaction, l'accumulation de matière dans le réacteur (différence entre la quantité de réactifs introduit et celle qui a réagi) doit être assez importante. Toutefois, au vu de la forte exothermicité de la réaction de nitration, le débit d'ajout doit être limité afin de contrôler la température du réacteur. Il est donc nécessaire de trouver un débit pouvant permettre d'assurer une accumulation de matière suffisante, tout en évitant les risques d'emballement thermique. Ce débit s'élève à 4 g/min.

En plus du débit d'ajout, deux autres paramètres opératoires sont à définir : la vitesse d'agitation et l'excès stœchiométrique (le rapport entre le nombre de moles d'acide nitrique et le nombre de moles d'oléate de méthyle).

- Influence de la vitesse d'agitation

Au cours de la réaction de nitration, un transfert de matière se fait entre la phase organique et la phase aqueuse qui sont en contact. Il existe donc une compétition entre la réaction chimique et le transfert de matière. Pour notre étude, les conditions opératoires doivent être choisies de sorte à répondre à certaines exigences notamment au niveau du signal thermique mesuré par le RC1. Étant donné que le signal thermique est destiné à être utilisé pour accéder aux paramètres cinétiques de la réaction chimique, cette dernière doit être l'étape limitante. Pour vérifier si le transfert de matière est le facteur limitant, l'expérience ci-dessous a été réalisée.

Pour faire la synthèse, le réacteur est d'abord rempli de 150 g de biodiesel auquel l'agent de nitration est ajouté avec un débit de 4 g/min jusqu'à l'obtention d'un excès

stœchiométrique de l'acide nitrique par rapport à l'oléate de méthyle de 1,27. Le milieu réactionnel est soumis à la vitesse d'agitation souhaitée et la température est maintenue à 40 °C. Cette réaction est faite avec trois vitesses d'agitation différentes 500, 600 et 700 tr/min. À la fin de la réaction, les profils de puissance mesurés par le RC1 ont été récupérés.

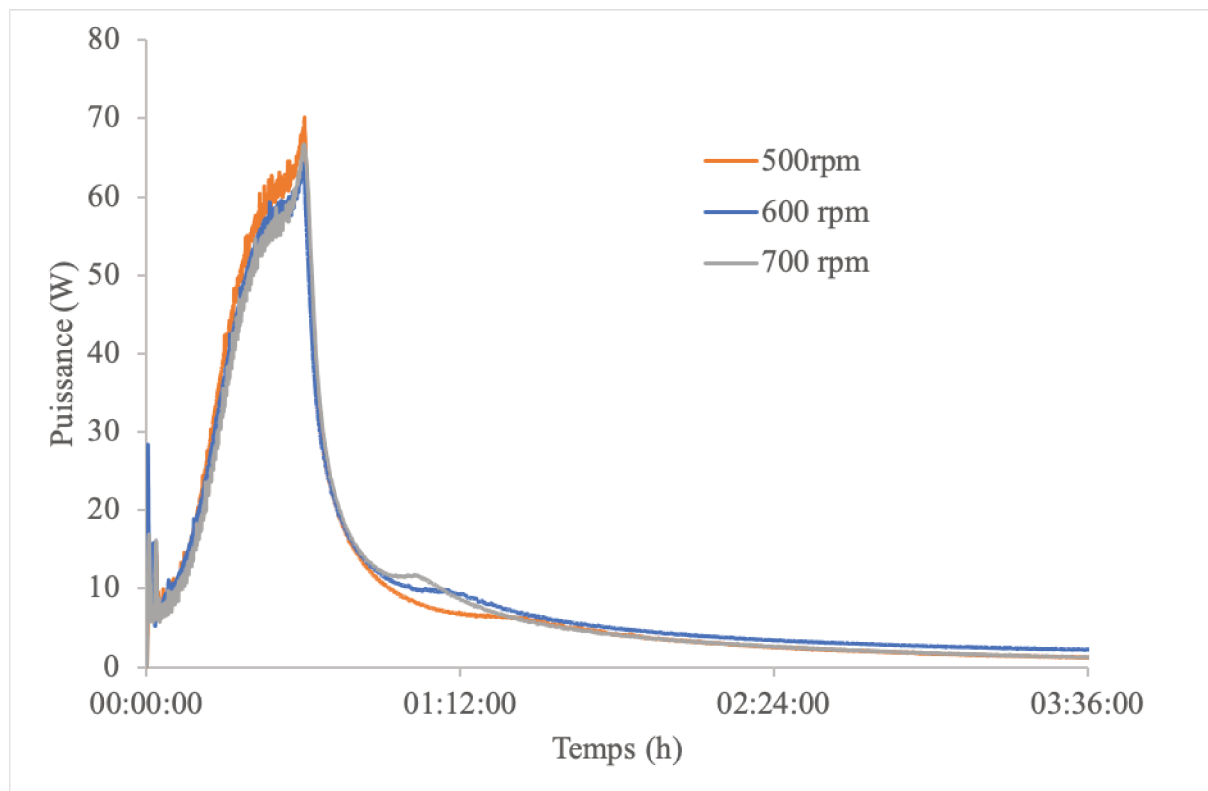


FIGURE 2.3 – Influence de la vitesse d'agitation sur le comportement thermique du milieu

Les profils de puissance obtenus montrent deux premiers pics qui apparaissent rapidement dès le début de la réaction suivi d'un troisième qui est beaucoup plus lent. Ces deux premiers correspondent à la nitration des composés contenant deux et trois insaturations (tableau 2.1). Les profils de puissance obtenus sont identiques, quelle que soit la vitesse d'agitation. Cela montre que le transfert de matière n'est pas le facteur limitant dans ces conditions opératoires. La réaction de synthèse se fera donc avec une vitesse d'agitation de 600 tr/min.

- Influence de la quantité d'agent de nitration

Pour choisir l'excès stœchiométrique susceptible de donner la meilleure conversion, plusieurs expériences ont été réalisées avec le RC1 et le produit final obtenu analysé. La

réaction de synthèse a été effectuée dans des conditions identiques à celles décrites précédemment mais en faisant varier cette fois-ci l'excès stœchiométrique de l'acide nitrique par rapport à l'oléate de méthyle entre 0,81 et 1,5. À la fin de la réaction, le milieu réactionnel constitué d'une phase aqueuse (mélange sulfonitrique) et d'une phase organique (le biodiesel) est versé dans une ampoule à décanter pour séparer les deux phases. La phase aqueuse ne sera pas conservée tandis que la phase organique constituée du bioadditif procétane va subir une série de lavages avec une solution basique de bicarbonate de soude (2% massique) puis avec de l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La phase organique propre est par la suite analysée pour déterminer la conversion des insaturations avec la méthode de l'indice d'iode présentée dans le chapitre 1. Cette étude a été réalisée avec quatre excès stœchiométriques différents.

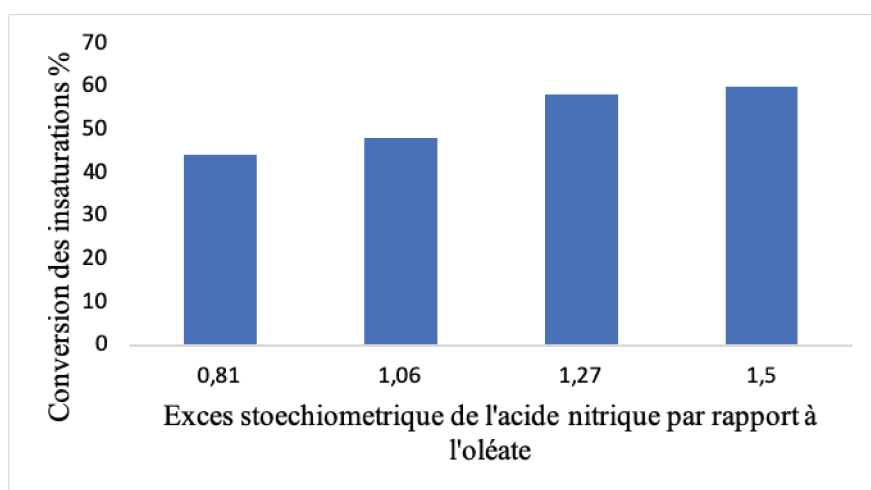


FIGURE 2.4 – Étude de l'influence de l'excès stœchiométrique HNO_3 /oléate de méthyle

La figure 2.4 montre que la conversion des insaturations varie suivant la quantité d'agent de nitration ajoutée au biodiesel. Plus l'excès stœchiométrique est élevé, meilleure est la conversion. Cependant, en passant de 1,27 à 1,5 la conversion n'augmente que de 2%. Cette variation n'est pas très significative au vu de la quantité d'agent de nitration ajoutée (augmentation de 23% par rapport à l'oléate de méthyle). Ainsi, le choix de l'excès stœchiométrique s'est porté sur 1,27 soit 144 g de mélange sulfonitrique. Chen *et al.* (2012) [69] ont également utilisé un excès stœchiométrique de 1,27 pour la synthèse de l'EHN à basse température (Température de synthèse comprise entre 10 et 30 °C). Les résultats de leur étude seront utilisés tout au long de cette thèse pour comparer l'EHN à notre bioadditif procétane.

Ces études préliminaires sur l'excès stœchiométrique et la vitesse d'agitation ont permis la détermination des conditions opératoires de synthèse du bioadditif. La réaction de nitration avec le mélange sulfonitrique se fera suivant le protocole expérimental ci-dessous : d'abord, le réacteur est rempli de 150 g de biodiesel soumis à une vitesse d'agitation de 600 tr/min. Une calibration est effectuée à l'aide d'une rampe de température de 3 °C sur 10 min. Le profil de puissance enregistré permet de déterminer la chaleur spécifique (Cp_r) du milieu. La température du milieu réactionnel à la fin de la rampe correspond à celle de la nitration. Une fois la calibration terminée, l'ajout contrôlé de l'agent de nitration peut se faire. Le mélange sulfonitrique préalablement synthétisé est ajouté au biodiesel avec un débit de 4 g/min jusqu'à l'obtention d'un excès stœchiométrique de 1,27 de l'acide nitrique par rapport à l'oléate de méthyle (36 min d'ajout soit 144 g). Une deuxième calibration est réalisée à la fin de la réaction (lorsque le signal thermique revient à la ligne de base) pour déterminer le Cp_r du milieu réactionnel après la nitration. La synthèse est faite en mode isotherme pour des températures choisies dans une plage de température allant de 10 à 50 °C.

2.1.1.4 Résultats expérimentaux de la nitration avec le mélange sulfonitrique

L'information énergétique recueillie par le RC1 lors de la réaction de nitration avec le mélange sulfonitrique a permis de tracer les profils de puissance ci-dessous. La réaction a été réalisée en mode isotherme avec sept températures différentes (10, 15, 20, 25, 30, 40 et 50 °C). Ceci permet d'étudier l'influence de la température sur le comportement thermique et chimique de la réaction.

La figure 2.5 montre que l'allure des profils de puissance varie suivant la température de synthèse. À basse température (10-15-20-25-30 °C), les profils de puissance atteignent un pic à la fin de l'ajout tandis qu'à haute température (40 et 50°C) un début de plateau apparaît. Cette différence se ressent également au niveau de l'énergie totale dégagée par la réaction (intégrale du profil de puissance figure 2.6). En effet, l'énergie passe de 112,5 à 171,9 kJ respectivement pour 25 °C et 50 °C.

Plusieurs phénomènes pourraient être à l'origine de cette différence. Étant donné que la cinétique de la réaction varie suivant la température de synthèse, une variation du taux de conversion ou de la sélectivité de la réaction pourrait être à l'origine de cette différence. La cause serait alors d'origine chimique.

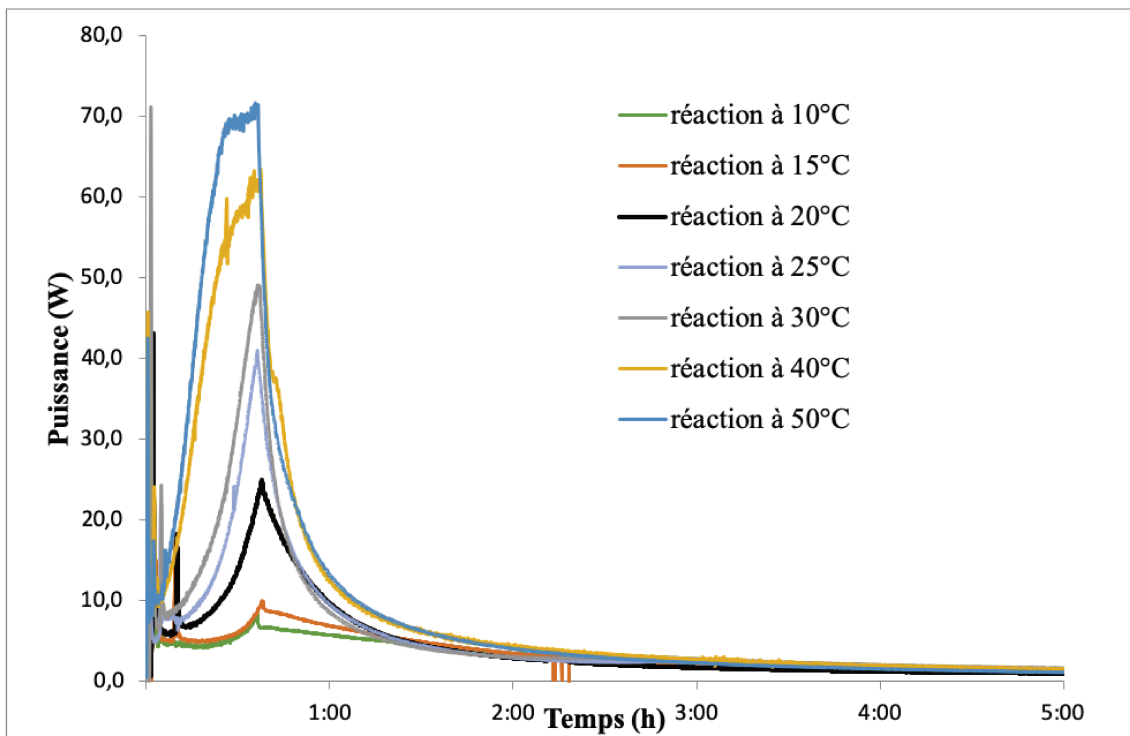


FIGURE 2.5 – Profils de puissance obtenus avec le RC1 lors de la synthèse avec le mélange sulfonitrique

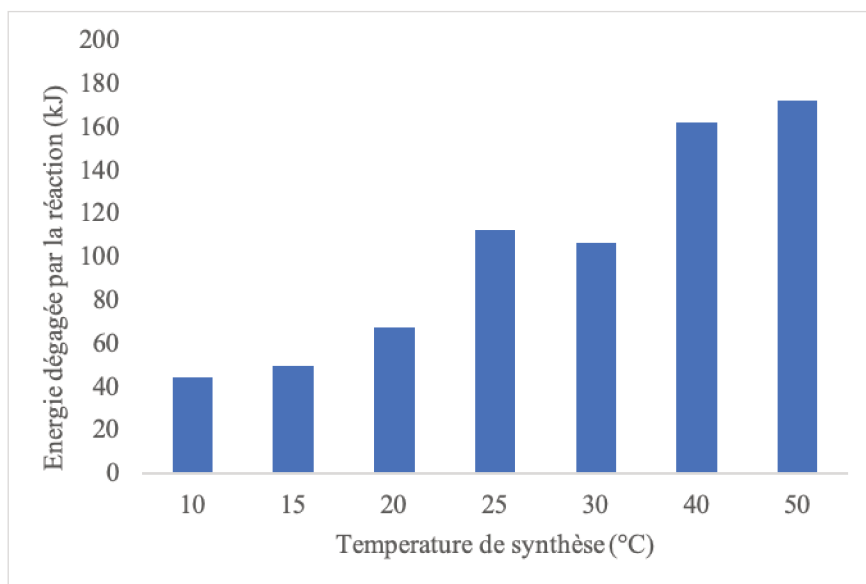


FIGURE 2.6 – Énergie dégagée par la réaction de synthèse avec le mélange sulfonitrique

La recherche bibliographique sur l'EHN et sur l'agent de nitration a montré que le produit nitré ainsi que le mélange sulfonitrique étaient très instables thermiquement [94, 69]. Suivant la nature et la température du milieu, l'EHN peut subir une décomposition lors de sa synthèse. Ceci pourrait également se produire avec notre bioadditif et causer une modification du profil de puissance suivant la température de synthèse. L'autre cause possible serait la chaleur de mélange qui est la chaleur dégagée par le milieu lorsque les deux produits sont mis en contact (en dehors de la réaction). Cette chaleur de mélange pourrait varier suivant plusieurs facteurs : la composition du milieu, la température, etc. Ainsi, la variation de la température de synthèse est susceptible d'entraîner cet écart observé au niveau des profils de puissance.

Les deux premiers pics observés sur tous les profils de puissance correspondent à la nitration du linoléate de méthyle et du linolénate de méthyle. Ces deux produits, possédant respectivement deux et trois doubles de liaisons non conjuguées, sont plus réactifs que l'oléate de méthyle (tableau 2.1). La réactivité de ces deux esters méthyliques semble très proche.

2.1.2 Étude du comportement thermique du milieu réactionnel

2.1.2.1 Mesure de la chaleur de mélange

Pour étudier la chaleur dégagée lorsque les deux produits sont mis en contact, il faut isoler ce phénomène de la réaction chimique. Il est important de préciser que la présence d'insaturations est à l'origine de la réaction de nitration dans nos conditions opératoires. Pour éviter que la réaction chimique se produise, une molécule proche de l'oléate de méthyle ne présentant pas d'insaturations a été sélectionnée. Il s'agit du palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$) (tableau 2.1). Cette étude a été conduite dans des conditions opératoires identiques à celles de la synthèse de l'additif. La gamme de température est choisie entre 45 °C et 60 °C (figure 2.8), car le point de fusion du palmitate de méthyle est de 32,5°C. L'absence de la réaction a été vérifiée par comparaison des spectres infrarouges du palmitate de méthyle avant et après la réaction (figure 2.7).

Aucun nouveau pic d'absorption dû à la présence de NO_2 n'a été détecté. Les analyses IR ont été réalisées avec une FTIR Affinity de chez Shimadzu (400 à 4000 cm^{-1}). L'air a été utilisé pour définir la ligne de base avec une analyse effectuée avec 50 scans.

La figure 2.8 représente les différents profils de puissance obtenus lors de la mesure de

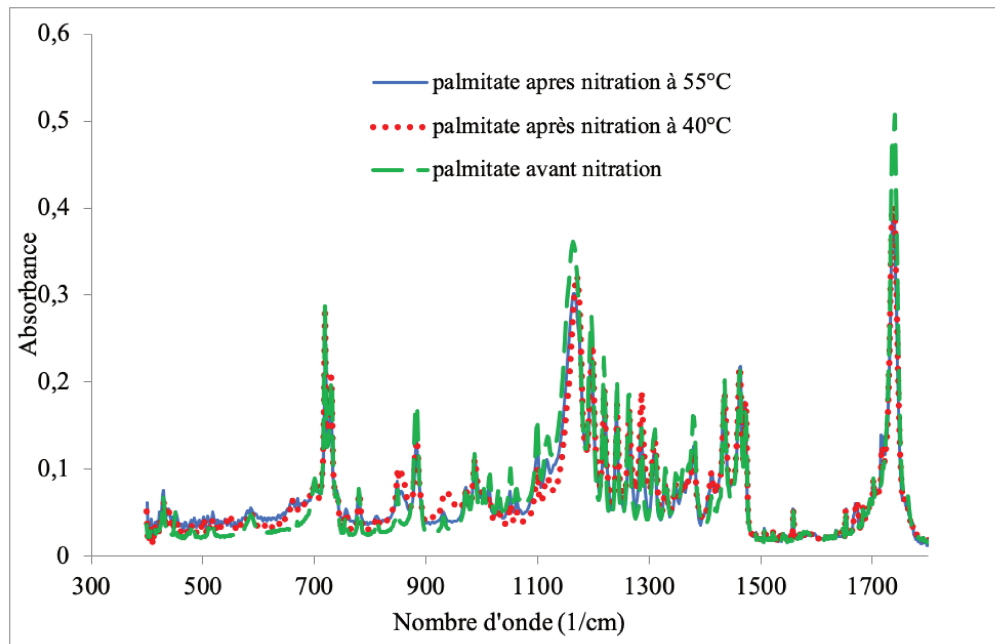


FIGURE 2.7 – Spectre du palmitate de méthyle avant et après la réaction

la chaleur de mélange dans le RC1 à différentes températures. Les résultats montrent que,

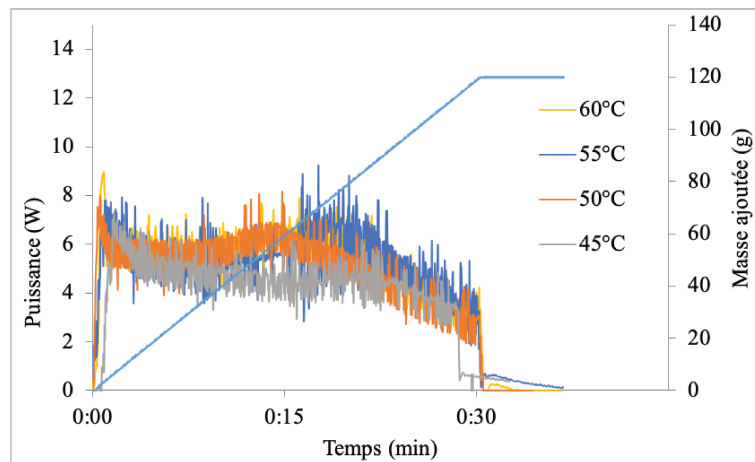


FIGURE 2.8 – Mesure de la chaleur de mélange

quelle que soit la température de mélange, les profils de puissance sont presque identiques et la chaleur moyenne dégagée est de 8 joules. Tous les profils de puissance reviennent à la ligne de base dès la fin de l'ajout montrant ainsi l'absence de toutes transformations chimiques (la puissance est proportionnelle au débit d'ajout).

2.1.2.2 Étude de la stabilité thermique des réactifs et du bioadditif

Comme mentionné précédemment, l'EHN et le mélange sulfonitrique sont des produits très instables. Il est possible que cette instabilité thermique concerne également notre produit nitré. Pour vérifier cela, l'étude de la stabilité thermique des différents réactifs et produits mis en jeu lors de la nitration est nécessaire. Cette étude se fera en microcalorimétrie type DSC.

Principe de la calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Lorsqu'une réaction engendre de forts dégagements de gaz ou de chaleur, l'étudier avec des volumes de quelques dixièmes de litre, comme dans le RC1, devient impossible. Le suivi du bilan thermique peut alors se faire en microcalorimétrie notamment en DSC.

Le principe de fonctionnement de la DSC repose sur la mesure de la différence de flux thermique entre un creuset vide servant de référence et un creuset contenant l'échantillon à analyser. L'utilisation d'un creuset vide permet de prendre en compte l'inertie du métal qui le constitue.

Le microcalorimètre DSC utilisé dans nos études est un Q 20 de TA Instruments. Il est composé de deux capteurs contenus dans une enceinte thermostatée. L'appareil permet de mesurer la chaleur dégagée ou absorbée par l'échantillon. L'enregistrement de la puissance thermique en fonction du temps est appelé thermogramme. Ces thermogrammes sont représentés avec la convention de l'exothermie vers le haut. Avec cet appareil, il est possible de faire un balayage sur une plage de température allant de -40 °C à 750 °C . Il dispose également d'un système de contrôle de la température du four qui permet un mode de fonctionnement isotherme ou dynamique.

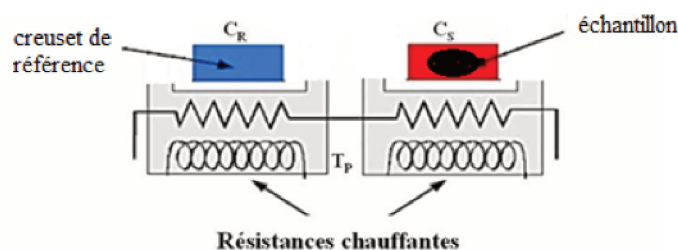


FIGURE 2.9 – Schéma de principe de la DSC

L'enregistrement de la puissance thermique dégagée et ou absorbée par la réaction

peut avoir plusieurs allures (figure 2.10). Le signal mesuré q_{mes} est entaché d'un bruit de fond q_{base} qu'il faut évaluer à l'aide du logiciel d'exploitation et retirer pour obtenir la puissance dégagée par les phénomènes physico-chimiques se déroulant dans le creuset.

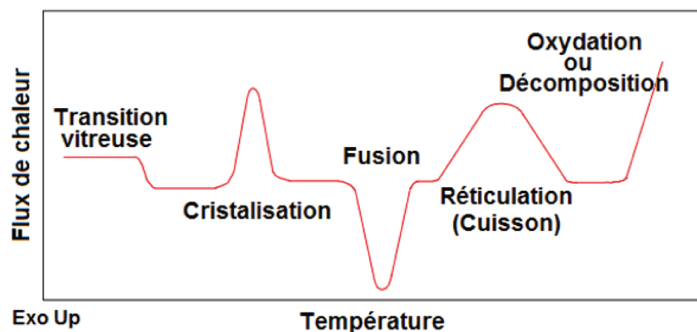


FIGURE 2.10 – Exemple de thermogramme obtenu en DSC

La calorimétrie différentielle à balayage est essentiellement utilisée dans le domaine des polymères, des composites [141, 142, 143, 144] et de la sécurité des procédés. Concernant la nitration, les seules études se rapprochant de notre sujet et qui utilisent cet appareil, portent sur la caractérisation thermique des produits issus de la réaction pour l'évaluation des risques associés à la nitration [69, 93, 95]. La DSC est très souvent citée comme outil de référence pour la détermination des paramètres de sécurité d'une réaction. Ceci est dû au fait qu'elle est considérée comme étant sûre au vu des faibles quantités utilisées pour les analyses (masse aux alentours d'une dizaine de mg).

Avec la DSC, il est possible d'accéder à certains paramètres de sécurité. Toutefois, elle ne peut être utilisée pour simuler un emballement thermique car elle ne fonctionne pas en mode adiabatique. Ainsi, les paramètres de sécurité déterminés sont moins sévères que ceux obtenus en mode adiabatique [145]. Pour notre étude, la DSC est utilisée essentiellement pour la caractérisation thermique des produits nitrés et des réactifs de synthèse. Cette étude de la stabilité thermique permet de déterminer la température de début de décomposition (T_{onset}), la quantité de chaleur dégagée lors de la décomposition des produits. Pour faire cette étude, des creusets plaqués or fonctionnant à haute pression M20 (jusqu'à 217bars) de chez Institut Suisse, d'une capacité de 20 μL ont été utilisés. La masse de l'échantillon s'élève à $12,0 \pm 0,1$ mg et la vitesse de chauffe est réglée à 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le gaz inerte utilisé pour balayer le four est de l'azote ultrapur de grade U (99,995%) avec un débit de 50 mL/min. Deux séries de mesures de la chaleur

de décomposition ont été réalisées. D'abord l'acide nitrique, l'acide sulfurique, le mélange sulfonitrique et le produit nitré ont été analysés seuls. Ensuite, le milieu réactionnel a été reconstitué avec différentes compositions, afin d'évaluer le comportement thermique des réactifs et du produit lorsqu'ils sont mis en contact. Pour ce faire, des échantillons de composition massique acide/produit nitré de 50%-50%, 70%-30% et 90%-10% ont été analysés en DSC (figure 2.12).

Résultats de DSC

La figure 2.11 présente les profils de puissance thermique en fonction de la température de décomposition de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, du mélange sulfonitrique et du produit nitré seuls réalisée sur une plage de 20 °C à 300 °C.

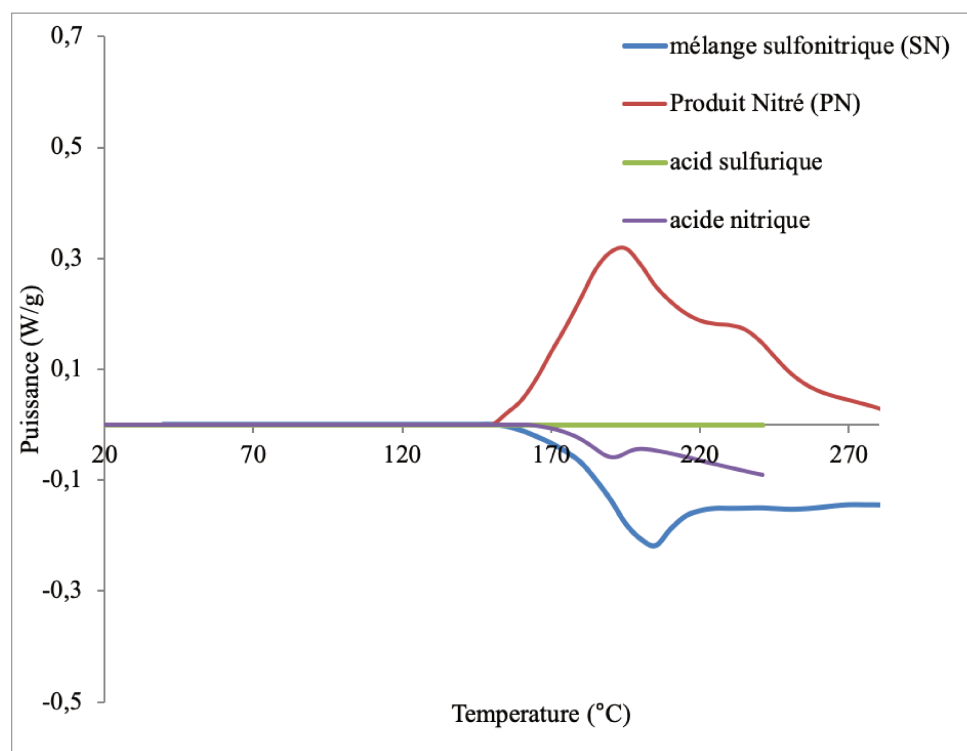


FIGURE 2.11 – Thermogramme des produits seuls

En analysant les thermogrammes des produits seuls (figure 2.11), aucun phénomène thermique n'est observé dans la plage de température de l'étude (température de synthèse inférieure ou égale à 50 °C). Le thermogramme de l'acide nitrique et du mélange sulfonitrique montre un pic endothermique à $T_{onset} = 171,3$ °C ; ce qui correspond à la décomposition de l'acide nitrique [101].

Le produit nitré, quant à lui, montre un pic exothermique à $T_{onset} = 150$ °C ; température assez proche de celle du début de décomposition de l'EHN [69] qui avoisine les 142°C.

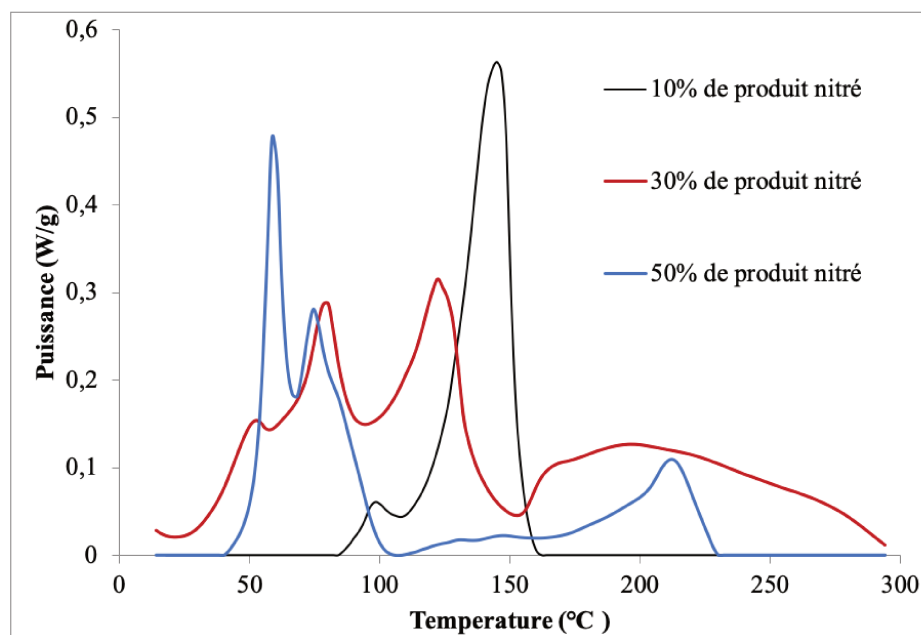


FIGURE 2.12 – Décomposition du produit nitré en présence de mélange sulfonitrique

Les thermogrammes de la figure 2.12 montrent des pics exothermiques dont l'allure varie suivant la composition du milieu (quantité de produits nitrés présents dans le mélange).

Au vu du caractère endothermique de la décomposition du mélange sulfonitrique, ces pics sont attribués à la décomposition du produit nitré. Les températures de début de phénomène (T_{onset}) sont 42 °C, 48 °C et 79 °C respectivement pour 30%, 50% et 10% de produit nitré (PN). En considérant les T_{onset} obtenues à 30% et 50% de PN, il est évident que l'acide déclenche la décomposition du produit nitré. Plus il y a d'acide dans le milieu plus la T_{onset} est basse. Cette observation a été également faite par Chen *et al.* (2012) [69] dans leur étude portant sur la nitration de l'iso-octanol. Leurs travaux ont souligné l'instabilité thermique de l'EHN en présence de mélange sulfonitrique. Les résultats de Chen *et al.* comparés aux nôtres montrent que notre produit nitré est plus instable que l'EHN. En effet, pour une composition de 28% d'EHN (+ 72% de SN) et de 30% de PN (+ 70% de SN) les températures de décomposition sont respectivement 88 °C et 42 °C (tableau 2.2).

TABLE 2.2 – Comparaison des T_{onset} de décomposition entre l'EHN et le PN

Composition de l'échantillon	T_{onset} de décomposition (°C)	ΔH (J/g)
28% de EHN + 72% de SN	88	- 686,0
30% de PN + 70% de SN	42	-889,0

La T_{onset} trouvée pour l'échantillon contenant 10% de PN et 90% de SN montre une autre tendance comparée aux deux échantillons présentés ci-dessus : la T_{onset} ne diminue plus en fonction de la quantité de mélange SN. En combinant les résultats de l'analyse des thermogrammes (T_{onset}) et l'allure des courbes, il apparaît clairement que le mécanisme réactionnel de la décomposition du produit nitré est modifié suivant la quantité d'acide présent dans l'échantillon, comme le montre l'inversion de la tendance pour l'échantillon composé de 10% de PN.

Du point de vue énergétique, l'enthalpie massique de la réaction de décomposition (ramenée à la masse de l'échantillon) donnée par le microcalorimètre DSC diminue avec la quantité d'agent de nitration présent dans le milieu (tableau 2.3). Ceci s'explique par le caractère endothermique de la décomposition du mélange sulfonitrique.

TABLE 2.3 – Enthalpie de décomposition du produit nitré au contact de l'agent de nitration

Composition des échantillons	T_{onset} (°C)	ΔH (J/g)
90% de SN et 10% de PN	77,9	- 761,4
70% de SN et 30% de PN	42,0	- 889,0
50% de SN et 50% de PN	48,8	- 984,1

L'étude de la stabilité thermique des réactifs et des produits de la nitration a permis de montrer qu'une décomposition du produit nitré au contact de l'agent de nitration devient particulièrement sensible à partir de 40 °C. Ceci contribue à l'augmentation de l'énergie totale dégagée par la réaction, entraînant ainsi une modification du profil de puissance suivant la température de synthèse. Pour des compositions très proches, l'enthalpie massique de la décomposition de notre produit nitré est supérieure à celle de la décomposition

de l'EHN (tableau 2.2).

Il est important de préciser que la température du milieu réactionnel subit une augmentation de 4 °C par rapport à la température de consigne pendant l'ajout. Ainsi lorsque la synthèse se fait en mode isotherme à 40 °C, le réacteur atteint 44 °C à la puissance maximale en raison de la chaleur accumulée qui n'est pas totalement absorbée par système de refroidissement.

2.2 Études chimiques de la réaction de nitration avec le mélange sulfonitrique

Le milieu réactionnel issu de la réaction de nitration est constitué de deux phases : une phase aqueuse (agent de nitration) et une phase organique (le biodiesel nitré) qui vont être séparées pour permettre leur analyse. Les produits résultants de la nitration à basse température (10 °C, 15 °C, et 20 °C) n'ont pas pu être séparés. Plusieurs techniques ont été testées. D'abord de l'eau a été ajoutée au milieu réactionnel pour faciliter la séparation puisque l'acide est soluble dans l'eau. Cette expérience n'a pas donné de résultat. Le chauffage à l'étuve de ces différents milieux réactionnels a également été tenté à 70 °C pendant 5h. Cela n'a cependant toujours pas permis de séparer les phases. Les ultrasons ont également été essayés mais aucune de ces techniques n'a pu aboutir à la séparation des deux phases. Nous supposons donc que milieu réactionnel obtenu à ces températures se présente sous la forme d'une micro émulsion très stable. Cette hypothèse sera étudiée plus en détails dans les parties suivantes.

Le milieu réactionnel obtenu à des températures de synthèse à partir de 25 °C, quant à lui, a pu être séparé suivant le protocole expliqué dans la section 2.1.1.2. La phase organique constituée de notre bioadditif va par la suite subir une série d'analyses.

Dans la littérature, plusieurs techniques analytiques sont utilisées pour les produits issus de la nitration. Il s'agit principalement de la chromatographie en phase gazeuse, de l'analyse élémentaire, de la spectroscopie infrarouge, de l'analyse de l'indice d'iode et du dispositif combiné chromatographie et spectrométrie de masse. Ces différentes techniques ont été décrites dans la section 1.2.3 du chapitre 1. Parmi ces différentes techniques, celles utilisées sont la GC-MS, l'indice d'iode et l'IR pour la caractérisation chimique de notre bioadditif. Pour les techniques qui ont déjà été décrites, un complément d'information sur

le protocole opératoire adopté sera fourni.

2.2.1 Identification des nouveaux groupements

L'analyse infrarouge permet d'identifier les nouveaux groupements fonctionnels qui se sont greffés à la molécule de départ en comparant les spectres des produits avant et après la nitration. L'appareil FTIR utilisé ainsi que leurs paramétrages sont présentés dans la section 2.1.2.1. Cette méthode d'analyse va permettre de vérifier si la nitration du biodiesel a effectivement eu lieu par la détection de la présence des groupements nitro et nitrate.

La figure 2.13 présente les spectres IR du biodiesel et du produit nitré obtenu à différentes températures. L'analyse de ces spectres permet de mettre en évidence les caractéristiques spécifiques des liaisons $C = O$ d'une fonction d'ester à 1750 cm^{-1} , des liaisons $C - H$ aux environs de $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ et $C = C$ à 1650 cm^{-1} . Ces différents pics sont présents sur tous les spectres (biodiesel et produit nitré). Une différence se situe entre 1300 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} . En effectuant un zoom dans cette zone (figure 2.14), il est possible d'identifier les nouveaux groupements fonctionnels présents dans le produit nitré (tableau 2.4).

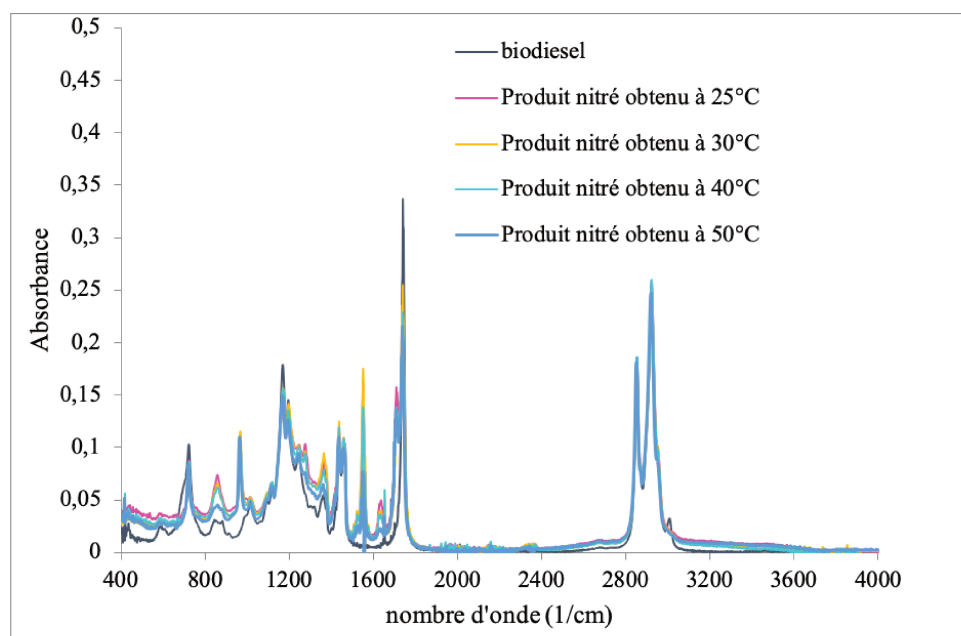


FIGURE 2.13 – Spectre IR du biodiesel avant et après nitration

Le spectre du produit nitré montre l'apparition de trois nouveaux pics à 1363 cm^{-1} ,

1550 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} . Ces pics sont respectivement attribués au NO_2 symétrique, au NO_2 asymétrique et au ONO_2 .

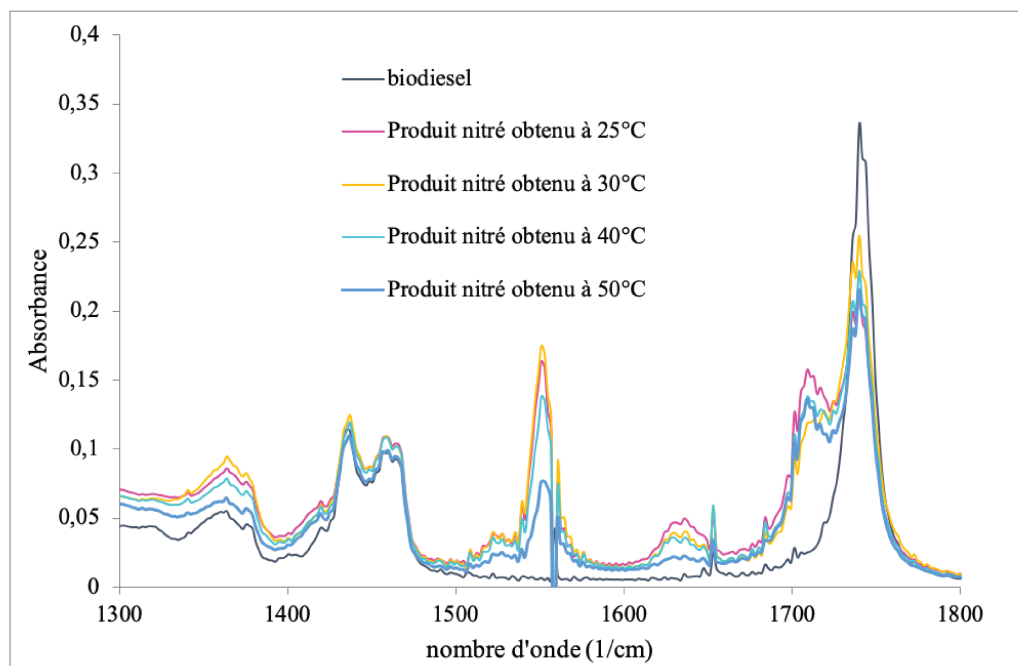


FIGURE 2.14 – Zoom du spectre IR entre 1300 et 1800 cm^{-1}

Le pic à 1365 cm^{-1} , qui correspond au spectre d'absorption du NO_2 pour le produit nitré, est également présent sur le spectre du biodiesel pur, mais avec une intensité moindre. Ce pic sur le spectre du biodiesel correspond aux vibrations des groupements CH_2 qui devaient apparaître vers 1370 cm^{-1} . Par ailleurs, l'absence des caractéristiques du spectre d'absorption de la liaison $\text{O} - \text{H}$ dans la gamme 2500–3300 cm^{-1} confirme l'absence de l'hydrolyse du biodiesel dans un milieu acide.

TABLE 2.4 – Nouveaux groupements fonctionnels après la nitration avec le mélange sulfonitrique

Groupements	Nombre d'onde théorique (cm^{-1})	Nombre d'onde trouvé (cm^{-1})
RNO_2 (asymétrique)	1560–1548	1550
RNO_2 (symétrique)	1397–1310	1363
RONO_2	1640–1620	1635

L'analyse IR ne permet pas d'avoir des informations sur la structure chimique de la molécule synthétisée (formule brute). Ainsi, il a fallu trouver une méthode permettant d'accéder à cette information structurale. Au vu du caractère instable du produit nitré qui a été mis en évidence dans la section 2.1.2, la chromatographie en phase gazeuse combinée à la spectrométrie de masse (GC-MS) n'est pas envisageable, car cette technique nécessite un chauffage de l'échantillon à analyser pour le transformer en gaz. La spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI) est plus adaptée aux produits thermosensibles comme notre produit nitré. Toutefois, elle ne permet pas de quantifier les espèces obtenues.

2.2.2 Détermination de la structure chimique des molécules synthétisées

2.2.2.1 La spectrométrie de masse à ionisation électrospray

La spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI) apparaît comme étant la technique d'analyse la plus adaptée pour notre additif. La particularité de cette méthode réside dans sa capacité à préserver certaines liaisons fragiles comme les liaisons non covalentes [146].

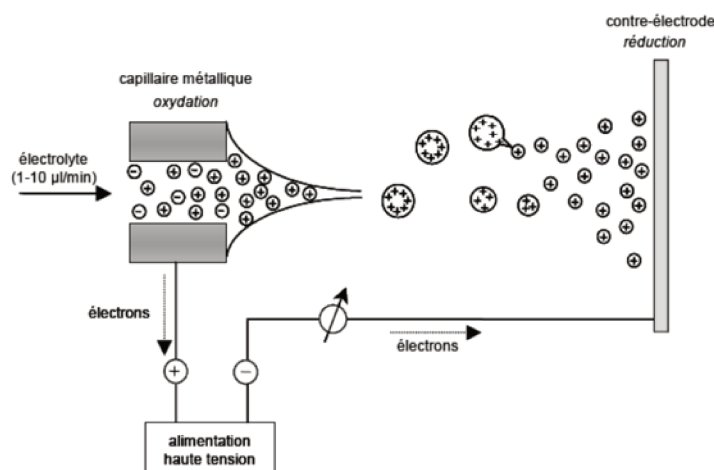


FIGURE 2.15 – Spectrométrie de masse à ionisation électrospray [147]

Selon Meme (2010) [147], le mécanisme de la spectrométrie de masse à ionisation électrospray se déroule en trois étapes (figure 2.15) :

Production de gouttelettes chargées à partir de l'électrolyte en solution

Le principe consiste à diluer la substance à analyser dans un solvant hydroalcoolique ou de l'acétonitrile et à l'introduire dans un tube capillaire. Un champ électrique intense (10^6 V/m) appliqué entre la pointe du précédent capillaire et une contre-électrode entraîne la polarisation du liquide et une séparation des charges. L'accumulation de charge positive à la pointe du capillaire provoque une déstabilisation de la surface du liquide qui prend la forme d'un cône appelé cône de Taylor. De ce dernier sont émises les fines gouttelettes chargées sous l'action conjuguée du champ électrique et d'un courant coaxial.

Fission des gouttelettes chargées en gouttelettes de tailles plus petites

Les gouttelettes chargées obtenues dans l'étape précédente sont mises en contact avec un gaz chaud (généralement de l'azote). Ce gaz provoque l'évaporation progressive du solvant qu'elles contiennent entraînant ainsi la diminution de leur taille. Selon Thomson et Iribarne (1979) [148], la diminution de la taille des gouttelettes n'a pas d'incidence sur leur charge. Celle-ci reste constante tandis que leur densité de charge augmente.

Transfert des ions désolvatés en phase gazeuse

Les travaux de Meme (2010) évoquent les controverses qui existent sur le transfert des ions désolvatés en phase aqueuse. Deux modèles sont essentiellement proposés :

- Le modèle de Dole *et al.* (1968) qui montre qu'une gouttelette fille contenant un seul ion est obtenue après une série d'explosions coulombiennes. L'ion désolvaté en phase gazeuse est par la suite obtenu par évaporation du solvant résiduel (figure 2.16).

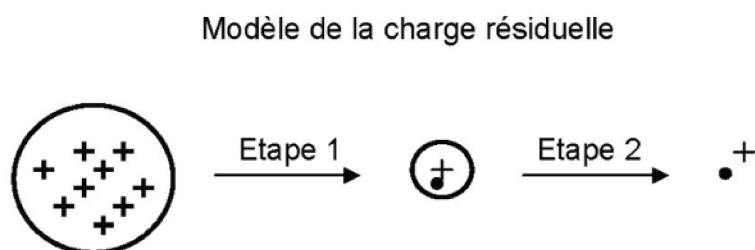


FIGURE 2.16 – Modèle de Dole *et al.* (1968)

- Le modèle de Thomson et Iribarne 1979 [148], qui stipule que la densité de charge est suffisante pour émettre directement les ions en phase gazeuse lors du processus d'évaporation du solvant (figure 2.17).

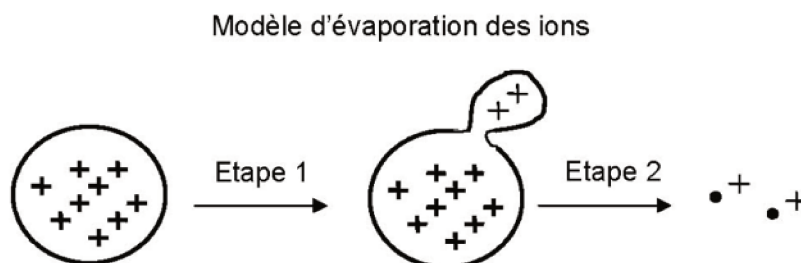


FIGURE 2.17 – Modèle de Thomson et Iribarne 1979

D'autres auteurs ont également évoqué cette controverse qui existe entre ces deux méthodes [149, 150]. Les ions adduits formés sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse sur charge m/z . Ils sont souvent sous la forme d'un complexe entre la molécule $[M]$ et un cation, par exemple : $[M + H]^+$, $[M + Na]^+$, $[M + NH_4]^+$. La nature de l'ion varie suivant le solvant utilisé pour la dilution de l'échantillon.

L'appareil utilisé pour faire nos analyses est un Waters LCT premier. Les produits sont dilués avec de l'acétonitrile jusqu'à obtenir une concentration de $20 \mu\text{g/mL}$. Le débit d'injection est de $15 \mu\text{L/min}$.

2.2.2.2 Identification des molécules synthétisées

Les pics du spectre électrospray (Figure 2.18 spectre rouge) correspondent à l'oléate de méthyle, au linoléate de méthyle et au linoléate de méthyle. Ce sont les molécules qui constituent le biodiesel de départ (tableau 2.1). Elles se présentent sous forme d'un ion adduit $[M + Na]^+$ à $m/z=319$, $m/z=315$ et $m/z=317$.

Pour l'huile nitrée (figure 2.18 spectre bleu), des pics intenses sont observés à m/z 359, 377 et 422. Ces pics correspondent à un ion adduit $[M + NH_4]^+$. Le tableau 2.5 montre les différentes molécules qui ont pu être identifiées grâce à cette technique.

Cette analyse a permis de mettre en évidence la formation de trois espèces nitrées : A (Methyl-8-nitro oleate), B (Methyl-10-nitrate stearate) et C (Methyl-10-nitrate-9-nitrostearate). Il est à noter que la molécule A conserve son insaturation tandis que les molécules B et C la perdent. Cela montre clairement que la réaction de nitration peut se faire aussi bien sur les atomes de carbone portant la double liaison que sur ceux en

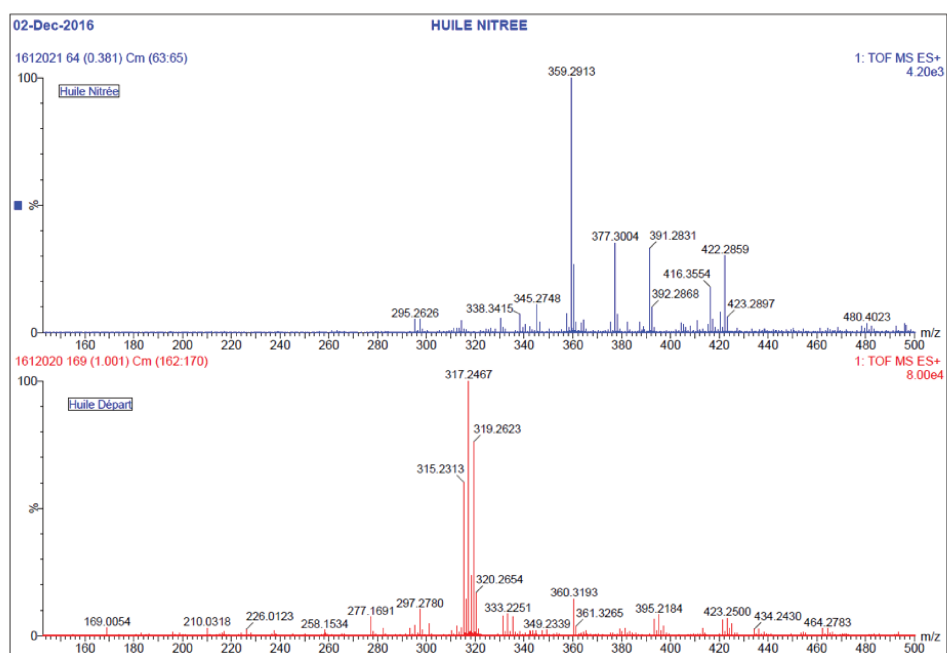


FIGURE 2.18 – Spectres biodiesel et biodiesel nitré

TABLE 2.5 – Molécules issues de la nitration du biodiesel avec le mélange sulfonitrique

Formule brute	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Formule développée
$C_{19}H_{35}NO_4$ (A : Methyl-8-nitro oleate)	341	
$C_{19}H_{37}NO_5$ (B : Methyl-10-nitrate stearate)	359	
$C_{19}H_{36}N_2O_7$ (C : Methyl-10-nitrate-9-nitrostearate)	404	

position bêta. Ces résultats sont contraires aux travaux d'Abdullah *et al.* (2010) [82] qui indiquent que dans le processus de nitration les groupements NO_2 ou NO_3 se greffent uniquement sur les atomes de carbone portant la double liaison.

La présence de la molécule A dans le produit nitré formé ne permet plus d'utiliser l'indice d'iode pour la détermination de la conversion totale. En effet, comme l'indice d'iode mesure le degré d'insaturation des molécules, la valeur trouvée ne correspond donc pas à la conversion totale du biodiesel mais plutôt à la conversion vers des molécules B ou C.

L'étude présentée ci-dessus a été effectuée en collaboration avec le laboratoire de chimie analytique du COBRA situé à Mont saint Aignan.

2.2.3 Conversion et sélectivité des molécules

Pour déterminer la composition des produits nitrés obtenus, deux techniques analytiques ont été utilisées : la chromatographie en phase gazeuse combinée à la spectrométrie de masse (GC-MS) et la mesure de l'indice d'iode.

2.2.3.1 Détermination de la conversion du biodiesel en GC-MS

La GC-MS est une technique qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse à celles de la spectrométrie de masse. Elle permet d'identifier les différents éléments qui composent l'échantillon à analyser. L'appareil utilisé lors de la caractérisation du bioadditif est le GC6850 équipé d'une MSD 5975C. Une colonne capillaire à 5% de phenylmethylsiloxane (Agilent 190191S-433 E) avec un diamètre interne de 0,25 mm et une longueur de 30 m a été utilisée. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 15 mL/min.

Le taux de conversion de la réaction de nitration est obtenu grâce à une quantification par ajout d'un étalon interne (le nonadécanoate de méthyle) selon la norme EN14103 de 2011. Cette technique permet de déterminer la quantité d'oléate de méthyle (molécule majoritaire du biodiesel) présent après la nitration et d'en déduire sa conversion (tableau 2.6). Le principe de cette méthode a été présenté dans la section 1.2.3.2.

Pour préparer les échantillons à analyser, le produit nitré a été d'abord mélangé avec le nonadécanoate de méthyle (100 mg de chaque). Le mélange obtenu est dissout dans 10 mL de toluène (pur à 99%). L'injection de l'échantillon de 2 μ L de volume se fait dans la

colonne préalablement chauffée à 60 °C. Cette colonne est ensuite portée jusqu'à 200 °C avec une vitesse de chauffe 10 °C/min puis à 5 °C/min jusqu'à 240 °C. Enfin, la colonne est maintenue à cette température pendant une période de 7 min.

Il est important de rappeler que le produit nitré subit une décomposition aux alentours de 150 °C (section 2.1.2.2). Ainsi, les résultats de l'analyse en GC-MS ne permettent ni l'identification ni la quantification des composés nitrés.

TABLE 2.6 – Conversion du biodiesel après la synthèse avec le mélange sulfonitrique

Température de synthèse °C	Taux de Conversion %
25	94,6
30	92,7
40	97,0
50	89,2

Le taux de conversion de la réaction, englobant la production de l'ensemble des molécules A, B et C, varie suivant la température et est maximal à 40 °C. En combinant les résultats de la GC-MS qui donne la conversion totale du biodiesel avec ceux de l'indice d'iode qui donne celle des insaturations, il est possible d'accéder à la sélectivité des 3 molécules.

2.2.3.2 Mesure de l'indice d'iode

L'indice d'iode mesure le degré d'insaturation d'une molécule. La mesure de l'indice d'iode, du biodiesel avant la réaction et celui du produit après la nitration, permet de calculer la conversion des insaturations (la perte des doubles liaisons) et donc la proportion de molécules B et C selon l'équation 2.11.

$$X = \frac{\text{indice d'iode}_i - \text{indice d'iode}_f}{\text{indice d'iode}_i} \quad (2.11)$$

La proportion de A est obtenue par simple différence entre le taux de conversion de la réaction (tableau 2.6) et le taux de conversion des insaturations. L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau 2.7.

TABLE 2.7 – Conversion et sélectivité des molécules

Température de synthèse (°C)	Conversion totale (%)	Sélectivité de B et C (%)	Sélectivité de A (%)
25	94,6	95,2	4,8
30	92,7	68,0	32,0
40	97,0	42,9	57,1
50	89,2	41,6	58,4

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que le mécanisme réactionnel de la nitration du biodiesel est très complexe. En effet, trois molécules de formule développée différente ont été identifiées avec des sélectivités qui varient suivant la température de synthèse (tableau 2.7). La molécule A est majoritaire à haute température tandis que les molécules B et C le sont à basse température.

Il est important de noter que lors des synthèses à des températures inférieures ou égales à 20 °C, le produit final obtenu se présente sous forme d'une microémulsion stable empêchant la séparation des phases. Étant donné que l'hydrophilie d'une molécule augmente avec le nombre d'atomes d'oxygène et l'absence d'insaturation. La stabilité de ces microémulsions pourrait être due au caractère hydrophile des produits nitrés saturés majoritaires (B et C) qui peuvent créer des liaisons hydrogènes avec l'eau [151].

Dans la section 2.1 portant sur les études calorimétriques, une variation du profil de puissance suivant la température de synthèse avait été mise en évidence figure 2.5. Cette différence avait été attribuée à la présence d'une réaction de décomposition du produit nitré à haute température. Par ailleurs, les études chimiques ont permis de mettre en exergue une modification du mécanisme réactionnel suivant la température de synthèse, ce qui pourrait contribuer à la modification du profil de puissance en plus de la décomposition du produit nitré.

2.3 Influence de l'agent de nitration sur le comportement thermique et chimique du milieu réactionnel

La réaction de nitration peut se faire avec plusieurs agents de nitration dont les plus utilisés sont le mélange sulfonitrique, le pentoxyde d'azote, l'acide nitrique fumant et le nitrate d'acétyle (section 1.2.1). Les résultats des différentes études menées avec le mélange sulfonitrique ont montré un comportement thermique et chimique assez complexe. Afin d'évaluer le rôle de l'agent de nitration sur le comportement thermique du milieu réactionnel, le mélange sulfonitrique a été remplacé par le nitrate d'acétyle. Cet agent de nitration utilisé pour nitrer les molécules sensibles aux acides forts, est réputé pour être moins agressif et moins corrosif que le mélange sulfonitrique [46].

Pour le mélange sulfonitrique, la réaction de synthèse s'était faite sur une plage de température allant de 10 à 50 °C (10-15-20-25-30-40 et 50 °C). Deux phénomènes avaient été identifiés :

- Le milieu réactionnel final se présente sous forme d'une émulsion stable lorsque la synthèse est faite à 10, 15 et 20 °C
- Un phénomène de décomposition survient à température élevée (40 et 50 °C) lorsque le produit nitré est mis en contact avec l'agent de nitration.

Afin d'observer l'influence de l'agent de nitration sur ces phénomènes, la synthèse se fera à 3 températures différentes : à 15 °C pour vérifier la présence de l'émulsion stable, à 25 °C et à 40 °C pour vérifier si le phénomène de décomposition est aussi présent avec cet agent de nitration.

2.3.1 Influence de l'agent de nitration sur le comportement thermique du milieu réactionnel

La nitration avec le nitrate d'acétyle devait se faire dans des conditions opératoires identiques à celles décrites dans la section 2.1.1.2 (débit d'ajout de 4 g/min, vitesse d'agitation de 600 tr/min et en mode isotherme). Cependant, le débit de 4 g/min n'a pas pu être utilisé parce que le signal thermique mesuré par le RC1 était limité par l'ajout. Étant donné que la cinétique globale des transformations est limitée par le phénomène le plus

lent, l'accès à la cinétique chimique nécessite que tous les autres phénomènes soient plus rapides. Dans notre cas, avec un débit de 4 g/min, l'accumulation n'est pas assez élevée pour permettre à la réaction chimique d'être l'étape limitante. Plusieurs débits ont été testés pour limiter l'effet de l'ajout et 12 g/min apparaît comme étant le débit avec le meilleur compromis entre une accumulation suffisante pour étudier la cinétique chimique et une puissance pas trop élevée pour pouvoir être contrôlée par le système de refroidissement(A). L'excès stœchiométrique de l'acide nitrique par rapport à l'oléate de méthyle est maintenu à 1,27.

L'information énergétique recueillie par le RC1 lors de la synthèse avec le nitrate d'acétyle a permis de tracer les profils de puissance qui apparaissent sur la figure 2.19.

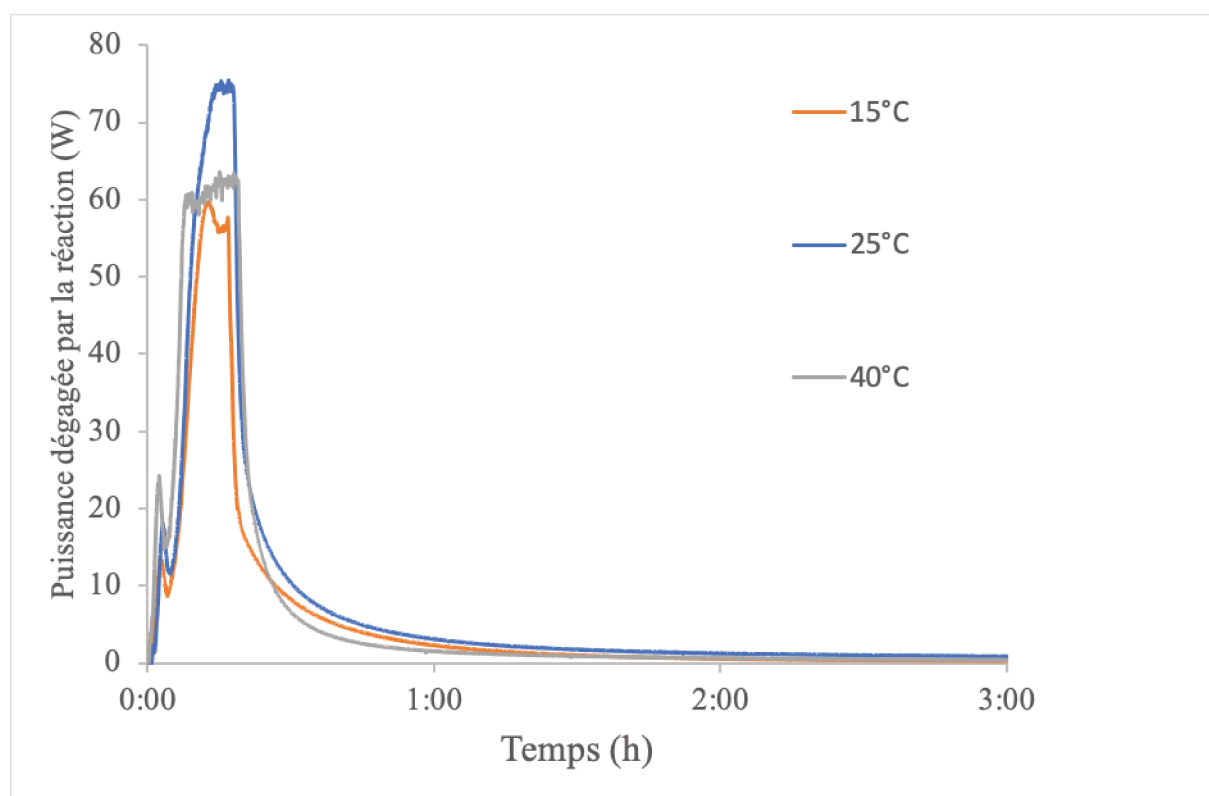


FIGURE 2.19 – Profils de puissance dans le RC1-RTCAl avec le nitrate d'acétyle comme agent de nitration

La figure 2.19 montre que le premier pic correspondant à la nitration des molécules ayant une double et une triple insaturation est également présent avec le nitrate d'acétyle. La puissance maximale dégagée par la réaction de synthèse à 25 °C est supérieure à celles des autres notamment celle à 40 °C. Lors d'une réaction en mode semi-batch, une compétition se fait entre le transfert de matière, l'ajout et la réaction chimique. Le

phénomène le plus lent sera l'étape limitante et l'information énergétique correspondante à cette situation sera mesurée au détriment des autres. Le plateau obtenu à la fin des ajouts sur les profils de puissance indique que le signal mesuré est toujours limité par le débit d'ajout, même si la traînée après l'ajout indique la présence d'accumulation de matière.

L'intégrale des profils de puissance a permis d'accéder à la variation de l'énergie totale dégagée par la réaction en fonction de la température. La charge du réacteur est la même quelle que soit la température de synthèse.

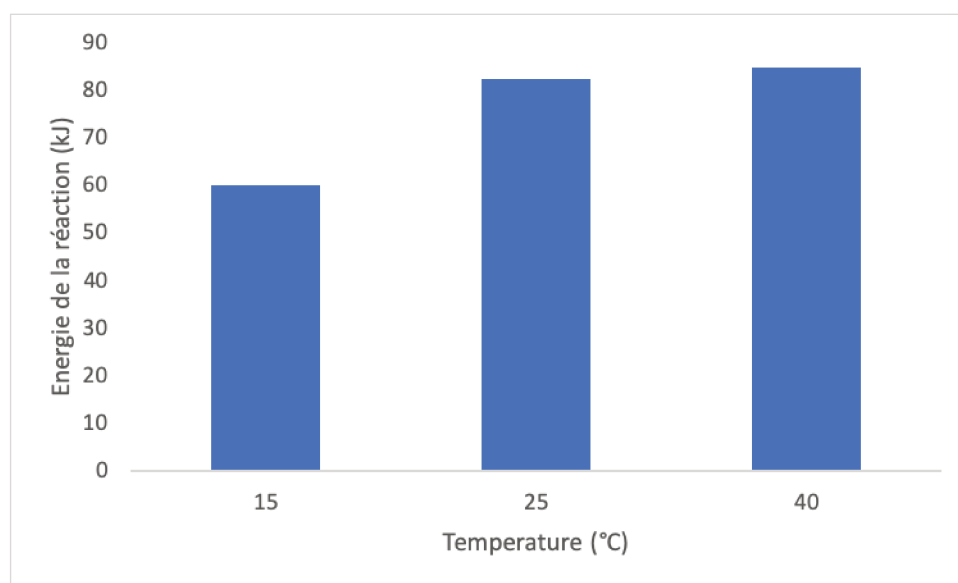


FIGURE 2.20 – Énergie dégagée par la synthèse avec le nitrate d'acétyle

La figure 2.20 montre que l'énergie dégagée par la réaction de synthèse à 25 °C et 40 °C est quasiment la même contrairement à la réaction de synthèse avec le mélange sulfonitrique où l'énergie passe de 110 kJ/mol à 160 kJ/mol. Ceci permet d'émettre l'hypothèse selon laquelle le produit nitré obtenu avec le nitrate d'acétyle serait plus stable que celui obtenu avec le mélange sulfonitrique. Pour vérifier cette hypothèse, la stabilité thermique du produit nitré obtenu avec le nitrate d'acétyle est étudiée. Rappelons que lors de l'étude de la stabilité thermique du produit nitré obtenu avec le mélange sulfonitrique (section 2.1.2.2), la T_{onset} la plus basse avait été obtenue avec l'échantillon contenant 70% de SN et 30% de PN. Ces mêmes proportions vont donc être reprises pour cette expérience (70% de nitrate d'acétyle et 30% de produit nitré).

Ce thermogramme (2.21) en mode dynamique montre deux phénomènes exother-

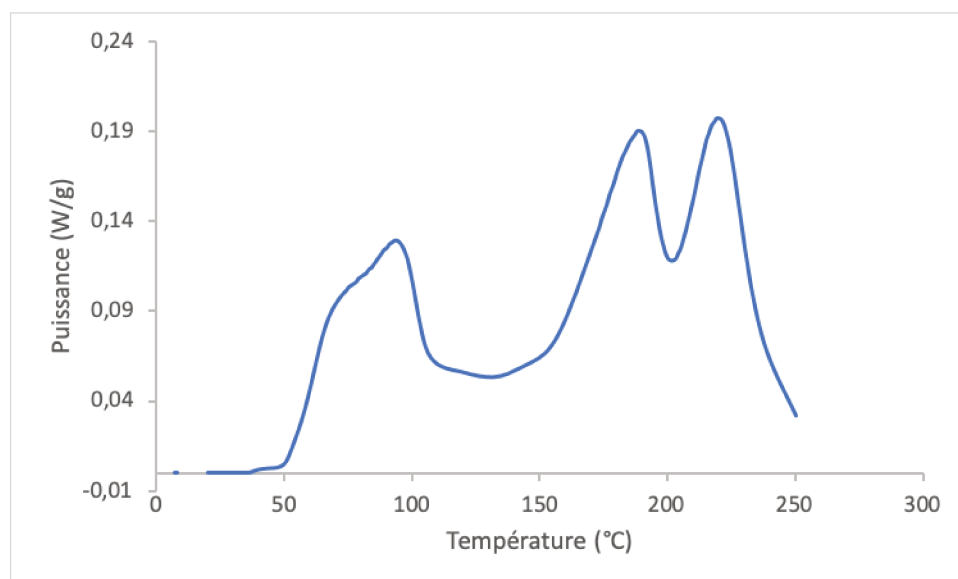


FIGURE 2.21 – Thermogramme du milieu réactionnel obtenu avec le nitrate d'acétyle (70% de NA et 30% de PN)

miques : un premier pic avec une T_{onset} de 56 °C qui pourrait correspondre à la décomposition du nitrate d'acétyle [46] et un deuxième pic de $T_{onset}= 149^{\circ}\text{C}$ qui correspond à la décomposition du produit nitré. Aucun phénomène thermique n'est observé dans notre zone de synthèse ($< 50^{\circ}\text{C}$). L'hypothèse selon laquelle le produit nitré obtenu avec le nitrate d'acétyle est stable dans la zone de température étudiée semble se confirmer.

Comme pour la réaction avec le mélange sulfonitrique, il est nécessaire de vérifier si la chaleur de mélange ne contribuerait pas à la modification de la puissance mesurée par le RC1. Pour ce faire, une étude identique à celle décrite dans la section 2.1.2.1 a été effectuée avec le nitrate d'acétyle. Les profils de puissance présentés à la figure 2.22 montrent que la chaleur ne varie pas en fonction de la température du milieu réactionnel. Elle est égale à 1,8 kJ quelle que soit la température. La quantité de chaleur est 4 fois plus faible que celle mesurée avec le mélange sulfonitrique. Ainsi il est possible de dire que la chaleur de mélange est négligeable avec le nitrate d'acétyle comme agent de nitration.

Pour conclure sur cette partie, il est possible de dire que le produit nitré obtenu avec le nitrate d'acétyle ne subit aucune décomposition significative dans la plage de température étudiée contrairement au produit nitré obtenu avec le mélange sulfonitrique. L'absence de décomposition est certainement due à l'acide sulfurique qui n'est pas présent dans le milieu réactionnel.

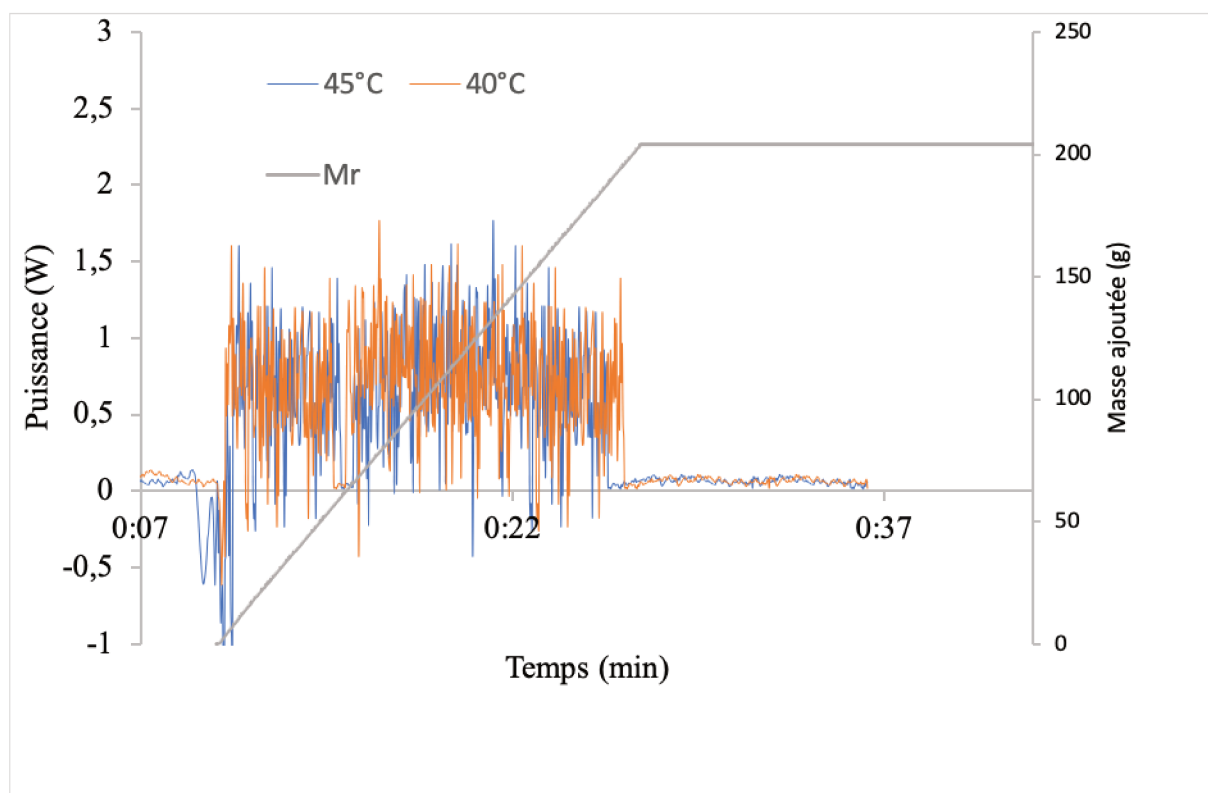


FIGURE 2.22 – Mesure de la chaleur de mélange du nitrate d'acétyle + palmitate de méthyle

2.3.2 Influence de l'agent de nitration sur le mécanisme réactionnel

Les mêmes techniques analytiques, que celles utilisées pour le mélange sulfonitrique comme agent de nitration, ont été appliquées pour la vérification de la nitration, l'identification des différentes molécules synthétisées et la détermination de leur sélectivité dans le cas de la synthèse avec le nitrate d'acétyle comme agent de nitration.

L'analyse IR a montré la présence de trois nouveaux groupements comme pour le produit nitré issu de la nitration avec le mélange sulfonitrique : le NO_2 symétrique (1363 cm^{-1}), le NO_2 asymétrique (1550 cm^{-1}) et le ONO_2 (1635 cm^{-1}).

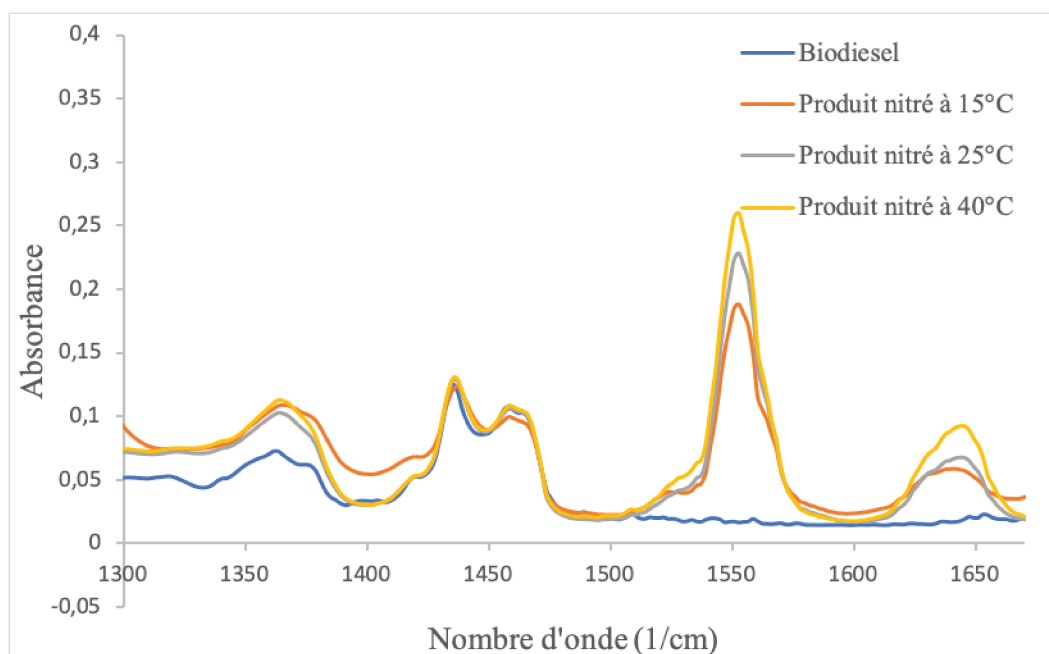
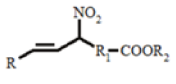
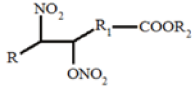
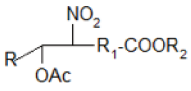


FIGURE 2.23 – Spectre IR des produits obtenus avec le nitrate d'acétyle

La spectrométrie de masse à ionisation électrospray a permis l'identification de trois molécules différentes. Une première molécule qui se présente sous la forme $[M + H]^+$ à $m/z=342$, une deuxième molécule sous $[M + H]^+$ à $m/z=405$ et une dernière sous $[M + H]^+$ à $m/z=402$.

Les molécules $C_{19}H_{35}NO_4$ et $C_{19}H_{36}N_2O_7$ avaient été identifiées précédemment dans le produit nitré issu de la nitration avec le mélange sulfonitrique. La molécule D $C_{21}H_{39}NO_6$ quant à elle n'était pas présente dans le précédent produit nitré. Cette molécule correspond à l'addition de $CH_3CO_2 - NO_2$ ($AcO - NO_2$) sur le site insaturé de l'oléate de méthyle.

TABLE 2.8 – Molécules identifiées après la synthèse avec le nitrate d'acétyle

Constituants	Masse molaire (g/mol)	Formule semi-développée
$C_{19}H_{35}NO_4$ (A Methyl-8-nitro oleate)	341	
$C_{19}H_{36}N_2O_7$ (C Methyl-10-nitrate-9-nitrostearate)	404	
$C_{21}H_{39}NO_6$ (10-acetoxy-Methyl-9-nitrostearate)	401	

Selon Bordwell et Garbish [46], la molécule issue de l'ajout de $AcO - NO_2$ sur la liaison $C = C$ est le produit majoritaire (64%) obtenu lors de la nitration avec le nitrate d'acétyle. Les études de Canoira *et al.* (2012) [81] ont également montré la présence de cette molécule, mais sous la forme d'un acide carboxylique (hydrolyse de la molécule en milieu acide).

Notre produit nitré ne présente aucun signe d'hydrolyse au vu de l'absence du pic OH de l'acide carboxylique à 3400 cm^{-1} (figure 2.24).

L'analyse qualitative a donc montré que la nitration avec le nitrate d'acétyle, à l'image de celle avec le mélange sulfonitrique, donne lieu à la formation de trois molécules différentes : une qui conserve son insaturation (A) et deux qui la perdent (C et D). Les résultats obtenus lors de la détermination des sélectivités sont regroupés dans le tableau 2.9.

Le tableau 2.9 montre que la conversion de la réaction de nitration du biodiesel avec le nitrate d'acétyle est à peu près constante, quelle que soit la température de synthèse. Seule la sélectivité des molécules varie légèrement en fonction de la température. À l'inverse du produit nitré issu du mélange sulfonitrique dans lequel les molécules B et C étaient synthétisées à basse température, aucune tendance n'est relevée avec le nitrate d'acétyle. La molécule obtenue par ajout du nitrate d'acétyle sur l'oléate de méthyle (D) n'est pas

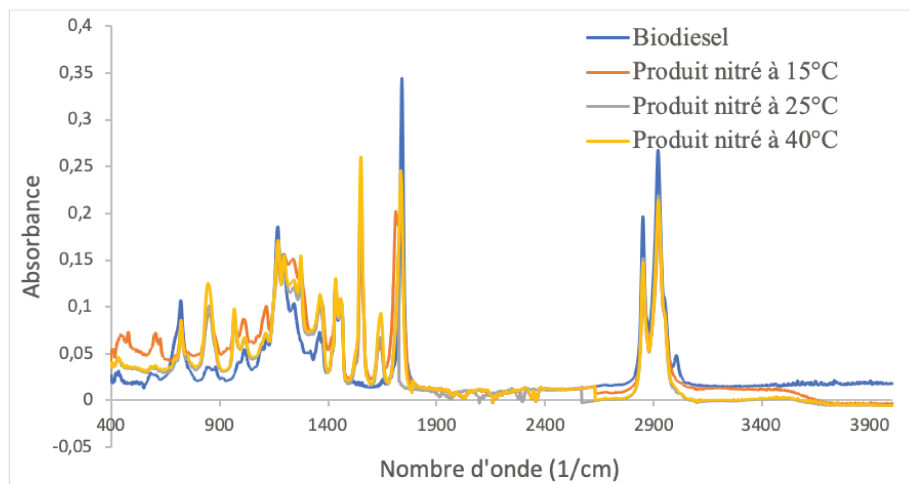


FIGURE 2.24 – Spectre IR permettant la vérification de l'absence d'hydrolyse

TABLE 2.9 – Sélectivité des molécules issues de la nitration avec le nitrate d'acétyle

Température (°C)	Conversion totale (%)	Sélectivité de C et D (%)	Sélectivité de A (%)
15	78,8	16,1	83,9
25	77,2	20,3	79,7
40	77,5	13,4	86,6

majoritaire contrairement aux idées avancées par Bordwell et Garbish.

Il est important de préciser que les problèmes de séparation des deux phases du milieu réactionnel obtenu à basse température (≤ 20 °C), lors de la synthèse avec le mélange sulfonitrique ne sont pas présents avec le nitrate d'acétyle. En effet, il est possible de séparer la phase organique de la phase aqueuse, quelle que soit la température de synthèse utilisée.

2.4 Mesure de l'indice de cétane

Pour rappel, l'objectif premier de cette thèse est de synthétiser un substitut à l'EHN qui est le principal additif procétane utilisé aujourd'hui. Après une synthèse et une caractérisation thermochimique de notre bioadditif, il est nécessaire de vérifier si le produit obtenu permet d'augmenter l'indice de cétane du diesel. Pour ce faire, des séries d'analyses directes ont été effectuées avec un moteur de type Cooperative Fuel Research (CFR) suivant la norme française NF ISO 5165. Il s'agit d'un moteur monocylindre à injection directe fonctionnant selon un cycle de quatre temps et à taux de compression variable.

L'indice de cétane est déterminé à vitesse de rotation constante sur un moteur d'essai à allumage par compression. Un diesel étalon d'indice de cétane 50 a été utilisé pour préparer deux échantillons de concentration 1% et 5% en bioadditif obtenu avec le mélange SN et un échantillon de concentration 5% en bioadditif obtenu avec le nitrate d'acétyle. Nous nommerons PN_1 le produit nitré obtenu avec le mélange SN et PN_2 le produit nitré obtenu avec le nitrate d'acétyle. L'indice de cétane a été mesuré avec les produits synthétisés à 15 (sauf pour PN_1 puisque la séparation n'a pas été possible), 25 et 40 °C. Les résultats de la mesure de l'indice de cétane sont regroupés dans les tableaux 2.10 et 2.11 respectivement pour le PN_1 et le PN_2 .

TABLE 2.10 – Indice de cétane de l'additif issu du mélange SN (PN_1)

Température de synthèse °C	IC carburant seul	IC carburant + 1% additif	IC carburant + 5% additif
25	50,0	50,9	52,9
40	50,0	50,9	53,2

Le tableau 2.10 montre qu'un ajout de 5% du bioadditif obtenu à 40 °C au diesel de référence améliore l'indice de cétane de 3,2 points tandis que celui synthétisé à 25 °C permet une augmentation de 2,9 points. Cette différence au niveau de l'indice de cétane s'explique par le taux de conversion du biodiesel en produit nitré qui est plus élevé à 40 °C (tableau 2.6). Ils s'élèvent à 97,0% et à 94,5% respectivement pour 40 °C et 25 °C.

TABLE 2.11 – Indice de cétane du produit nitré issu du nitrate d'acétyle (PN_2)

Température de synthèse °C	IC carburant seul	IC carburant + 5% additif
15	50,0	54,2
25	50,0	55,6
40	50,0	56,0

Le tableau 2.11 montre que l'ajout du PN_2 entraîne également une augmentation de l'indice de cétane du diesel. Cette augmentation est maximale à 40 °C comme pour le PN_1 .

Au vu des différents résultats obtenus, il apparaît clairement que le PN_2 est plus efficace que le PN_1 . En effet l'ajout de 5% de PN_2 entraîne une augmentation de l'indice de cétane de 6 points tandis que le PN_1 n'en permet que 3,2 points. Les travaux de Sathiyamourthi *et al.* (2018) [3] sur l'effet de l'EHN sur l'indice de cétane ont montré une augmentation de 6,5 points avec un ajout de 5%. Nos valeurs avec un ajout de 5% de PN_2 sont très proches des résultats obtenus pour l'EHN. Ainsi, il est possible d'affirmer que notre additif, notamment celui obtenu avec le nitrate d'acétyle est de performance comparable à celle de l'EHN (tableau 2.12). Son efficacité, combiné au fait qu'il soit issu d'une ressource renouvelable lui confère une meilleure position.

Conclusion

Au terme de ce chapitre qui porte sur l'étude expérimentale, il apparaît clairement que la nitration des chaînes aliphatiques notamment du biodiesel est très complexe.

Les résultats de l'analyse chimique du produit nitré ont montré la présence de trois molécules différentes dont la sélectivité varie suivant la température de synthèse. Cer-

TABLE 2.12 – Étude comparative sur l’augmentation de l’indice de cétane (PN_2)

Echantillon	Augmentation de l’IC
Carburant + 5% de EHN	6,5 points
Carburant + 5% de PN_2	6 points
Carburant + 5% de PN_1	3,2 points

tains de ces composés particulièrement le methyl-8-nitro oléate et le methyl-10-nitrate-9-nitrostearate ont également été identifiés par Canoira *et al.* [81] et Malins *et al.* [80]. Ces informations chimiques vont permettre de déterminer le modèle chimique de la nitration du biodiesel (oléate de méthyle) qui sera utilisé pour l’estimation des paramètres cinétiques associés à notre réaction. L’estimation de ces paramètres se fera par une méthode inverse basée sur la reconstruction des profils de puissance obtenus avec le RC1. Ceci fera l’objet du chapitre 4 de cette thèse.

Les résultats de l’étude calorimétrique ont montré une variation du profil de puissance suivant la température de synthèse et la nature de l’agent de nitration utilisé. Une décomposition du produit nitré au contact du mélange sulfonitrique à haute température a également été mise en évidence. Cette décomposition peut entraîner une augmentation de la température du milieu réactionnel pouvant causer un emballement thermique, d’où la nécessité d’effectuer une étude de sécurité qui sera l’objet du prochain chapitre. Le produit nitré obtenu avec le nitrate d’acétyle, quant à lui, est stable dans la plage de température étudiée.

Chapitre 3

Étude de sécurité de la réaction de synthèse

Introduction

Les résultats de l'étude calorimétrique du chapitre 2 ont permis de mettre en évidence une décomposition du produit nitré qui survenait au contact du mélange sulfonitrique. Cette décomposition est particulièrement importante pour des températures de synthèse à partir de 40 °C. La forte exothermicité de la réaction de nitration combinée à la décomposition du produit nitré qui génère un excédent d'énergie pourrait entraîner un emballement thermique du réacteur calorimétrique. L'emballement thermique peut être défini comme une perte de contrôle de la température du milieu réactionnel. Il est généralement dû à des réactions exothermiques et peut s'accompagner d'une explosion pouvant entraîner de fortes émissions de gaz inflammables ou de vapeurs toxiques. Les causes du phénomène d'emballement thermique sont nombreuses et complexes. Pour évaluer la criticité de ce dernier, chaque situation et chaque cas de figure doivent être examinés afin de déterminer le scénario le plus pertinent. Celui-ci dépend à la fois de la configuration du procédé et de la nature des substances et réactions mises en jeu. Ce chapitre sur l'étude de sécurité de la réaction de synthèse avec les deux agents de nitration (le mélange sulfonitrique et le nitrate d'acétyle) a pour objectifs d'identifier les risques associés à notre réaction et d'évaluer la stabilité thermique des milieux réactionnels à travers la détermination des paramètres de sécurité de la réaction. Le contenu de ce chapitre s'articule autour de quatre axes principaux. La section 3.1 traite du scénario d'emballement thermique et des conséquences qui

découlent d'une perte de refroidissement du système. La section 3.2 est orientée vers la classification de la criticité de la réaction sur l'échelle définie par Stoessel [152] [104] [153]. Et enfin, les sections 3.3 et 3.4 traitent respectivement de la détermination de la $MTSR$ et de l'évaluation de la T_{D24} , paramètres indispensables à la classification de Stoessel. L'évaluation de la T_{D24} se fera avec deux techniques calorimétriques différentes : la DSC et l'ARC.

3.1 Scénario d'emballement thermique

L'emballement thermique est la perte de contrôle de la température d'un milieu réactionnel placé au sein d'un système fermé, continu ou semi-ouvert. Les réactions qui présentent un potentiel de danger en matière d'emballement thermique sont les réactions chimiques et les transformations physiques exothermiques. Les phénomènes d'emballement thermique se produisent en général lorsque la capacité d'échange thermique du système devient insuffisante entraînant un comportement thermique du réacteur se rapprochant du mode adiabatique.

L'analyse des risques se fait en considérant le cas le plus sévère : celui des conditions adiabatiques. En mode adiabatique, la totalité du potentiel énergétique de la réaction est utilisée pour augmenter la température du milieu. Sur la figure 3.1, la perte de refroidissement du système est le point de départ du scénario d'emballement thermique. À partir de cet instant, le système devient adiabatique. Si cette défaillance se produit au moment de la synthèse à une température de procédé (T_P), la chaleur de réaction potentiellement disponible à ce moment est absorbée par le milieu de sorte à atteindre une température maximale appelée Température Maximale de la Réaction de Synthèse ($MTSR$). La valeur de la $MTSR$ dépend de l'accumulation dans le réacteur (quantité de réactifs qui n'ont pas réagi) qui à son tour dépend des conditions opératoires (débit d'ajout, température de synthèse). Si tous les composants sont stables au moment où la température atteint la $MTSR$, la réaction se termine et la température reste à cette valeur (si le système est toujours adiabatique). Par contre, si un constituant du milieu présente une instabilité thermique, une réaction secondaire de décomposition peut être déclenchée. Cette décomposition va libérer un excédent de chaleur qui conduira à l'emballement thermique du système si les capacités d'échanges thermiques du réacteur ne sont pas rétablies

suffisamment rapidement.

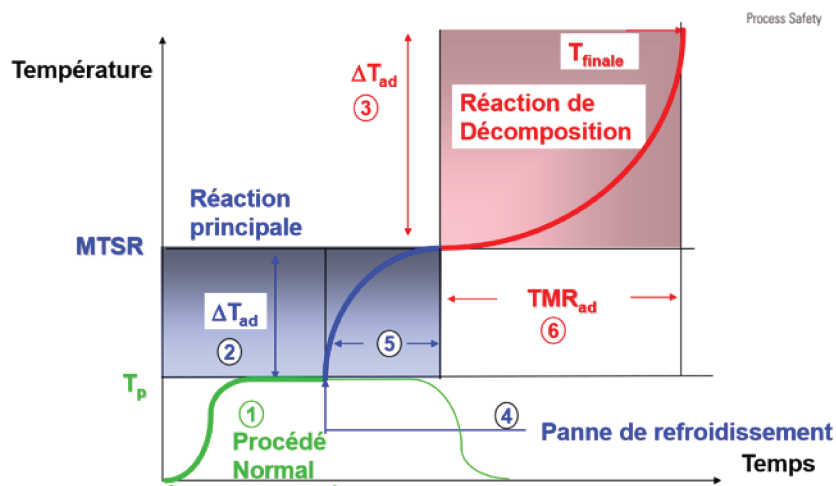


FIGURE 3.1 – Scenario d'emballage thermique (Stoessel 2009)

En plus de la *MTSR*, un autre indicateur est également utilisé pour l'étude de sécurité des réactions chimiques. Il s'agit du temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale en conditions adiabatiques : TMR_{ad} (Time to Maximal Rate). La valeur du TMR_{ad} constitue un moyen d'évaluer la faisabilité de la réaction de décomposition dans le cadre d'une étude de sécurité. A défaut de détermination expérimentale directe, elle peut être estimée par l'expression suivante :

$$TMR_{ad} = \frac{C_p R T_0^2}{\bar{q}_0 E_a} \quad (3.1)$$

Avec :

R : la constante des gaz parfaits.

T_0 : la température du milieu réactionnel.

\bar{q}_0 : la puissance massique dégagée par la réaction de décomposition à la température T_0 .

E_a : l'énergie d'activation de la réaction de décomposition.

Il est à noter que cette équation repose sur l'hypothèse que la réaction de décomposition suit une loi d'ordre 0. Généralement cette hypothèse est pénalisante puisque les réactions sont d'ordre supérieur à 0. Nous y reviendrons plus en détail dans les parties suivantes. Certains auteurs estiment que la température qui correspond à un TMR_{ad} de 24 h (T_{D24}) constitue une valeur seuil qui va permettre l'évaluation de la criticité d'un procédé chimique. Le TMR_{ad} correspond en effet au temps dont disposerait l'opérateur

pour trouver et mettre en œuvre une solution technique permettant de rétablir le refroidissement du réacteur et de quitter le mode adiabatique. Lorsque le TMR_{ad} est inférieur à 24 h, le temps risque de manquer pour intervenir sur le procédé. En pratique, la valeur de la T_{D24} dépend des caractéristiques de la réaction de décomposition qui est susceptible d'apparaître à la $MTSR$.

Selon Stoessel (2014) [152], il existe six questions clés dont les réponses permettent de mettre au point un scénario d'emballlement thermique. Cela met également en évidence les données expérimentales nécessaires à l'évaluation des risques associés à une réaction chimique :

1. La puissance de refroidissement est-elle suffisante pour éliminer la chaleur produite sous conditions nominales ?
2. Quelle température peut être atteinte après l'emballlement de la réaction principale ?
3. Quelle température peut être atteinte après l'emballlement de la réaction secondaire ?
4. À quel instant la panne de refroidissement a-t-elle les pires conséquences ?
5. Quelle est la durée de l'emballlement de la réaction principale ?
6. Quelle est la durée de l'emballlement de la réaction secondaire ?

Les réponses à ces différentes questions apparaissent sur la figure 3.1 avec un numéro identique à celui de la question. Une fois le scénario d'emballlement thermique mis en place, l'étape suivante consiste en la détermination de la criticité de la réaction étudiée selon la classification de Stoessel (1993).

3.2 Classification de la criticité de Stoessel

En se basant sur les phénomènes précédemment décrits, il est possible de retenir trois valeurs de températures qui peuvent être utilisées pour évaluer la criticité de notre réaction chimique. Lorsque le milieu réactionnel est à la température de procédé T_P , une défaillance du système de refroidissement peut entraîner une augmentation de la température qui passe de T_P à $MTSR$. À ce stade, il faut vérifier si une autre augmentation de la température due à une réaction secondaire est susceptible de se produire. Ainsi,

entrent en compte la notion de TMR_{ad} et la température correspondante à un TMR_{ad} de 24 h, T_{D24} . En plus de ces trois températures, il en existe une quatrième : la MTT (la Température Maximale de limite Technique ou la Température limite du système). Dans les réacteurs ouverts à la pression atmosphérique, la température d'ébullition du système est en général prise comme MTT . La classification de Stoessel utilise donc quatre températures :

- La T_P qui correspond à la température du procédé.
- La $MTSR$ qui est la température maximale vers laquelle évolue le milieu réactionnel en cas de perte de refroidissement, en ne prenant en compte que la réaction de synthèse. Elle est intimement liée au degré d'accumulation de réactifs dans le réacteur.
- La T_{D24} qui est définie par la stabilité thermique du milieu réactionnel. Dans le cas de la nitration du biodiesel avec le mélange sulfonitrique, une décomposition du produit nitré au contact de l'agent de nitration est très nettement observée lors des synthèses à 40 °C et 50 °C. La T_{D24} devrait être inférieure à 40 °C.
- La MTT qui correspond à la température d'ébullition du mélange réactionnel. Nous prendrons donc celle du biodiesel qui est supérieure à 200 °C.

L'agencement de ces températures (la position des unes par rapport aux autres) permet de différencier les catégories de la classification de Stoessel (figure 3.2).

Cette classification englobe cinq catégories par ordre croissant de criticité :

- Dans les catégories 1 et 2, un défaut de refroidissement ne déclenche pas une réaction secondaire puisque la T_{D24} n'est pas atteinte ($MTSR < T_{D24}$). De même, l'accumulation présente dans le réacteur ne permet pas au système d'atteindre la température de limite technique. Par ailleurs dans la catégorie 1, en cas d'erreur de protocole, la $MTSR$ pourrait être dépassée, mais la montée en température serait bloquée par la MTT , empêchant d'atteindre la T_{D24} .
- Dans la catégorie 3, la température du milieu réactionnel évolue vers la MTT en cas de défaillance du refroidissement ; ce qui sert d'ailleurs de barrière de sécurité (BS), comme dans la catégorie 1. Prenons le cas d'une réaction où la MTT est la température d'ébullition du système. Une fois la MTT atteinte, une ébullition suivie de l'évaporation du milieu se déroule, entraînant une stabilisation de la température du système. Ainsi, les réactions secondaires ne peuvent déclencher un

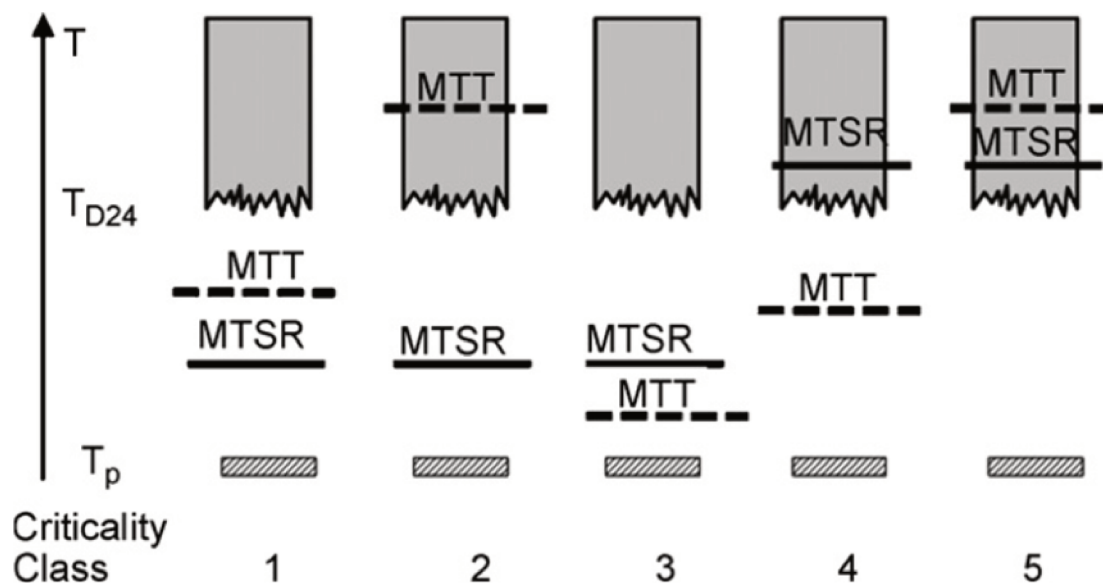


FIGURE 3.2 – Classification de Stoessel

emballement thermique tant que le solvant n'est pas totalement évaporé.

- Dans la catégorie 4, les réactions secondaires pourraient déclencher en moins de 24 h un emballement thermique puisque la $MTSR$ est supérieure à la T_{D24} et à la MTT . Toutefois, la température de limite technique pourrait également servir de barrière de sécurité.
- En cas de perte de refroidissement dans la catégorie 5, la température du milieu réactionnel va évoluer vers la $MTSR$ déclenchant ainsi rapidement (en moins de 24 h) un emballement thermique en raison des réactions secondaires. La MTT ne peut plus jouer le rôle de barrière de sécurité, car elle est au-dessus de la T_{D24} [104].

Il s'agit de la catégorie la plus critique de la classification des procédés.

Pour évaluer la criticité de la réaction de nitration dans nos conditions opératoires, il faut accéder aux différentes températures énumérées ci-dessus. La partie qui suit sera essentiellement consacrée à la détermination de ces différents paramètres.

3.3 Détermination de la Température Maximale de la Réaction de Synthèse (*MTSR*)

La détermination de la *MTSR* passe par l'évaluation de la variation de température adiabatique (ΔT_{ad}) qui correspond à la gravité associée au scénario d'emballement thermique de la réaction. Cette variation de température est obtenue avec l'équation 3.2 :

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q_R^{exp}}{C_P m_r X_r'} \quad (3.2)$$

Avec : Q_R^{exp} la quantité de chaleur dégagée par la réaction,

C_P et m_r respectivement la capacité calorifique et la masse du milieu réactionnel,

X_r' la conversion de la réaction.

Il est important de rappeler que les produits obtenus avec le mélange sulfonitrique à basse température de synthèse (10 °C, 15 °C et 20 °C) n'ont pas pu être séparés. Par conséquent la conversion chimique de la réaction n'a pas pu être déterminée. Il est donc difficile d'évaluer la *MTSR* des réactions dont la température de synthèse (T_P) est inférieure à 25 °C avec les données dont nous disposons. Une fois la variation de température adiabatique calculée, la *MTSR* peut être déterminée grâce à l'équation 3.3

$$MTSR = T_P + X_{acc} \Delta T_{ad} \quad (3.3)$$

Avec : X_{acc} , l'accumulation maximale dans le réacteur. Étant donné que la synthèse est faite en mode semi-batch, X_{acc} est obtenue à la fin de l'ajout.

Les tableaux 3.1 et 3.3 regroupent les résultats obtenus respectivement pour la synthèse avec le mélange sulfonitrique et celle avec le nitrate d'acétyle.

Le tableau 3.1 montre que la ΔT_{ad} est constante pour les basses températures (25 °C et 30 °C) et augmente considérablement pour 40 °C et 50 °C. Elle passe de 194 °C à 313 °C. Dans le chapitre 2, une décomposition du produit nitré à haute température et au contact du mélange sulfonitrique avait été mise en évidence. Ainsi, l'énergie mesurée par le RC1 à 40 °C et à 50 °C correspond à celle de la réaction de synthèse du bioadditif en plus de celle de la décomposition du produit nitré. Ceci explique la différence observée au niveau de la variation de température adiabatique. Pour ne prendre en compte que l'énergie correspondante à la synthèse lors de la détermination de la *MTSR*, la ΔT_{ad} sera recalculée

TABLE 3.1 – Calcul de la *MTSR* de la réaction de synthèse avec le mélange sulfonitrique du biodiesel

Température de synthèse (°C)	Conversion (%)	C_{Pr} ($J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$)	ΔT_{ad} (°C)	X_{acc} (%)	<i>MTSR</i> (°C)
25	94,6	2,1	194,4	64,3	150,0
30	92,8	2,0	194,8	56,3	139,6
40	97,0	2,2	262,8	47,5	164,8
50	89,2	2,1	313,6	38,7	171,3

en considérant que l'énergie dégagée par la synthèse, quelle que soit la température, est égale à 110 kJ/mol (moyenne des résultats obtenus à 25 et 30 °C) (tableau 3.2).

 TABLE 3.2 – *MTSR* corrigée de la réaction de synthèse avec le mélange sulfonitrique

Température de synthèse (°C)	Conversion (%)	C_{Pr} ($J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$)	ΔT_{ad} (°C)	X_{acc} (%)	<i>MTSR</i> (°C)
25	94,6	2,1	194,4	64,3	150,0
30	92,8	2,0	194,8	56,3	139,6
40	97,0	2,2	178,6	26,9	88,1
50	89,2	2,1	200,7	10,2	70,5

Chen *et al.* (1996) [119] ont travaillé sur l'étude de sécurité de la nitration du toluène avec un mélange sulfonitrique. Leurs résultats ont montré une ΔT_{ad} de 223°C et une *MTSR* de 118°C pour une réaction de synthèse à 25°C. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les nôtres. La différence au niveau de la *MTSR* est due à l'accumulation de notre réaction de synthèse qui est supérieure à celle de Chen *et al.*, puisque nos conditions d'ajout ont été choisies pour générer suffisamment d'accumulation pour permettre l'étude cinétique à l'aide du signal thermique. Toutefois, ces résultats sont à prendre avec précaution au vu de la différence de structure chimique qui existe entre le toluène et l'oléate de méthyle.

Les résultats de la détermination de la *MTSR* de la nitration avec le nitrate d'acétyl

sont regroupés dans le tableau 3.3. Il est important de rappeler qu'aucune réaction de décomposition n'a été notée lors de la synthèse avec le nitrate d'acétyle. Ainsi, l'énergie mesurée par le RC1 correspond uniquement à celle de la synthèse du bioadditif procétane. De ce fait, aucune correction n'a été faite sur les valeurs de la *MTSR*.

TABLE 3.3 – Calcul de la *MTSR* pour la réaction de synthèse avec le nitrate d'acétyle

Température de synthèse (°C)	Conversion (%)	C_{p_r} ($J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$)	ΔT_{ad} (°C)	X_{acc} (%)	<i>MTSR</i> (°C)
15	78,8	1,9	105,4	36,6	53,5
25	77,3	2,0	142,7	35,2	75,2
40	77,4	2,1	132,0	30,7	80,5

Les tableaux 3.2 et 3.3 montrent que pour la même température de procédé, la *MTSR* avec le mélange sulfonitrique est de loin supérieure à celle de la réaction avec le nitrate d'acétyle. Prenons l'exemple de la synthèse à 25 °C, l'énergie dégagée par la réaction avec le sulfonitrique est égale à 112,5 kJ tandis que celle avec le nitrate d'acétyle s'élève à 82,4 kJ. De même, la conversion totale du biodiesel est supérieure lorsque l'agent de nitration classique est utilisé. L'énergie dégagée par la réaction combinée au taux de conversion qui est plus élevé fait que la *MTSR* de la réaction avec le mélange sulfonitrique soit supérieure (équation 3.3). Ainsi, en cas de défaillance du refroidissement pendant la synthèse à 25 °C, le risque qu'une décomposition du produit nitré se déroule est beaucoup plus élevé avec le mélange sulfonitrique compte tenu de l'énergie accumulée dont dispose la réaction.

Il est normal d'avoir une variation de l'accumulation inversement proportionnelle à la température de synthèse. Cette tendance est notée pour les deux agents de nitration et peut s'expliquer de la manière suivante. La vitesse d'une réaction chimique augmente avec la température du milieu réactionnel. Ainsi la vitesse de consommation des réactifs à haute température est supérieure à celle à basse température, ce qui entraîne une diminution de l'accumulation à haute température pour une même quantité de réactifs introduite. À ce stade il est possible d'avoir un aperçu de la gravité du scénario d'emballement thermique de notre réaction en utilisant les critères d'évaluation de la gravité développés également par Stoessel [104] (voir tableau 3.4).

TABLE 3.4 – Évaluation de la gravité d’une réaction (Stoessel 2009)

Sévérité	ΔT_{ad} (K)
Catastrophique	> 400
Critique	200–400
Bas	50–200
Négligeable	< 50

Lorsque la température de procédé est égale à 25 °C, la ΔT_{ad} est de 194,5 K pour la synthèse avec le mélange sulfonitrique et de 142,5 K pour le nitrate d’acétyle.

Ainsi, si jamais l’emballement thermique se déroule, sa dangerosité est basse. Toutefois, au vu de la ΔT_{ad} de la synthèse avec le mélange sulfonitrique qui est quasiment à la limite de cette classe, il est possible de dire que sa gravité est supérieure à celle de la synthèse avec le nitrate d’acétyle. Il est important de préciser que la variation de température adiabatique calculée ne prend pas en compte l’énergie liée à la décomposition. Intégrer cette énergie de décomposition au calcul aurait entraîné une ΔT_{ad} encore plus élevée.

3.4 Évaluation de la T_{D24} de la réaction secondaire de décomposition

L’évaluation de la T_{D24} de la réaction de décomposition peut se faire en utilisant deux techniques calorimétriques distinctes : la microcalorimétrie DSC et l’Accelerating Rate Calorimeter (l’ARC). Grâce au logiciel d’exploitation de l’ARC, il est possible de déterminer le TMR_{ad} à certaines températures et d’extrapoler pour accéder à la T_{D24} . La DSC, quant à elle, permet de déterminer les valeurs des paramètres expérimentaux telles que l’énergie d’activation et la variation de la puissance en fonction de la température, permettant ainsi de calculer la T_{D24} à l’aide d’une formule simplifiée (équation 3.1).

3.4.1 Détermination de la T_{D24} avec la DSC

L’utilisation de la DSC pour la détermination de la T_{D24} de la réaction de décomposition du produit nitré repose sur 2 hypothèses :

- La réaction est d'ordre 0
- La constante cinétique de la réaction suit la loi d'Arrhenius

Ces hypothèses vont permettre d'utiliser l'équation 3.1 qui est uniquement valable pour une réaction d'ordre n (avec $n = 0$ pour le cas le plus sévère). Ainsi, il est nécessaire de vérifier au préalable si la réaction de décomposition du produit nitré n'est pas une réaction autocatalytique.

3.4.1.1 Identification du mécanisme réactionnel de la décomposition

L'autocatalyse est un mécanisme par lequel un ou plusieurs des produits de la réaction catalysent cette dernière. Elle se manifeste par une augmentation marquée de la vitesse de la réaction suivant le taux de conversion [154]. En système fermé isotherme, celle-ci atteint son maximum après un certain temps d'induction puis diminue progressivement. La réaction d'ordre n se différencie de la réaction autocatalytique par son maximum qui est atteint dès le début de la réaction (conversion à 0 %) en système fermé isotherme [107]. L'identification des réactions autocatalytiques demeure très importante lors de l'évaluation des risques thermiques notamment pour la planification des mesures ou barrières de sécurité. À titre d'exemple, Vince (2000) [155] a cité celui de l'alarme de température. Cette dernière n'est efficace que pour une réaction de décomposition d'ordre n . En effet, pour une réaction autoaccélérée, la montée en température n'est détectable qu'une fois le processus de décomposition totalement lancé. Ceci s'explique par le caractère brusque et soudain de ce phénomène. A ce stade, aucune mesure technique de reprise du contrôle de la température ne peut plus être effectuée.

Les phénomènes autocatalytiques peuvent être identifiés grâce à des techniques calorimétriques comme l'Accelerating Rate Calorimeter (ARC), le calorimètre Calvet C80 ou encore la DSC. Cependant, la technique la plus utilisée pour mettre en évidence le phénomène autocatalytique est la DSC. Les analyses doivent être effectuées en mode isotherme et avec la présence de tous les réactifs au début de la réaction pour ne pas biaiser les résultats [156]. Pour identifier la nature de la réaction, la synthèse du bioadditif a été faite dans les conditions identiques à celles décrites dans le chapitre 2 à 25 °C. À la fin de la réaction, un prélèvement du milieu réactionnel comportant les deux phases a été effectué et analysé en DSC dans des creusets haute pression, en mode isotherme à la T_{onset} de la décomposition. Le choix de la température de synthèse s'est porté sur 25 °C,

puisque'il a été établi qu'aucun phénomène chimique ou physique en dehors de la synthèse n'est notablement présent à cette température, quel que soit l'agent de nitration utilisé. Cette expérience a été faite pour chacun des agents de nitration (mélange sulfonitrique et nitrate d'acétyle). D'abord, un premier balayage en mode dynamique de 5°C à 250°C permet de déterminer la T_{onset} de la décomposition des milieux réactionnels. Ensuite le milieu réactionnel est analysé en mode isotherme à la T_{onset} précédemment déterminée. La masse des échantillons analysés s'élève à 12 mg.

Les températures de début de décomposition déterminées s'élèvent à 70°C et 64°C respectivement pour le milieu réactionnel obtenu avec le mélange sulfonitrique (figure 3.3) et pour celui obtenu avec le nitrate d'acétyle (figure 3.4). Les thermogrammes montrent également que la puissance massique dégagée par le milieu réactionnel contenant le mélange sulfonitrique est supérieure à celle du milieu réactionnel obtenu avec le nitrate d'acétyle.

Décomposition du milieu réactionnel obtenu avec le mélange sulfonitrique en mode isotherme

Le thermogramme de la figure 3.5 exhibe un pic exothermique après un certain temps d'induction faisant ainsi apparaître le caractère autocatalytique de la réaction de décomposition du produit nitré au contact du mélange sulfonitrique. L'existence d'un mécanisme autocatalytique est aujourd'hui communément acceptée. Une fois le phénomène autocatalytique mis en évidence, le point restant à élucider est l'identification de la ou des espèce(s) qui en sont responsables. Des études présentent l'acide nitreux (HNO_2) comme étant une espèce autocatalytique notamment pour les réactions de dissolution de l'oxyde d'uranium [157, 158]. L'acide nitreux est obtenu par une réaction entre le NO_2 et les molécules d'eau suivant l'équation 3.4 :



Dans notre milieu réactionnel obtenu avec le mélange sulfonitrique, il y a une coexistence entre l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'eau, le produit nitré et les traces d'oléate de méthyle non nitré. Nous supposons donc que lorsque la réaction de décomposition est amorcée, les NO_2^+ vont réagir avec l'eau du milieu réactionnel pour donner du HNO_2 qui va catalyser la réaction de décomposition. Il n'est recommandé d'utiliser l'équation 3.1 que pour des réactions d'ordre n . Ainsi, la détermination de la T_{D24} de la réaction se-

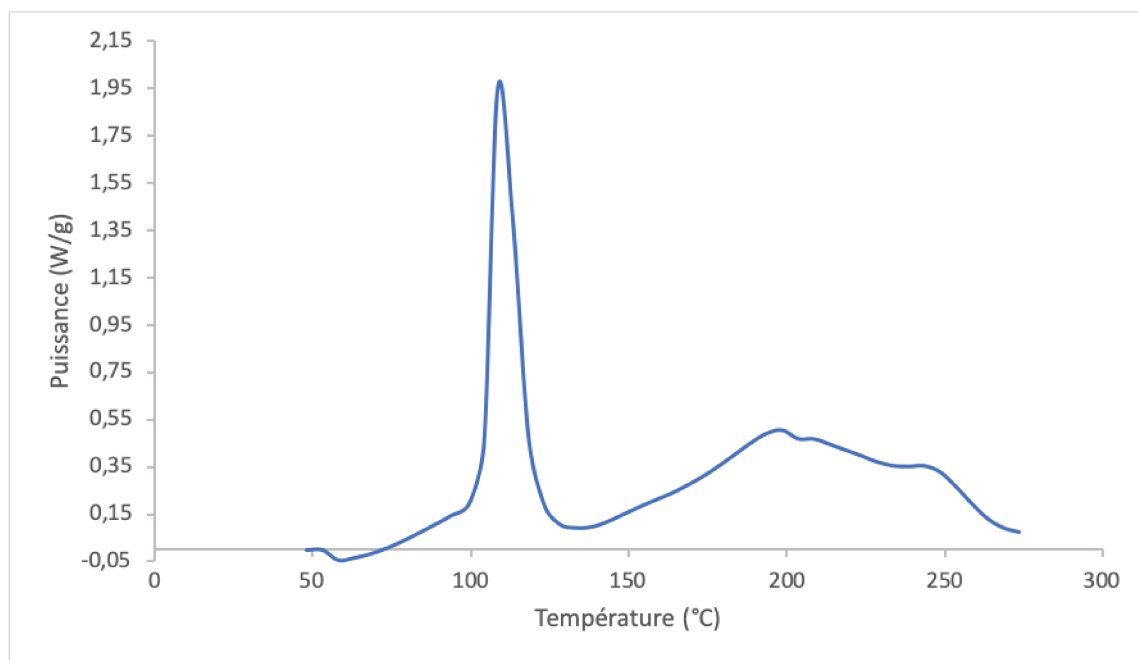


FIGURE 3.3 – Détermination de la T_{onset} de la décomposition du milieu réactionnel avec le mélange sulfonitrique

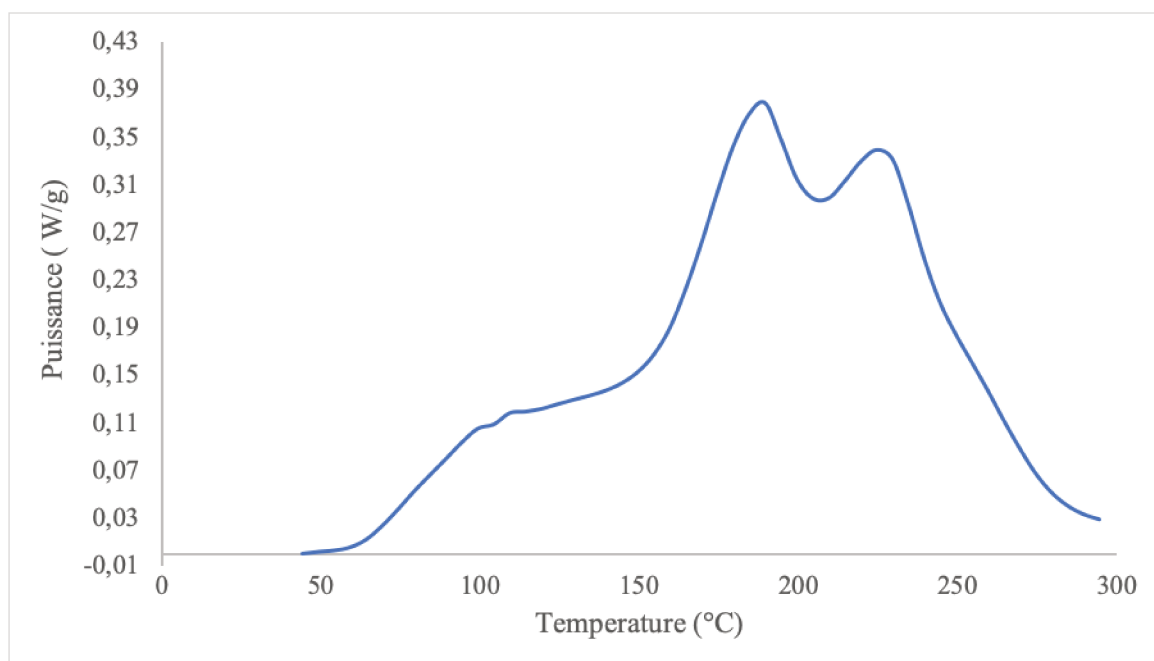


FIGURE 3.4 – Détermination de la T_{onset} de la décomposition du milieu réactionnel avec le nitrate d'acétyle

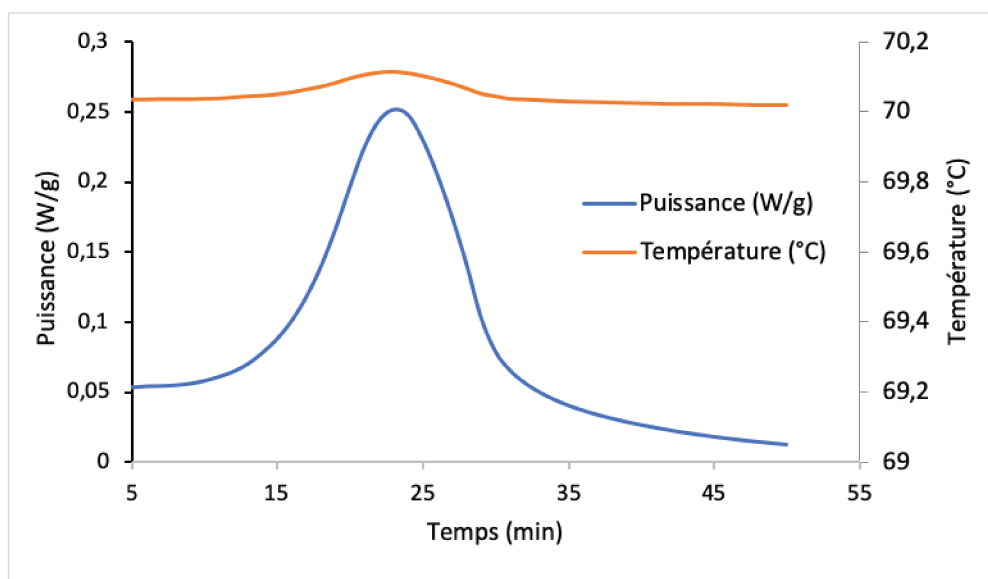


FIGURE 3.5 – Thermogramme de l'analyse en mode isotherme (70 °C) du milieu réactionnel avec le mélange sulfonitrique

conculaire de décomposition du produit nitré au contact du mélange sulfonitrique se fera uniquement avec l'ARC.

Décomposition du milieu réactionnel obtenu avec le nitrate d'acétyle en mode isotherme

Pour évaluer la nature de la réaction de décomposition (autocatalytique ou d'ordre n), l'analyse en mode isotherme se fera à 64 °C.

La figure 3.6 montre un maximum qui apparaît dès le début de l'expérience. La réaction de décomposition du milieu réactionnel obtenu avec le nitrate d'acétyle est donc une réaction d'ordre n . Le phénomène autocatalytique n'est pas observé avec ce milieu réactionnel pour plusieurs raisons. D'abord, le produit est stable au contact de l'agent de nitration, ce qui peut s'expliquer par l'absence d'acide sulfurique. Ensuite toute l'eau contenue dans l'acide nitrique de départ a été utilisée pour former de l'acide acétique (hydrolyse de l'anhydride acétique) [46]. De ce fait, il est impossible de former de l'acide nitreux (HNO_2). Cette absence d'acide nitreux expliquerait pourquoi la décomposition du milieu réactionnel obtenu avec le nitrate d'acétyle n'est pas autocatalytique.

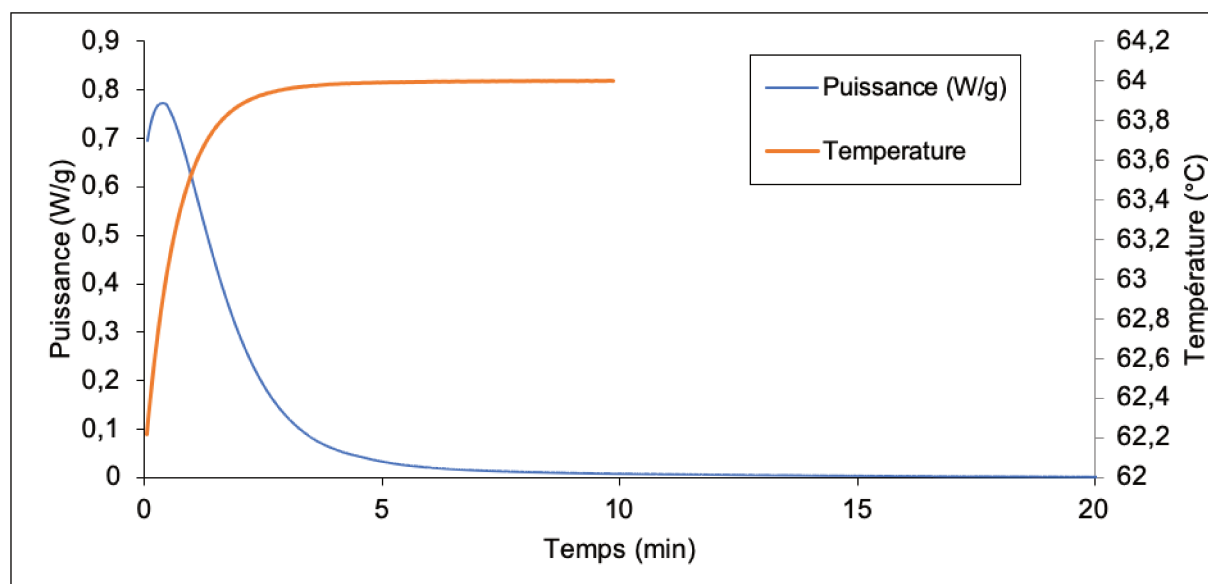


FIGURE 3.6 – Thermogrammes en mode isotherme (64°C) du milieu réactionnel avec le nitrate d'acétyle

3.4.1.2 Calcul de la T_{D24} du milieu réactionnel contenant le nitrate d'acétyle

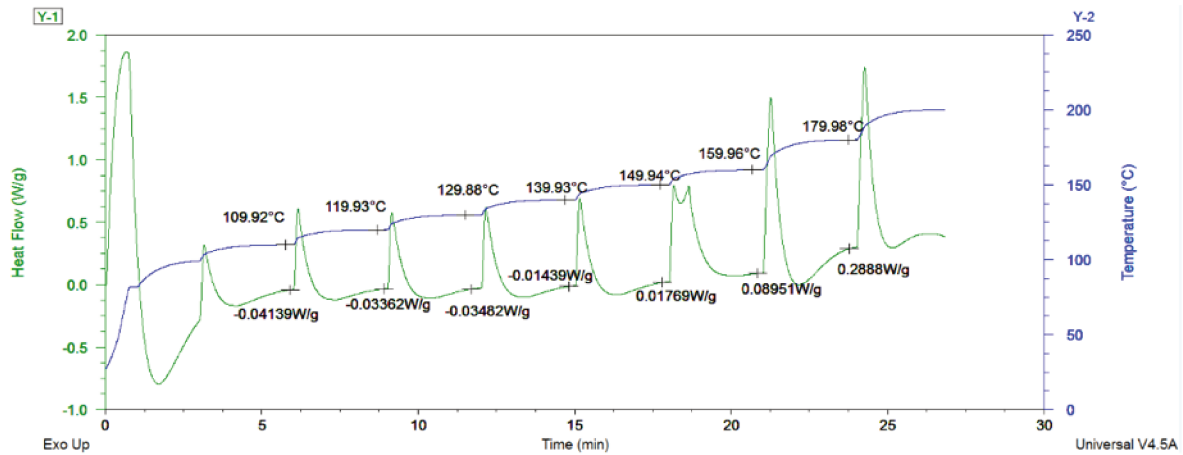
L'équation 3.1 prend en compte l'énergie d'activation de la réaction secondaire, la puissance spécifique \bar{q}_0 obtenue à la température T_0 et la capacité calorifique du milieu réactionnel Cp_r . Avec ces valeurs, il est possible d'accéder au TMR_{ad} pour faire une extrapolation permettant d'avoir la température à laquelle le TMR_{ad} est égal à 24 h. La méthode consiste à faire subir à l'échantillon plusieurs isothermes à des températures croissantes supérieures à la T_{onset} de la décomposition, en faisant attention à ne pas décomposer complètement le produit (figure 3.7¹).

Cette approche permet d'évaluer la puissance thermique propre (\bar{q}_0) à chaque isotherme (T_0). La difficulté de cette méthode réside dans le choix de la ligne de base dont le TMR_{ad} dépend. La T_{onset} était égale à 64 °C pour ce milieu. Une température légèrement supérieure est choisie : la ligne de base sera prise à 70 °C.

En considérant que la décomposition est assimilable à une réaction globale, la puissance thermique peut s'écrire selon l'équation 3.5 :

$$\bar{q}_0 = \frac{-V_r r \Delta H_r}{m_r} \quad (3.5)$$

1. Cette figure est un exemple pour illustrer la méthode. Les valeurs qui y apparaissent ne sont pas utilisées pour la suite.


 FIGURE 3.7 – Exemple de détermination des \bar{q}_0 à différentes T_0

Avec :

\bar{q}_0 la puissance massique de la réaction de décomposition.

La réaction est d'ordre 0, donc la vitesse de la réaction s'écrit $r = k = k_\infty e^{-\frac{E_a}{RT}}$. Ainsi, l'équation 3.5 devient l'équation 3.6 :

$$\bar{q}_{0_i} = \bar{q}_\infty e^{-\frac{E_a}{RT_i}} \quad (3.6)$$

Avec \bar{q}_∞ une constante qui englobe les précédents paramètres (V_r , ΔH et k_∞). Les résultats obtenus après l'analyse DSC permettent de tracer la courbe donnant la variation du logarithme népérien de la puissance \bar{q}_0 en fonction de l'inverse de la température.

Les points de la figure 3.8 s'alignent sur une droite moyenne d'équation $\ln(\bar{q}_0) = -\frac{5353,7}{T_0} + 10735$ avec un indice de corrélation de 0,996. La valeur absolue de la pente de la droite correspond à l'énergie d'activation de la réaction secondaire sur la constante des gaz parfaits et l'ordonnée à l'origine correspond au logarithme népérien de \bar{q}_∞ . L'énergie d'activation a donc une valeur de 44,51 kJ/mol. L'accès à ces valeurs permet de déterminer le TMR_{ad} associé à chaque température et d'extrapoler à la valeur de la température pour laquelle le TMR_{ad} vaut 24 h. Ainsi, la valeur de la T_{D24} déterminée en DSC est de 287 K (14 °C) pour le milieu réactionnel avec le nitrate d'acétyle. Il est nécessaire de préciser que notre méthode de détermination de la T_{D24} est partiellement incorrecte puisqu'elle ne prend pas en compte l'avancement de la décomposition lors du changement de palier de température.

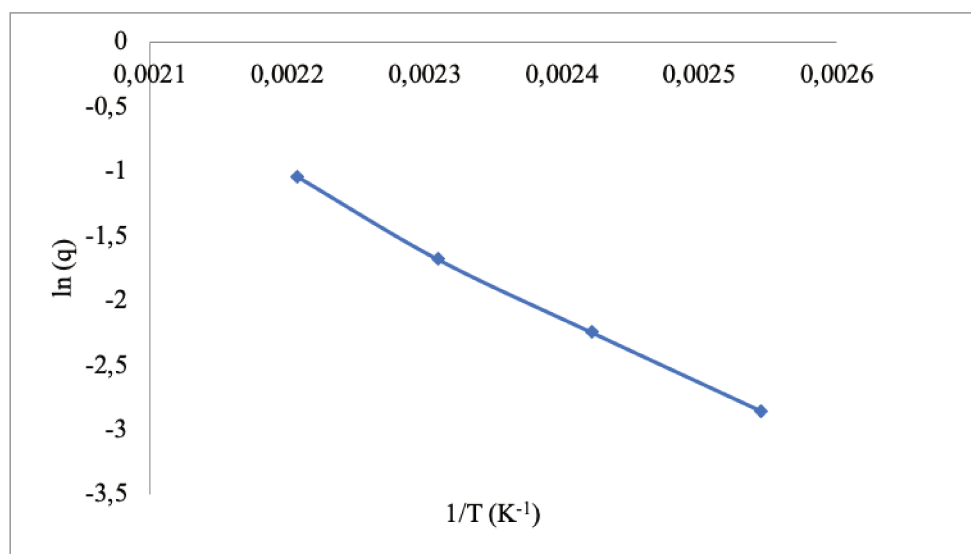


FIGURE 3.8 – Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du produit nitré au contact du nitrate d'acétyle

3.4.2 Détermination de la T_{D24} avec l'Accelerating rate calorimeter (ARC)

Le calorimètre adiabatique de réaction est une technologie utilisée principalement dans les laboratoires de recherche. Les calorimètres adiabatiques peuvent être considérés comme des réacteurs « miniatures » qui permettent de déterminer la variation de la pression et de la température du milieu en cas de perte de contrôle de la température du réacteur. Autrement dit, l'ARC permet de reproduire l'emballement thermique d'un réacteur à petite échelle (≈ 2 g). De par cette étude expérimentale, il est possible de mesurer directement le TMR_{ad} sans calcul préalable et d'en extrapoler la valeur de la T_{D24} .

3.4.2.1 Principe de fonctionnement de l'ARC

L'appareil utilisé pour faire nos analyses est un ARC 254 de chez Netzsch. Il est équipé de trois zones thermiques : la partie supérieure (couvercle) qui contient deux éléments chauffants et un thermocouple, la zone latérale qui contient quatre résistances chauffantes et un thermocouple et enfin la base du four qui contient une résistance chauffante et un thermocouple. Ces capteurs de températures et ces résistances chauffantes permettent de maintenir la température du système uniforme. Les réactions sont réalisées dans de petites bombes de 2,5 cm de diamètre qui peuvent être en titane, en acier inoxydable, en verre,

en tantale ou en Hastelloy. La bombe est reliée au couvercle grâce à un tube raccordé à un capteur de pression. Un thermocouple est fixé à la base de la bombe pour mesurer la température du milieu réactionnel.

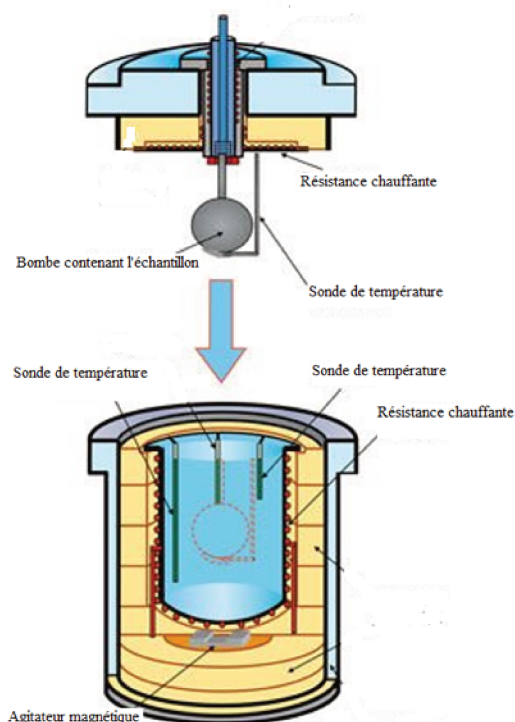


FIGURE 3.9 – Schéma de principe de l'ARC (extrait du site de Netzsch)

Le choix de la bombe repose sur la nature des réactions à étudier, du volume de l'échantillon et de l'augmentation de pression attendue durant l'expérience. L'analyse des échantillons peut se faire suivant différents modes :

- Le mode *Heat-Wait-Search* (HWS)
- Le mode isotherme (*Iso-aging*)
- Le mode rampe (*Heat ramp by rate*)

L'ARC 254 est également équipé d'un système d'ajout et d'une agitation magnétique. De l'air comprimé est utilisé pour actionner les valves et un réseau d'azote permet de purger la bombe. L'acquisition et l'exploitation des données sont possibles grâce à des logiciels qui permettent la communication entre l'appareil et l'opérateur. Ce calorimètre adiabatique de réaction est capable de travailler à des pressions très élevées allant jusqu'à 25MPa sur une plage de température comprise entre la température ambiante et 500°C. Il est important d'effectuer une calibration dans la même plage de température étudiée

avant toute analyse, pour garantir une température uniforme dans le four.

L'objectif étant de déterminer les paramètres de sécurité de la réaction de décomposition des milieux réactionnels, le choix de la méthode d'analyse s'est porté sur le *Heat-Wait-Search* HWS. Celui-ci est la méthode la plus adaptée et la plus sensible pour la détermination des exothermies. Il fonctionne selon le protocole décrit sur la figure 3.10.

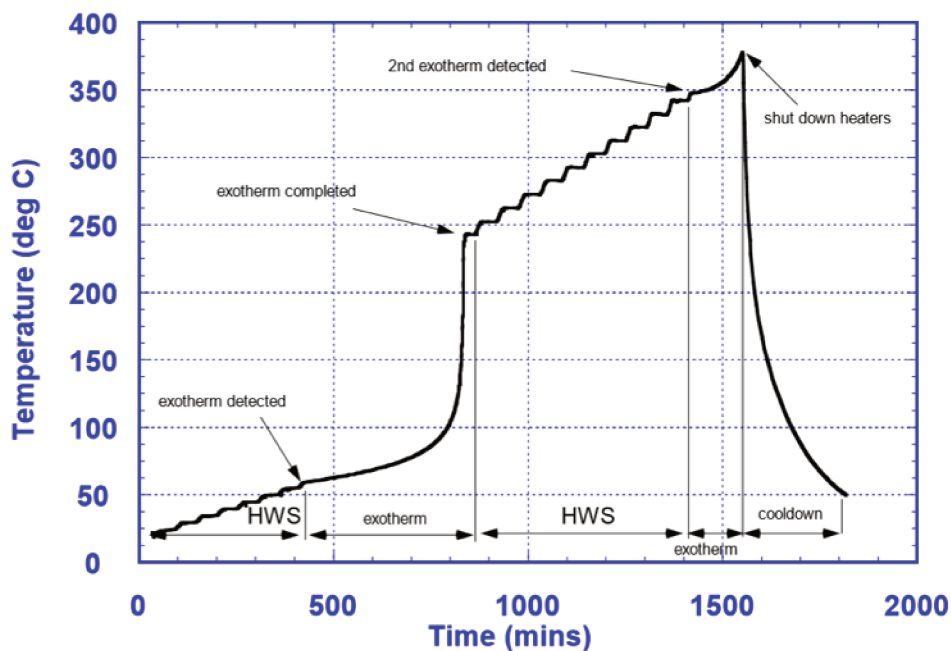


FIGURE 3.10 – Principe du HWS, extrait du manuel de fonctionnement de l'ARC

L'expérience est découpée en plusieurs segments, chaque segment analysant une température. Un segment est composé de trois étapes. D'abord, les résistances chauffent jusqu'à la température de départ souhaitée. Il s'agit de l'étape appelée *Heat*. Une différence au niveau des températures relevées par le thermocouple de la bombe et ceux du four apparaît alors. Ensuite, intervient l'étape de *Wait* pendant laquelle les résistances maintiennent la température en attendant que l'échantillon contenu dans la bombe puisse atteindre la température cible. Enfin, lors de la dernière étape *Search* le système suit l'évolution de la dérivée de la température de la bombe pendant que les résistances chauffent pour maintenir la température uniforme. Si la dérivée est nulle ou reste inférieure à la valeur cible définie par l'opérateur, une autre étape de *Heat* est faite à une température supérieure à la précédente. Si la dérivée est supérieure ou égale à cette valeur cible, le sys-

tème a alors détecté une exothermie et va asservir la température du four à la température mesurée sur la bombe de façon à mimer le comportement adiabatique du réacteur.

Dans toute réaction chimique, une partie de l'énergie libérée est absorbée par la cellule de mesure elle-même. Il s'agit de l'inertie thermique mesurée par le facteur Φ calculé avec la formule 3.7.

$$\Phi = \frac{\text{Capacité calorifique de l'échantillon} + \text{Capacité calorifique de la cellule}}{\text{Capacité calorifique de l'échantillon}} \quad (3.7)$$

Lorsque le facteur Φ est élevé, la cellule absorbe beaucoup de chaleur, ce qui ralentit considérablement la montée en température et en pression. Par contre, dans un test à facteur Φ proche de 1, le système se comporte comme un réacteur à grande échelle : une faible partie de l'énergie est utilisée pour chauffer la bombe et l'essentiel de l'énergie de la réaction est absorbé par la solution, maximisant ainsi sa température et sa vitesse [155]. De ce fait, pour déterminer le TMR_{ad} dans les conditions industrielles, les calculs sont extrapolés pour avoir un facteur Φ égal à 1. L'appareil dispose de l'option Variphi qui permet de mettre en place un système de compensation thermique par le biais d'une résistance chauffante à introduire dans la bombe contenant l'échantillon.

Les résultats des analyses effectuées avec l'ARC sont constitués de l'enregistrement de la température et de la pression au cours du temps. Le seuil de détection de l'exothermie par l'ARC est défini en termes de vitesse d'augmentation de la température. Ce seuil est fixé à 0,02 °C/min. Les données expérimentales recueillies sont interprétées à l'aide de la théorie de Towsend *et al.* (1980) [106].

3.4.2.2 Détermination de la T_{D24} des milieux réactionnels avec l'ARC

Pour déterminer les T_{D24} des milieux réactionnels, ces derniers ont été analysés dans une bombe en acier (Hastelloy). La méthode appliquée est le *Heat-Wait-Search* sur une plage de température allant de 40 à 250 °C par paliers de 10 °C. La limite de détection de l'exothermie est fixée à 0,02 °C/min. L'étanchéité de la bombe et du capteur de pression a été vérifiée avec sa mise sous pression. Les milieux réactionnels analysés sont les mêmes que ceux obtenus après une synthèse à 25°C. Les résultats des études menées avec l'ARC permettent de tracer les profils de température pour les deux agents de nitration.

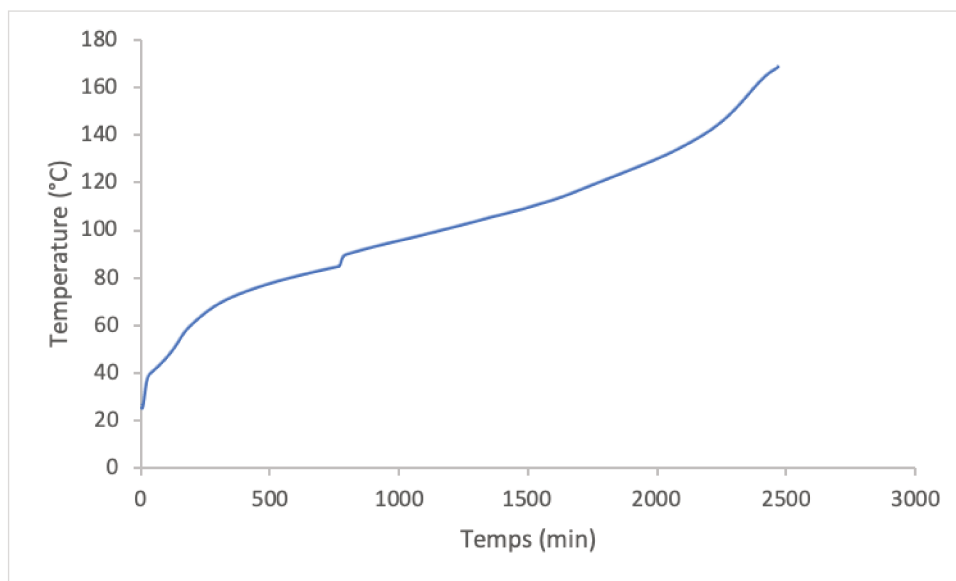
T_{D24} de la décomposition du milieu réactionnel obtenu avec le mélange sulfonitrique

FIGURE 3.11 – Profil de température du milieu réactionnel avec le mélange sulfonitrique

La figure 3.11 montre qu’une exothermie apparaît dès le début de l’expérience vers 40 °C suivie d’une seconde exothermie vers 87 °C pour le milieu réactionnel contenant le mélange sulfonitrique. Ceci traduit la présence de deux décompositions successives ; ce qui est en cohérence avec les résultats obtenus en DSC (figure 2.12). Aucun phénomène thermique n’est observé au-delà du deuxième segment. Avec le logiciel d’exploitation de l’ARC Proteus, il est possible de faire une extrapolation pour avoir directement la T_{D24} de ce milieu. Elle s’élève à 17 ± 4 °C avec un facteur Φ de 1.

 T_{D24} de la décomposition du milieu réactionnel obtenu avec le nitrate d’acétyle

Une seule exothermie a été notée pour le milieu réactionnel obtenu avec le nitrate d’acétyle dans la plage d’analyse (figure 3.12). Elle a été détectée à partir de 78 °C. La T_{D24} de la décomposition de ce milieu s’élève à 50 ± 4 °C avec un facteur Φ de 1.

Il existe une différence entre les T_{D24} obtenues avec les deux méthodes. La valeur donnée par la DSC est de loin inférieure à celle trouvée avec l’ARC (tableau 3.5).

Cette différence peut être due aux incertitudes liées au choix de la ligne de base dans la DSC, mais aussi aux réactions qui peuvent se passer en simultanée. Il est à noter que le produit nitré contenu dans le milieu réactionnel est composé de trois molécules différentes.

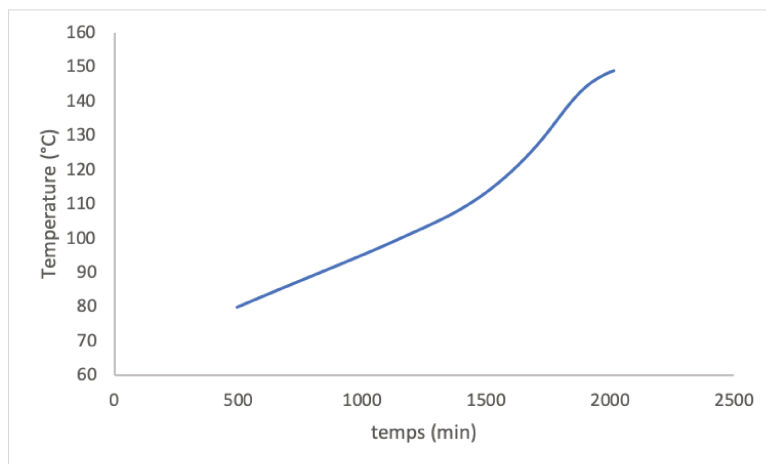


FIGURE 3.12 – Profil de température du milieu réactionnel obtenu avec le nitrate d'acétyle

TABLE 3.5 – Les T_{D24} obtenues avec l'ARC et le microcalorimètre DSC pour le nitrate d'acétyle

T_{D24} ARC	T_{D24} DSC
50 ± 4 °C	14 ± 1 °C

A cela s'ajoute le nitrate d'acétyle dont la décomposition est également exothermique. Cela fait un total de quatre réactions de décomposition qui sont susceptibles de se dérouler simultanément. Or la méthode de calcul du TMR_{ad} en DSC repose sur un modèle ne comportant qu'une réaction globale d'ordre 0. À l'opposé, l'ARC fournit une valeur de TMR_{ad} reposant sur une mesure expérimentale. Par ailleurs, les techniques utilisées ne fonctionnent pas de la même façon car l'ARC est en mode adiabatique tandis que la DSC fonctionne en mode isotherme.

Au vu des incertitudes liées à la détermination de la T_{D24} avec la DSC, nous utiliserons les résultats de l'ARC afin d'évaluer la criticité de la réaction de synthèse du bioadditif dans nos conditions opératoires.

Comparaison des résultats

Avec le logiciel d'exploitation de l'ARC, il a été possible de faire une extrapolation pour avoir directement la T_{D24} pour chacun des milieux. Ces valeurs s'élèvent à 17 °C et à 50 °C respectivement pour le milieu réactionnel obtenu avec le mélange sulfonitrique et le nitrate d'acétyle. Ces résultats montrent que milieu réactionnel contenant le mélange sulfonitrique est le plus instable, confirmant les observations de la section 2.3.1 du chapitre 2 (page 50).

Des études sur la stabilité thermique de l'EHN au contact du mélange sulfonitrique menées par Chen *et al.* [69] ont donné des T_{D24} de 53°C et 23°C pour des échantillons contenant respectivement 70 % de EHN et 37 % de EHN. Ces valeurs sont proches de nos résultats. Toutefois, les valeurs déterminées sont à considérer avec précaution d'une part parce que le produit n'est pas le même, et d'autre part parce que la composition exacte (% de produits nitrés et % de mélange sulfonitrique) du milieu à la fin de la réaction n'est pas connue. Avec ces différentes expériences, nous disposons de toutes les températures nécessaires à la classification de la criticité de la réaction de nitration du biodiesel dans nos conditions opératoires : T_P , $MTSR$, T_{D24} et MTT .

3.4.2.3 Évaluation de la criticité des réactions de synthèse

Étude de la criticité de la réaction de synthèse avec le mélange sulfonitrique

Le tableau 3.6 rassemble les températures pour la nitration avec le mélange sulfonitrique.

Ainsi, d'après ces résultats, si le milieu réactionnel obtenu avec le mélange sulfonitrique

TABLE 3.6 – Critères de sécurité de la nitration avec le mélange sulfonitrique

T_P (°C)	$MTSR$ (°C)	T_{D24} (°C)	MTT (°C)
25	150,0	17	200
30	139,6	17	200
40	88,1	17	200
50	70,5	17	200

atteignait au moins 17 °C de façon adiabatique, la réaction de décomposition du produit nitré déclencherait un emballement thermique en moins de 24 h. Toutes les conditions de synthèse avec le mélange sulfonitrique sont ainsi concernées. Cette configuration, où la T_{D24} est inférieure à la température de procédé, n'est pas prévue dans la classification de Stoessel car bien trop dangereuse. Ainsi, il est évident que la réaction de synthèse du bioadditif avec le mélange sulfonitrique dans nos conditions opératoires ne peut s'appliquer à l'échelle industrielle. Pour qu'elle soit réalisable, une première solution serait de diminuer la température de synthèse pour avoir une T_{D24} supérieure à la température de procédé. Toutefois, cette solution n'est pas faisable du fait de la présence d'une microémulsion stable lorsque la synthèse est faite à des températures inférieures ou égales à 20 °C. Il serait envisageable de réduire le débit d'ajout de l'agent de nitration. Pour rappel, ce dernier a été choisi pour avoir une accumulation suffisamment élevée en vue de l'étude cinétique. Cette accumulation est en contradiction avec les objectifs de sécurité.

L'autre solution envisageable est la dilution, autrement dit de faire la synthèse dans un milieu peu concentré en acide nitrique (augmenter la quantité d'acide sulfurique présent dans le milieu). Cette dilution va permettre de diminuer la quantité de chaleur dégagée par la réaction et par conséquent la variation de température adiabatique. Toutefois un des risques serait une décomposition du produit nitré qui surviendrait beaucoup plus tôt à cause de la forte concentration en acide sulfurique. L'augmentation de la quantité d'acide sulfurique aura également des conséquences sur le comportement chimique du milieu réactionnel puisque l'agent de nitration (mélange sulfonitrique) ne se comportera pas de la même façon lorsque l'on passe d'un milieu concentré à un milieu dilué.

Étude de la criticité de la réaction de synthèse avec le nitrate d'acétyle

Le tableau 3.7 rassemble les températures pour la nitration avec le nitrate d'acétyle.

TABLE 3.7 – Critères de sécurité de la nitration avec le nitrate d'acétyle

T_P (°C)	$MTSR$ (°C)	T_{D24} (°C)	MTT (°C)
15	53,5	50	200
25	75,2	50	200
40	80,5	50	200

Il est maintenant possible d'effectuer la classification de Stoessel de la réaction de nitration avec le nitrate d'acétyle dans nos conditions de synthèse.

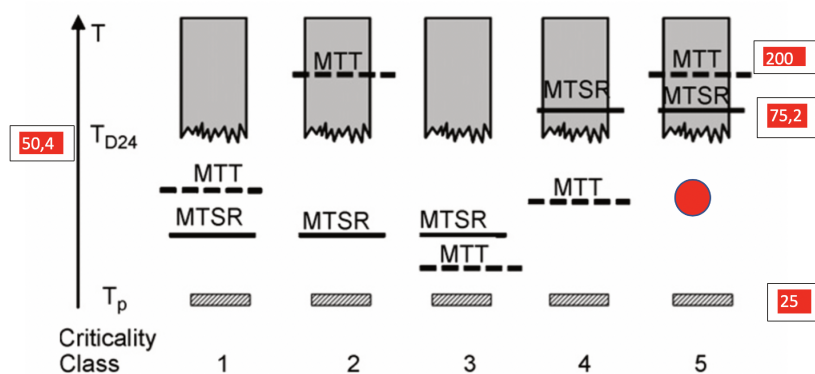


FIGURE 3.13 – Classification de Stoessel pour la synthèse effectuée avec le nitrate d'acétyle à 25 °C

La figure 3.13 montre que la réaction de synthèse avec cet agent de nitration, quelle que soit la température de procédé, se situe dans la 5e catégorie de la classification de Stoessel (point rouge). Les TMR_{ad} à la $MTSR$ s'élèvent à 19 h, 5 h et 4 h respectivement pour 15, 25 et 40 °C comme température de synthèse. Il est à noter que le fonctionnement dans un réacteur industriel est considéré comme acceptable lorsque le TMR_{ad} à la $MTSR$ est supérieur à 10 h [159]. En s'appuyant sur cette affirmation, il s'avère que les réactions de synthèse effectuées à 25 °C et 40 °C avec le nitrate d'acétyle présentent des risques d'emballement thermique non négligeables.

La forte criticité de cette réaction est due à la décomposition du nitrate d'acétylène qui survient aux alentours de 60 °C bien avant celle du produit nitré. C'est pourquoi, lors du calcul de la T_{D24} toutes les réactions secondaires sont prises en compte aussi bien la décomposition du produit que celle des réactifs. Pour diminuer la criticité de la réaction, il faudrait faire la synthèse à une plus basse température (0 °C ou 5 °C) ce qui va diminuer la $MTSR$ de la réaction de sorte qu'elle soit inférieure à la T_{D24} et permettre de remonter notre réaction dans la deuxième catégorie de la classification de Stoessel.

Précisons que les conditions de synthèse en RC1 ont été choisies de sorte à obtenir un signal thermique exploitable en vue de la détermination des paramètres cinétiques associés à la réaction (chapitre 4). En synthétisant le bioadditif à des températures basses, nous aurions été confrontés à un problème de signal thermique trop faible pour être exploité. En plus de réduire le signal thermique, diminuer la température de synthèse va aussi ralentir la cinétique de la réaction. Ce ralentissement constituerait un problème à l'échelle industrielle. Par ailleurs, les études chimiques ont montré que la conversion de la réaction varie suivant la température de synthèse et est maximale à 40 °C. Cette variation de la conversion se traduit par une augmentation de l'indice de cétane plus conséquente avec l'échantillon contenant 5% de l'additif obtenu à 40°C (tableau 2.11).

La solution la plus adaptée serait donc de réduire le débit d'ajout du nitrate d'acétylène. Mais une étude complémentaire, qui sortirait du cadre de cette thèse, est nécessaire pour définir les conditions de synthèse industrielles sûres.

Conclusion

Cette étude de sécurité de la réaction de nitration du biodiesel dans nos conditions opératoires a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes. Le caractère autocatalytique de la réaction de décomposition du produit nitré au contact du mélange sulfonitrique a été observé. Ce comportement serait dû à la formation d'acide nitreux dès les premiers instants de la décomposition qui va catalyser la réaction. Ainsi, la détermination du TMR_{ad} au moyen de l'équation classique (équation 3.1) n'a pas pu être effectuée puisqu'elle n'est valable que pour des réactions d'ordre n . La décomposition du milieu réactionnel obtenue avec le nitrate d'acétylène, quant à elle, est une réaction d'ordre n . Les deux techniques calorimétriques utilisées pour la détermination de la T_{D24} du milieu réac-

tionnel obtenu avec le nitrate d'acétyle montrent des résultats différents. En effet, la DSC donne une T_{D24} de 14 °C tandis que la valeur trouvée avec l'ARC s'élève à 50 °C. Cette différence est principalement due aux méthodes utilisées pour accéder à ces valeurs. La valeur déterminée expérimentalement dans l'ARC paraît plus fiable que la valeur obtenue en DSC, déterminée par des calculs reposant sur de nombreuses hypothèses simplificatrices. L'étude de la criticité de la réaction de synthèse avec la classification de Stoessel a permis de conclure sur le fait que la réaction de nitration avec le mélange sulfonitrique n'est pas applicable à l'échelle industrielle malgré les résultats probants obtenus avec la mesure de l'indice de cétane. La synthèse avec le nitrate d'acétyle dans nos conditions opératoires se situe dans la 5e catégorie de la classification de Stoessel. Ceci est dû en partie à la décomposition du nitrate d'acétyle qui survient aux environs de 60 °C. Il serait possible d'améliorer le classement de la réaction en faisant la synthèse à des températures plus basses ou des débits d'ajout plus faibles de sorte à diminuer la $MTSR$. Ainsi, en cas de défaillance du refroidissement, le système va évoluer vers la $MTSR$. Mais puisque cette dernière serait inférieure à la T_{D24} , les réactions secondaires de décomposition ne déclencheront un emballement qu'après un temps supérieur à 24 h ; ce qui laisserait assez de temps pour agir afin d'éviter l'emballement thermique. Il serait également possible de travailler avec des milieux dilués (le solvant joue le rôle de tampon thermique). Cependant, ces solutions ne sont applicables qu'à l'échelle industrielle et pas dans notre cas puisque les conditions de synthèse ont été choisies pour répondre à certaines exigences en vue de l'étude cinétique.

Pour prévenir les risques associés à notre réaction de synthèse, il est possible de mettre au point un modèle qui reproduit de façon fine le comportement du milieu réactionnel. Ceci permettra d'estimer certains paramètres comme la conversion et la quantité de chaleur dégagée par la réaction. Avec ces paramètres, il sera possible de calculer la ΔT_{ad} et la $MTSR$ de la réaction de synthèse avec les équations 3.2 et 3.3 ; ce qui pourrait donner un aperçu de la dangerosité de la réaction.

Chapitre 4

Modélisation et estimation des paramètres cinétiques

Introduction

En génie des procédés, modéliser un système consiste à donner l'ensemble des équations mathématiques construites sur la base de données expérimentales qui régissent le comportement du milieu. Dans le domaine de la nitration, la modélisation peut se faire suivant deux approches : une modélisation en milieu hétérogène et une modélisation en milieu homogène.

Les études sur la réaction de nitration avec le mélange sulfonitrique ont montré qu'elle se déroulait en milieu hétérogène liquide-liquide [57], [53], [113], [114]. Au vu de l'existence des deux phases, il est alors nécessaire de prendre en compte aussi bien le transfert de matière que la cinétique chimique de la réaction lors de l'établissement d'un modèle cinétique (section 1.3). Toutefois, certaines hypothèses peuvent être faites pour simplifier le modèle.

Durant la synthèse, le milieu était soumis à une vitesse d'agitation de 600 tours/min pour casser la résistance au transfert de matière. Dès lors, le milieu sera considéré pseudo homogène, et le transfert de matière sera ignoré lors de l'élaboration du modèle. La simulation du comportement thermique du milieu réactionnel, basée sur la reconstruction du profil de puissance à partir des données expérimentales et l'estimation des paramètres cinétiques de la réaction se feront grâce à un logiciel développé au sein du laboratoire.

Ce chapitre qui traite de la modélisation de la réaction de synthèse du bioadditif avec

les deux agents de nitration s'articule autour de trois axes principaux. La section 4.1 est consacrée à la description du logiciel KinBuild utilisé pour la modélisation et l'estimation des paramètres cinétiques de la réaction. Les sections 4.2 et 4.3 traitent de la modélisation de la réaction de synthèse respectivement avec le mélange sulfonitrique et avec le nitrate d'acétyle.

Comme mentionné dans le chapitre sur l'étude bibliographique, les articles qui traitent de la nitration des huiles végétales sont peu nombreux. Les quelques études qui existent sur ce sujet n'abordent pas l'aspect cinétique de la réaction. Ainsi, il est important de préciser que les données utilisées pour valider nos paramètres cinétiques sont essentiellement extraites des études portant sur la nitration des composés aromatiques et de l'iso-octanol.

4.1 Présentation de KinBuild

Pour accéder aux différents paramètres cinétiques associés à la réaction de synthèse, le choix s'est porté sur une méthode inverse. Celle-ci consiste à reconstruire les profils de puissances obtenus lors de la synthèse de notre bioadditif et à estimer à partir de l'information énergétique recueillie les paramètres cinétiques de la réaction. La modélisation et l'estimation de ces paramètres se feront avec le logiciel KinBuild développé au sein du laboratoire par Balland depuis 1997 [133].

4.1.1 Principe global

L'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques de la réaction de nitration du biodiesel passe par une succession d'étapes. D'abord, le logiciel fixe un jeu de valeurs de ces différents paramètres pour calculer le profil de puissance (q_r^{cal}). La puissance calculée (q_r^{cal}) est comparée à la puissance expérimentale (q_r^{exp}) obtenue grâce aux expériences menées dans le RC1. La comparaison de ces deux profils donne le critère (figure 4.1). Ce critère est fourni à une méthode de minimisation du critère qui va modifier les paramètres du modèle de sorte à réduire la différence entre les profils. Ainsi, plus l'écart entre les profils est faible, plus le jeu de valeurs des paramètres est considéré pertinent pour modéliser le comportement thermique du milieu réactionnel.

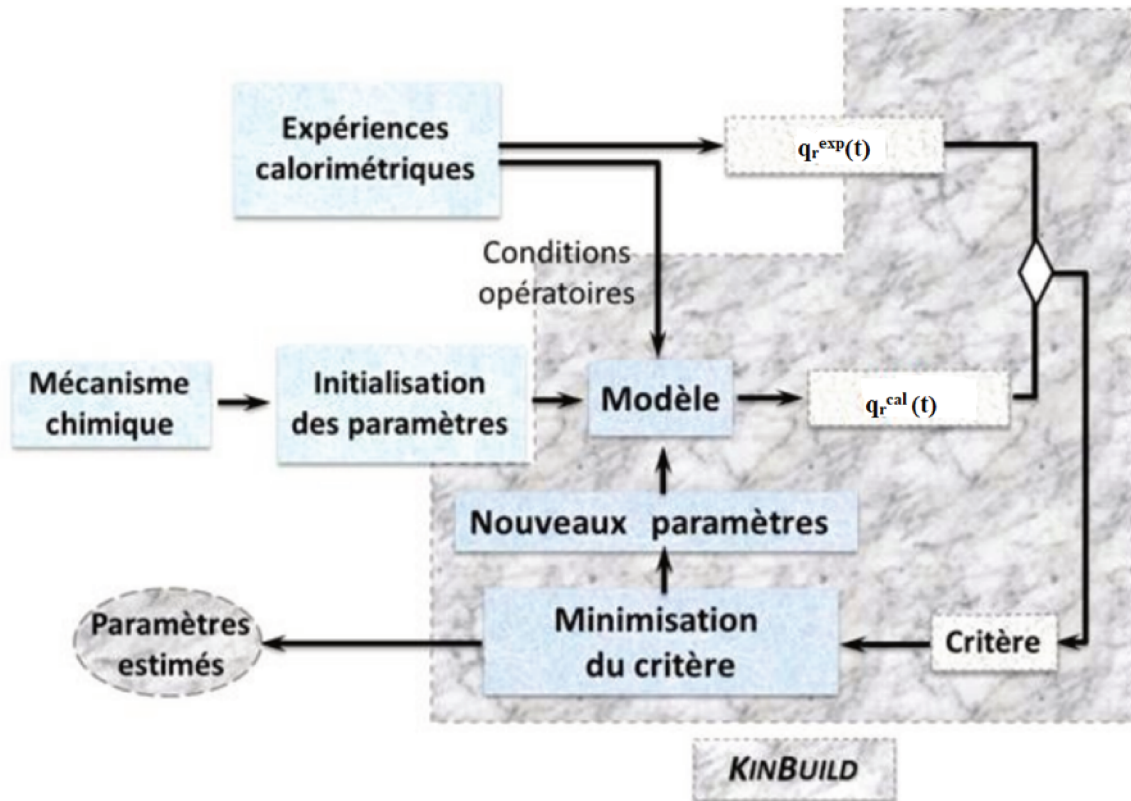


FIGURE 4.1 – Principe du logiciel KinBuild

4.1.2 Critère

L'écart entre les profils de puissance mesurée (q_r^{exp}) et calculée (q_r^{cal}) correspond au critère que le logiciel va chercher à minimiser à l'aide d'une méthode de minimisation du critère. Lorsque les critères de convergence de la méthode d'estimation sont atteints, les paramètres sont considérés estimés.

Cette méthode de recherche d'extremum ou de minimisation du critère doit être suffisamment performante pour répondre aux exigences du modèle comme la variation exponentielle des constantes cinétiques avec la température (loi d'Arrhenius). Le calcul du critère se base sur la surface entre les deux profils de puissance. Cette surface a donc la dimension d'une énergie (figure 4.2). Il est par la suite normalisé par rapport à l'intégrale du profil de puissance expérimentale. La valeur du critère obtenu est arbitrairement multipliée par 100.

Ainsi, le critère noté f est donné par l'équation 4.1 :

$$f = \frac{\sum_{t_{initial}}^{t_{final}} |q_r^{exp}(t) - q_r^{cal}(t)| \Delta t}{\int_{t_{initial}}^{t_{final}} q_r^{exp}(t)} \times 100 \quad (4.1)$$

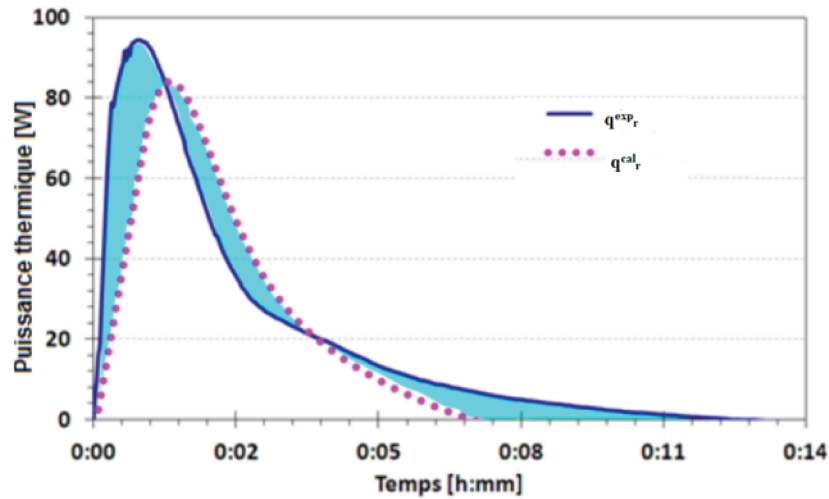


FIGURE 4.2 – Exemple de calcul du critère

Avec Δt l'intervalle de temps entre deux points.

Ainsi, une valeur de critère nulle revient à une correspondance parfaite entre les profils de puissance expérimentale et calculée. Une valeur de critère de 100 correspond à une puissance calculée nulle pendant toute l'expérience.

L'intérêt du critère choisi est d'utiliser directement la puissance thermique qui est proportionnelle à la vitesse de la réaction et donc aux constantes cinétiques associées à cette dernière. L'information énergétique exploitée est plus intéressante qu'un profil de température ou de concentration qui reposerait sur l'intégration du signal mesuré par le RC1 et perdrait en sensibilité. De plus, le signal recueilli par le RC1 peut être considéré comme étant un signal presque continu puisque les relevés sont faits toutes les deux secondes : des phénomènes rapides peuvent être mesurés et aucune information n'est perdue.

Le logiciel KinBuild peut également traiter une série de NE expériences en même temps. Ainsi le critère global correspond à la somme de tous les critères partiels pondérés par le poids de chaque expérience (p_m).

Ainsi, l'équation 4.1 devient l'équation 4.2 :

$$f = \sum_{m=1}^{NE} p_m \left(\frac{\sum_{t_{initial}}^{t_{final}} |q_{r_m}^{exp}(t) - q_{r_m}^{cal}(t)| \Delta t_m}{\int_{t_{initial}}^{t_{final}} q_{r_m}^{exp}(t)} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

Le poids p_m représente la confiance accordée à l'expérience m . C'est également un moyen d'apporter une certaine correction aux expériences qui ne contiennent pas beaucoup de points. En effet, le RC1 ne permet pas d'avoir une période d'échantillonnage inférieure

à deux secondes. Ainsi, les expériences courtes auront tendance à avoir moins de points que les longues, ce qui pourrait déséquilibrer l'importance de chaque expérience. Le poids p_m permet de corriger cet éventuel déséquilibre.

4.1.3 Détermination du profil de puissance thermique calculée avec KinBuild

La puissance thermique mesurée par le RC1 q_r^{exp} correspond à la somme de tous les phénomènes thermiques : les transformations physiques (changement d'état, chaleur de mélange, etc.) et les transformations chimiques. Ainsi, elle peut être calculée suivant l'équation ci-dessous 4.3 :

$$q_r^{cal} = q_{pp} + q_{réac} \quad (4.3)$$

Avec :

q_{pp} : la puissance liée aux phénomènes physiques

$q_{réac}$: la puissance liée aux transformations chimiques mises en jeu. Elle s'exprime avec l'équation 4.4 :

$$q_{réac} = \sum_i q_{réac,i} = -V_r \sum_{i=1}^{NR} r_i \Delta H_i \quad (4.4)$$

Avec :

V_r : le volume du milieu réactionnel

r_i : la vitesse de la réaction

ΔH_i : la variation d'enthalpie de la réaction i

En l'absence de phénomènes physiques comme dans le cas de la synthèse de notre bioadditif, la puissance mesurée par le réacteur calorimétrique est réduite à la puissance liée uniquement aux phénomènes chimiques. Ainsi, l'équation 4.3 devient :

$$q_r^{cal} = -V_r \sum_{i=1}^{NR} r_i \Delta H_i \quad (4.5)$$

Pour simuler le comportement thermique de la réaction, le logiciel doit d'abord fixer des valeurs des paramètres cinétiques et énergétiques du système réactionnel. Afin d'estimer ces valeurs, le logiciel doit les faire évoluer de sorte que la puissance calculée avec l'équation 4.5 coïncide avec la puissance expérimentale mesurée avec le RC1.

4.1.4 Méthode d'estimation

L'estimation des paramètres cinétiques est réalisée grâce à une méthode mixte qui combine un algorithme génétique et une méthode localement convergente. L'estimation se déroule ainsi en deux phases : une première avec l'algorithme génétique qui permet de repérer les zones de l'espace de recherche où la valeur du critère est faible ; une seconde utilisant une méthode localement convergente permettant d'évaluer rapidement le minimum local de chacune des zones préalablement identifiées par l'algorithme génétique. La première phase utilise donc un algorithme génétique.

Cette méthode d'estimation fait partie des méthodes évolutionnaires : au lieu de modifier un seul jeu de valeurs des paramètres, la méthode gère simultanément un ensemble de jeux de valeurs. Chaque jeu de valeurs est appelé individu et l'ensemble des jeux de valeurs est appelé population. La première étape de la méthode consiste à créer la population initiale :

- Cette étape commence par la délimitation de l'espace des paramètres à estimer. Chaque paramètre est borné par un maximum et un minimum choisi en fonction de son sens physique. Dans ce domaine prédéfini, une population initiale de taille N est tirée. Le tirage peut se faire suivant plusieurs configurations : tirage aléatoire, maillage régulier ou maillage uniforme (méthode de Sobol [160]).

Puis la méthode va faire évoluer la population par une série d'itérations appelées générations. Chaque génération est composée de quatre étapes principales :

- L'évaluation : elle consiste à appliquer au modèle préalablement mis en place le jeu de valeurs des paramètres de chaque individu. À chaque individu est associé une valeur de critère calculée selon l'équation 4.2.
- La sélection : elle peut être définie comme l'étape de tri ou de tamisage de la population. En effet, pour faire évoluer la population certains individus doivent être éliminés pour en créer de nouveaux. Ainsi, les individus avec un critère faible sont sélectionnés pour servir de « parents » lors de l'étape de reproduction visant à recréer une population de même taille que la première.
- La détermination du nombre de groupes : cette étape constitue la phase d'arrêt de l'algorithme génétique. Pour mettre en évidence la formation d'agrégats à la fin de la génération, les individus précédemment sélectionnés sont classés par ordre croissant de critère. La distance euclidienne de chacun des individus par rapport

au meilleur dans la population est calculée. Si cette distance est inférieure à celle prédéfinie par l'utilisateur, alors l'individu fait partie du premier groupe. Au cas contraire, il va constituer le premier élément du second groupe et ainsi de suite. Chaque groupe est caractérisé par son meilleur individu et son nombre d'individus. La poursuite des itérations entraîne une diminution progressive du nombre de groupes. En se basant sur le nombre de groupes et la taille de la population qui la constitue, l'utilisateur peut décider de poursuivre l'algorithme génétique en créant une nouvelle génération ou de passer à l'estimation directe par la méthode localement convergente qui constitue la deuxième phase du calcul.

- La reproduction (si l'algorithme génétique est poursuivi) : elle consiste en la reconstitution de la taille de la population initiale par la création de nouveaux individus issus du croisement de deux d'entre eux tirés aléatoirement parmi ceux conservés lors de l'étape de sélection. La création se fait par le biais d'un croisement des chaînes de codage binaire ou décimal des valeurs de chacun des deux individus. Une sous étape de mutation permet de maintenir un certain niveau d'inspection dans les zones inexplorées de l'espace de recherche : un élément de codage dans l'individu créé est modifié selon une probabilité décroissante avec l'avancement du processus d'estimation.

La deuxième phase de la méthode est l'estimation des paramètres avec une méthode localement convergente (méthode de Rosenbrock [161]) pour la minimisation du critère. Le principe consiste, en partant de chacun des jeux de valeurs des paramètres fourni par l'algorithme génétique, à chercher dans les directions de chaque paramètre à estimer, la progression globale vers le minimum local. Cette progression définit la nouvelle direction de la base des déplacements, ce qui permet de modifier les valeurs de tous les paramètres en même temps. Le pas de progression de la recherche est modifié en fonction des échecs et des succès : si la progression occasionne une diminution du critère, le déplacement est conservé et le pas est agrandi. Par contre, si la progression occasionne une augmentation du critère, le déplacement est annulé et le pas est inversé et diminué. Cette méthode accepte l'utilisation de contraintes qui permettent de borner suivant leur sens physique les valeurs de chaque paramètre. Le calcul s'arrête quand le pas ne varie plus de façon significative.

Ainsi, à l'issue de ces deux phases, la méthode d'estimation des paramètres peut

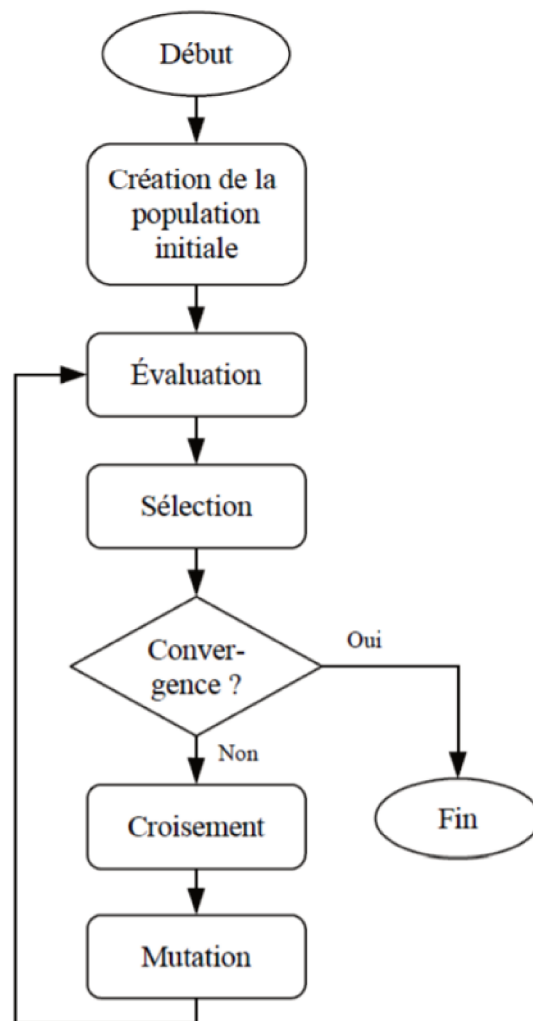


FIGURE 4.3 – Étapes de la méthode d'estimation

proposer plusieurs solutions parmi lesquelles l'utilisateur devra choisir la plus adaptée en fonction du sens physique de chaque paramètre.

La première étape de la modélisation est la détermination du mécanisme réactionnel de la nitration aussi appelé modèle chimique (figure 4.1). Ce mécanisme réactionnel permet l'initialisation des paramètres qui seront par la suite utilisés pour l'estimation des paramètres cinétiques. Ceci montre l'importance des études calorimétriques et chimiques réalisées dans le chapitre 2. Dans ce dernier, la réaction de synthèse du bioadditif a été réalisée avec deux agents de nitration : le mélange sulfonitrique et le nitrate d'acétyle. Étant donné que les études chimiques ont montré une variation du mécanisme réactionnel suivant la température de synthèse et l'agent de nitration utilisé, un modèle différent sera développé pour chaque agent de nitration.

4.2 Modélisation de la réaction de synthèse avec le mélange sulfonitrique

Le produit nitré obtenu après la réaction avec le mélange sulfonitrique est constitué de trois molécules (tableau 2.5, page 80). Les études chimiques ont montré que la sélectivité de ces molécules variait suivant la température de synthèse. Nous avons donc supposé que les trois réactions qui conduisent à la formation de ces molécules se déroulaient en parallèle.

Lors de la synthèse avec le mélange sulfonitrique, une décomposition du produit nitré au contact de l'agent de nitration a été mise en évidence pour les synthèses à 40 °C et 50 °C. Cette décomposition est présente pour les températures de synthèse inférieures mais, la cinétique devient significative thermiquement qu'à partir d'une température de 40°C. Nous estimons que l'ensemble des trois molécules subissent la décomposition, ce qui ajoute trois réactions de décomposition aux trois réactions de synthèse pour le modèle de la nitration du biodiesel avec cet agent de nitration. Afin de limiter le nombre de paramètres qui doivent être estimés simultanément, l'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques des réactions de décomposition sera découplée des réactions de synthèse. Dans un premier temps, la décomposition du produit nitré au contact de l'agent de nitration sera modélisée seule à l'aide des expériences en microcalorimétrie DSC. Dans un second temps, les paramètres cinétiques et énergétiques obtenus pour la décomposition

seront fixés dans le modèle et l'estimation se fera uniquement pour les paramètres liés aux réactions de synthèse dans le RC1.

4.2.1 Modélisation de la décomposition du produit nitré

Pour modéliser la décomposition du produit nitré, les résultats de l'étude de la stabilité thermique effectuée dans la section 2.1.2.2 sont utilisés. Pour rappel, ces analyses ont été réalisées en DSC en mode dynamique. Les échantillons analysés diffèrent de par leur composition massique en mélange sulfonitrique (SN) et en produit nitré (PN). Ces proportions s'élèvent respectivement à 90%–10%, 70%–30%, 50%–50% pour les trois échantillons. La réaction de synthèse du bioadditif s'étant faite en mode semi-batch, seules les deux dernières compositions (70%–30%, 50%–50%) sont représentatives du milieu réactionnel en cours de synthèse et seront prises en compte pour l'estimation des paramètres cinétiques des réactions de décomposition.

Afin d'identifier le mécanisme réactionnel, les résidus obtenus après les expériences dans l'ARC (section 3.4.2) ont été dilués dans du toluène et analysés en GCMS. Les résultats ont montré la présence de deux molécules qui ne présentent ni groupement nitro ni groupement nitrate. Il s'agit du $C_{19}H_{18}O_2$ et du $C_{10}H_{20}O_2$. Cependant, il n'a pas été possible d'identifier les molécules à l'origine de ces résidus en comparant le tableau 2.5 rappelé ci-dessus et les résultats de la GCMS.

Une autre voie pour construire le mécanisme réactionnel est de s'inspirer de celui développé pour la décomposition de l'EHN, qui reste une molécule proche de nos molécules synthétisées. Selon Borneman *et al.* (2002) [32] la première étape de la décomposition de l'EHN est l'élimination du groupement NO_2 qui donne un radical. Ce radical appelé 2-ethylhexyloxy se décompose à son tour en une multitude de nouveaux radicaux. Ainsi pour simplifier la modélisation de la décomposition de nos produits nitrés, seule la première étape de la décomposition (perte des groupements nitro) sera prise en considération dans notre modèle.

Ainsi le mécanisme retenu pour la décomposition des produits nitrés est donné à la figure 4.4. Avec Ra_1 , Ra_2 et Ra_3 les radicaux restants après l'élimination des groupements nitro. F le groupement NO_2 .

Le tableau 4.1 donne les formules développées des radicaux obtenus après la décomposition.

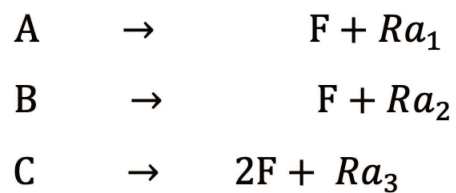
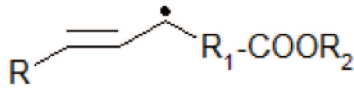
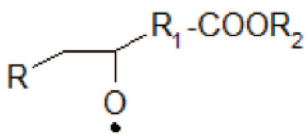
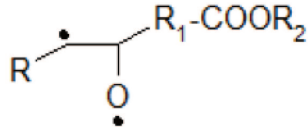


FIGURE 4.4 – Mécanisme réactionnel de la décomposition du produit nitré

TABLE 4.1 – Les radicaux obtenus après la décomposition

Radicaux	Formule développée
Ra_1	
Ra_2	
Ra_3	

Dans le chapitre 3 portant sur l'étude de sécurité de la réaction de nitration du biodiesel, il a été établi que la décomposition du produit nitré au contact de l'agent de nitration était une réaction autocatalytique. Une réaction est dite autocatalytique lorsqu'elle produit une molécule qui va accélérer la réaction. Pour modéliser ce comportement, chaque réaction de décomposition est représentée par une paire de réactions : une première réaction va synthétiser un produit qui va catalyser la seconde réaction. Ainsi le modèle va être constitué de six équations (figure 4.5) pour représenter la décomposition de l'ensemble des produits nitrés.

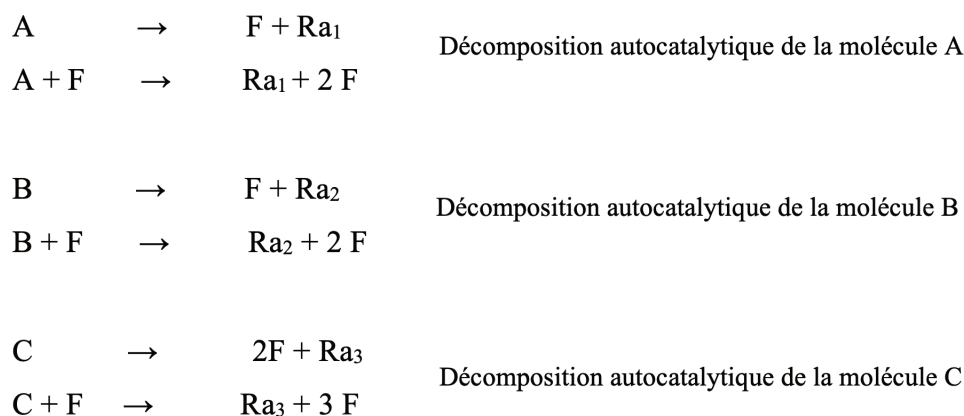


FIGURE 4.5 – Mécanisme autocatalytique de la décomposition du produit nitré

Les échantillons analysés en creuset par DSC contiennent à la fois le mélange sulfonitrique, l'eau et le produit nitré. Dans le chapitre 3, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle l'acide nitreux formé à partir du NO_2 dégagé et de l'eau serait à l'origine du phénomène autocatalytique. Pour simplifier le modèle, le NO_2 est considéré comme étant le seul à jouer le rôle de catalyseur dans les réactions de décomposition. Étant donné que le creuset est fermé, le NO_2 est présent dans le milieu. Les lois de vitesse s'écrivent :

$$r_{d_1} = k_{d_1}[A] \quad (4.6)$$

$$r_{d'_1} = k_{d'_1}[A][F] \quad (4.7)$$

$$r_{d_2} = k_{d_2}[B] \quad (4.8)$$

$$r_{d'_2} = k_{d'_2}[B][F] \quad (4.9)$$

$$r_{d3} = k_{d3}[A] \quad (4.10)$$

$$r_{d3'} = k_{d3'}[C][F] \quad (4.11)$$

Avec : k la constante de vitesse de la réaction.

Le modèle représentant la décomposition comporte six réactions et pour chaque réaction l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel et la variation d'enthalpie doivent être estimés, soit un total de dix-huit paramètres à estimer. Pour réduire le nombre de paramètres à estimer, deux hypothèses ont été faites :

- Les molécules A et B étant assez proches chimiquement, leur mécanisme de décomposition est le même et donc les énergies d'activation sont identiques : $Ea_{d_1} = Ea_{d_2}$ et $Ea_{d'_1} = Ea_{d'_2}$.
- Les deux réactions qui régissent la décomposition d'une molécule doivent avoir la même variation d'enthalpie. Étant donné que le même radical est obtenu à la fin de la réaction, le niveau énergétique est le même. Par conséquent, la même variation d'enthalpie doit être observée. Ainsi, $\Delta H_{d_1} = \Delta H_{d'_1}$, $\Delta H_{d_2} = \Delta H_{d'_2}$ et $\Delta H_{d_3} = \Delta H_{d'_3}$.

La reconstruction du profil de puissance se fait avec l'équation 4.5 rappelée ci-dessous :

$$q_r^{cal} = -V_r \sum_{i=1}^{NR} r_i \Delta H_i$$

Les paramètres sont estimés suivant la méthode décrite précédemment, la puissance expérimentale étant mesurée à l'aide d'un DSC au lieu du RC1. Les profils de puissance mesurée en DSC et calculée après estimation sont présentés avec les figures 4.6 et 4.7.

Concernant l'échantillon contenant 70% de SN et 30% de PN, il a été décidé de commencer la modélisation après le premier pic pour faciliter la reconstruction du profil de puissance. Les résultats de l'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques sont regroupés dans le tableau 4.2.

La courbe modélisée et la courbe expérimentale de la décomposition de l'échantillon contenant 50% de SN et 50% de PN sont en parfaite adéquation. Les paramètres cinétiques et énergétiques estimés sont présentés dans le tableau 4.3.

Les tableaux 4.2 et 4.3 donnent les paramètres cinétiques et énergétiques associés à la réaction de décomposition du produit nitré en présence de mélange sulfonitrique. Les

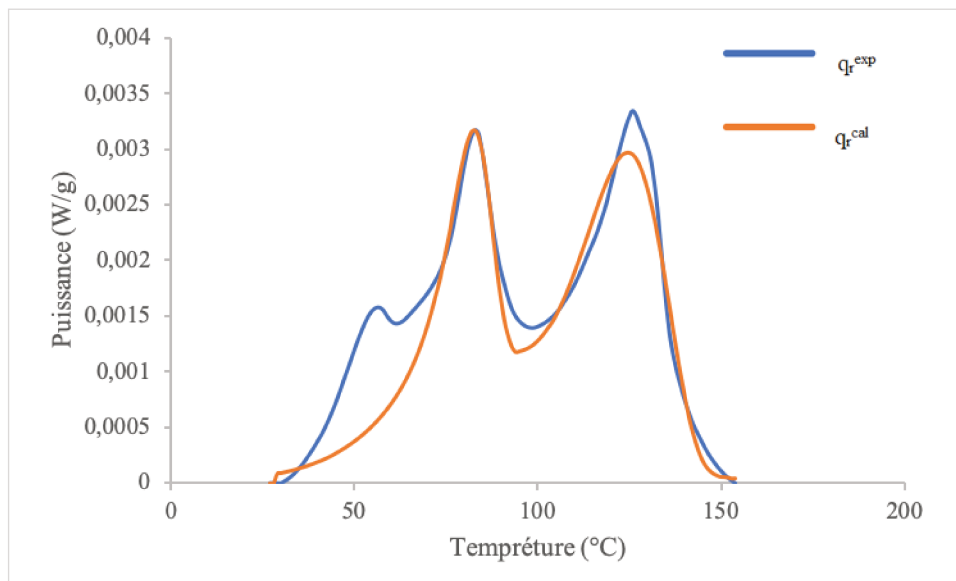


FIGURE 4.6 – Modélisation de la réaction de décomposition de l'échantillon contenant 70% de SN et 30% de PN

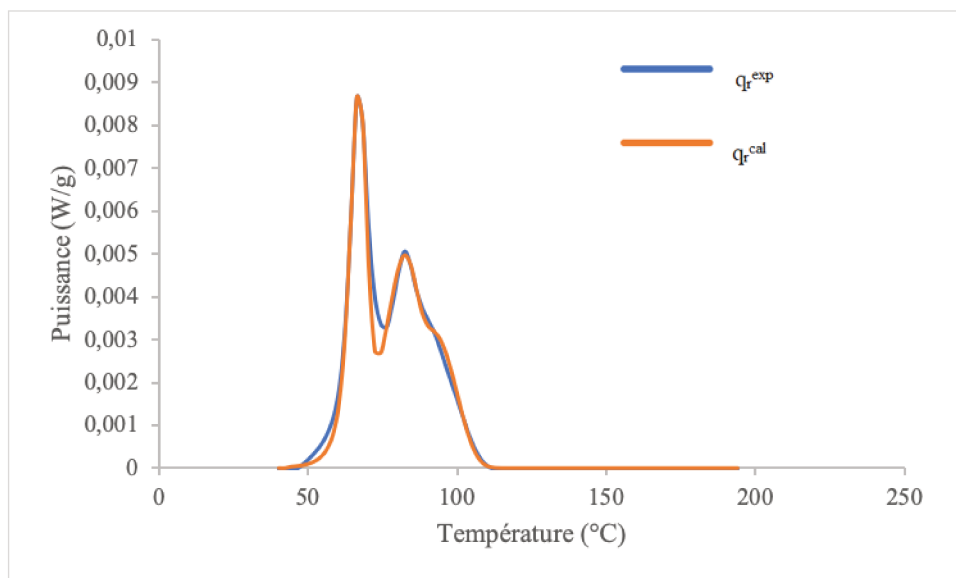


FIGURE 4.7 – Modélisation de la réaction de décomposition de l'échantillon contenant 50% de SN et 50% de PN

TABLE 4.2 – Paramètres cinétiques et énergétiques de la décomposition de l'échantillon contenant 70% de SN et 30% de PN

Réactions	E_a (kJ/mol)	k_∞ (m^{-3}mol) $^{1-n_s-1}$	ΔH (kJ/mol)
d_1	59 ± 2	$(2, 2 \pm 0, 3) \cdot 10^4$	-499 ± 3
d'_1	98 ± 1	$(2, 2 \pm 0, 1) \cdot 10^7$	-499 ± 3
d_2	59 ± 2	$(1, 1 \pm 0, 1) \cdot 10^6$	-499 ± 1
d'_2	98 ± 1	$(5, 4 \pm 0, 1) \cdot 10^{-7}$	-499 ± 1
d_3	150 ± 2	$(5, 2 \pm 0, 3) \cdot 10^{16}$	-463 ± 2
d'_3	124 ± 1	$(2, 4 \pm 0, 1) \cdot 10^{13}$	-463 ± 2

TABLE 4.3 – Paramètres cinétiques et énergétiques de la décomposition de l'échantillon contenant 50% de SN et 50% de PN

Réactions	E_a (kJ/mol)	k_∞ (m^{-3}mol) $^{1-n_s-1}$	ΔH (kJ/mol)
d_1	110 ± 2	$(1, 9 \pm 0, 2) \cdot 10^{13}$	-158 ± 3
d'_1	147 ± 1	$(5, 6 \pm 0, 1) \cdot 10^{11}$	-158 ± 3
d_2	110 ± 2	$(1, 1 \pm 0, 1) \cdot 10^{11}$	-207 ± 1
d'_2	147 ± 1	$(9, 5 \pm 0, 1) \cdot 10^{16}$	-207 ± 1
d_3	130 ± 2	$(1, 8 \pm 0, 1) \cdot 10^{-2}$	-377 ± 2
d'_3	92 ± 1	$(8, 2 \pm 0, 1) \cdot 10^9$	-377 ± 2

études du chapitre 2 avaient montré que le mélange sulfonitrique favorisait la décomposition du produit. Autrement dit, plus la quantité d'agent de nitration présent dans le milieu est grande, plus la T_{onset} de la décomposition est faible. Ceci a été observé pour les échantillons contenant 70% de SN et 50% de SN dont les T_{onset} s'élèvent respectivement à 42 °C et 48 °C. Cette observation a également été faite par Chen *et al.* (2012) [69] dans leur article portant sur la nitration de l'iso-octanol. En s'appuyant sur cette observation, il est attendu que l'énergie d'activation des réactions de décomposition de l'échantillon contenant 70% de SN et 30% de PN soit inférieure à celle de l'échantillon contenant 50% de SN et 50% de PN. Ce résultat a bien été observé pour les deux premières réactions de décompositions. Cependant, une énergie d'activation de 59 kJ/mol est faible pour représenter une réaction de décomposition.

Chen *et al.* (2012) ont également effectué une étude cinétique de la décomposition de l'EHN en présence de mélange sulfonitrique avec une réaction d'ordre 1. Les résultats de leurs travaux sont regroupés dans le tableau 4.4.

TABLE 4.4 – Paramètres cinétiques de la décomposition de l'EHN en présence de mélange SN (Chen *et al.* 2012)

Paramètres cinétiques	37% EHN + 63% SN	29% EHN + 71% SN
E_a (kJ.mol ⁻¹)	211	123
k_∞ (s ⁻¹)	$1,07 \cdot 10^{28}$	$6,13 \cdot 10^{15}$

Pour comparer les paramètres cinétiques obtenus lors de la décomposition de notre échantillon contenant 70% de SN et 30% de PN à ceux obtenus par Chen *et al.* (2012) pour un échantillon contenant 29% de EHN et 71% de SN, il faut ramener nos constantes cinétiques à un ordre 1. Ainsi, seules les valeurs des réactions de décomposition d_1 , d_2 et d_3 seront prises en compte. Les énergies d'activation de ces réactions données dans le tableau 4.3, valent respectivement 59, 59 et 150 kJ.mol⁻¹ tandis que celle de la décomposition de l'EHN d'après le tableau 4.4 est de 123 kJ.mol⁻¹. La réaction d_3 a une énergie d'activation proche de celle de la décomposition de l'EHN tandis que les réactions d_1 et d_2 en sont très éloignées. Cette différence peut avoir plusieurs causes. D'abord, l'EHN est différent de notre bioadditif (produit nitré) de par sa structure chimique. Ensuite, deux

techniques différentes ont été utilisées pour les deux études. En effet, dans nos travaux les mesures ont été effectuées dans des creusets en DSC où la température est contrôlée et la masse reste constante. Chen *et al.*, quant à eux, ont utilisé un ARC pour accéder aux paramètres cinétiques de la décomposition de l'EHN. Lors des expériences effectuées avec l'ARC, les gaz issus de la décomposition des produits ne restent pas dans la bombe puisque ce dernier est ouvert, ce qui entraîne une perte de masse et une variation de la capacité calorifique du milieu entre le début et la fin de l'expérience. Toutefois, le fait que l'énergie d'activation des premières réactions soit inférieure à celle de la décomposition de l'EHN pourrait traduire la forte instabilité thermique de notre bioadditif comparé à ce dernier.

Étant donné que la composition du milieu réactionnel est en évolution lors de la décomposition, nous allons utiliser les paramètres cinétiques estimés avec les deux compositions pour la modélisation de la réaction de nitration du biodiesel. Les résultats obtenus avec les deux jeux de valeurs des paramètres cinétiques seront présentés et commentés.

4.2.2 Modélisation de la nitration du biodiesel avec le mélange sulfonitrique

La modélisation de la réaction de nitration du biodiesel avec le mélange sulfonitrique comporte à la fois des réactions de décomposition et des réactions de synthèse. Les paramètres cinétiques et énergétiques des six réactions de décomposition prendront comme valeurs les résultats de l'étude précédente en DSC. Seuls ceux de la réaction de synthèse seront estimés.

Selon Rahaman *et al.* (2009) [58], une faible concentration en acide sulfurique du milieu réactionnel ($< 10 \text{ kmol/m}^3$) conduit à une réaction lente d'ordre 2. Le milieu réactionnel contenant $3,3 \text{ kmol/m}^3$, la réaction de synthèse sera supposée d'ordre global de 2, ce qui permet d'écrire les lois de vitesse de la figure 4.8.

Sur la figure 4.8, O représente l'oléate de méthyle (molécule majoritaire du biodiesel), N l'acide nitrique et W l'eau. Les profils de puissance mesurés suite aux expériences menées en RC1 et calculés sont présentés ci-dessous. Il est important de préciser que la modélisation de la réaction de nitration du biodiesel s'est faite uniquement avec les synthèses effectuées à 25, 30, 40 et 50 °C.

Réactions	Lois de vitesse	Nature de la réaction
$O + N \rightarrow W + A$	$r_1 = k_1[O][N]$	
$O + N \rightarrow B$	$r_2 = k_2[O][N]$	Synthèse
$B + N \rightarrow C + W$	$r_3 = k_3[B][N]$	
$A \rightarrow F + Ra_1$	$r_{d1} = k_{d1}[A]$	
$A + F \rightarrow Ra_1 + 2 F$	$r_{d1'} = k_{d1'}[A][F]$	
$B \rightarrow F + Ra_2$	$r_{d2} = k_{d2}[B]$	
$B + F \rightarrow Ra_2 + 2 F$	$r_{d2'} = k_{d2'}[B][F]$	Décomposition
$C \rightarrow 2F + Ra_3$	$r_{d3} = k_{d3}[C]$	
$C + F \rightarrow Ra_3 + 3 F$	$r_{d3'} = k_{d3'}[C][F]$	

FIGURE 4.8 – Mécanisme réactionnel de la nitration du biodiesel avec le mélange sulfonitrique

4.2.2.1 Modélisation avec les résultats de la décomposition de l'échantillon contenant 70% de SN et 30% de PN

Les figures 4.9, 4.10, 4.11 et 4.12 montrent les profils de puissances expérimentaux et modélisés de la réaction de nitration du biodiesel avec le mélange sulfonitrique. Deux différences notables ont été observées pour chacune des températures de synthèse.

Une première se situe au début de l'expérience où la cinétique du modèle est plus rapide que celle mesurée expérimentalement. Ce problème est peut être dû au transfert de matière qui n'a pas été pris en compte lors de la modélisation.

La deuxième différence se situe au niveau de l'énergie : la puissance maximale de la courbe expérimentale est supérieure à celle de la courbe modélisée. Ceci est peut être dû aux incertitudes liées à l'étude de la décomposition effectuée en DSC. En effet, les résultats de la modélisation de la décomposition de l'échantillon contenant 70% de SN et 30% de PN ont été utilisés pour la modélisation. Deux problèmes se posent avec l'utilisation de ces données. D'abord, le microcalorimètre DSC fonctionne avec un creuset fermé donc les gaz issus de la décomposition du produit sont emprisonnés dans le creuset ce qui n'est pas le cas du RC1 qui est ouvert. Il apparaît ainsi que les conditions opératoires diffèrent d'un appareil à l'autre. À cela s'ajoute la composition chimique de l'échantillon utilisé

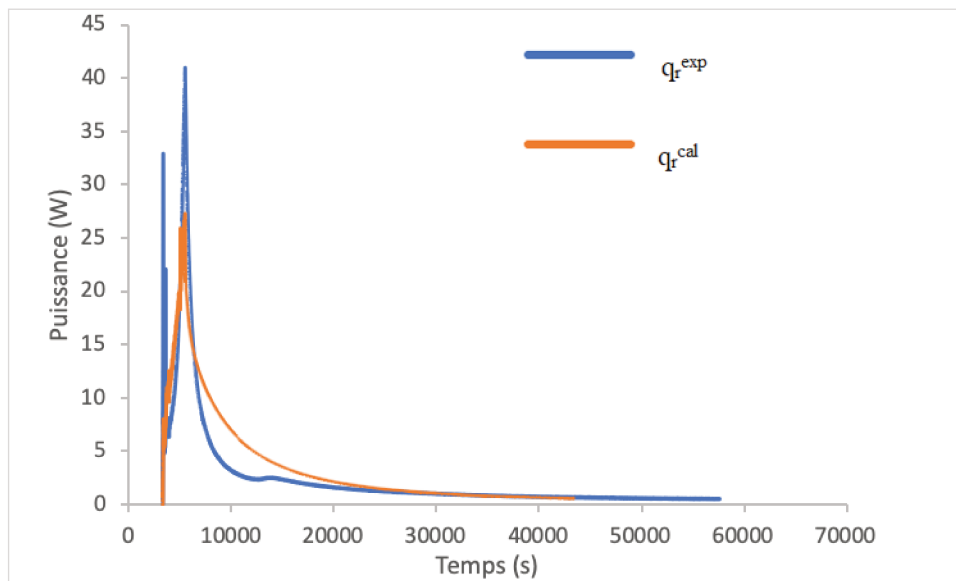


FIGURE 4.9 – Modélisation de la nitration à 25 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 70% de SN et 30% de PN

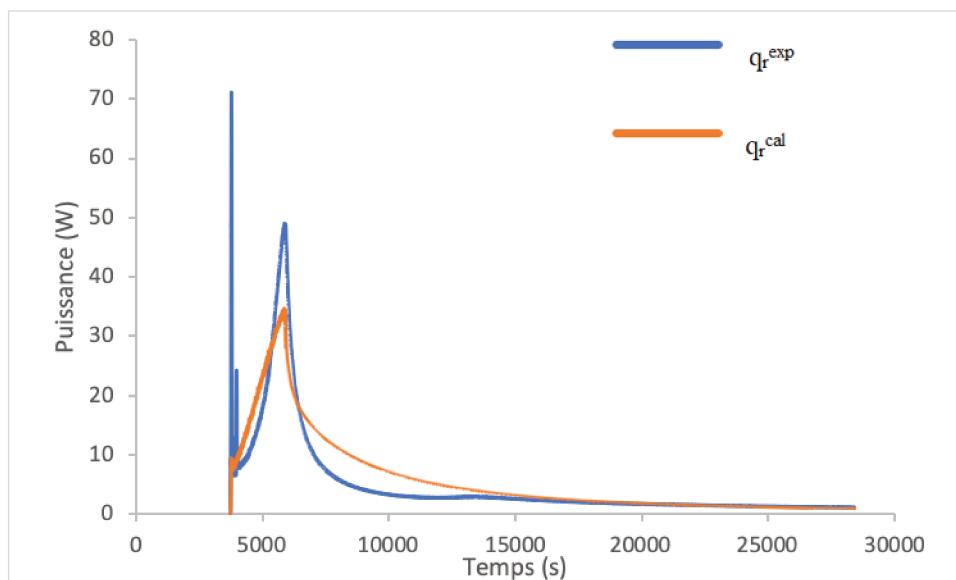


FIGURE 4.10 – Modélisation de la nitration à 30 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 70% de SN et 30% de PN

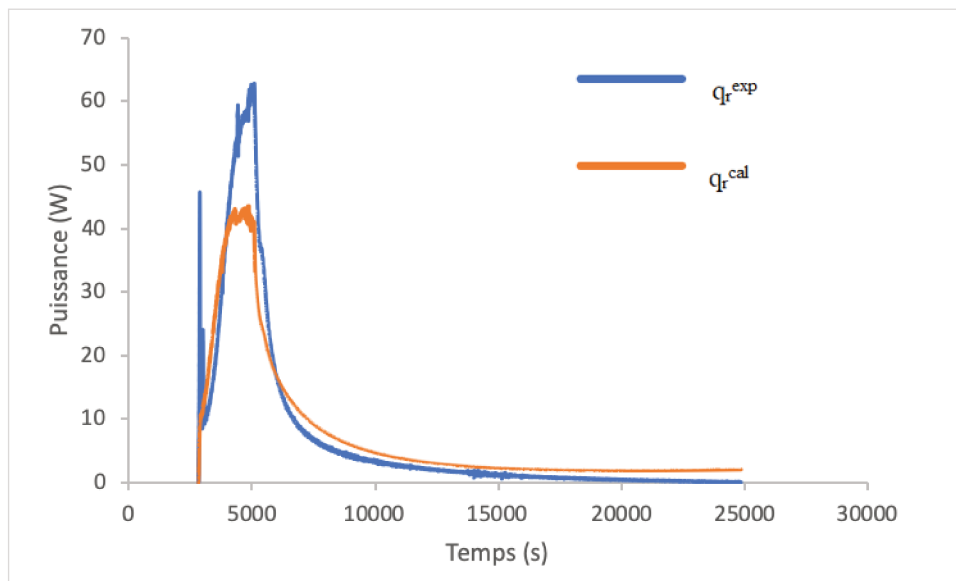


FIGURE 4.11 – Modélisation de la nitration à 40 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 70% de SN et 30% de PN

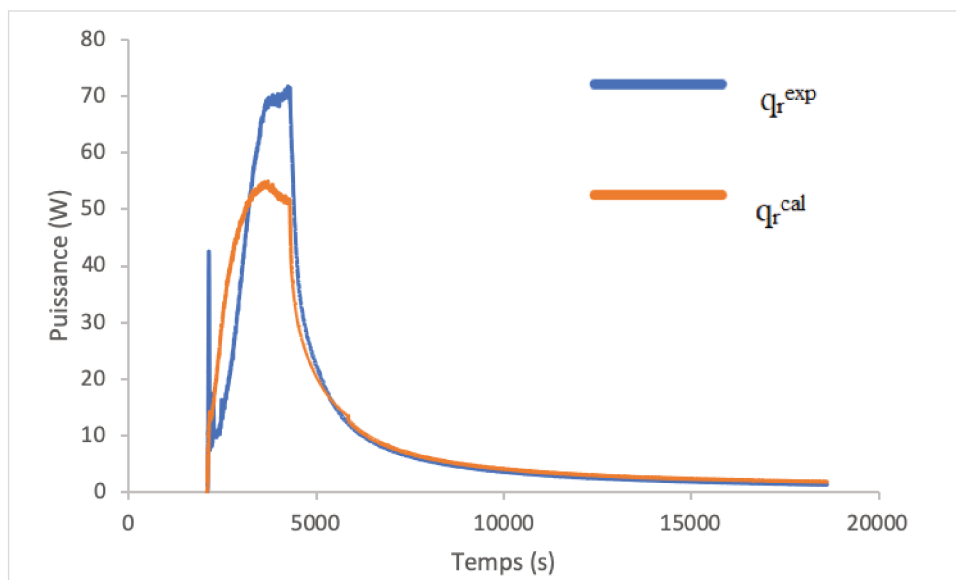


FIGURE 4.12 – Modélisation de la nitration à 50 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 70% de SN et 30% de PN

pour l'estimation des paramètres cinétiques de la décomposition du produit nitré (70% de SN et 30% de PN) qui ne correspond qu'à la composition du milieu réactionnel à un instant donné. Toutes ces raisons peuvent expliquer la différence observée au niveau de l'amplitude des courbes expérimentales et calculées.

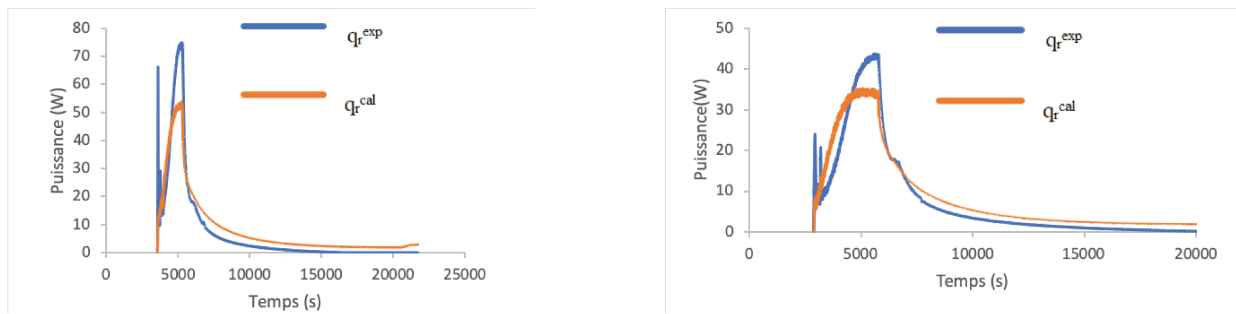
Malgré les différences qui existent entre le profil de puissance expérimental et le profil de puissance calculé, les énergies d'activation estimées paraissent cohérentes comparées aux données de la littérature (tableau 4.5). En effet, les énergies d'activation trouvées dans la littérature varient suivant la nature de la molécule à nitrer. Li *et al.* (2017) [159] ont trouvé une énergie d'activation de 42,67 kJ/mol pour la nitration de l'iso-octanol tandis que celle de la nitration du benzène est de l'ordre de 90 kJ/mol [40]. D'autres études qui traitent de la nitration des composés aromatiques avec une réaction du second ordre montrent également des énergies d'activation comprises entre 30 kJ.mol⁻¹ et 49 kJ.mol⁻¹ [130]. Ainsi les valeurs de la littérature montrent que l'énergie d'activation d'une mononitration est comprise entre 40kJ/mol et 90kJ/mol et celle d'une dinitration est voisine de 94 kJ/mol[122]. Les paramètres cinétiques estimés dans cette étude sont donc cohérents.

TABLE 4.5 – Paramètres cinétiques de la réaction de nitration du biodiesel avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 70% de SN et 30% de PN

Réactions	E_a (kJ/mol)	k_∞ (m ⁻³ mol) ¹⁻ⁿ s ⁻¹
1	20,0 ± 0,1	(1,6 ± 0,1) · 10 ⁻⁵
2	49,9 ± 0,5	26,4 ± 0,1
3	103 ± 1	(6,30 ± 0,07) · 10 ¹¹

Afin de valider les résultats trouvés, les paramètres cinétiques estimés précédemment sont utilisés pour simuler le comportement de la réaction de synthèse effectuée dans d'autres conditions opératoires. Le milieu réactionnel obtenu avec le mélange sulfonitrique étant très instable, le débit d'ajout est considéré comme un paramètre important susceptible de modifier le profil de puissance. Ainsi, la validation des paramètres cinétiques estimés se fera avec deux débits d'ajout différents (5 g/min et 3 g/min).

La figure 4.13 montre une bonne adéquation entre la puissance expérimentale et la



(a) Synthèse à 40 °C avec un débit de 5 g/min

(b) Synthèse à 40 °C avec un débit de 3 g/min

FIGURE 4.13 – Validation des paramètres cinétiques de la nitration estimés avec les résultats de la décomposition à 70% de SN et 30% de PN

puissance calculée, quel que soit le débit d'ajout utilisé. Les équations choisies pour modéliser la réaction de nitration du biodiesel permettent donc de bien représenter le comportement thermique du milieu.

4.2.2.2 Modélisation avec les résultats de la décomposition de l'échantillon contenant 50% de SN et 50% de PN

L'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques des réactions de synthèse est effectuée de nouveau en utilisant les valeurs des paramètres cinétiques des réactions de décompositions obtenus avec l'échantillon 50% SN et 50% PN.

Les profils de puissance modélisés, présentés sur les figures 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, sont corrects. Comme pour la modélisation avec les résultats de la décomposition de l'échantillon contenant 70% de SN et 30% de PN, des différences au niveau de la dynamique et de l'amplitude des courbes ont également notées. Les raisons demeurent les mêmes que celles présentées dans la section 4.2.2.1. Les paramètres cinétiques estimés sont regroupés dans le tableau 4.6. Les valeurs des paramètres cinétiques estimés sont cohérentes avec les valeurs données dans la littérature.

Comme pour le modèle précédent, il est nécessaire de valider les paramètres cinétiques estimés. La figure 4.18 montre une bonne adéquation entre les profils de puissances expérimentale et calculée.

La modélisation de la nitration du biodiesel avec les résultats de la décomposition des deux échantillons donne des résultats assez satisfaisants. La comparaison des figures

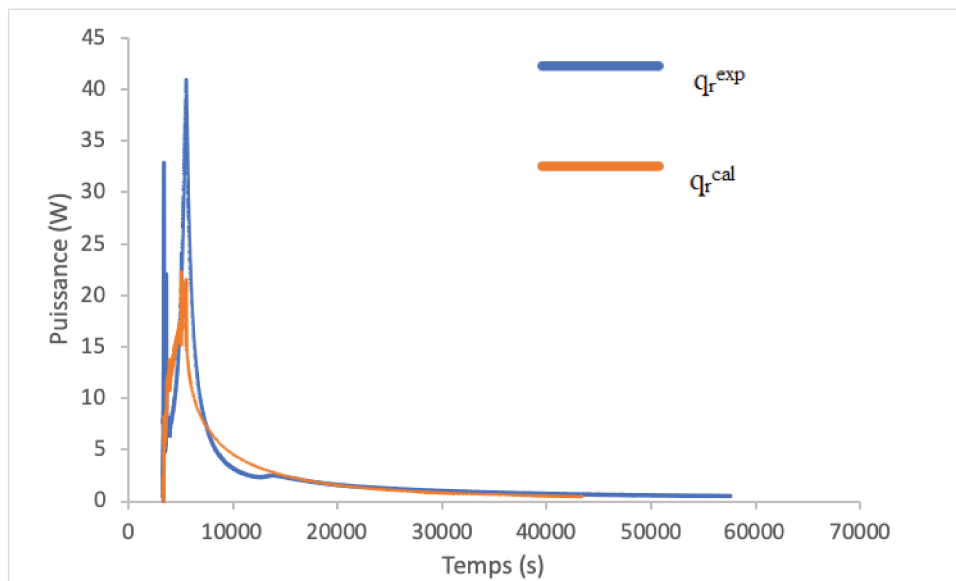


FIGURE 4.14 – Modélisation de la nitration à 25 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 50% de SN et 50% de PN

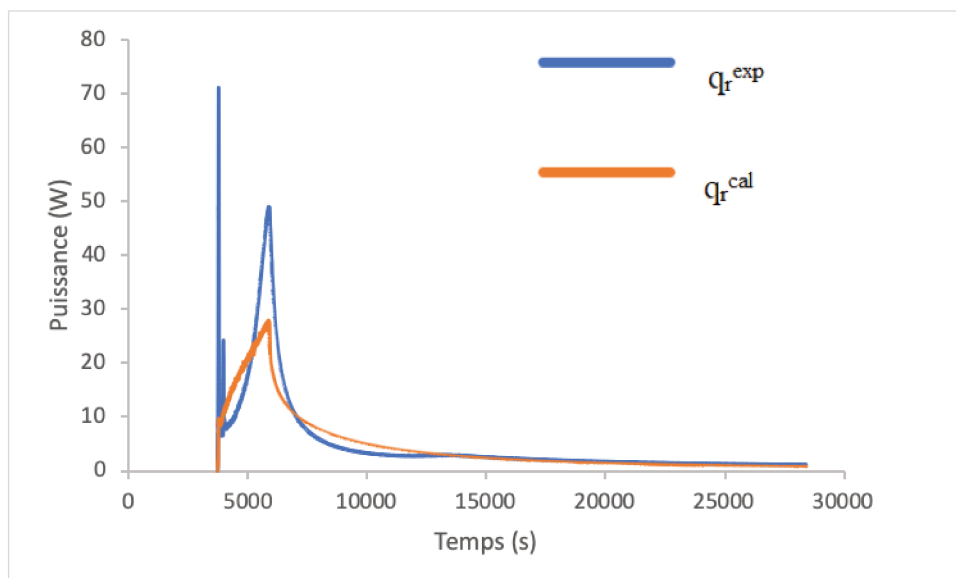


FIGURE 4.15 – Modélisation de la nitration à 30 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 50% de SN et 50% de PN

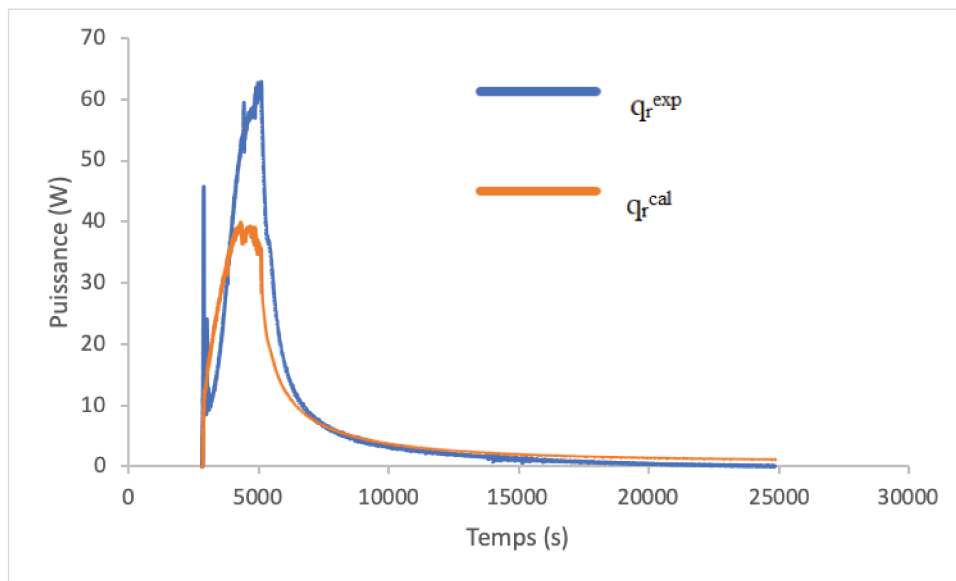


FIGURE 4.16 – Modélisation de la nitruration à 40 °C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 50% de SN et 50% de PN

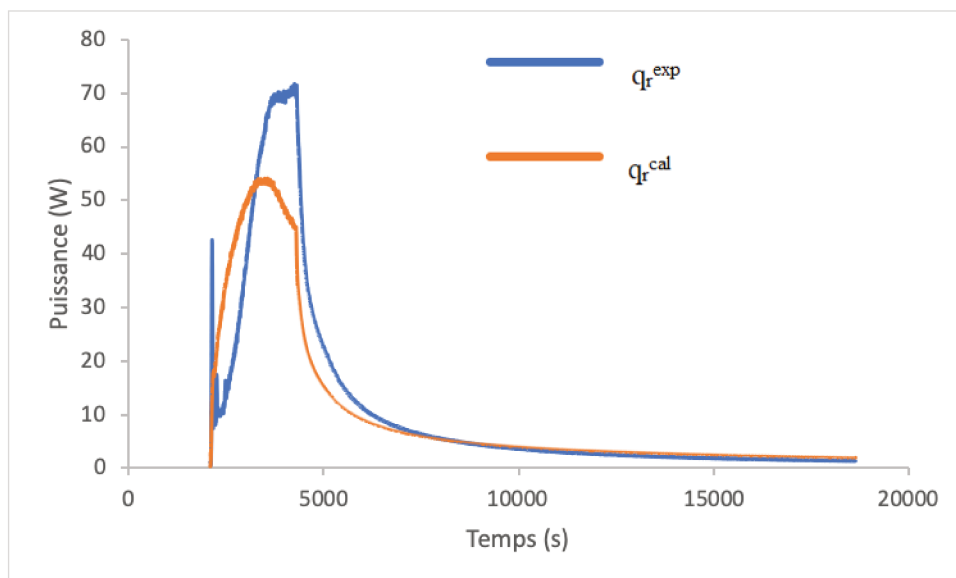
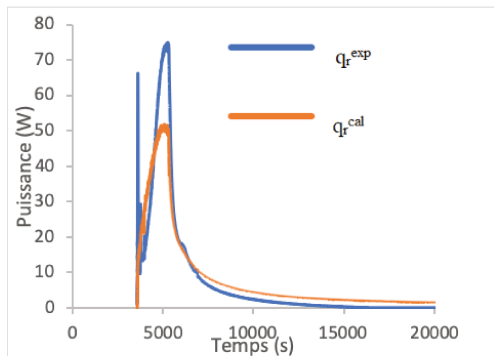


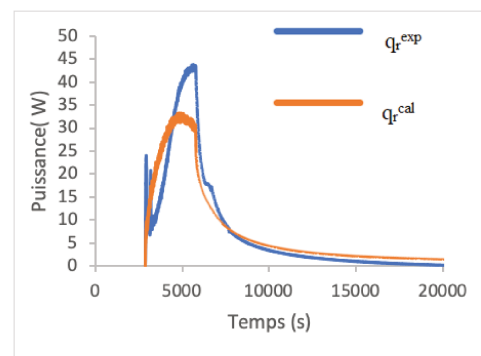
FIGURE 4.17 – Modélisation de la nitruration à 50°C avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 50% de SN et 50% de PN

TABLE 4.6 – Paramètres cinétiques de la réaction de nitration du biodiesel avec les résultats de la décomposition de l'échantillon 50% de SN et 50% de PN

Réactions	E_a (kJ/mol)	k_∞ $(\text{m}^{-3}\text{mol})^{1-n}\text{s}^{-1}$
1	$69,9 \pm 0,1$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^5$
2	$40,6 \pm 0,5$	$(2,51 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$
3	$103,1 \pm 0,1$	$(6,30 \pm 0,07) \cdot 10^{11}$



(a) Synthèse à 40°C avec un débit de 5 g/min



(b) Synthèse à 40°C avec un débit de 3 g/min

FIGURE 4.18 – Validation des paramètres cinétiques de la synthèse obtenus avec les résultats de la décomposition de 50% SN et 50% PN

obtenues (figure 4.9 à figure 4.12 et figure 4.14 à figure 4.17) avec les deux méthodes montre que le critère est plus faible pour la méthode qui utilise les résultats de la décomposition de l'échantillon contenant 70% de SN et 30% de PN. Toutefois, les valeurs obtenues avec les résultats de l'échantillon contenant 50% de SN et 50% semblent plus cohérentes avec les valeurs de la littérature.

4.3 Modélisation de la réaction de synthèse avec le nitrate d'acétyle

La modélisation de la réaction de synthèse avec le nitrate d'acétyle est plus simple que celle de la nitration avec le mélange sulfonitrique. En effet, contrairement à la synthèse avec le mélange sulfonitrique qui présente une décomposition du produit nitré durant la synthèse aux températures élevées, celle-ci semble être stable dans la zone de température étudiée (15 °C, 25 °C et 50 °C), comme le montrent les figures 2.21 et 3.4.

Les études chimiques effectuées dans le chapitre 2 ont permis de mettre en évidence la présence de trois molécules. Les deux premières molécules (A et C) ont été également identifiées dans le produit nitré obtenu avec le mélange sulfonitrique. Les molécules obtenues après cette réaction ont été présentées dans le tableau 2.8.

Comme pour la modélisation de la réaction de synthèse avec le mélange sulfonitrique, trois réactions se déroulent en parallèle. Ainsi, le mécanisme réactionnel de la figure 4.19 peut être proposé :

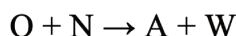


FIGURE 4.19 – Mécanisme réactionnel de la synthèse avec le nitrate d'acétyle

Avec NA la forme protonée du nitrate d'acétyle ($C_2H_3NO_4$). Comme pour les modélisations précédentes, celle-ci aussi se fera avec un ordre global de 2 (ordre partiel de 1 pour chaque réactif).

Les profils de puissance modélisés semblent être en adéquation avec les profils expéri-

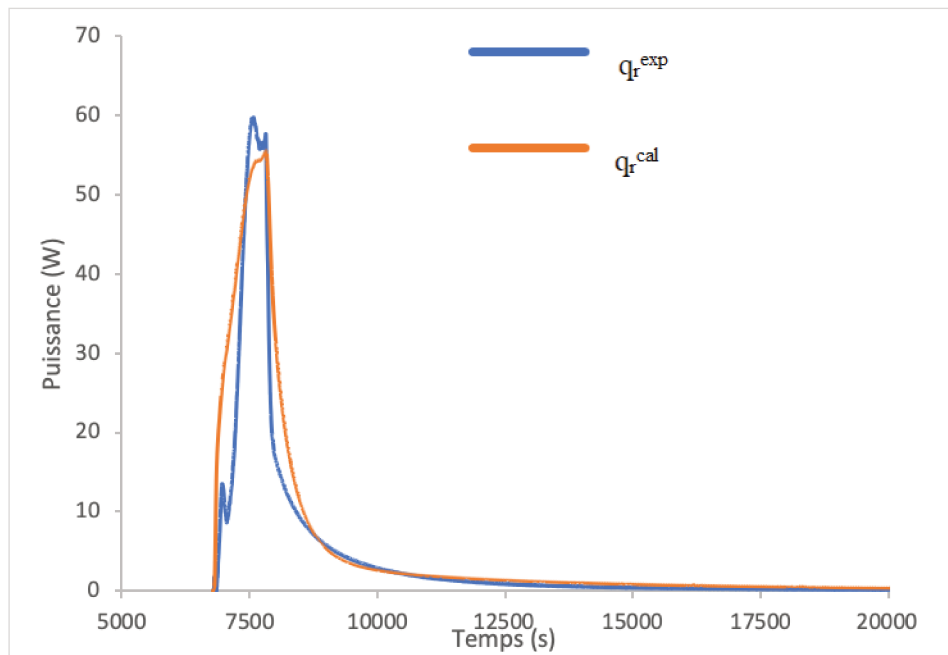


FIGURE 4.20 – Modélisation de la nitration avec le nitrate d’acétyle à 15°C

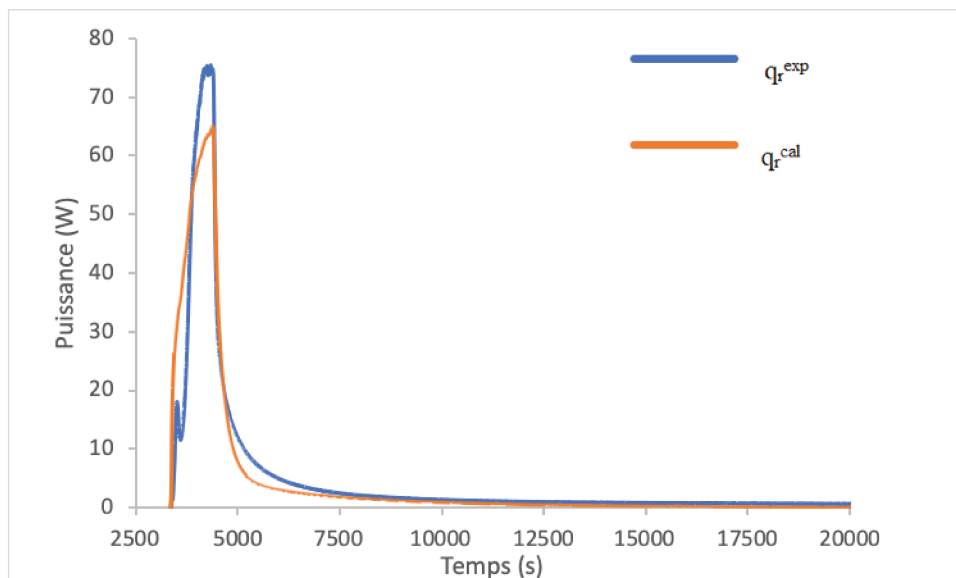


FIGURE 4.21 – Modélisation de la nitration avec le nitrate d’acétyle à 25°C

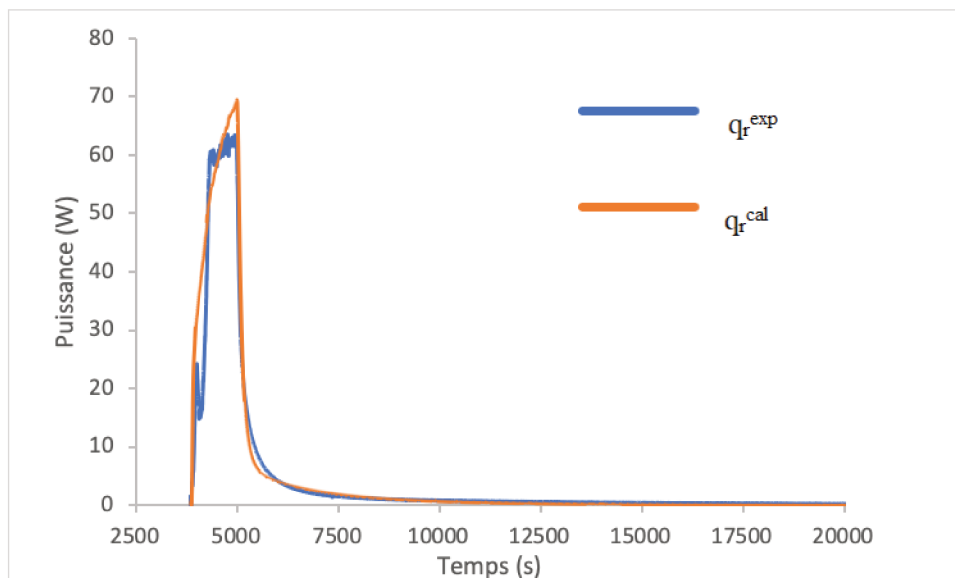


FIGURE 4.22 – Modélisation de la réaction de nitruration avec le nitrate d'acétyle à 40°C

mentaux obtenus avec le RC1. Les paramètres cinétiques estimés sont regroupés dans le tableau 4.7.

TABLE 4.7 – Paramètres cinétiques de la nitruration avec le nitrate d'acétyle

Réactions	E_a (kJ/mol)	k_∞ ($\text{m}^{-3}\text{mol}^{1-n_s}\text{s}^{-1}$)
1	$41,5 \pm 0,1$	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^3$
2	$41,4 \pm 0,5$	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$
3	$30,1 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$

Le tableau 4.7 donne des énergies d'activation assez proches de celles déterminées précédemment (pour la nitruration avec le mélange sulfonitrique).

Il est également nécessaire de valider les valeurs des paramètres cinétiques déterminés en les utilisant pour une simulation avec une réaction de synthèse effectuée dans des conditions opératoires différentes. À l'inverse du milieu obtenu avec le mélange sulfonitrique qui est instable, la synthèse avec le nitrate d'acétyle ne présente pas d'instabilité notable dans la plage de température étudiée. Ainsi, le débit d'ajout n'a pas une influence considérable sur le profil de puissance contrairement à la température. Par conséquent, la validation des paramètres cinétiques obtenus avec le modèle se fera avec une réaction

de synthèse effectuée à 30°C. Les résultats (figure 4.23) montrent une bonne adéquation entre les profils de puissances expérimentale et calculée.

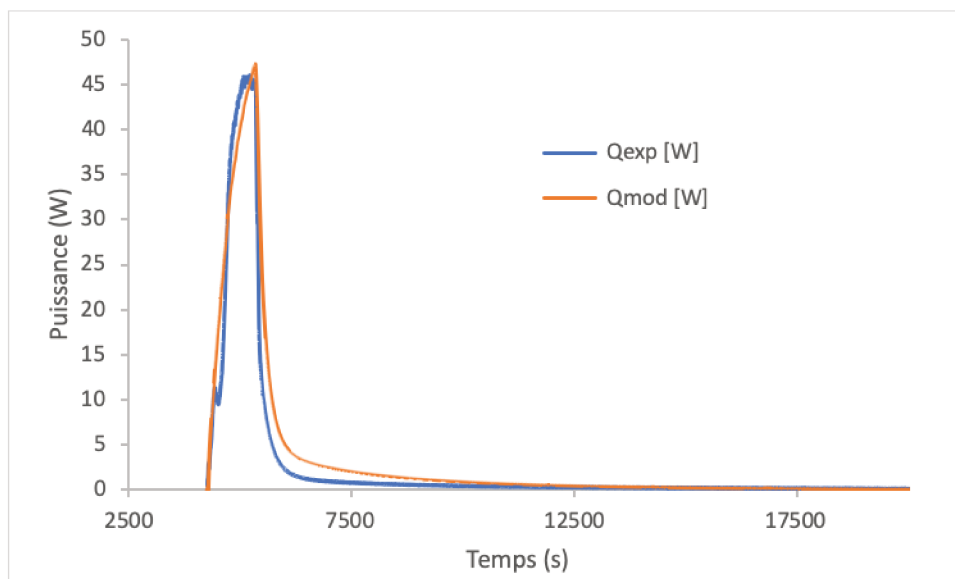


FIGURE 4.23 – Validation des paramètres cinétiques estimés pour la nitration avec le nitrate d'acétyle à 30°C

À ce stade, il serait intéressant d'étudier l'influence de l'agent de nitration sur la vitesse de la réaction de synthèse.

4.4 Influence de l'agent de nitration sur la cinétique de la réaction de synthèse du bioadditif

Pour étudier l'influence de l'agent de nitration sur la cinétique de la réaction, le temps nécessaire pour atteindre 50% de conversion (temps de demi-réaction $t_{1/2}$) a été déterminé pour chaque agent de nitration. Lors de la synthèse, le RC1 permet d'avoir un suivi de la puissance dégagée par la réaction au cours du temps. Grâce à cette information énergétique, il est possible d'avoir la conversion thermique de la réaction qui va permettre de déterminer la variation de la conversion chimique au cours du temps et ainsi accéder au temps de demi-réaction.

La détermination se fera à 40°C et à 25°C pour vérifier l'influence des réactions de décomposition.

Le tableau 4.8 montre que la réaction de synthèse avec le nitrate d'acétyle est plus

TABLE 4.8 – Influence de l’agent de nitration sur la vitesse de la réaction

Température de synthèse (°C)	$t_{\frac{1}{2}}$ de la nitration avec le mélange sulfonitrique (SN)	$t_{\frac{1}{2}}$ de la nitration avec le nitrate d’acétyle (NA)	$\frac{t_{\frac{1}{2}}(SN)}{t_{\frac{1}{2}}(NA)}$
25	2 800 s	864 s	3,24
40	1 100 s	400 s	2,75

rapide que celle avec le mélange sulfonitrique, quelle que soit la température de synthèse. À basse température la réaction avec le nitrate d’acétyle est 3,24 fois plus rapide que celle effectuée avec le mélange sulfonitrique. Cette tendance est également observée à 40°C où le rapport des temps de demi-réaction s’élève à 2,75. Hogget *et al.* (1971) [39] ont également observé que la nitration est plus rapide dans un milieu constitué d’acide nitrique et de solvant organique, à l’image de l’anhydride acétique, comparé à un milieu contenant l’acide nitrique et un solvant aqueux [44].

Conclusion

Lors de la synthèse avec le mélange sulfonitrique, une décomposition du produit nitré au contact de l’agent de nitration a été mise en évidence. Cette décomposition autocatalytique est présente pour les températures de synthèse, mais la cinétique devient significative thermiquement qu’à partir d’une température de 40 °C. Ainsi, nous avons mis en place un modèle qui englobe à la fois la synthèse et la décomposition du produit nitré.

L’estimation des paramètres cinétiques associés à la réaction de nitration du biodiesel a donné des résultats corrects mais qui présentent certaines imperfections liées aux hypothèses simplificatrices effectuées. Cependant, au vu de la complexité des différents phénomènes mis en jeu, les prendre en compte aurait nécessité des données supplémentaires sur les équilibres chimiques, le transfert de matière, la désorption du NO_2 ; ce qui dépasse le cadre de cette thèse. Nous avons donc proposé une solution pragmatique qui consiste à mettre en place un modèle assez simple qui permet de représenter de façon satisfaisante le comportement thermique du milieu réactionnel. Les paramètres cinétiques et énergétiques estimés ont été validés en simulant des synthèses effectuées avec des débits

d'ajout différents.

Les paramètres cinétiques associés à la nitration du biodiesel avec le nitrate d'acétyle sont différents de ceux trouvés avec le sulfonitrique, mais restent toutefois dans le même ordre de grandeur. La comparaison des temps de demi-réaction montre que la réaction effectuée avec le nitrate d'acétyle est plus rapide que celle du mélange sulfonitrique.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de synthétiser un substitut au 2-ethylhexyl nitrate (EHN) en réalisant la nitration d'une huile végétale transestérifiée. Cette étude s'est divisée en trois parties :

- la synthèse et la caractérisation du bioadditif,
- l'étude de sécurité de la réaction de nitration,
- la modélisation et l'estimation des paramètres cinétiques associés à la réaction de synthèse du bioadditif.

La réaction de synthèse du bioadditif a été réalisée dans un réacteur calorimétrique de type RC1-RTCAL de chez Mettler sur une plage de température allant de 10°C à 50°C. Dans un premier temps, il a fallu déterminer les conditions opératoires pour la synthèse du bioadditif. Ces conditions ont été choisies de sorte à avoir un signal thermique suffisamment élevé dans le but d'effectuer l'étude cinétique de la réaction.

Deux agents de nitration ont été utilisés pour synthétiser le bioadditif : un mélange sulfonitrique (acide nitrique + acide sulfurique), qui est l'agent de nitration classique utilisé en industrie, et le nitrate d'acétyle (anhydride acétique + acide nitrique).

Avec le mélange sulfonitrique, les résultats de l'étude calorimétrique de la réaction de synthèse ont montré une variation du profil de puissance suivant la température de synthèse. Cette différence a été attribuée à la décomposition du produit nitré qui survient au contact du mélange sulfonitrique et qui devient particulièrement notable pour des températures de synthèse à partir de 40°C. Les études en microcalorimétrie DSC ont également montré que la T_{onset} de la décomposition du produit nitré diminuait avec la quantité d'agent de mélange sulfonitrique présent dans l'échantillon analysé. Le produit nitré obtenu avec le nitrate d'acétyle, quant à lui, semble être stable dans la zone de température étudiée.

L'étude de sécurité de la synthèse a été effectuée dans le but de déterminer la criticité

de notre réaction de nitration avec la classification de Stoessel. La détermination des paramètres de sécurité, notamment de la T_{D24} , a permis de conclure que le produit nitré obtenu avec le mélange sulfonitrique est plus instable que celui obtenu avec le nitrate d'acétyle. La réaction de synthèse avec le nitrate d'acétyle se situe à la 5e catégorie de la classification de Stoessel. Il est important de rappeler que les conditions de synthèse en RC1 ont été choisies de sorte à avoir un profil de puissance exploitable en vue de l'étude cinétique de la réaction, ce qui explique pourquoi le potentiel énergétique de la réaction est élevé. Toutefois, plusieurs solutions sont envisageables pour réduire la criticité de notre réaction de synthèse. Ces solutions seront présentées dans les perspectives.

Pour établir un modèle fiable capable de reproduire le comportement du milieu réactionnel, la première étape était la détermination du mécanisme réactionnel conduisant à la formation du produit nitré. Pour ce faire, des études chimiques telles que l'analyse infrarouge, la mesure de l'indice d'iode et des analyses en GC-MS ont été réalisées. Ces études ont permis d'identifier trois molécules différentes, dont la sélectivité varie suivant la température de synthèse. La conversion est maximale à 40°C pour chacun des agents de nitration. Le choix de la méthode d'identification s'est porté sur la spectrométrie de masse à ionisation électrospray qui est plus adapté aux produits thermosensibles. En effet, au vu de l'instabilité thermique du produit nitré, utiliser la GC-MS qui nécessite un chauffage de l'échantillon à analyser aurait entraîné la décomposition des molécules nitrés. Il est important de rappeler que les milieux réactionnels obtenus lors de la synthèse avec le mélange sulfonitrique à des températures inférieures à 25°C, n'ont pas pu être séparés. Par conséquent aucune analyse n'a pu être effectuée sur ces milieux.

Grâce à ces études chimiques, il a été possible de proposer un modèle chimique utilisé pour la modélisation de la réaction de nitration avec les deux agents de nitration. L'estimation des paramètres cinétiques de la réaction s'est fait grâce à une méthode inverse basée sur la reconstruction des profils de puissance obtenus avec le RC1.

La modélisation de la réaction de nitration du biodiesel avec le mélange sulfonitrique s'est faite en deux étapes à cause de la décomposition du produit nitré qui est présente dans la plage de température étudiée. D'abord, la décomposition du produit nitré est modélisée seule. Les paramètres cinétiques et énergétiques estimés ont été par la suite injectés dans le modèle régissant le comportement de la réaction de synthèse. La modélisation de la réaction de nitration avec le nitrate d'acétyle est plus simple du fait de

l'absence d'une réaction de décomposition. Les modèles proposés ont pu être validés en utilisant les paramètres cinétiques estimés pour simuler le comportement des réactions de synthèse effectuées dans d'autres conditions opératoires.

Les résultats de l'étude cinétique de la réaction de nitration avec les deux agents de nitration ont montré que la synthèse avec le nitrate d'acétyle était plus rapide que celle avec le mélange sulfonitrique.

L'objectif premier de cette thèse était de synthétiser un bioadditif procétane. Le bioadditif une fois synthétisé devait apporter les mêmes propriétés que l'EHN lorsqu'il est mélangé au carburant. Il a donc fallu vérifier si l'additif obtenu était susceptible d'augmenter l'indice de cétane du diesel. Les résultats de la mesure de l'indice de cétane ont montré une augmentation de 3,2 points avec un ajout de 5 % du bioadditif synthétisé avec le mélange sulfonitrique et une de 6 points avec celui obtenu avec le nitrate d'acétyle. Ainsi, il apparaît clairement que le produit nitré synthétisé avec le nitrate d'acétyle est plus efficace que celui obtenu avec le mélange sulfonitrique. De plus, ses performances sont proches de celles de l'EHN (un ajout de 5 % d'EHN augmente l'indice de cétane de 6,5 points).

Au terme de cette étude sur la nitration du biodiesel avec les deux agents de nitration, il est possible de dire que la synthèse avec le nitrate d'acétyle est la réaction à privilégier. En effet, le produit nitré obtenu a une efficacité très proche de celle de l'EHN et aucune réaction de décomposition n'a été notée dans la plage de température étudiée. Cependant, l'étude de sécurité a montré que cette réaction se situe dans la 5e catégorie de la classification Stoessel. Ainsi, les conditions opératoires choisies pour l'étude dans le RC1 ne sont pas applicables en tant que telles à l'échelle industrielle.

Pour diminuer la criticité de la réaction, plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- diminuer la température de synthèse,
- diminuer le débit d'ajout de l'agent de nitration.

Agir sur ces paramètres devrait permettre de baisser la *MTSR* de sorte qu'elle soit inférieure à T_{D24} de la décomposition. La criticité de la réaction pourrait ainsi remonter à la 2e catégorie. Toutefois, une étude plus poussée est nécessaire pour définir les conditions opératoires de synthèse pour un système industriel. Par ailleurs, seul l'excès stœchiométrique de 1,27 a été utilisé lors de la synthèse avec le nitrate d'acétyle. Il serait intéressant d'étudier l'influence de l'excès stœchiométrique sur le comportement thermique et chimique du

milieu.

Le modèle proposé pour simuler le comportement de la réaction de nitration présente certaines limites. En effet dans le cas de la nitration avec le mélange sulfonitrique, il a été décidé de ne pas prendre en compte le transfert de matière qui se faisait entre la phase organique et la phase aqueuse lors de l'établissement du modèle. Cela s'est manifesté par un décalage entre la puissance expérimentale et la puissance calculée (la dynamique de la courbe calculée est plus rapide). Pour améliorer ce modèle, il est possible de prendre en compte le transfert de matière de l'oléate depuis la phase organique vers la phase aqueuse et celui des produits nitrés depuis la phase aqueuse vers la phase organique avec la détermination des coefficients de transfert de matière correspondants. Cette étude a déjà été commencée avec la détermination de la phase réactionnelle (là où se situe la réaction). Les résultats sont regroupés dans l'annexe C. À partir de ces résultats, il est possible d'évaluer les différents coefficients de transfert de matière et de déterminer la concentration d'oléate de méthyle réellement disponible pour réagir dans la phase aqueuse.

Par ailleurs pour modéliser la réaction de nitration avec le mélange sulfonitrique, les résultats de la modélisation de la décomposition avec les analyses effectuées en DSC ont été utilisés. Pour rappel, la modélisation de la décomposition s'est faite avec deux échantillons de compositions différentes (70 % de SN et 30 % de PN, 50 % de SN et 50 % de PN). Une variation des paramètres cinétiques et énergétiques associés à la réaction de décomposition du produit nitré suivant la composition du milieu a été mise en évidence. Étant donné que la composition du milieu réactionnel est en évolution lors de la décomposition, nous avons utilisé les paramètres cinétiques estimés avec les deux compositions pour la modélisation de la réaction de nitration du biodiesel, ce qui a fourni des résultats satisfaisants. Toutefois, ce modèle reste incomplet puisque deux modèles de décomposition ont été utilisés. Il aurait fallu mettre en place un modèle unique capable de reproduire la décomposition du milieu réactionnel quelle que soit sa composition et l'intégrer au modèle régissant le comportement de la réaction de nitration.

Les esters sont connus pour avoir des propriétés lubrifiantes [162]. Le bioadditif synthétisé peut être considéré comme un ester nitré puisque la fonction ester est conservée après la réaction. Il serait intéressant d'évaluer ses capacités de lubrification. S'il s'avère qu'il joue bien ce rôle, notre bioadditif aurait un double impact : amélioration de l'indice de cétane et de la lubrification.

Annexe A

Choix du débit d'ajout du nitrate d'acétyle

L'étude sur la détermination des conditions opératoires a été réalisée avec l'agent de nitration classique : le mélange sulfonitrique. Le débit d'agent de nitration choisi était de 4 g/min. Dans le cas de la synthèse avec le nitrate d'acétyle, l'accumulation n'est pas assez élevée pour permettre à la réaction chimique d'être l'étape limitante avec un débit de 4 g/min. Plusieurs autres débits ont été testés pour limiter l'effet de l'ajout tout en ayant un contrôle sur la puissance du milieu réactionnel. La Figure A.1 montre les profils de puissance obtenus lors des différentes expériences.

Le tableau A.1 regroupe l'accumulation énergétique des différents milieux réactionnels à la fin de l'ajout. Cette accumulation correspond à la différence entre l'énergie totale dégagée par la réaction et l'énergie dégagée à la fin de l'ajout.

Les conditions opératoires de synthèse doivent être choisies de sorte à avoir une accumulation assez élevée en vue de l'étude cinétique. Ainsi, 12 g/min apparaît comme étant le débit optimal.

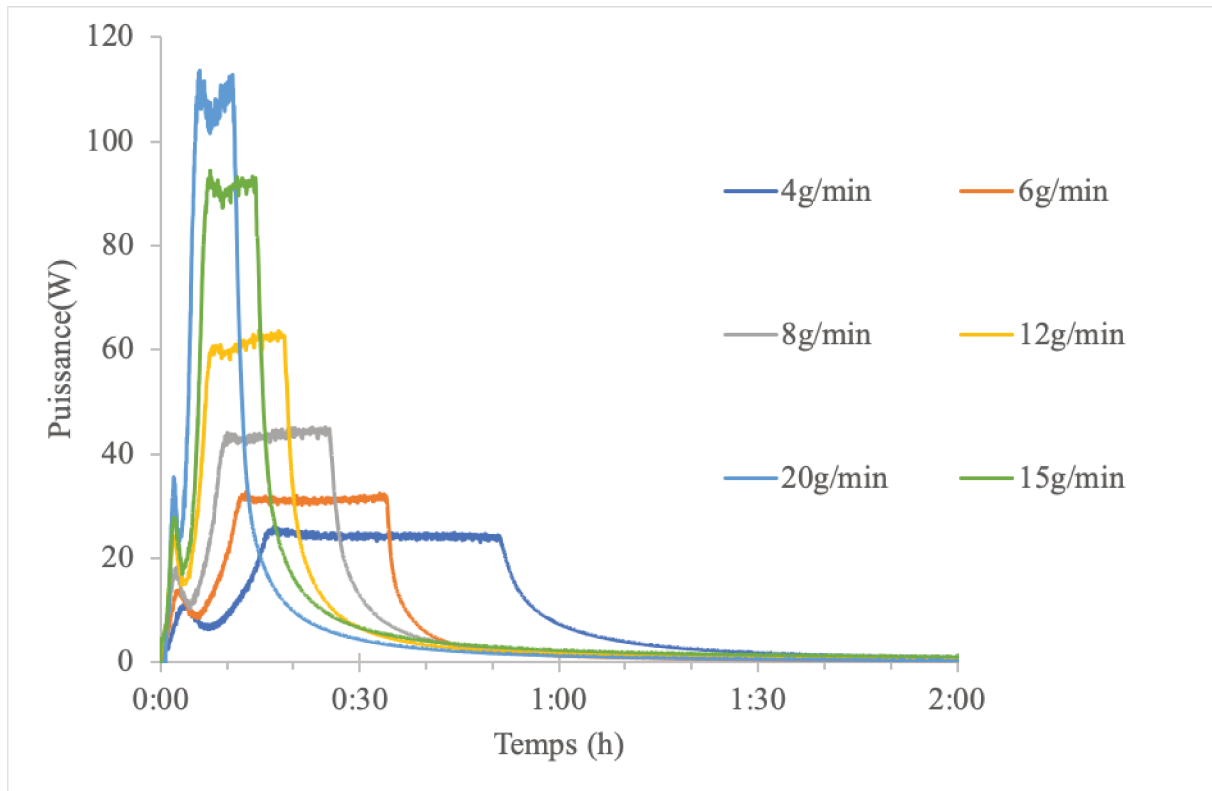


FIGURE A.1 – Profils de puissance pour différents débits d'ajout

Débit (g/min)	Énergie restante à la fin de l'ajout (kJ)
4	32
6	37
8	43
12	49
15	47
20	36

TABLE A.1 – Énergie restante pour différents débits d'ajout

Annexe B

Étude de l'influence des conditions opératoires sur les performances du bioadditif

Dans le chapitre 2 portant sur l'étude expérimentale, une variation du mécanisme réactionnel de la nitration suivant la température de synthèse a été mise en évidence. Les performances du bioadditif synthétisé en ont été affectées. Pour compléter ces résultats, l'étude de l'influence du débit d'ajout sur les performances du bioadditif a été réalisée.

B.1 Bioadditif obtenu avec le mélange sulfonitrique (PN_1)

Pour étudier l'influence du débit d'ajout sur les performances du PN_1 , la réaction de synthèse avec le mélange sulfonitrique est réalisée dans des conditions identiques à celles décrites dans le chapitre 2 mais, en modifiant le débit d'ajout. Le produit étant instable au contact de l'acide, le débit d'ajout n'a été augmenté que de 1 g/min pour éviter tout risque d'emballement thermique. Les résultats de l'augmentation de l'indice de cétane pour le PN_1 synthétisé avec un débit d'ajout de 4 g/min sont rappelés dans le tableau B.1. Les incréments de l'indice de cétane correspondent à la variation entre un diesel étalon d'indice de cétane 50 et le même diesel dans lequel 5% de produits nitrés ont été ajoutés.

Le tableau B.1 montre qu'à 40 °C, l'augmentation du débit d'ajout entraîne une baisse

Échantillons	Augmentation de l'indice de cétane
40 °C – 5 g/min	2,0 points
40 °C – 4 g/min	3,2 points
25 °C – 5 g/min	3,3 points
25 °C – 4 g/min	2,9 points

TABLE B.1 – Influence du débit d'ajout sur les performances du PN_1

des performances du bioadditif. La décomposition du produit nitré au contact du mélange sulfonitrique à haute température, qui a été mise en évidence dans le chapitre 2, pourrait expliquer cette baisse de performance.

B.2 Bioadditif obtenu avec le nitrate d'acétyle (PN_2)

La synthèse du bioadditif s'est faite dans des conditions opératoires identiques à celles décrites dans le chapitre 2 en mode isotherme à 40 °C. Trois expériences avec trois débits d'ajout différents ont été réalisées (8 g/min, 12 g/min et 15 g/min). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau B.2.

Échantillons	Augmentation de l'indice de cétane
8 g/min	8,8 points
12 g/min	6 points
15 g/min	6,6 points

TABLE B.2 – Influence du débit d'ajout sur les performances du PN_2

Le tableau B.2 montre que le PN_2 synthétisé avec un débit d'ajout de 8 g/min fournit de meilleures performances que les autres. Cette observation est certainement due à la conversion de la réaction qui peut varier suivant les conditions opératoires. Pour vérifier cette hypothèse, la conversion du biodiesel a été déterminée et les résultats montrent qu'elle est maximale avec un débit d'ajout de 8 g/min (tableau B.3).

Échantillons	Augmentation de l'indice de cétane
8 g/min	81,5
12 g/min	77,5
15 g/min	78,0

TABLE B.3 – Détermination de la conversion du biodiesel

Annexe C

Étude du transfert de matière

La réaction de nitration se déroule en milieu hétérogène liquide-liquide. Lors de la synthèse avec le mélange sulfonitrique, la phase aqueuse (agent de nitration) est mise en contact avec la phase organique (le biodiesel). L'existence de ces deux phases non miscibles entraîne un transfert de matière. Selon la littérature, la réaction de nitration se déroule dans la phase aqueuse. Ainsi, le transfert de matière de la phase organique vers la phase aqueuse ainsi que celui qui se fait de la phase aqueuse à la phase organique doivent être pris en compte.

Pour étudier la cinétique de transfert de matière, les deux phases sont mises en contact et des prélèvements du milieu réactionnels sont effectués au cours du temps. Afin d'éviter la réaction entre l'agent de nitration et l'oléate de méthyle, ce dernier est remplacé par le palmitate de méthyle (ester saturé qui ne va pas réagir avec l'agent de nitration). L'étude de la cinétique de transfert de matière a été réalisée dans un réacteur à fond plat équipé d'un système d'agitation et d'une double enveloppe. Les expériences sont réalisées en mode isotherme à 40°C.

Le suivi de la concentration de palmitate de méthyle dans la phase aqueuse en fonction du temps est réalisé par UV visible. Une courbe d'étalonnage reliant la concentration de palmitate de méthyle à l'absorbance mesurée est préalablement établie. Dans chaque essai, un volume de 100 mL d'agent de nitration est mis en contact avec 50 mL de palmitate de méthyle et des prélèvements de la phase aqueuse, au cours du temps, sont effectués et analysés en UV. La figure C.1 donne le suivi de la concentration en palmitate de méthyle dans la phase aqueuse dont la concentration augmente au cours du temps.

Pour suivre la concentration de palmitate de méthyle dans la phase organique, un vo-

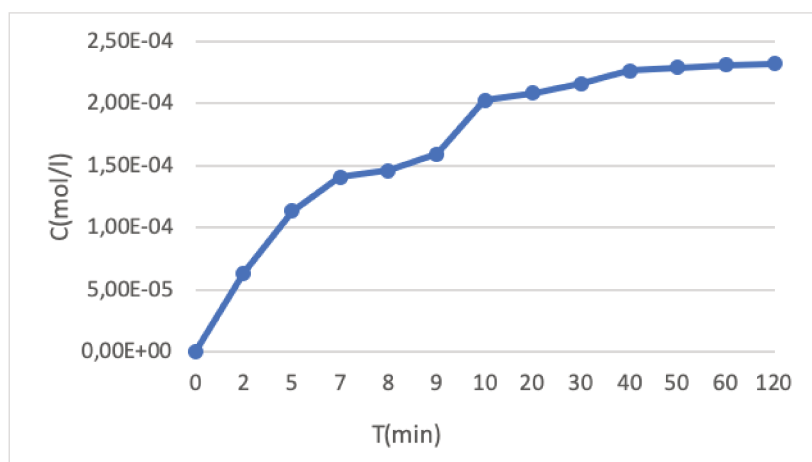


FIGURE C.1 – Suivi de la concentration de biodiesel dans la phase aqueuse à 40°C

lume de 100 mL de palmitate est mis en contact avec 50 mL d'agent de nitration. Les prélèvements se font cette fois-ci sur la phase organique. Le suivi de la concentration de palmitate de méthyle au cours du temps est présenté dans la figure C.2.

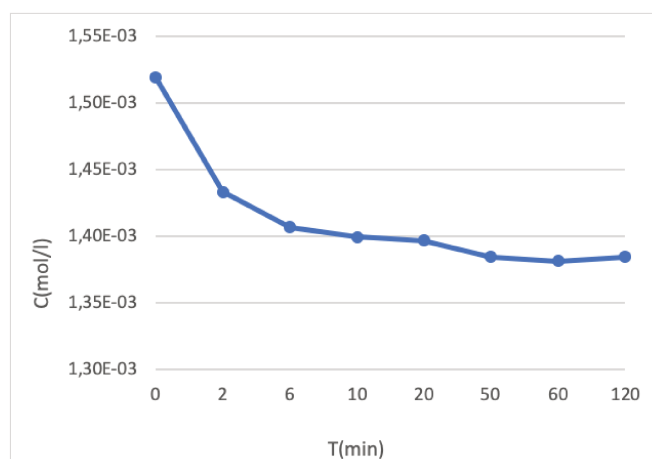


FIGURE C.2 – Suivi de la concentration de palmitate dans la phase organique à 40°C

Les figures C.1 et C.2 montrent que la concentration en palmitate de méthyle augmente dans la phase aqueuse et diminue dans la phase organique. Avec ces résultats, il est possible de dire que la réaction de nitration du biodiesel se déroule bien dans la phase aqueuse. Les expériences présentées dans cette étude sont réalisées dans un réacteur à fond plat. La synthèse du bioadditif, quant à elle, se fait dans le réacteur calorimétrique RC1 : les conditions hydrodynamiques sont donc différentes. Les résultats obtenus présentent donc certaines limites.

L'étude du transfert de matière aurait pu également se faire avec l'acide sulfurique et

le biodiesel. En effet, pour étudier la cinétique de transfert de matière, celle-ci doit être dissociée de la cinétique de la réaction. L'acide nitrique est l'élément déclencheur de la réaction de nitration. Ainsi, plutôt que de remplacer l'oléate de méthyle par le palmitate, il est possible d'utiliser l'acide sulfurique à la place du mélange sulfonitrique pour éviter que la nitration se produise.

Glossaire

Lettres latines

$a[\text{m}^2.\text{m}^{-3}]$: surface spécifique

$A^*[\text{m}^2]$: aire interfaciale totale

$C_p[\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}]$: chaleur spécifique

$E_a[\text{J}.\text{mol}^{-1}]$: énergie d'activation

$D^*[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$: coefficient de diffusion

f : critère

F : groupement nitro

$K[\text{m}.\text{s}^{-1}]$: coefficient global de transfert de matière

$k[\text{d}.\text{v}]$: constante de vitesse

$k_\infty[\text{d}.\text{v}]$: facteur pré-exponentielle

$M[\text{kg}.\text{mol}^{-1}]$: masse molaire

$m_r[\text{kg}]$: masse du milieu réactionnel

$n[\text{mol}]$: nombre de moles

$NE[\text{s}.\text{d}]$: nombre d'expériences

P : produit nitré

$Q[\text{J}]$: chaleur dégagée par la réaction

$q[\text{W}]$: puissance

$\bar{q}_0[\text{W}]$: puissance massique

$R[\text{J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$: constante des gaz parfaits

$r[\text{mol}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}]$: vitesse de réaction

$T[\text{C}]$: température

$V[\text{m}^3]$: volume

$X[\%]$: taux de conversion des insaturations

X' [%] : conversion du biodiesel

Lettre grecques

ΔH [J.mol⁻¹] : enthalpie de réaction

ΔT [C] : variation de température

Φ : inertie thermique

Molécules

A : $C_{19}H_{35}NO_4$

B : $C_{19}H_{37}NO_5$

C : $C_{19}H_{36}N_2O_7$

D : $C_{21}H_{39}NO_6$

N : acide nitrique

N^* : ion nitronium

O : oléate de méthyle

Ra_1 Ra_2 Ra_3 : radicaux obtenus après la décomposition

Acronymes

MTSR : température maximale de la réaction de synthèse

MTT : température de limite technique

NA : nitrate d'acétyle

PN : produit nitré

SN : mélange sulfonitrique

TMR : Time to Maximal Rate

Lettres en exposant

calc : valeur calculée par le modèle

exp : valeur expérimentale

Lettres en indice

acc : accumulée

ad : adiabatique

aj : ajout

amb : milieu ambiant

base : bruit de fond de la mesure

cond : condenseur

couv : couvercle du réacteur

d : décomposition

F : thermofluide dans la double enveloppe

i : réaction chimique

ins : inserts plongeurs (agitateur : sondes...)

j : espèce chimique

k : numéro d'expérience

mes : mesuré

pertes : échange avec l'extérieur

r : milieu réactionnel

réac : réaction

Bibliographie

1. COURTILS, N. D., DURAND, D., MABILON, G. & PRIGENT, M. La dépollution des gaz d'échappement diesel au moyen de pots catalytiques d'oxydation. *Science of The Total Environment* **134**, 295–304. ISSN : 0048-9697 (25 juin 1993).
2. NANDI, M. K. THE PERFORMANCE OF DCTERTIARY-BUTYL PEROXIDE AS CETANE IMPROVER IN DIESEL FUELS, 5 (1996).
3. R. SATHIYAMOORTHY, S. CHEZHIAN BABU, V. RAJANGAM, L. S. TAMIZHSELVAN & PANIMALAR ENGINEERING COLLEGE, POONAMALLEE, CHENNAI, TAMIL NADU. Evaluation of Neem oil biodiesel with 2-Ethyl Hexyl Nitrate 2-EHN as Cetane Improver on Performance and Emission characteristics of a DI Diesel Engine. *International Journal of Engineering Research and* **V6**. ISSN : 2278-0181 (13 avr. 2018).
4. METIVIER, P. *Nitration des composés aromatiques* (Ed. Techniques Ingénieur, 1998).
5. *Émissions de particules et de NOx par les véhicules routiers* ADEME. <https://www.ademe.fr/emissions-particules-nox-vehicules-routiers> (2019).
6. YANOWITZ, J. Compendium of Experimental Cetane Numbers. *Renewable Energy*, 78 (2017).
7. GEORGE R. Comparison of ASTM D613 and ASTM D6890, 33 (2016).
8. LAPUERTA, M., RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J. & de MORA, E. F. Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number. *Energy Policy* **37**, 4337–4344. ISSN : 0301-4215 (1^{er} nov. 2009).
9. CHUKWUEZIE, O. C., NWAKUBA, N. R., ASOEGWU, S. N. & NWAIGWE, K. N. Cetane Number Effect on Engine Performance and Gas Emission : A Review. *American Journal of Engineering Research*, 12 (2017).

10. KOUSOULIDOU, M., FONTARAS, G., MELLIOS, G. & NTZIACHRISTOS, L. Effect of biodiesel and bioethanol on exhaust emissions, 52 (2008).
11. KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology. Biodiesel Processing and Production* **86**, 1059–1070. ISSN : 0378-3820 (25 juin 2005).
12. FREEDMAN, B. & BAGBY, M. O. Predicting cetane numbers of n-alcohols and methyl esters from their physical properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **67**, 565–571. ISSN : 0003-021X, 1558-9331 (1^{er} sept. 1990).
13. SÁNCHEZ-BORROTO, Y., PILOTO-RODRIGUEZ, R., ERRASTI, M., SIERENS, R. & VERHELST, S. Prediction of Cetane Number and Ignition Delay of Biodiesel Using Artificial Neural Networks. *Energy Procedia. 2013 ISES Solar World Congress* **57**, 877–885. ISSN : 1876-6102 (1^{er} jan. 2014).
14. HOSSEINPOUR, S., AGHBASHLO, M., TABATABAEI, M. & KHALIFE, E. Exact estimation of biodiesel cetane number (CN) from its fatty acid methyl esters (FAMES) profile using partial least square (PLS) adapted by artificial neural network (ANN). *Energy Conversion and Management* **124**, 389–398. ISSN : 0196-8904 (15 sept. 2016).
15. YOUNES RAFIC, R. Elaboration d'un modèle de connaissance du moteur diesel avec turbocompresseur à géométrie variable en vue de l'optimisation de ses émissions, 219 (1993).
16. EDITIONS TECHNIP. *Mécanismes de formation et moyens de réduction des polluants dus à la combustion* Google-Books-ID : IwWPnprOZAsC. 288 p. ISBN : 978-2-7108-0228-0 (Editions TECHNIP, 1973).
17. VELMURUGAN, K. & GOWTHAMN, S. Effect of CETANE Improver Additives on Emissions, 4 (2012).
18. DRAKE, M. C. & BLINT, R. J. Calculations of NO_x Formation Pathways in Propagating Laminar, High Pressure Premixed CH₄/Air Flames. *Combustion Science and Technology* **75**, 261–285. ISSN : 0010-2202 (1^{er} fév. 1991).
19. NARAYAN, S. & RAJAN, S. Superequilibrium O Concentrations and Prompt NO Formation in Laminar Premixed Methane-Air Flames. *Combustion Science and Technology* **139**, 159–171. ISSN : 0010-2202 (1^{er} oct. 1998).

20. PATEL, N. & SINGH, R. Optimization of NO_x emission from soya biodiesel fuelled diesel engine using cetane improver (DTBP). *Financed Sci Res Support Fund* **8**, 213 (2014).
21. MARSCHALLEK, K. & GASNOT, L. Les Technologies de recombustion avancée des oxydes d'azote – Etude de l'efficacité de composés promoteurs de N_{hi}, 265 (2007).
22. FENIMORE, C. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. *Symposium (International) on Combustion* **13**, 373–380. ISSN : 00820784 (jan. 1971).
23. AHMED, S. T. & CHAICHAN, M. T. Effect of Fuel Cetane Number on Multi-Cylinders Direct Injection Diesel Engine Performance and Exhaust Emissions, 11 (2012).
24. HUBERT KUSZEWSKI. *Effect of adding 2-ethylhexyl nitrate cetane improver on the autoignition properties of ethanol–diesel fuel blend – Investigation at various ambient gas temperatures* (2018).
25. KIDOGUCHI, Y., YANG, C., KATO, R. & MIWA, K. Effects of fuel cetane number and aromatics on combustion process and emissions of a direct-injection diesel engine. *JSAE Review* **21**, 469–475. ISSN : 0389-4304 (1^{er} oct. 2000).
26. İÇİNGÜR, Y. & ALTIPARMAK, D. Effect of fuel cetane number and injection pressure on a DI Diesel engine performance and emissions. *Energy Conversion and Management* **44**, 389–397. ISSN : 0196-8904 (1^{er} fév. 2003).
27. IMDADUL, H. K. *et al.* Evaluation of oxygenated n-butanol-biodiesel blends along with ethyl hexyl nitrate as cetane improver on diesel engine attributes. *Journal of Cleaner Production* **141**, 928–939. ISSN : 0959-6526 (10 jan. 2017).
28. SUPPES, G. J., RUI, Y., ROME, A. C. & CHEN, Z. Cetane-Improver Analysis and Impact of Activation Energy on the Relative Performance of 2-Ethylhexyl Nitrate and Tetraethylene Glycol Dinitrate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **36**, 4397–4404. ISSN : 0888-5885, 1520-5045 (oct. 1997).
29. K. VENKATESWARLU, B. S. R. MURTHY, V. SUBBARAO & K. VIJAYA KUMAR. (14) *Effect of exhaust gas recirculation and ethyl hexyl nitrate additive on biodiesel fuelled diesel engine for the reduction of NO_x emissions / Request PDF* (2018).

30. MUSTHAFA, M. M. Development of performance and emission characteristics on coated diesel engine fuelled by biodiesel with cetane number enhancing additive. *Energy* **134**, 234–239. ISSN : 0360-5442 (1^{er} sept. 2017).
31. (PDF) *NOx Solutions for Biodiesel : Final Report; Report 6 in a Series of 6* https://www.researchgate.net/publication/242716747_NOx_Solutions_for_Biodiesel_Final_Report_Report_6_in_a_Series_of_6 (2019).
32. BORNEMANN, H., SCHEIDT, F. & SANDER, W. Thermal decomposition of 2-ethylhexyl nitrate (2-EHN). *International Journal of Chemical Kinetics* **34**, 34–38. ISSN : 1097-4601 (1^{er} jan. 2002).
33. GHANBARI, M. *et al.* Performance and emission characteristics of a CI engine using nano particles additives in biodiesel-diesel blends and modeling with GP approach. *Fuel* **202**, 699–716. ISSN : 0016-2361 (15 août 2017).
34. AGHBASHLO, M. *et al.* Improving exergetic and sustainability parameters of a DI diesel engine using polymer waste dissolved in biodiesel as a novel diesel additive. *Energy Conversion and Management* **105**, 328–337. ISSN : 0196-8904 (15 nov. 2015).
35. YILMAZ, N., ATMANLI, A. & TRUJILLO, M. Influence of 1-pentanol additive on the performance of a diesel engine fueled with waste oil methyl ester and diesel fuel. *Fuel* **207**, 461–469. ISSN : 0016-2361 (1^{er} nov. 2017).
36. ALPTEKIN, E. Evaluation of ethanol and isopropanol as additives with diesel fuel in a CRDI diesel engine. *Fuel* **205**, 161–172. ISSN : 0016-2361 (1^{er} oct. 2017).
37. ANONYMOUS. *Cadre pour le climat et l'énergie à l'horizon 2030* Action pour le climat - European Commission. https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_fr (2019).
38. *Prévention des risques et lutte contre les pollutions* <https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/guide-chimie-fine-2011-v13-1377596054.pdf>.
39. HOGGETT, J. G. *Nitration and aromatic reactivity* (Cambridge University Press, 1971).

40. ZALDIVAR, J. M., MOLGA, E., ALÓS, M. A., HERNÁNDEZ, H. & WESTERTERP, K. R. Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification* **34**, 543–559. ISSN : 0255-2701 (1^{er} déc. 1995).
41. *Evaluation des études de dangers dans le secteur de la chimie fine* http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_9.
42. KNIGHTON, R. & CHAPLIN, A. Nitration of 1,2-difluorobenzene using fuming nitric acid <http://cssp.chemspider.com/Article.aspx?id=783> (2018).
43. BROCKLEHURST, C. E., LEHMANN, H. & LA VECCHIA, L. Nitration Chemistry in Continuous Flow using Fuming Nitric Acid in a Commercially Available Flow Reactor. *Organic Process Research & Development* **15**, 1447–1453. ISSN : 1083-6160, 1520-586X (18 nov. 2011).
44. BRINER, E. & BOLLE, P. Réactivité et constitution des acides nitrique et sulfurique. II. Réactivité de l'acide nitrique en milieu aqueux et en milieu acétique. *Helvetica Chimica Acta* **18**, 368–375. ISSN : 1522-2675 (1^{er} jan. 1935).
45. ABDULLAH, A., TRIYONO, T., TRISUNARYANTI, W. & HARYADI, W. Kinetics Study on Nitration of Methyl Ricinoleate. *Indonesian Journal of Chemistry* **12**, 126–130–130. ISSN : 2460-1578 (4 juin 2012).
46. BORDWELL, F. G. & GARBISCH, E. W. Nitrations with Acetyl Nitrate. I. The Nature of the Nitrating Agent and the Mechanism of Reaction with Simple Alkenes. *Journal of the American Chemical Society* **82**, 3588–3598. ISSN : 0002-7863, 1520-5126 (juil. 1960).
47. CAESAR, G. V. & GOLDFRANK, M. Nitration of Starches with Nitrogen Pentoxide in Presence of Sodium Fluoride. *Journal of the American Chemical Society* **68**, 372–375. ISSN : 0002-7863 (1^{er} mar. 1946).
48. HILL, A. J., MILLAR, R. W. & SANDALL, J. P. B. Atom-efficient electrophilic aromatic nitration by dinitrogen pentoxide catalysed by zirconium(IV) 2,4-pentanedionate. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2**, 90–92. ISSN : 1477-0539 (17 déc. 2004).
49. CHAFIN, A. & MERWIN, L. The Nitration of 1,3,5-Triazine with Dinitrogen Pentoxide. *The Journal of Organic Chemistry* **65**, 4743–4744. ISSN : 0022-3263, 1520-6904 (juil. 2000).

50. SCHOFIELD, K. *Aromatic Nitration* 396 p. ISBN : 978-0-521-23362-0 (CUP Archive, 1980).
51. OLAH, G. A., NARANG, S. C., OLAH, J. A. & LAMMERTSMA, K. Recent aspects of nitration : New preparative methods and mechanistic studies (A Review). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **79**, 4487–4494. ISSN : 0027-8424 (juil. 1982).
52. HALDER, R., LAWAL, A. & DAMAVARAPU, R. Nitration of toluene in a microreactor. *Catalysis Today* **125**, 74–80. ISSN : 09205861 (juil. 2007).
53. - GEORGE, A. O., MALHOTRA, R. & NARANG, S. C. *Nitration : Methods and Mechanisms* . Olah, , Subhash C. Narang <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471186953.html>.
54. METIVIER, P. *Nitrobenzène Techniques de l'Ingénieur*. (2019).
55. CHAUVEL, A., LEFEBVRE, G. & CASTEX, L. *stoess* Google-Books-ID : oXerX-zAPnkWC. 484 p. ISBN : 978-2-7108-0486-4 (Editions TECHNIP, 1985).
56. QUADROS, P. A., CASTRO, J. A. A. M. & BAPTISTA, C. M. S. G. Nitrophenols Reduction in the Benzene Adiabatic Nitration Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43**, 4438–4445. ISSN : 0888-5885, 1520-5045 (juil. 2004).
57. ZALDÍVAR, J., MOLGA, E., ALÓS, M., HERNÁNDEZ, H. & WESTERTERP, K. Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification* **35**, 91–105. ISSN : 02552701 (mar. 1996).
58. RAHAMAN, M., MANDAL, B. & GHOSH, P. Nitration of nitrobenzene at high-concentrations of sulfuric acid : Mass transfer and kinetic aspects. *AIChE Journal*, NA–NA. ISSN : 00011541, 15475905 (2009).
59. RAHAMAN, M., MANDAL, B. P. & GHOSH, P. Nitration of nitrobenzene at high-concentrations of sulfuric acid. *AIChE Journal* **53**, 2476–2480. ISSN : 1547-5905 (1^{er} sept. 2007).

60. OLAH, G. A., RAMAIAH, P. & PRAKASH, G. K. S. Electrophilic nitration of alkanes with nitronium hexafluorophosphate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **94**, 11783–11785. ISSN : 0027-8424 (28 oct. 1997).
61. BALLOD, A. P. & SHTERN, V. Y. The Gas-phase Nitration of Alkanes. *Russian Chemical Reviews* **45**, 721. ISSN : 0036-021X (1976).
62. BALLINI, R. & PALMIERI, A. Synthetic Procedures for the Preparation of Nitroalkanes. *Advanced Synthesis & Catalysis* **360**, 2240–2266. ISSN : 1615-4169 (2018).
63. BOEHLING, R. *et al. brev.* (2015).
64. POMBEIRO, A. J. L. & SILVA, M. d. F. C. G. d. *Alkane Functionalization* 680 p. ISBN : 978-1-119-37880-8 (John Wiley & Sons, 11 fév. 2019).
65. METZGER, J. *DÉRIVÉS NITRÉS* Encyclopædia Universalis. <http://www.universalis.fr/encyclopedie/derives-nitres/> (2019).
66. HAYES, W. V. *brev.* (1984).
67. TRAUTH, D. M., GREEN, G. D., SWEDO, R. J., JAMES, R. L. & TOMLINSON, I. A. *brev.* (2018).
68. SHEN, J., ZHAO, Y., CHEN, G. & YUAN, Q. Investigation of Nitration Processes of iso-Octanol with Mixed Acid in a Microreactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **17**, 412–418. ISSN : 1004-9541 (1^{er} juin 2009).
69. CHEN, L.-P., LIU, T.-T., YANG, Q. & CHEN, W.-H. Thermal hazard evaluation for iso-octanol nitration with mixed acid. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **25**, 631–635. ISSN : 09504230 (mai 2012).
70. SCHMIDT, C. W. BIODIESEL Cultivating Alternative Fuels. *Environmental Health Perspectives* **115**, A86–A91. ISSN : 00916765 (2007).
71. DUNN, R. O. *Improving the cold flow properties of biodiesel by fractionation* (INTECH Open Access Publisher, 2011).
72. SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R. & VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils : a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **9**, 199–210. ISSN : 0103-5053 (mai 1998).

73. ONG, Y. K. & BHATIA, S. The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. *Energy* **35**, 111–119. ISSN : 0360-5442 (1^{er} jan. 2010).
74. KHAMIS, F. S. Use of Fatty Acid Methyl Esters as Biocomponents for Diesel Fuels and for Preparation of Cetane Number Improvers. *American Journal of Chemical Engineering* **1**, 65. ISSN : 2330-8605 (2013).
75. ENCINAR, J., GONZÁLEZ, J. & RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology* **88**, 513–522. ISSN : 03783820 (mai 2007).
76. BAJPAI, D. & TYAGI, V. K. Biodiesel : Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits. *Journal of Oleo Science* **55**, 487–502. ISSN : 1345-8957, 1347-3352 (2006).
77. GARCIA, C. M., TEIXEIRA, S., MARCINIUK, L. L. & SCHUCHARDT, U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource Technology* **99**, 6608–6613. ISSN : 0960-8524 (sept. 2008).
78. RIADI, L., WIDIANTO, A. Y., PURWANTO, E., PONO, A. & THERESIA, R. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil by two steps process transesterification and ozonation (2015).
79. NAYLOR, R. L. & HIGGINS, M. M. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **77**, 695–705. ISSN : 1364-0321 (1^{er} sept. 2017).
80. MALINS, D. C. & HOULE, C. R. Nitration of methyl oleate with acetyl nitrate : A synthesis of methyl aminostearate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **40**, 43–45. ISSN : 1558-9331 (1^{er} fév. 1963).
81. CANOIRA, L. *et al.* Nitration of biodiesel of waste oil : Nitrated biodiesel as a cetane number enhancer. *Fuel* **86**, 965–971. ISSN : 00162361 (mai 2007).
82. ABDULLAH, A., WICAKSO, D. R., JUNAIDI, A. B. & BADRUZSAUFARI, B. PRODUCTION OF CETANE IMPROVER FROM *Jathropa curcas* OIL. *Indonesian Journal of Chemistry* **10**, 396–400 (2010).

83. PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. & VYVYAN, J. A. *Introduction to Spectroscopy* Google-Books-ID : uX0GAAAAQBAJ. 745 p. ISBN : 978-1-111-80062-8 (Cengage Learning, 12 mar. 2008).
84. ZHANG, W.-B. Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 6048–6058. ISSN : 13640321 (oct. 2012).
85. MENDHAM, J., DENNEY, R. C., BARNES, J., THOMAS, M. & COLLECTIF. *Analyse chimique quantitative de Vogel* 859 p. ISBN : 978-2-8041-4799-0 (De Boeck, Bruxelles, 2005).
86. UNIVERSALIS, E. *CHIMIE ANALYTIQUE* Encyclopædia Universalis. <http://www.universalis.fr/encyclopedie/chimie-analytique/> (2019).
87. GONÇALVES, O. D. *et al.* About the elemental analysis of dental implants. *Radiation Physics and Chemistry* **154**, 53–57. ISSN : 0969-806X (1^{er} jan. 2019).
88. DONG, X. *et al.* Evaluation of elemental composition obtained by using mass spectrometer and elemental analyzer : A case study on model compound mixtures and a coal-derived liquid. *Fuel* **245**, 392–397. ISSN : 0016-2361 (1^{er} juin 2019).
89. TUBINO, M. & ARICETTI, J. A. A green potentiometric method for the determination of the iodine number of biodiesel. *Fuel* **103**, 1158–1163. ISSN : 0016-2361 (1^{er} jan. 2013).
90. *Iodine value in Bio Diesel Fuel (BDF)* <http://www.kyoto-kem.com/en/pdf/industry/BiodieselBioethanol/ETIA-07029.pdf>.
91. RAGONESE, C., TRANCHIDA, P. Q., SCIARRONE, D. & MONDELLO, L. Conventional and fast gas chromatography analysis of biodiesel blends using an ionic liquid stationary phase. *Journal of Chromatography A* **1216**, 8992–8997. ISSN : 0021-9673 (18 déc. 2009).
92. MCCURRY, J. D. *GC Analysis of Total Fatty Acid MethylEsters (FAME) and Methyl Linolenate in Biodiesel Using the Revised EN14103 :2011 Method* <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-0441EN.pdf>.
93. YANG, T. *et al.* Thermal stability of 2-ethylhexyl nitrate with acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **119**, 205–212 (1^{er} jan. 2014).

94. ZENG, X., CHEN, W. & LIU, J. Molecular Structure, Electronic Structure and Heats of Formation of Explosive Sensitizers. *Acta Physico-Chimica Sinica* **23**, 192–197. ISSN : 1872-1508 (1^{er} fév. 2007).
95. WANG, K., LIU, D., XU, S. & CAI, G. Research on the thermal history's influence on the thermal stability of EHN and NC. *Thermochimica Acta* **610**, 23–28. ISSN : 00406031 (juin 2015).
96. PRITCHARD, H. Thermal decomposition of isooctyl nitrate. *Combustion and Flame* **75**, 415–416. ISSN : 00102180 (mar. 1989).
97. CHOU, HC, CHEN, NC, HSU,ST & WANG, CH. (5) *Thermal hazard evaluation of tert-butyl hydroperoxide mixed with four acids using calorimetric approaches / Request PDF* ResearchGate. (2018).
98. HSUEH, K.-H., CHEN, W.-T., CHU, Y.-C., TSAI, L.-C. & SHU, C.-M. Thermal reactive hazards of 1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexane with nitric acid contaminants by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **109**, 1253–1260. ISSN : 1388-6150, 1572-8943 (sept. 2012).
99. REYNOLDS, W. C. & TAYLOR, W. H. XIV.—The decomposition of nitric acid by light. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **101**, 131–140. ISSN : 0368-1645 (1^{er} jan. 1912).
100. ROBERTSON, G. D., MASON, D. M. & CORCORAN, W. H. The Kinetics of the Thermal Decomposition of Nitric Acid in the Liquid Phase. *The Journal of Physical Chemistry* **59**, 683–690. ISSN : 0022-3654, 1541-5740 (août 1955).
101. KAZAKOV, A. I., RUBTSOV, Y. I., ANDRIENKO, L. P. & MANELIS, G. B. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of nitric acid in sulfuric acid solutions. *Russian Chemical Bulletin* **36**, 1999–2002 (1987).
102. SERRA, E., NOMEN, R. & SEMPERE, J. Maximum temperature attainable by runaway of synthesis reaction in semibatch processes. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **10**, 211–215. ISSN : 09504230 (juil. 1997).
103. RAKOTONDARAMARO, H., WÄRNÄ, J., ESTEL, L., SALMI, T. & LEVENEUR, S. Cooling and stirring failure for semi-batch reactor : Application to exothermic reactions in multiphase reactor. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **43**, 147–157. ISSN : 09504230 (sept. 2016).

104. STOESEL, F. Planning protection measures against runaway reactions using critically classes. *Process Safety and Environmental Protection* **87**, 105–112. ISSN : 0957-5820 (1^{er} mar. 2009).
105. LERENA, P., WEHNER, W., WEBER, H. & STOESEL, F. Assessment of hazards linked to accumulation in semi-batch reactors. *Thermochimica Acta* **289**, 127–142. ISSN : 00406031 (déc. 1996).
106. TOWNSEND, D. I. & TOU, J. C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter. *Thermochimica Acta* **37**, 1–30. ISSN : 0040-6031 (1^{er} avr. 1980).
107. BEN TALOUBA, I., BALLAND, L., MOUHAB, N. & BENSAPHLA, N. Kinetic and safety parameters of decomposition of neat Tert-Butyl (2-Ethylhexyl) monoperoxy Carbonate and in organic solvents. *Thermochimica Acta* **659**, 105–112. ISSN : 0040-6031 (10 jan. 2018).
108. WESTERTERP, K. R. & MOLGA, E. J. Safety and Runaway Prevention in Batch and Semibatch Reactors—A Review. *Chemical Engineering Research and Design. In Honour of Professor Ryszard Pohorecki on the Occasion of his 70th Birthday* **84**, 543–552. ISSN : 0263-8762 (1^{er} juil. 2006).
109. MAESTRI, F. & ROTA, R. Temperature diagrams for preventing decomposition or side reactions in liquid–liquid semibatch reactors. *Chemical Engineering Science* **61**, 3068–3078. ISSN : 0009-2509 (1^{er} mai 2006).
110. GYGAX, R. Chemical reaction engineering for safety. *Chemical Engineering Science* **43**, 1759–1771. ISSN : 0009-2509 (1^{er} jan. 1988).
111. TRUONG-MEYER, X.-M. *Modélisation en génie des procédés* (Ed. Techniques Ingénieur, 2012).
112. PONT, J.-P. D. *Le génie des procédés et l'entreprise : Projets industriels et management du changement* Google-Books-ID : GgdYdt_tJtQC. 579 p. ISBN : 978-2-7462-3156-6 (Lavoisier, 1^{er} sept. 2011).
113. WISS, J., FLEURY, C. & FUCHS, V. Modelling and optimization of semi-batch and continuous nitration of chlorobenzene from safety and technical viewpoints. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **8**, 205–213. ISSN : 0950-4230 (1^{er} jan. 1995).

114. PATE, L. F., SCHIEFFERLE, D. F. & HANSON, C. Reactions occurring in the organic phase during aromatic nitrations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **26**, 522–525 (1976).
115. DI MICELI, N. *Transfert de matière liquide-liquide en micro-canal : application à la réaction chimique* thèse de doct. (INPT, 2008).
116. MOULIN, J.-P., PAREAU, D., RAKIB, M. & STAMBOULI, M. *Cinétique du transfert de matière entre deux phases* (Ed. Techniques Ingénieur, 2008).
117. LISA, G., Z. TUDOSE, R. & KADI, H. Mass transfer resistance in liquid–liquid extraction with individual phase mixing. *Chemical Engineering and Processing - CHEM ENG PROCESS* **42**, 909–916 (1^{er} nov. 2003).
118. TOOR, H. L. & MARCHELLO, J. M. Film-penetration model for mass and heat transfer. *AIChE Journal* **4**, 97–101. ISSN : 1547-5905 (1^{er} mar. 1958).
119. CHEN, C.-Y. & WU, C.-W. Thermal hazard assessment and macrokinetics analysis of toluene mononitration in a batch reactor. *Journal of loss prevention in the process industries* **9**, 309–316 (1996).
120. HANSON, C., MARSLAND, J. G. & WILSON, G. Macrokinetics of toluene nitration. *Chemical Engineering Science* **26**, 1513–1520 (1971).
121. HOUSE, J. E. *Principles of Chemical Kinetics* Google-Books-ID : Df2B4ll_h_EC. 337 p. ISBN : 978-0-08-055050-3 (Academic Press, 30 août 2007).
122. RUSSO, D., ONOTRI, L., MAROTTA, R., ANDREOZZI, R. & DI SOMMA, I. Benzaldehyde nitration by mixed acid under homogeneous condition : A kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal* **307**, 1076–1083. ISSN : 1385-8947 (1^{er} jan. 2017).
123. BALLAND, L., COSMAO, J.-M., HEBERT, J.-P., ESTEL, L. & BESNARD, O. Evaluation of dinitration energetic and kinetic parameters in a calorimetric reactor. *Journal de Physique IV (Proceedings)* **12**, 299–305. ISSN : 1155-4339 (août 2002).
124. MOUHAB, N., BALLAND, L., BEN TALOUBA, I. & COSMAO, J. .-.-M. Study of auto-accelerated reactions in heterogeneous liquid/liquid mixture : Reaction products effects on mass transfer kinetics. *Chemical Engineering Science* **62**, 1456–1465. ISSN : 0009-2509 (1^{er} mar. 2007).

125. MOUHAB, N., BALLAND, L., BEN TALOUBA, I. & COSMAO, J. .-.M. Study of a chemical reaction in heterogeneous liquid–liquid medium producing a surfactant and a cosolvent. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification. 10th French Congress on Chemical Engineering* **47**, 363–369. ISSN : 0255-2701 (1^{er} mar. 2008).
126. ZOGG, A., STOESEL, F., FISCHER, U. & HUNGERBÜHLER, K. Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis. *Thermochimica Acta* **419**, 1–17. ISSN : 00406031 (sept. 2004).
127. INFANTE-MARTÍNEZ, J. R., SALDÍVAR-GUERRA, E., PÉREZ-CAMACHO, O., COMPARÁN-PADILLA V. & GARCÍA-ZAMORA, M. Kinetic monitoring methods for ethylene coordination polymerization in a laboratory reactor. *Journal of Applied Polymer Science* **131**. ISSN : 1097-4628 (2014).
128. LAVANCHY, F., FORTINI, S. & MEYER, T. Reaction Calorimetry as a New Tool for Supercritical Fluids. *Organic Process Research & Development* **8**, 504–510. ISSN : 1083-6160 (1^{er} mai 2004).
129. YU. SHARIKOV, F. *et al.* A Calorimetric Study of the Kinetics of Chlorobenzene Mononitration with Nitric Acid. *Russian Journal of Applied Chemistry - RUSS J APPL CHEM-ENG TR* **74**, 1877–1879 (1^{er} nov. 2001).
130. CHEN, L.-p., CHEN, W., LIU, Y., PENG, J.-h. & LIU, R. G. *Toluene Mono-nitration in a Semi-batch Reactor* in (2008).
131. FIELD, J. . P. & STRACHAN, A. *Dependence of the rate constant and activation energy of aromatic nitration on mixed acid composition* | *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i300007a003> (2019).
132. *What is reaction calorimetry, and how do reaction calorimeters work?* Syrris. <https://syrris.com/applications/what-is-reaction-calorimetry-applications/> (2019).
133. BALLAND, L. *Contribution à l'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques de systèmes chimiques en milieux homogène et hétérogène dans un réacteur calorimétrique* Thèse de doctorat (Université de Rouen, [S.l.], 1997). 245 P.

134. BEN TALOUBA, I., BALLAND, L., BENSAPHLA, N. & MOUHAB, N. Thermokinetic parameter determination of methacrylates radical polymerization by using real-time reaction calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. ISSN : 1388-6150, 1588-2926 (10 juil. 2017).
135. BEN TALOUBA, I., BALLAND, L., MOUHAB, N. & ABDELGHANI-IDRISSI, M. A. Evaluation by Calorimetry of Kinetic Parameters of a Chemical Reaction in Biphasic Conditions Producing a Hydrotrope. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **50**, 767–774 (19 jan. 2011).
136. STOESSEL, F. *Méthodes thermiques en sécurité des procédés chimiques* Ref : TIP630WEB - "Techniques d'analyse". (2019).
137. MILLER, R. C., NOYCE, D. S. & VERMEULEN, T. KINETICS OF AROMATIC NITRATION. *Industrial & Engineering Chemistry* **56**, 43–53. ISSN : 0019-7866 (1^{er} juin 1964).
138. URBAŃSKI, T. *Chemistry and technology of explosives* in (1964).
139. MARCUS, R. A. & FRESCO, J. M. Infrared Absorption Spectra of Nitric Acid and Its Solutions. *The Journal of Chemical Physics* **27**, 564–568. ISSN : 0021-9606 (1^{er} août 1957).
140. *ORGANIC SEMINAR ABSTRACTS (1969-70)* <https://core.ac.uk/download/pdf/10199299.pdf>.
141. OUYANG, Q. *et al.* Simultaneous DSC/TG analysis on the thermal behavior of PAN polymers prepared by aqueous free-radical polymerization. *Polymer Degradation and Stability* **130**, 320–327. ISSN : 0141-3910 (1^{er} août 2016).
142. RASK, M. B., KNOPP, M. M., OLESEN, N. E., HOLM, R. & RADES, T. Comparison of two DSC-based methods to predict drug-polymer solubility. *International Journal of Pharmaceutics* **540**, 98–105. ISSN : 0378-5173 (5 avr. 2018).
143. RAVINDAR REDDY, M. *et al.* X-RD, SEM, FT-IR, DSC Studies of Polymer Blend Films of PMMA and PEO. *Materials Today : Proceedings. International Conference on Materials Research and Applications ICMRA -2016 (11–13th March 2016), Department of Physics, CMR Technical Campus, Hyderabad, Telangana State, India* **3**, 3713–3718. ISSN : 2214-7853 (1^{er} jan. 2016).

144. TRIPATHI, A. K., TSAVALAS, J. G. & SUNDBERG, D. C. Quantitative measurements of the extent of phase separation during and after polymerization in polymer composites using DSC. *Thermochimica Acta* **568**, 20–30. ISSN : 0040-6031 (20 sept. 2013).
145. SIVAPIRAKASAM, S. P., NALLA MOHAMED, M., SURIANARAYANAN, M. & SRIDHAR, V. P. Evaluation of thermal hazards and thermo-kinetic parameters of a matchhead composition by DSC and ARC. *Thermochimica Acta* **557**, 13–19. ISSN : 0040-6031 (10 avr. 2013).
146. HOFFMANN, E. d., CHARETTE, J. & STROOBANT, V. *Spectrométrie de masse* OCLC : 902436285. ISBN : 978-2-225-84582-6 (Masson, Paris, 1994).
147. AURÉLIE MÊME, M. Développement de la spectrométrie de masse pour l'étude d'édifices non-covalents en chimie et en biologie, 204 (2010).
148. THOMSON, B. A. & IRIBARNE, J. V. Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure. *The Journal of Chemical Physics* **71**, 4451–4463. ISSN : 0021-9606, 1089-7690 (déc. 1979).
149. FRESNAIS, M. Nouvelles approches par spectrométrie de masse pour la caractérisation de systèmes archéologiques et biologiques : application à l'étude de cheveux de momies préhispaniques de la côte andine, 310 (2017).
150. *Nouvelles méthodologie dans l'analyse protéomique par spectrométrie de masse : Application à la recherche de biomarqueurs dans le cadre des leucémies* <https://www.theses.fr/2006STR13098>.
151. OUELLETTE, R. J. & RAWN, J. D. *Principles of Organic Chemistry* ISBN : 978-0-12-802444-7 (Elsevier, 2015).
152. STOESSEL, F. Calorimétrie pour le suivi de la réaction et la sécurité chimique, 32 (2014).
153. STOESSEL, F. Applications of reaction calorimetry in chemical engineering. *Journal of thermal analysis* **49**, 1677–1688. ISSN : 0022-5215, 1572-8943 (août 1997).

154. BEN TALOUBA, I., BALLAND, L., MOUHAB, N. & ABDELGHANI-IDRISSI, M. A. Kinetic parameter estimation for decomposition of organic peroxides by means of DSC measurements. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **24**, 391–396. ISSN : 0950-4230 (1^{er} juil. 2011).
155. VINCE, A.-S. «Etat de l’Art des Méthodes Expérimentales d’Analyse de Risque de l’Emballément Thermique», 93 (2000).
156. RAMIREZ, W. F. in *Computational Methods in Process Simulation (Second Edition)* (éd. RAMIREZ, W. F.) 177–216 (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1^{er} jan. 1997). ISBN : 978-0-7506-3541-7.
157. MARC, P. *Étude de réactions hétérogènes autocatalytiques : application à la dissolution du dioxyde d’uranium* in (2014).
158. DELWAULLE, C. Etude de la dissolution du dioxyde d’uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux, 232 (2011).
159. LI, L., YAO, C., JIAO, F., HAN, M. & CHEN, G. Experimental and kinetic study of the nitration of 2-ethylhexanol in capillary microreactors. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification* **117**, 179–185. ISSN : 02552701 (juil. 2017).
160. SOBOL, I. M. On the Systematic Search in a Hypercube. *SIAM Journal on Numerical Analysis* **16**, 790–793. ISSN : 0036-1429 (1979).
161. ROSENBROCK, H. H. An Automatic Method for Finding the Greatest or Least Value of a Function. *The Computer Journal* **3**, 175–184. ISSN : 0010-4620 (1^{er} jan. 1960).
162. KRŽAN, B. & VIŽINTIN, J. Ester Based Lubricants Deriwed From Renewable Resources. *Tribology in industry* **26**, 5.